

# Innhold

|   |           |
|---|-----------|
| <b>Innhold .....</b>                                | <b>1</b>  |
| <b>1. Innledning.....</b>                           | <b>3</b>  |
| 1.1    Hydrogensamfunnet.....                       | 3         |
| 1.2    Ammoniakk.....                               | 3         |
| 1.3    Elektrokjemisk reaktor.....                  | 4         |
| 1.4    Målet med oppgaven.....                      | 5         |
| <b>2. Teori.....</b>                                | <b>7</b>  |
| 2.1    Defektkjemi.....                             | 7         |
| 2.2    Elektrisk ledningsevne.....                  | 12        |
| 2.3    Elektrokjemiske celler .....                 | 13        |
| 2.4    Elektrokjemisk hydrogenpumping.....          | 17        |
| 2.5    Elektrokjemiske reaktorer .....              | 18        |
| 2.6    Elektroder.....                              | 20        |
| 2.7    Impedansspektroskopi.....                    | 20        |
| <b>3. Litteratur .....</b>                          | <b>28</b> |
| 3.1    Struktur .....                               | 28        |
| 3.2    Kjemisk stabilitet til BCY og SCYb.....      | 30        |
| 3.3    Elektriske egenskaper .....                  | 32        |
| 3.4    Systemet Fe-Sr-O.....                        | 37        |
| 3.5    Elektroder.....                              | 39        |
| 3.6    Hydrogenpumping .....                        | 39        |
| 3.7    Elektrokjemisk produksjon av ammoniakk ..... | 41        |
| <b>4. Eksperimentelt .....</b>                      | <b>46</b> |
| 4.1    Syntese av pulver (BCY).....                 | 46        |
| 4.2    Fremstilling av elektrodemaling .....        | 48        |

|           |   |            |
|-----------|---|------------|
| 4.3       | Prøvepreparering.....   | 49         |
| 4.4       | Apparatur .....   | 51         |
| 4.5       | Måleinstrumenter .....  | 55         |
| 4.6       | Tolkning av impedansspektre .....   | 59         |
| 4.7       | Usikkerheten i aktiveringsenergi .....  | 60         |
| <b>5.</b> | <b>Resultater .....</b>   | <b>62</b>  |
| 5.1       | Mikrostruktur, krystallstruktur og kjemisk sammensetning .....                      | 62         |
| 5.2       | Elektrodekarakterisering med impedansspektroskopi .....                             | 68         |
| 5.3       | Elektrisk karakterisering av de elektrokjemiske cellene.....                        | 75         |
| 5.4       | Elektrokjemisk pumping av hydrogen .....  | 83         |
| 5.5       | Elektrokjemisk produksjon av ammoniakk .....  | 88         |
| <b>6.</b> | <b>Diskusjon.....</b>   | <b>91</b>  |
| 6.1       | Elektrodesystemet SCYb-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> med SCYb som elektrolytt..... | 91         |
| 6.2       | Elektrisk karakterisering av de elektrokjemiske cellene.....                        | 93         |
| 6.3       | Elektrokjemisk syntese av ammoniakk.....  | 97         |
| <b>7.</b> | <b>Konklusjon .....</b>   | <b>100</b> |
|           | <b>Referanseliste.....</b>  | <b>102</b> |

# 1. Innledning

## 1.1 Hydrogensamfunnet

Verdens energiforbruk er i stor grad basert på ikke-fornybare fossile energikilder. I 2003 bidro olje, kull og naturgass med henholdsvis 34, 24 og 21 % av verdens totale energiproduksjon [1]. Selv om produksjonen av olje på verdensbasis fortsatt er stigende, forventes det at toppen nås i løpet av de nærmeste årtiene [2]. For naturgass forventes produksjonen å kunne øke over ytterligere noen årtier. Denne erkjennelsen, kombinert med økende vitenskaplig enighet om at mennesket påvirker klimaet ved forbrenning av fossile brenslers, har frigjort store ressurser i søken etter nye og fornybare energikilder.

Verdens søken etter nye energikilder skjer parallelt med lanseringen av hydrogen som miljøvennlig energibærer. Å bruke hydrogen som energibærer i for eksempel biler har mange fordeler. Ved å bruke hydrogen som brensel i en brenselcelle kan det oppnås høyere virkningsgrader sammenlignet med konvensjonelle forbrenningsmotorer. Når molekylært hydrogen,  $H_2$ , oksideres til vann, frigjøres det mer energi per kilo enn for noe annet brensel, uten å bidra til lokal forurensning. Dessuten eksisterer hydrogen i vann, slik at tilgangen på hydrogen synes bortimot ubegrenset.

På tross av dette, virker overgangen til hydrogensamfunnet fjernt forestående. Dette skyldes, i tillegg til politiske årsaker, at teknologien ikke er klar for kommersialisering ennå. Hindrene som må forseres inkluderer produksjon og lagring av hydrogen, utbygging av en infrastruktur for å forsyne kunder med hydrogen og ikke minst utvikling av bedre og mer robuste brenselceller.

## 1.2 Ammoniakk

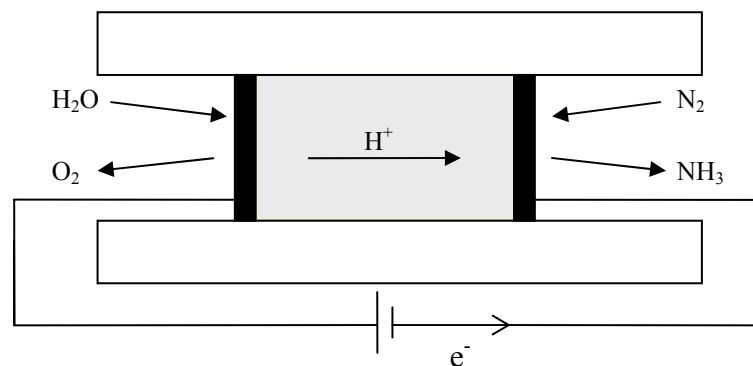
U. S. Department of Energy har som mål at innen 2010 skal hydrogen oppta minst 6 % av hydrogenlagringsenhetens totale masse, mens det volumspesifikke målet er  $45 \text{ kg } H_2 \text{ m}^{-3}$  lagringsenhet [3]. Verken hydrogen i gass- eller væskeform når målene når lagringsenhetens masse og volum tas til etterretning. Alternative løsninger er derfor gjenstand for intensiv forskning. En mulighet er å lagre hydrogen kjemisk i en hydrogenrik forbindelse som for eksempel ammoniakk. Ammoniakk som oksideres i en brenselcelle gir elektrisitet direkte og kun  $N_2$  og  $H_2O$  som avgasser. Fordi ammoniakk er giftig og korrosivt, er det nødvendig med teknologiske løsninger som tar hensyn til dette.

Helt nylig kunngjorde Danmarks Tekniske Universitet at de hadde lykkes med å finne en hydrogenpille ”som sikkert og billig kan lagre hydrogen med en hittil usett effektivitet” [4]. Løsningen er ammoniakk som hydrogenbærer med  $MgCl_2$  som absorbent. Pressemeldingen lover at ved bruk av hydrogenpillen kan nok hydrogen til å kjøre 600 km med bil klemmes ned i en normal bensintank.

Ammoniakk er et viktig kjemikalie, som blant annet brukes som råstoff for nitrater til kunstgjødsel. I 1990 ble det på verdensbasis produsert mer enn 120 million tonn ammoniakk [5]. Ikke minst har det vært, og er fortsatt, et viktig kjemikalie for Norge på grunn av Yaras (tidligere Norsk Hydros) produksjon av kunstgjødsel. Tradisjonelt blir ammoniakk fremstilt ved Haber-Boschmetoden, der  $N_2$  og  $H_2$  reagerer over en jernbasert katalysator under høyt trykk (100 – 250 atm) og høy temperatur (400 – 500 °C) [5]. På grunn av ugunstig termodynamikk er reaksjonsutbyttet typisk omkring 20 %. Råvarene i den industrielle produksjonen er vanligvis naturgass og luft, med et energiforbruk ned til 25 GJ per tonn produsert ammoniakk for de beste fabrikkene [5].

### 1.3 Elektrokjemisk reaktor

I mangel av hydrokarboner, vil det i fremtiden bli nødvendig å se på alternative måter for å produsere ammoniakk. En løsning kan være en elektrokjemisk reaktor der elektrisitet fra sollys brukes for å reagere  $N_2$  og  $H_2O$ . Ved å bruke en protonledende elektrolytt kan protoner fra vann pumpes til nitrogenspaltningen for å så danne ammoniakk når det pålegges en spenning over elektrolytten. Figur 1.1 viser prinsippet for elektrokjemisk produksjon av ammoniakk.



Figur 1.1. Prinsippkisse for elektrokjemisk produksjon av ammoniakk fra  $H_2O$  og  $N_2$  ved bruk av protonledende elektrolytt.

Totalreaksjonen i den elektrokjemiske cella er



Marnellos og Stoukides rapporterte i 1998 at de hadde syntetisert ammoniakk ved atmosfærisk trykk og 570 °C fra H<sub>2</sub> og N<sub>2</sub> i en elektrokjemisk reaktor ved bruk av protonledende elektrolytt [6]. Innledningsvis (før dekomponering på vei ut av reaktoren) var utbyttet av ammoniakk 100 %, ifølge forfatterne.

Produksjonen i den elektrokjemiske reaktoren til Marnellos og Stoukides var 9 mg NH<sub>3</sub> per dag på sitt høyeste. For å produsere mer ammoniakk, må det pumpes mer protoner gjennom elektrolytten. 1 tonn NH<sub>3</sub> per dag krever at minst 197 kA protoner pumpes gjennom elektrolytten. Lavere spesifikk motstand i den protonledende elektrolytten, tynnere elektrolytt og større elektrodeareal vil åpenbart gi høyere produksjon av ammoniakk. I tillegg kan det også pumpes mer protoner ved å pålegge høyere spenning over elektrolytten, riktignok ikke for høy slik at elektrolytten dekomponerer. Spenningen over elektrolytten, som er den drivende kraften for å pumpe protonene gjennom elektrolytten, vil alltid være lavere enn spenningen pålagt over hele den elektrokjemiske cella. Hvor mye lavere, vil avhenge av elektrodekinetikken og dermed spenningsfallet over elektrodene.

## 1.4 Målet med oppgaven

Det har vært utført lite forskning på elektrokjemiske reaktorer for produksjon av ammoniakk. I litteraturen har kun molekylært H<sub>2</sub> blitt benyttet som hydrogenkilde og det finnes fortsatt få resultater som sier noe om elektrodekinetikken for den elektrokjemiske dannelsen av ammoniakk.

Hovedmålet for oppgaven var å elektrokjemisk syntetisere ammoniakk ved hjelp av en protonledende faststoff-elektrolytt under forskjellige forsøksbetingelser. Opprinnelig var det også meningen at vann skulle bli testet som hydrogenkilde for ammoniakk, men dette måtte dessverre nedprioriteres. To oksider ble valgt som protonledere, BaCe<sub>0,9</sub>Y<sub>0,1</sub>O<sub>3-δ</sub> og SrCe<sub>0,95</sub>Yb<sub>0,05</sub>O<sub>3-δ</sub>, hvor det førstnevnte oksidets protonledningsevne overgår det sistnevntes med en faktor ~ 5 ved 600 °C [7]. Disse ble valgt på grunn av sin høye protonledningsevne. Produktene fra den elektrokjemiske reaktoren ble studert med et massespektrometer.

Jern, velkjent for sine dissosiative egenskaper ovenfor molekylært N<sub>2</sub>, ble benyttet i et elektrodesystem basert på jern og strontium. Systemet ble studert under reduserende

betingelser på en elektrolytt av  $\text{SrCe}_{0,95}\text{Yb}_{0,05}\text{O}_{3-\delta}$  ved bruk av impedansspektroskopi, for så å bli sammenlignet med platina som referansemateriale.

De elektrokjemiske cellene ble karakterisert ved bruk av strøm-spenningsmålinger og impedansspektroskopi. Disse målingene foregikk for det meste i reduserende atmosfære. Basert på disse målingene, ble det beregnet utvekslingsstrømtettheter og begrensende strømtettheter. Et sekundært mål for disse målingene, var å sammenligne parametre som ble beregnet fra de to ulike målemetodene.

## 2. Teori

### 2.1 Defektkjemi

I et krystallinsk materiale er atomer eller molekyler ordnet på gitterposisjoner over lengre avstander. Fordi det er termodynamisk gunstig, vil alle materialer avvike fra dens perfekte struktur ved temperaturer over det absolutte nullpunkt. Avvikene benevnes som defekter, og dannelsen av disse kan beskrives på samme måte som for ordinære kjemiske likevekter. Defektkjemiens termodynamikk gjør det derfor mulig å forutse hvordan defektenes konsentrasjon forandres som funksjon av for eksempel temperatur og oksygentrykk.

#### 2.1.1 Defekter i krystallinske materialer

De strukturelle defektene kan for eksempel klassifiseres etter deres romlige utstrekning. På denne måten skilles linjedefekter fra punktdefekter, fordi linjedefektene er å betrakte som 1-dimensjonale, mens punktdefektene er å betrakte som 0-dimensjonale. I tillegg til strukturelle defekter, kan krystallinske materialer også inneholde elektroniske defekter. Med elektroniske defekter menes frie elektroner og elektronhull. For denne oppgaven er elektroniske defekter, punktdefekter og korngrenser relevante. De elektroniske defektene og punktdefektene, beskrives ved bruk av notasjonen utviklet av F. A. Kröger og H. J. Vink, og behandles i 2.1.2 og 2.1.3. Korngrensene diskuteres i 2.7.

#### 2.1.2 Dannelse av punktdefekter og elektroniske defekter

En oksygenvakans er et eksempel på en punktdefekt i et oksid. Dannelsen av oksygenvakansen kan skje både med og uten forandring i oksidets støkiometri. For den førstnevnte, så vil det i tillegg til oksygenvakansen dannes to frie elektroner:



I tilfellet hvor oksidets støkiometri holdes intakt, må det samtidig dannes en annen punktdefekt med motsatt ladning, for eksempel et interstielt oksygenion:



Defektreaksjonen i Likning 2.1 viser at konsentrasjonen av oksygenvakanser og elektroner i et oksid kan forandres ved å variere oksygentrykket,  $p_{O_2}$ . En annen måte å skape defekter på,

er ved å innføre fremmede ioner til den opprinnelige strukturen. Et krystallinsk materiale vil alltid inneholde en viss mengde fremmede ioner i form av forurensninger. Effekten av disse kan være signifikant for materialets egenskaper, selv ved lave konsentrasjoner. Hvis fremmede ioner tilsettes med vilje, kalles det for doping, og det fremmede ionet benevnes som dopant. Hvis dopanten har en annen ladning enn det opprinnelige ionet, er dopingen aliovalent. Materialer hvor dopanten har lavere ladning enn ionet det substitueres for er akseptordopet, mens donordopede materialer har blitt tilsatt høyerevalente dopanter.

I følge elektronøytralitetsprinsippet må summen av de positive og negative ladningene være lik null. Derfor må en aliovalent dopant, som skaper en ladet defekt, kompenseres med en motsatt ladet defekt. I denne oppgaven har BaCeO<sub>3</sub> blitt dopet med Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Y<sup>3+</sup> kan enten substituere Ba<sup>2+</sup> eller Ce<sup>4+</sup>. Ioneradiusen til Ce<sup>4+</sup> er sammenlignbar med ioneradiusen til Y<sup>3+</sup>, slik at Y<sup>3+</sup> hovedsakelig inkorporeres på plassen til Ce<sup>4+</sup>. Dermed blir materialet akseptordopet, og ladningen kan kompenseres med en oksygenvakans:



### 2.1.3 Defekter i akseptordopet BaCeO<sub>3</sub>

For denne oppgavens eksperimentelle betingelser er det noen mulige defekter som kan sees bort fra, da de er å betrakte som irrelevante. Dette gjelder særlig metallvakansene. Som antydnet i defektreaksjonen i Likning 2.3, inneholder Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-dopet BaCeO<sub>3</sub> blant annet defektene Y<sub>Ce</sub><sup>'</sup> og V<sub>O</sub><sup>••</sup>. Hvilke andre defekter er nødvendig for å beskrive de egenskapene som er relevante for denne oppgaven? Først vil de to nevnte defektene studeres sammen med de elektroniske defektene, som funksjon av p<sub>O2</sub>. Deretter vil effekten av hydrogenholdige gasser på materialets defektsituasjon diskuteres.

#### *Konsentrasjonen av defekter som funksjon av oksygentrykket*

Defektene som betraktes er altså Y<sub>Ce</sub><sup>'</sup>, V<sub>O</sub><sup>••</sup>, e<sup>'</sup> og h<sup>•</sup>. Den totale elektronøytraliteten er gitt av

$$[\text{Y}_{\text{Ce}}^{\prime}] + n = 2[\text{V}_{\text{O}}^{\bullet\bullet}] + p \quad (2.4)$$

der n og p er konsentrasjonen av henholdsvis elektroner og elektronhull.

Dannelsen av elektronene og oksygenvakansene er beskrevet i Likning 2.1, og med den korresponderende likevektkonstanten i Likning 2.5:



$$K_{V_o^{\bullet\bullet}} = [V_o^{\bullet\bullet}] n^2 p_{O_2}^{1/2} \quad (2.5)$$

For de elektroniske defektene vil følgende alltid gjelde:

$$K_i = np, \quad (2.6)$$

der  $K_i$  er likevektkonstanten for elektronenes intrinsiske ionisering. Likning 2.6 medfører at konsentrasjonen av elektronene og hullene alltid vil forandres inverst av hverandre.

Ved lave  $p_{O_2}$  er elektronene og oksygenvakansene de dominerende defektene, slik at den forenklete elektronøytraliteten  $n = 2[V_o^{\bullet\bullet}]$  gjelder. Dette innsatt i defektlikevekten for dannelsen av oksygenvakansene (Likning 2.5) gir

$$n = 2[V_o^{\bullet\bullet}] = 2^{1/3} K_{V_o^{\bullet\bullet}}^{1/3} p_{O_2}^{-1/6}. \quad (2.7)$$

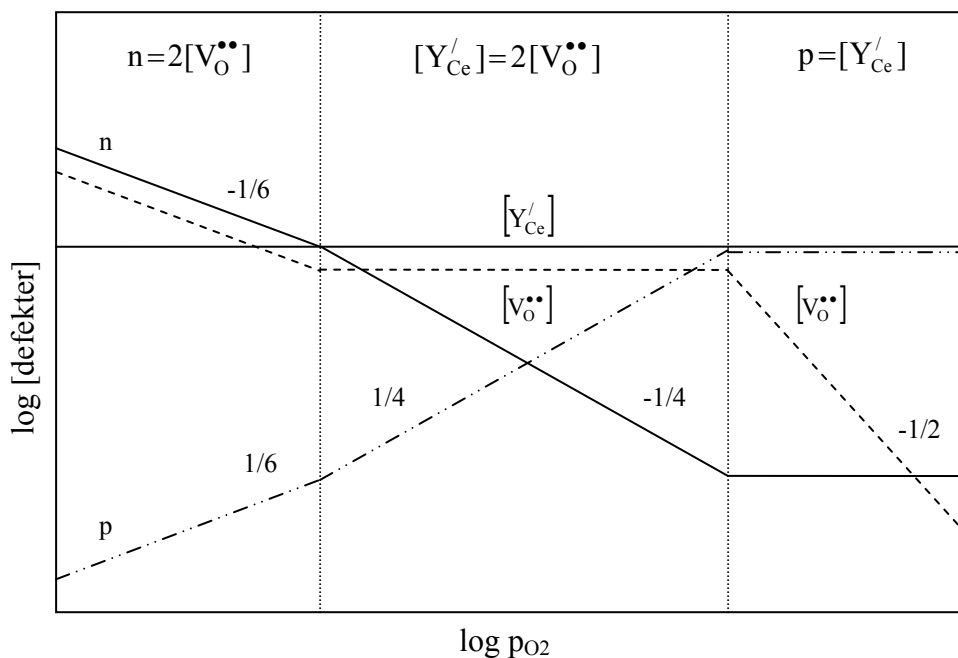
Ved middels  $p_{O_2}$  er dopanten og oksygenvakansene de dominerende defektene. Disse defektene er uavhengige av  $p_{O_2}$ , slik at  $[Y_{Ce}'] = 2[V_o^{\bullet\bullet}] = \text{konstant}$  gjelder. Dette innsatt i defektlikevekten for dannelsen av oksygenvakansene (Likning 2.5) gir

$$n = 2^{1/2} K_{V_o^{\bullet\bullet}}^{1/2} [Y_{Ce}']^{-1/2} p_{O_2}^{-1/4} \quad (2.8)$$

Ved høye  $p_{O_2}$  er dopanten og elektronhullene de dominerende defektene, slik at  $[Y_{Ce}'] = p$  gjelder. Dette, sammen med likevekten for elektronenes intrinsiske ionisering (Likning 2.6), innsatt i defektlikevekten for dannelsen av oksygenvakansene (Likning 2.5) gir

$$[V_o^{\bullet\bullet}] = K_{V_o^{\bullet\bullet}} [Y_{Ce}'] K_i^{-2} p_{O_2}^{-1/2}. \quad (2.9)$$

Defektens  $p_{O_2}$ -avhengighet i de tre  $p_{O_2}$ -områdene diskutert over, kan nå uttrykkes i et diagram hvor logaritmen av konsentrasjonen av de fire defektene skisseres som funksjon av logaritmen til  $p_{O_2}$  (Brouwer-diagram). Diagrammet er vist i Figur 2.1.



Figur 2.1. Konsentrasjonen av defekter som funksjon av  $p_{O_2}$  for akseptordopet  $BaCeO_3$ .

### Konsentrasjonen av defekter som funksjon av vandamptrykket

Det har vist seg at protoner kan løses i en rekke akseptordopete oksider fra forskjellige hydrogenkilder, for eksempel  $H_2$ ,  $H_2O$  eller  $NH_3$ . Det er nå allment akseptert at det løste protonet befinner seg i nærheten av oksygenionene, slik at de er å betrakte som en substitusjonell hydroksiddefekt,  $OH_O^\bullet$ .

Hvis en antar at  $H_2O(g)$ ,  $H_2$  og  $O_2$  er i likevekt, kan oppløsningen av protonene i oksidet for eksempel skrives som



Ved å kombinere defektreaksjonene fra Likning 2.1 og 2.10, kan oppløsningen av protonene i oksidet skrives som



Likevektkonstanten til defektlikevekten for hydratiseringen av oksygenvakansene (Likning 2.11), er gitt ved

$$K_{\text{hydr}} = [\text{OH}_\bullet^\circ]^2 [\text{V}_\bullet^\circ]^{-1} p_{\text{H}_2\text{O}}^{-1} \quad (2.12)$$

Defektene som betraktes som funksjon av  $p_{\text{H}_2\text{O}}$  under konstant  $p_{\text{O}_2}$  er altså

$Y_{\text{Ce}}', \text{V}_\bullet^\circ, \text{OH}_\bullet^\circ, e'$  og  $h^\bullet$ .  $p_{\text{O}_2}$  antas videre til å være av en slik størrelsesorden at den forenklete elektronnøytraliteten i det tørre oksidet er  $[Y_{\text{Ce}}'] = 2[\text{V}_\bullet^\circ]$  (forutsatt at dette  $p_{\text{O}_2}$ -domenet er tilgjengelig for oksidet). Dette innsatt i Likning 2.12 gir

$$[\text{OH}_\bullet^\circ] = 2^{-1/2} K_{\text{hydr}}^{1/2} [Y_{\text{Ce}}']^{1/2} p_{\text{H}_2\text{O}}^{1/2} \quad (2.13)$$

Så lenge  $p_{\text{H}_2\text{O}}$  er så lav at den forenklete elektronnøytraliteten  $[Y_{\text{Ce}}'] = 2[\text{V}_\bullet^\circ]$  gjelder og  $p_{\text{O}_2}$  er konstant, vil de elektroniske defektene være uavhengige av  $p_{\text{H}_2\text{O}}$  (indirekte gitt i Likning 2.8).

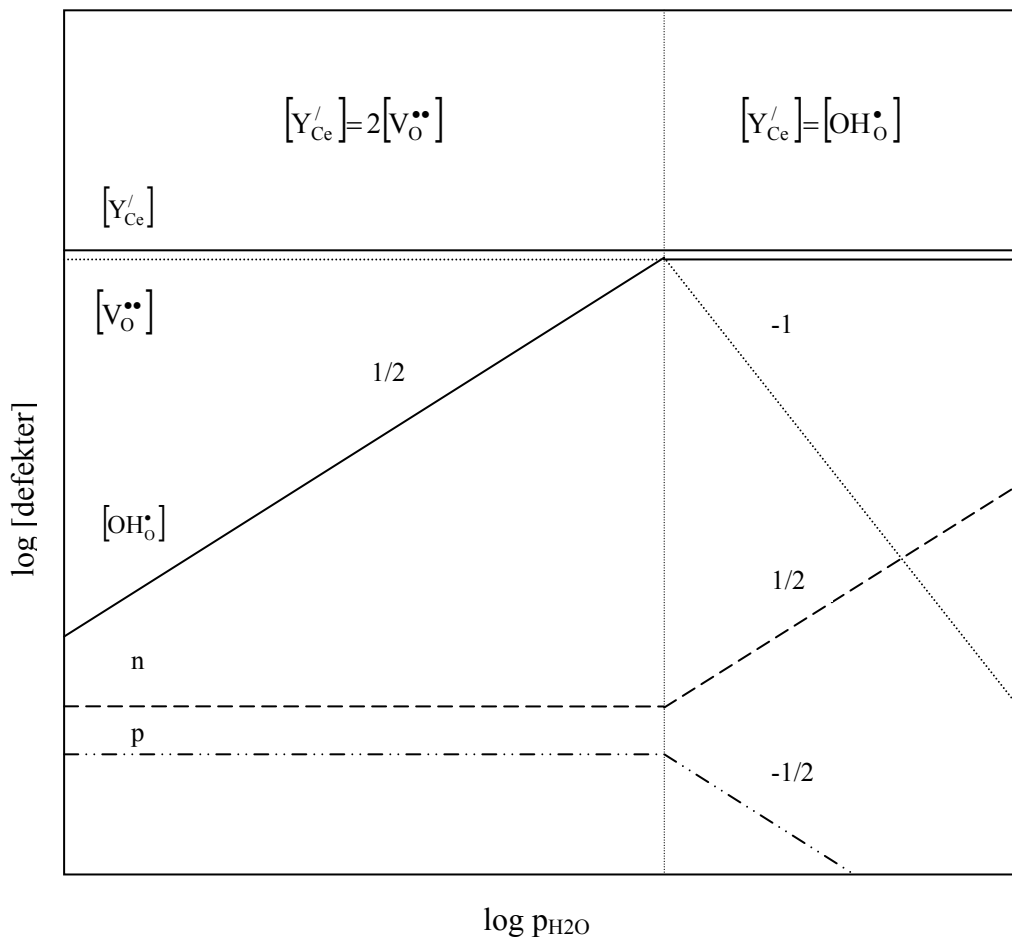
Før eller siden vil protonene overta for oksygenvakansene som den dominerende positivt ladde defekten ved økende vanddamptrykk. Elektronnøytraliteten kan da forenkles med  $[Y_{\text{Ce}}'] = [\text{OH}_\bullet^\circ]$ . Dette, kombinert med defektlikevekten for hydratisering av oksygenvakanser (Likning 2.12), gir vanddampavhengigheten til oksygenvakansene

$$[\text{V}_\bullet^\circ] = K_{\text{hydr}}^{-1} [Y_{\text{Ce}}']^2 p_{\text{H}_2\text{O}}^{-1} \quad (2.14)$$

De elektroniske defektene er ikke lenger uavhengige av vanddamptrykket, og elektronenes vanddampavhengighet utledes ved å kombinere Likning 2.14 med defektlikevekten for dannelsen av oksygenvakanser (Likning 2.5).

$$n = K_{\text{hydr}}^{1/2} K_{\text{V}_\bullet^\circ}^{1/2} [Y_{\text{Ce}}']^{-1} p_{\text{H}_2\text{O}}^{1/2} p_{\text{O}_2}^{-1/4} \quad (2.15)$$

Defektens  $p_{\text{H}_2\text{O}}$ -avhengighet diskutert over, og antagelsen at  $p_{\text{O}_2}$  er av en slik størrelsesorden at  $n > p$  (reduserende betingelser), kan nå brukes til å skissere Brouwer-diagrammet i Figur 2.2.



Figur 2.2. Konsentrasjonen av defekter som funksjon av  $p_{H_2O}$  for akseptordopet  $BaCeO_3$ .

## 2.2 Elektrisk ledningsevne

En ladningsbærer  $i$  (for eksempel defekten  $OH_O^{\bullet}$ ) med ladning  $z_i e$  som er i et elektrisk felt  $E$ , vil påvirkes av en kraft  $F$  som er lik produktet av  $E$  og  $z_i e$ . Denne kraften fører til en netto transport av ladningsbærerne, og den resulterende strømtettheten  $i$  er gitt ved

$$i_i = \sigma_i E, \quad (2.16)$$

der  $\sigma_i$  er ledningsevnen til ladningsbæreren  $i$ .

Ledningsevnen til en ladningsbærer  $i$  er gitt ved

$$\sigma_i = z_i e c_i u_i, \quad (2.17)$$

der  $c_i$  er ladningsbærerens konsentrasjon og  $u_i$  er ladningsbærerens mobilitet.

Den partielle ledningsevnen har Arrhenius-type temperaturavhengighet hvis  $\sigma_i$  som funksjon av temperatur er gitt ved

$$\sigma_i = \frac{A}{T} \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (2.18)$$

der  $A$  er den preeksponentielle faktoren og  $E_a$  er aktiveringsenergien til ledningsevnen. I litteraturen antas det ofte at den målte ledningsevnen har Arrhenius-type temperaturavhengighet. Dermed kan  $E_a$  beregnes fra stigningstallet til kurven i en figur hvor  $\ln(\sigma_i T)$  plottes mot  $1/T$ .

Den totale ledningsevnen,  $\sigma_{\text{total}}$ , til et materiale er lik summen av de partielle ledningsevnene  $\sigma_i$ . Transporttallet til en ladningsbærer  $i$ ,  $t_i$ , er gitt ved

$$t_i = \frac{\sigma_i}{\sigma_{\text{total}}} \quad (2.19)$$

For akseptordopet  $\text{BaCeO}_3$  og  $\text{SrCeO}_3$  er protoner, oksygenioner, elektroner og elektronhull interessante ladningsbærere. Det skilles mellom rene ioneledere, som utelukkende transporterer ioner, og blandede ledere, som både leder ioner og elektroner.

At ledningsevnen er proporsjonal med mobiliteten, i tillegg til konsentrasjonen, medfører at minoritetsdefekter kan bestemme et materiales elektriske egenskaper hvis deres mobilitet er større en majoritetsdefektenes.

## 2.3 Elektrokjemiske celler

En elektrokjemisk celle består av to elektroder avskilt fra hverandre av en elektrolytt. Hvis elektrodene er avskilt fra hverandre i hvert sitt cellekammer, kan de to elektrodene eksponeres for forskjellige gassblandinger. Ulik aktivitet av et gasspecie i de to cellekamrene gir en gradient i elektrisk potensial over elektrolytten, hvis elektrolytten kan transportere det aktuelle speciet. Gradienten i elektrisk potensial gir en spenning over elektrolytten, og kalles for den åpne cellespenningen.

Hvis elektrodene kobles til en potensiostat, kan det pålegges en spenning over elektrolytten. Så lenge spenningen fra potensiostaten er like stor og motsatt rettet som den åpne cellespenningen, vil det ikke gå noe strøm gjennom cella. Med en gang potensiostatens spenning ikke balanserer den åpne cellespenningen, slik at cella polariseres, genereres det en nettotransport av ladningsbærere gjennom elektrolytten. Denne nettotransporten øker med økende polarisering.

For en elektrokjemisk celle defineres det en arbeids- og motelektrode. I henhold til gjeldende konvensjoner, er oksidasjon på arbeidselektroden definert til å gi positive (anodiske) strømmer. I denne oppgaven har følgende elektrokjemiske celle blitt studert:  $H_2$ , motelektrode|protonleder|arbeidselektrode,  $N_2$ . Siden elektroden i det nitrogenholdige cellekammeret er definert som arbeidselektrode, medfører negative (katodiske) strømmer oksidasjon av  $H_2$ . Med økende katodisk polarisering av cella, og økende pumping av protoner gjennom elektrolytten, vil spenningen mellom elektrodene,  $U_{WC}$ , gå fra å ha positivt til negativt fortegn.

Transporten av protoner gjennom elektrolytten begrenses av den elektriske motstanden i ledningene, elektrolytten og elektrodene og av den elektrokjemiske motstanden i grenseflaten mellom elektrolytten og elektroden. For elektrolytten er motstanden uavhengig av strømmen, slik at spenningsfallet over elektrolytten er proporsjonal med strømmen. For den elektrokjemiske motstanden er det hele mer komplekst, det vil si at den elektrokjemiske motstanden varierer som funksjon av strøm. Det er vanlig å kalle spenningsfallene i en elektrokjemisk celle som det går strøm gjennom for overpotensialer. I denne oppgaven vil uttrykket overpotensial være forbeholdt de elektrokjemiske spenningsfallene.

For å karakterisere en elektrokjemisk celle, er det vanlig å sette en spenning, for så å måle strømmen, eller motsatt, sette en strøm for så å måle spenningen. Hvis dette gjøres for et passende antall punkter i et intervall i spenning (eller strøm), får man en strøm-spenningskurve. Fra Ohms lov er motstanden gitt av forholdet mellom spenning og strøm. Derfor må

$$R = \frac{dU}{dI}, \quad (2.20)$$

og den elektrokjemiske cellas totale motstand ved en gitt spenning kan beregnes fra strøm-spenningskurvens stigningstall.

Som allerede nevnt, øker elektrolyttens spenningsfall lineært med strømmen. Overpotensialet som oppstår på grenseflaten mellom elektrolytten og elektroden kalles for aktiveringsoverpotensialet. Aktiveringsoverpotensialet er relatert til kinetikken for de elektrokjemiske reaksjonene som skjer på tre-fasegrensen mellom elektrolytten, elektroden og gassfasen, i motsetning til elektrolyttens overpotensial som har med termodynamikk å gjøre. Generelt for en ladningsoverføringsreaksjon som skjer på grenseflaten mellom elektrolytten og elektroden, er strømtettheten og aktiveringsoverpotensialet,  $\eta$ , relatert til hverandre med Butler-Volmerlikningen:

$$i = i_0 \left( \exp\left(\frac{\alpha_a n e}{kT} \eta\right) - \exp\left(-\frac{\alpha_k n e}{kT} \eta\right) \right) \quad (2.21)$$

der  $i_0$  er utvekslingsstrømtettheten,  $n$  er antall elektroner som er involvert i den elektrokjemiske reaksjonen,  $\alpha_a$  og  $\alpha_k$  er den anodiske og katodiske ladningsoverføringskoeffisienten og  $e$ ,  $k$  og  $T$  har deres vanlige betydninger.

Ved lave aktiveringsoverpotensialer kan Likning 2.21 linæriseres til

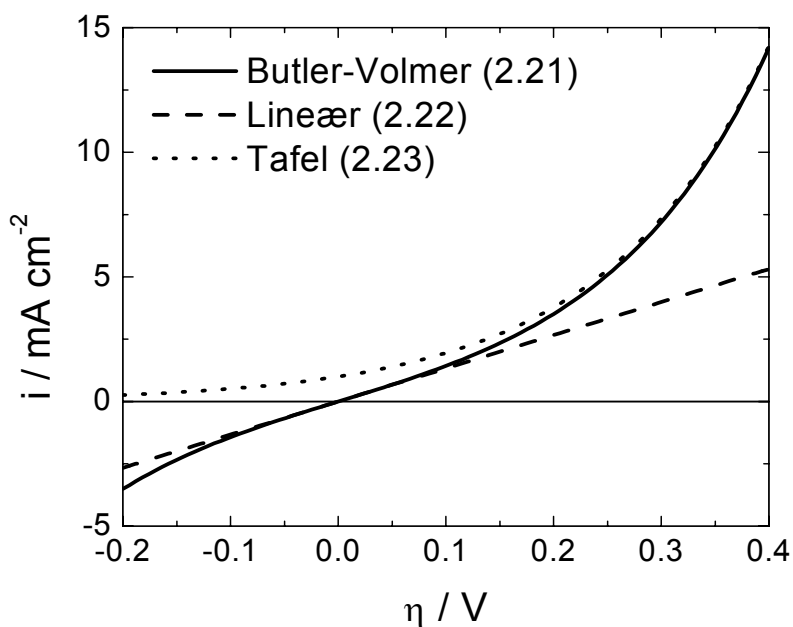
$$i = \frac{\eta}{R_{el}} = i_0 (\alpha_a + \alpha_k) \frac{n e}{kT} \eta, \quad (2.22)$$

der  $R_{el}$  er den arealspesifikke elektrokjemiske motstanden, slik at strømtettheten øker lineært med aktiveringsoverpotensialet. For høye aktiveringspotensialer, kan et av de eksponentielle leddene i Butler-Volmerlikningen (Likning 2.21) neglisjeres, slik at strømtettheten ved anodiske strømmer er gitt ved

$$\ln i = \ln i_0 + \frac{\alpha_a n e}{kT} \eta. \quad (2.23)$$

Likning 2.23 kalles ofte for Tafellikningen.

Figur 2.3 viser at den lineærerte likningen (2.22) og Tafellikningen (2.23) er gode approksimasjoner av Butler-Volmerlikningen (2.21) ved henholdsvis lave og høye aktiveringsoverpotensialer.



Figur 2.3. Strømtettheten som funksjon av aktiveringsoverpotensialet. Figuren viser Butler-Volmerlikningen, den lineære likningen og Tafellikningen med  $i_0 = 1 \text{ mA cm}^{-2}$ ,  $\alpha_a = \alpha_k = 0,5$ ,  $n = 1$  og  $T = 873 \text{ K}$ .

I tillegg til aktiveringsoverpotensialet og spenningsfallet over elektrolytten, som ofte kalles for IR-tapet, kommer konsentrasjonspolarisering. Konsentrasjonspolarisering inntreffer idet transporten av ladningsbærere gjennom elektrolytten fører til at det ene, eller begge cellekamrenes kjemiske sammensetning signifikant forandres slik at cellas åpne celledspenning forandres. I en strøm-spenningskurve kan dette likne på et aktiveringsoverpotensial. Effekten kan "avsløres" ved å hurtigere tilføre reaktantene til de to cellekamrene, og se om strøm-spenningskurven forandres. Hvis spenningsfallet avtar med økende flow av reaktanter, indikerer dette konsentrasjonspolarisering.

Uttrykket konsentrasjonspolarisering brukes ofte om spenningsfallet som gjerne er synlig ved små strømtettheter, der forandringen i cellekamrenes kjemiske sammensetning relativt sett skjer hurtigst. Ved store strømmer kan strømmen til slutt flate ut og nå en begrensende strømtetthet,  $i_b$ , selv om overpotensialet økes. Dette skyldes massetransportbegrensninger, for eksempel at reaktantene ikke tilføres til elektroden hurtig nok, og overpotensialet kalles derfor for massetransportoverpotensialet. Butler-Volmerlikningen kan modifiseres slik at dette tas hensyn til:

$$i = i_0 \left( \left( 1 - \frac{i}{i_{b,a}} \right) \exp\left( \frac{\alpha_a n e}{kT} \eta \right) - \left( 1 - \frac{i}{i_{b,k}} \right) \exp\left( -\frac{\alpha_k n e}{kT} \eta \right) \right) \quad (2.24)$$



der  $i_{b,a}$  og  $i_{b,k}$  er henholdsvis den anodiske og katodiske begrensende strømtettheten. Overpotensialet som inngår i Likning 2.24 er altså summen av aktiverings- og massetransportoverpotensialet.

Ved høye overpotensialer kan igjen det ene leddet neglisjeres, slik at overpotensialet ved anodiske strømmer er relatert til strømtettheten gjennom

$$\eta = \frac{kT}{\alpha_a n e} \left( \ln \frac{i}{i_0} - \ln \frac{i_{b,a} - i}{i_{b,a}} \right). \quad (2.25)$$

For å oppsummere; konsentrasjonspolarisering, IR-tap, massetransport- og aktiveringsoverpotensial kan føre til at den målte spenningen forandres i det det pålegges en strøm gjennom elektrolytten. For å beregne ladningsoverføringskoeffisienten, utvekslingsstrømtettheten og den begrensende strømtettheten fra Likning 2.25, må den målte strømmen korrigeres for IR-tapet og konsentrasjonspolariseringen.

## 2.4 Elektrokjemisk hydrogenpumping

En protonleder kan brukes til å pumpe  $H_2$  fra anode- til katodesida. Dette kan gjøres ved å pålegge en spenning over elektrolytten slik at elektronene transporters gjennom en ytre krets mens protonene transporteres gjennom elektrolytten. Hvis elektrolytten utelukkende transporterer protoner, så vil mengden pumpet  $H_2$  per tidsenhet,  $r_{H_2}$ , være proporsjonal med den påførte strømmen,  $I$ , og gitt av Faradays lov med

$$r_{H_2} = \frac{I}{2F} \quad (2.26)$$

Med økende påført strøm, kan  $r_{H_2}$  til slutt avvike fra Faradays lov. Den strømmen hvor avviket først finner sted, kalles for hydrogenpumpingskapasiteten. Når  $r_{H_2}$  avviker fra Faradays lov, skyldes det at elektrolytten har gått fra å være en ren ionisk leder, til å bli en blandet leder som i tillegg transporterer elektroner med økende polarisering.

I tillegg til å være en protonleder, kan elektrolytten også være en oksygenionleder. I en elektrokjemisk hydrogenpumpe kan anodekammeret forsynes med  $H_2$ , mens katodekammeret kan forsynes med for eksempel fuktig Ar. I det den elektrokjemiske cella påføres en strøm, utvikles  $H_2$  i katodekammeret. I motsetning til hva som var tilfelle i eksempelet med den rene protonlederen, hvor alle  $H_2$ -molekylene ble transportert fra anodesida, har  $H_2$ -molekylene nå

to kilder. Den ene er fra anodegassens  $H_2$ , mens den andre er katodegassens  $H_2O$ . Siden elektrolytten leder oksygenioner, vil  $H_2O$  i katodegassen elektrolyseres



og mengden  $H_2O$  i katodekammeret vil avta som funksjon av påført strøm. Forholdet mellom mengden elektrokjemisk pumpet  $H_2$  og  $H_2$  fra elektrolysen er gitt av forholdet mellom materialets transporttall for protoner og oksygenioner.

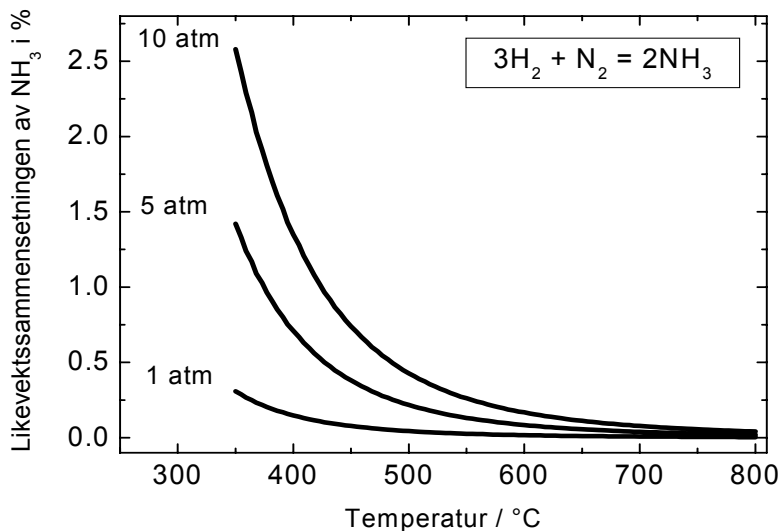
## 2.5 Elektrokjemiske reaktorer

Hvis en elektrokjemisk celle brukes i den hensikt å syntetisere nye forbindelser, kalles den for en elektrokjemisk reaktor. Det skilles mellom to typer oppsett, der forskjellen ligger i at det ene består av to fysisk separerte cellekamre, mens det andre oppsettet har kun ett kammer. Oppsettene kalles for henholdsvis to-kammer- og en-kammeroppsettet.

Ved å bruke en protonleder som elektrolytt, kan reaktanter både hydrogeneres og dehydrogeneres. Et eksempel på en hydrogeneringsreaksjon er syntese av ammoniakk fra molekylært nitrogen:



Siden den kjemiske reaksjonen fører til at antall gasmolekyler reduseres, forskyves likevekten i Likning 2.28 mot høyre ved å øke totaltrykket. Videre er reaksjonen eksoterm, som medfører at likevekten i Likning 2.28 forskyves mot venstre med økende temperatur. For å få så høyt utbytte av  $NH_3$  som mulig, bør  $H_2$  og  $N_2$  innføres i reaksjonskammeret i forholdet 1:3. Figur 2.4 viser likevektssammensetningen av  $NH_3$  som funksjon av temperatur for tre isobarer i en reaktor hvor  $H_2$  og  $N_2$  innføres i forholdet 3:1.



Figur 2.4. Likevektstrykket av NH<sub>3</sub> for tre totaltrykk. Forholdet mellom H<sub>2</sub> og N<sub>2</sub> er 3:1.

Allerede ved 430 °C har likevektssammensetningen til NH<sub>3</sub> sunket under 0,1 % ved et totaltrykk på 1 atm.

Den elektrokjemiske hydrogenpumpas virkemåte ble forklart i 2.4. Hvis protonene, i stedet for å desorbere som molekylært H<sub>2</sub>, reagerer med nitrogen, dannes ammoniakk. I et to-kammeroppsett kan i prinsippet alle protoner som pumpes gjennom elektrolytten reagere med nitrogen og danne NH<sub>3</sub>. På denne måten fremstår den elektrokjemiske prosessen som et alternativ til den konvensjonelle måten å fremstille NH<sub>3</sub> på, hvor utbyttet er begrenset av reaksjonens lite gunstige termodynamikk. Høye reaksjonsutbytter i en elektrokjemisk reaktor kan umiddelbart kanskje virke som et brudd på termodynamikken. Så er ikke tilfelle, det høye utbyttet skyldes, som Marnellos og Stoukides forklarer, "(...) the consumption of electrical work by the system" [6]. Dette er ekvivalent med elektrolyse av vann, hvor H<sub>2</sub>O spaltes til H<sub>2</sub> og O<sub>2</sub> selv om det er termodynamisk ugunstig. Fenomenet er også kjent under uttrykket elektrokatalyse. Noe av energien som tilføres systemet, forbrukes altså i den elektrokjemiske reaksjonen.

Avsnittet over presenterte to-kammeroppsettet, hvor hydrogen utelukkende er tilgjengelig for nitrogen som elektrokjemiske pumpede protoner. I en-kammeroppsettet eksisterer hydrogen også i form av molekylært H<sub>2</sub>. Faktoren for økning i reaksjonshastighet,  $\lambda$ , er definert som

$$\lambda = \frac{\Delta r}{I/2F}, \quad (2.29)$$

der  $\Delta r$  er økningen i forbruket av hydrogen sammenlignet med når protoner ikke ble pumpet gjennom elektrolytten. I to-kammeroppsettet kan ikke  $\lambda$  overstige 1. I en-kammeroppsettet kan imidlertid nitrogen også reagere med molekylært  $H_2$  i gassform, slik at  $\lambda$  kan få verdier høyere enn 1. Verdier over 1 skyldes den såkalte NEMCA-effekten (non-Faradaic Electrochemical Modification of Catalytic Activity).

## 2.6 Elektroder

Som nevnt i 2.3, er aktiveringsoverpotensialet relatert til kinetikken for den elektrokjemiske reaksjonen som skjer på tre-fasegrensen mellom elektrolytten, elektroden og gassfasen. Et krav til en god elektrode er derfor at den i tilstrekkelig grad katalyserer den elektrokjemiske reaksjonen, og at det er mange reaksjonssteder for den elektrokjemiske reaksjonen. I en elektrokjemisk celle kalles reaksjonsstedene for trippelpunkter. Antall trippelpunkter øker hvis elektroden er porøs og er basert på små partikler. Den elektrokjemiske motstanden vil følgelig reflektere både elektrodens katalytiske egenskaper samt dens mikrostruktur.

Det skilles mellom den elektrokjemiske motstanden og motstanden til selve elektroden. En god elektrode bør naturligvis være en god elektronisk leder, slik at spenningsfallet over elektroden holdes lavt.

## 2.7 Impedansspektroskopi

Impedansspektroskopi er et kraftig verktøy for å studere elektriske egenskaper innen materialvitenskap. Med denne metoden er det mulig å måle et polykrystallinsk materiales ledningsevne og permittivitet,  $\epsilon$ , i både bulk og korngrenser. I tillegg til egenskapene til selve elektrolytten, er impedansspektroskopi også godt egnet til å studere de elektrokjemiske prosessene som finner sted på trippelpunktene.

### 2.7.1 Vekselstrøm og impedans

I motsetning til likestrøm, vil spenningen og den resulterende strømmen til en vekselstrøm variere som funksjon av tid. Spenningen til en sinusstrøm som funksjon av tid er gitt av vinkelfrekvensen  $\omega$  og amplituden  $U_0$  ved

$$U = U_0 \sin \omega t . \quad (2.30)$$

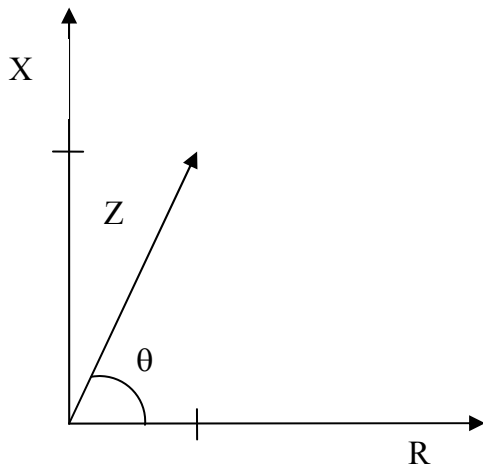
Vinkelfrekvensen er gitt av frekvensen  $f$  med  $\omega = 2\pi f$ .  $\omega t$  kalles ofte for fasevinkelen. Spenningen vil gi en strøm

$$I = I_0 \sin (\omega t + \theta) . \quad (2.31)$$

Hvis  $\theta \neq 0$ , sier vi at strømmen er faseforskyvet med faseforskyvning  $\theta$ .

Fra Ohms lov har vi at motstanden er gitt av forholdet mellom spenning og strøm. Ved vekselstrøm brukes uttrykket impedans med symbol  $Z$  om forholdet mellom spenning og strøm, og er et mer generelt uttrykk som også kan brukes om "likestrømsmotstand".

I tillegg til å måle forholdet mellom spenningen og strømmen, måler impedansspektrometeret også  $\theta$ . Figur 2.5 viser hvordan impedansen gitt av  $Z$  og  $\theta$  kan representeres i det todimensjonale rommet utspent av en reell og imaginær vektor.



Figur 2.5. Vektorrepresentasjon av impedansen.

Impedansen  $Z$  kan nå betraktes som en vektor med komponentene  $R$  og  $X$ . Alternativt kan impedansen uttrykkes som et komplekst tall  $Z^* = R + iX$ , der  $i = \sqrt{-1}$ . Den reelle delen av impedansen,  $R$ , kalles for resistans, og den imaginære,  $X$ , for reaktans.

## 2.7.2 Passive kretselementer og deres karakteristika

Som det ble forklart over, kan en vekselstrøm være faseforskyvet i forhold til spenningen. Hvorvidt strømmen faseforskyves eller ikke, avhenger av prøven som strømmen går

gjennom. Responsen fra en prøve på en vekselstrøm, kan forklares ved å benytte tre passive kretselementer. Disse er motstand, kondensator og spole.

### ***Motstand***

Motstanden er et kretselement som transporterer ladningsbærere over lengre avstander. Når det går strøm gjennom en motstand vil spenningen og strømmen være i fase, og motstanden er gitt ved

$$R = \frac{U}{I} = \frac{U_0 \sin \omega t}{I_0 \sin \omega t} = \frac{U_0}{I_0}. \quad (2.32)$$

En motstand vil derfor kun bidra til den reelle delen av impedansen.

For å angi motstanden til en spesifikk innretning, brukes  $\Omega$  som enhet. Videre brukes  $\Omega$  cm om den spesifikke motstanden til et materiale. For todimensjonale innretninger, for eksempel en elektrode, brukes  $\Omega$  cm<sup>2</sup>. I denne oppgaven brukes R som symbol for alle disse størrelsene.

For to motstander i serie vil den totale motstanden være summen av de to. For to i parallell, vil den inverse totale motstanden være summen av de to inverse motstander.

### ***Kondensator***

Kondensatoren er et kretselement som kan lagre ladninger. Kondensatoren lades opp når det legges en spenning over den. Desto høyere spenning, desto høyere ladning kan lagres. Evnen en kondensator har til å holde på ladninger uttrykkes gjennom dens kapasitans C, som er forholdet mellom den lagrede ladningen og spenningen.

Hvis spenningen over kondensatoren varieres periodisk som i en vekselstrøm, vil det gå en strøm gjennom kondensatoren. Denne er faseforskyvet 90 ° i forhold til spenningen, og vil derfor kun bidra til den imaginære delen av impedansen. Reaktansen X er avhengig av frekvensen, og er gitt ved

$$X = -(\omega C)^{-1}. \quad (2.33)$$

Farad, F, brukes som enhet for å angi kapasitansen til en spesifikk innretning. Permittivitet,  $\epsilon$ , med enhet F cm<sup>-1</sup> brukes for å beskrive den kapasitive evnen til et materiale. Kapasitansen til en kondensator er gitt ved

$$C = \varepsilon \frac{A}{L} \quad (2.34)$$

der  $A$  er arealet og  $L$  er avstanden mellom platene.

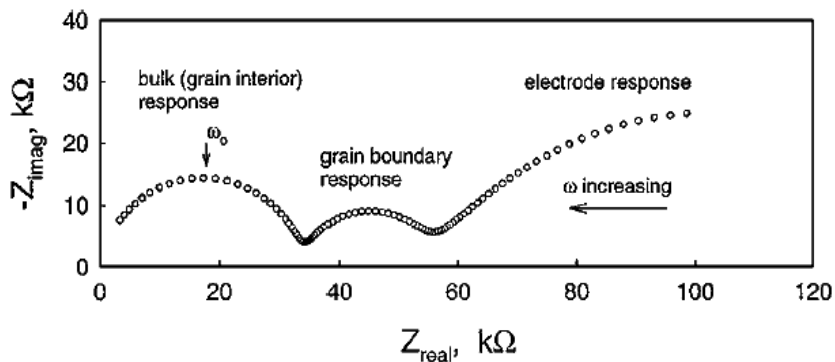
For to kondensatorer i serie vil den inverse totale kapasitansen være summen av de to inverse kapasitansene. For to i parallell, vil den totale kapasitansen være summen av de to kapasitansene.

### Spole

I motsetning til kondensatoren, som er en ideell isolator, er spolen en ideell leder. Hvis det går en vekselstrøm gjennom en spole, vil strømmen være  $90^\circ$  faseforskyvet i forhold til spenningen. Spolen bidrar derfor kun til den imaginære komponenten av impedansen med  $X = \omega L$ , der  $L$  er spolens induktans med henry, H, som benevning.

### 2.7.3 Impedanssveip

De ideelle, passive kretselementene ble presentert over. Disse brukes for å forklare responsen fra en reell prøve på et impedanssveip. Når det tas opp et impedanssveip, måles impedansen som funksjon av frekvens over et bredt intervall, typisk fra 1 MHz til 0,1 Hz. Impedansen ved hver frekvens presenteres som et punkt i et såkalt Nyquist-diagram, der  $-X$  plottes som funksjon av  $R$ . Sveipet kan ha tre halvsirkler, eller deler av tre halvsirkler, som vist under i Figur 2.6.



Figur 2.6. Impedanssveip av en reell prøve [8].

De tre halvsirklene skyldes bidrag fra (fra venstre mot høyre) bulk, korn grenser og grenseflaten mellom elektrolytt og elektrode. Denne responsen kan, til en første

approximasjon, forklares ved å benytte en ekvivalentkrets av tre (RC) ledd i serie, hvor et (RC) ledd er en motstand i parallell med en kondensator. Halvsirkelens karakteristiske frekvens  $f_0 = 1/RC$ , og er halvsirkelens høyeste punkt. R og C er inverse geometriske størrelser, og dermed vil

$$f_0 = \frac{1}{RC} = \frac{1}{\frac{L}{\sigma A} \frac{\epsilon A}{L}} = \frac{\sigma}{\epsilon}. \quad (2.35)$$

$f_0$  er altså uavhengig av de geometriske dimensjonene til prøven.  $\sigma$  har en mye kraftigere temperaturavhengighet (Likning 2.18) sammenlignet med  $\epsilon$ . Dette gjør at temperaturavhengigheten til  $f_0$  nesten utelukkende kan tilskrives  $\sigma$ . Den hurtige økningen i  $f_0$  som funksjon av temperatur gjør at halvsirkelen assosiert til bulk vil forsvinne ved relativt lave temperaturer. Deretter forsvinner halvsirkelen for korn grensene.

En reell prøve vil bestå av korn og korn grenser som er ulike med hensyn på størrelse og orientering i forhold til det elektriske feltet den utsettes for. Motstanden og kapasitansen i hvert korn og hver eneste korn grense vil derfor variere. Den totale impedansen til for eksempel korn grensene vil derfor reflektere en fordeling i motstanden og kapasitansen fra de individuelle bidragene. I et Nyquist-diagram observeres dette som en nedtrykt halvsirkel. For å simulere en nedtrykt halvsirkel, brukes et konstant-fase-element, CPE. Q brukes som symbol for CPE, og impedansen er gitt ved

$$Z = [Y(i\omega)^n]^{-1} \quad (2.36)$$

der Y og n er konstanter. Hvis  $n = 1$ , er elementet en perfekt kondensator. Hvis CPE er i parallell med en R, er kapasitansen til elementet

$$C = Y^{(1/n)} R^{(1/n-1)} \quad (2.37)$$

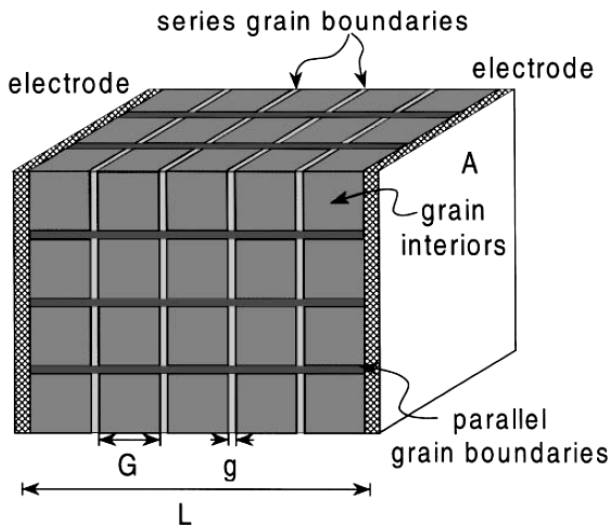
#### 2.7.4 Mursteinsmodellen

Som indikert i Figur 2.6, kan et impedanssveip gi to halvsirkler som svarer til prøvens bulk og korn grenser. Imidlertid må noen kriterier oppfylles, for at begge disse halvsirklene skal kunne sees samtidig.

I Figur 2.7 vises en enkel modell for et polykrystallinsk materiale, den såkalte mursteinsmodellen. De geometriske dimensjonene til de serielle og parallelle korn grensene er



angitt til høyre i figuren, under antagelse om at kornstørrelsen  $G$  er mye større enn korn grensetykkelsen  $g$ .  $A$  og  $L$  angir henholdsvis elektrodearealet og prøvetykkelsen.



Serielle korngrenser:

$$L_{\perp} = (g/G)L$$

$$A_{\perp} = A$$

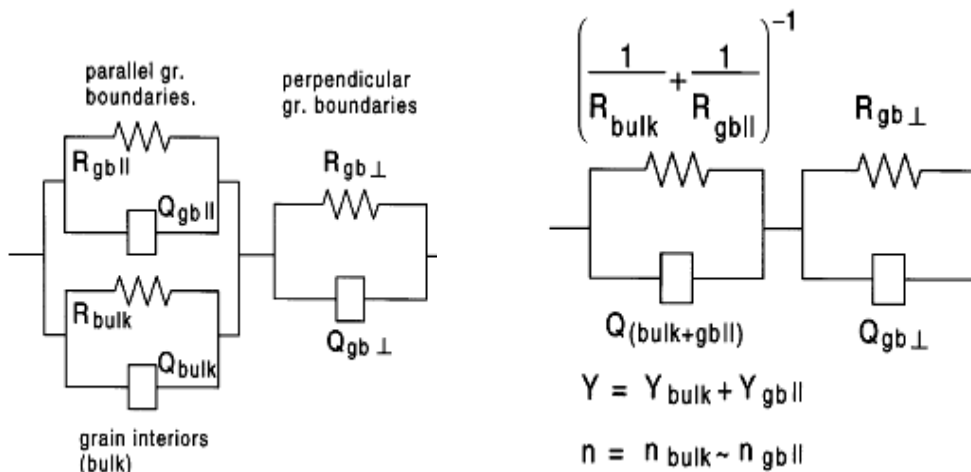
Parallele korngrenser:

$$L_{\parallel} = L$$

$$A_{\parallel} = (2g/G)A$$

Figur 2.7. En polykrystallinsk prøve med elektroder presentert med mursteinsmodellen [9].

I mursteinsmodellen antas det en uniform partikkelstørrelse og -form. Ladbingsbærerne kan i prinsippet både gå gjennom de parallelle korn grensene og bulk. I begge tilfeller må ladbingsbærerne krysse de serielle korn grensene. Basert på dette, vil ekvivalentkretsen vist til venstre i Figur 2.8 gjelde. Denne kan så forenkles til kretsen vist til høyre.



Figur 2.8. Ekvivalentkrets for en polykrystallinsk prøve basert på mursteinsmodellen [9]. Til høyre vises en forenklet utgave, hvor  $Y$  og  $R$  gitt som vist i figuren under antagelsen om at  $n_{bulk} \sim n_{gb||}$ .

De geometriske dimensjonene er gitt i Figur 2.7. Ved å definere  $\sigma_1 = L/(AR_1)$  får vi at

$$\sigma_1 = \frac{2g}{G}\sigma_{kg} + \sigma_{bulk} \quad (2.38)$$

$$\sigma_2 = \frac{G}{g}\sigma_{kg} \quad (2.39)$$

Forholdet mellom  $\sigma_1$  og  $\sigma_2$ , og dermed også  $R_1$  og  $R_2$  i et impedanssveip, bestemmes altså både av det polykrystallinske materialets mikrostruktur ( $G/g$ ) og av de elektriske egenskapene ( $\sigma_{bulk}/\sigma_{kg}$ ).

Det kan vises (se [9] for fullstendig utledning) at bare når  $\sigma_{bulk} > \sigma_{kg}$  er det mulig å observere to halvsirklener ved høye frekvenser. Dette er et nødvendig krav for at de to halvsirklene skal være tilstrekkelig lik i størrelse (f. eks  $0,01 < R_1/R_2 < 100$ ) samtidig som halvsirklenes karakteristiske frekvens  $f_0$  er tilstrekkelig separert. Gitt at  $\sigma_{bulk} > \sigma_{kg}$ , så skyldes den første halvsirkelen bulk, mens den andre skyldes de serielle korn grensene. Da vil  $\sigma_{bulk} = \sigma_1$ , og  $\sigma_{kg} = \sigma_2(g/G)$ .

Det synes derfor som at kunnskap om prøvens mikrostruktur er nødvendig for å beregne  $\sigma_{kg}$ . Så er ikke tilfelle. Siden de to halvsirklene er assosiert med bulk og de serielle korn grenser, vil

$$C_1 \approx C_{bulk} = \frac{A}{L}\epsilon_{bulk} \quad (2.40)$$

og

$$C_2 \approx C_{kg,seriell} = \frac{AG}{Lg}\epsilon_{kg} \quad (2.41)$$

Hvis det antas at  $\epsilon_{bulk} = \epsilon_{kg}$ , vil  $g/G = C_1/C_2$ , og

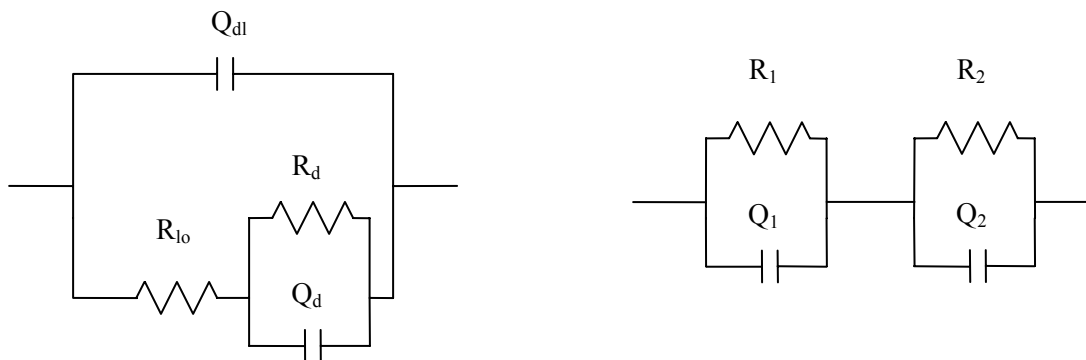
$$\sigma_{kg} = \sigma_2 \frac{C_1}{C_2} \quad (2.42)$$

I tilfeller hvor det kun observeres en halvsirkel ved høye frekvenser, er det umulig å beregne  $\sigma_{bulk}$  og  $\sigma_{kg}$  uten ytterligere opplysninger. Motstanden i denne halvsirkelen skyldes enten  $R_{bulk}$ ,  $R_{kg,parallel}$  eller summen av disse.

## 2.7.5 Elektrodeprosesser

Et eksempel på hvordan de elektrokjemiske prosessene på elektrodene kan bidra i et impedanssveip er vist i Figur 2.6. Elektrodens bidrag er manifestert i spekterets høyre halvsirkel, og vil først observeres ved lave frekvenser.

Flere elektrodestrukturer og -prosesser bidrar i et impedansspekter ved lave frekvenser. Mellom elektrolytten og elektroden har vi en grenseflate, dobbeltlaget, som gir opphav til dobbeltlagskapasitansen,  $Q_{dl}$ . Ladningsoverføringsmotstanden,  $R_{lo}$ , som representerer barrieren som elektronene og ionene må krysse for å reagere elektrokjemisk, er i parallell med dobbeltlagskapasitansen. I serie med  $R_{lo}$  kan det være flere transportprosesser som gir nye halvsirkler, for eksempel diffusjonsprosesser med motstand  $R_d$ . De tilhørende motstandene vil være i parallell med sin egen kapasitive effekt. Ekvivalentkretsen til venstre i Figur 2.9 kalles Randles krets, og brukes ofte for å forklare responsen fra de elektrokjemiske elektrodeprosessene på impedanssveipet. Kretsen vist til høyre er en alternativ representasjon.  $R_1 + R_2 = R_{lo} + R_d$  gjelder.



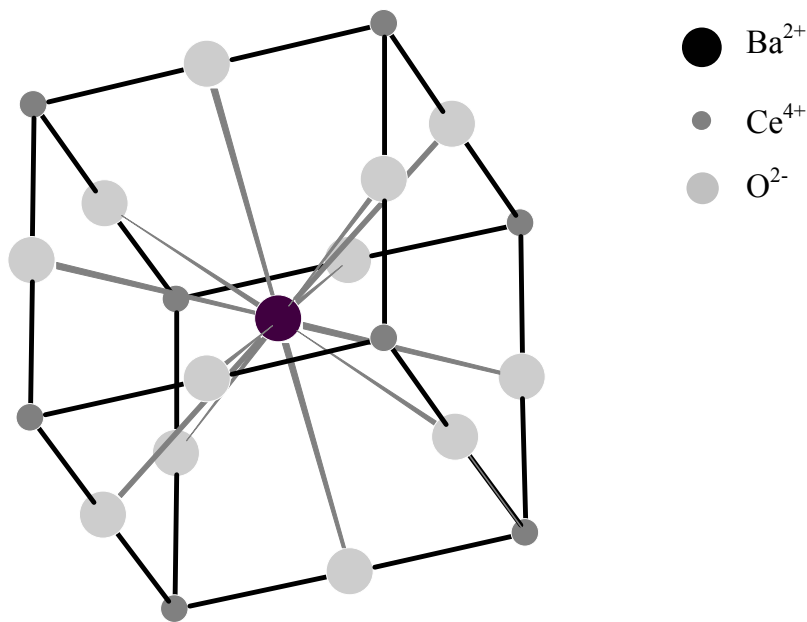
Figur 2.9. Randles ekvivalentkrets for elektroder til venstre. Til høyre en alternativ representasjon. Symbolene er forklart i teksten.

### 3. Litteratur

#### 3.1 Struktur

$\text{BaCeO}_3$  og  $\text{SrCeO}_3$  har perovskitt-type ( $\text{ABO}_3$ ) struktur. Strukturen til perovskitt, som er navnet på mineralet  $\text{CaTiO}_3$ , kan forklares ved å benytte kulepakkingsmodellen.

Oksygenionene og det største metallkationet (A) danner sammen en kubisk tettste kulepakning. Det minste metallkationet (B) fyller en fjerdedel av oktaederhullene. Figur 3.1 viser perovskittstrukturen, eksemplifisert med  $\text{BaCeO}_3$ , og at Ba er 12-koordinert til O, mens Ce er 6-koordinert.

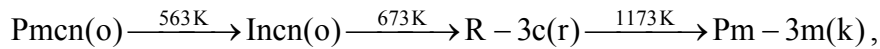


Figur 3.1. Perovskittstrukturen, med  $\text{BaCeO}_3$  som eksempel.

Knight og Bonanos viste ved bruk av pulver-nøytrondiffraksjon at både udopet  $\text{SrCeO}_3$  og  $\text{SrCe}_{0,95}\text{Yb}_{0,05}\text{O}_{3-\delta}$  (SCYb) krystalliserer ved romtemperatur i den ortorombiske romgruppa  $\text{Pmcn}$  [10]. I det samme arbeidet nevnes det at  $\text{SrCeO}_3$  har ingen strukturelle faseoverganger fra romtemperatur til 1273 K.

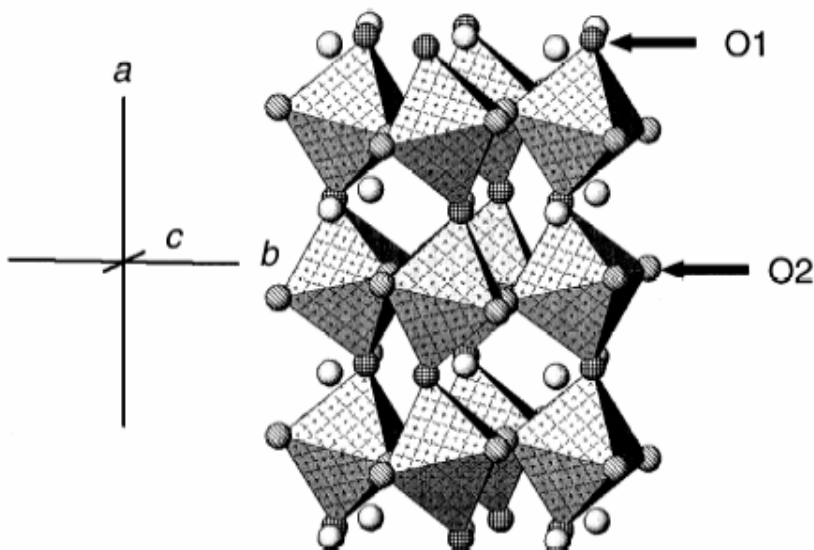
Knight oppsummerer sine strukturelle undersøkelser, med pulver-nøytrondiffraksjon som metode, på blant annet  $\text{BaCeO}_3$  og  $\text{BaCe}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$  (BCY) i et arbeid publisert i 2001 [11].

Han konkluderer med at det er tre strukturelle faseoverganger fra romtemperatur til 1273 K, og at disse følger sekvensen



der o, r og k beskriver henholdsvis en ortorombisk, rombohedral og kubisk fase. Sekvensen gitt over er gyldig for både udopet  $\text{BaCeO}_3$  og BCY.

Figur 3.2 viser to oksygenatomer i ulike kjemiske omgivelser i den ortorombiske strukturen til  $\text{BaCeO}_3$ .



Figur 3.2. Ortorombisk  $\text{BaCeO}_3$  (romgruppe  $\text{Pm}\bar{c}n$ ). Strukturen har to oksygenplasser, som indikert i figuren med piler. Figur hentet fra [11].

Ved å studere Y- og Nd-dopet  $\text{BaCeO}_3$ , fant Knight at oksygenvakansene er ordnet på O2 for den ortorombiske romtemperaturfasen ( $\text{Pm}\bar{c}n$ ). For den rombohedral og kubiske fasen eksisterer det kun en oksygenplass i strukturen, slik at oksygenvakansene dermed nødvendigvis må være uordnet over 673 K.

Kuzmin og medarbeidere målte den termiske ekspansjonen til udopet  $\text{BaCeO}_3$  som funksjon av temperatur med et dilatometer, og diskontinuiteter ble tolket til å være strukturelle faseoverganger [12]. I tillegg til å observere de samme faseovergangene som Knight, rapporterer forfatterne ytterligere tre strukturelle faseoverganger. Uoverensstemmelsen med Knights arbeid blir foreslått til å ha kinetiske årsaker.

### 3.2 Kjemisk stabilitet til BCY og SCYb

BaCeO<sub>3</sub> og SrCeO<sub>3</sub> er begge basiske oksider som kan reagere med sure (og amfotære) gasser i den omkringliggende atmosfæren. SO<sub>3</sub>, CO<sub>2</sub> og H<sub>2</sub>O kan alle reagere med ceratene for å danne henholdsvis sulfater, karbonater og hydroksider. For denne oppgaven er vanndamp og karbondioksid mest aktuelt. Reaksjonene er gitt i Likning 3.1 – 3.4:



Gibbs reaksjonsenergi,  $\Delta_r G$ , for reaksjonene i Likning 3.1 – 3.4, kan beregnes fra tabulerte og publiserte verdier for dannelsesentalpien,  $\Delta_f H$ , og dannelsesentropien,  $\Delta_f S$ , for forbindelsene som inngår i reaksjonen. Tabell 3.1 inneholder termodynamiske data for BaCeO<sub>3</sub> og SrCeO<sub>3</sub>, funnet fra litteraturen.

*Tabell 3.1. Standard dannelsesentalpi og dannelsesentropi ved 25 °C, der annet ikke fremgår.*

|                    | $\Delta_f H / \text{kJ mol}^{-1}$ | $\Delta_f S / \text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$ | Referanse | Merknad  |
|--------------------|-----------------------------------|--|-----------|--|
| BaCeO <sub>3</sub> | -1690,0                           | -295,9   | [13]      | $\Delta_f S$ beregnet fra $\Delta_f G$ og $\Delta_f H$ |
|                    | -1686,5                           |  | [14]      |  |
| SrCeO <sub>3</sub> | -1687,1                           | -302,4   | [13]      | $\Delta_f S$ beregnet fra $\Delta_f G$ og $\Delta_f H$ |
|                    | -1685,6                           |  | [14]      |  |
|                    | -1681                             | -310   | [15]      | Ved 877 °C   |

For å undersøke stabiliteten av ceratene mot CO<sub>2</sub> og H<sub>2</sub>O, benyttes verdiene til Cordfunke og medarbeidere [13].  $\Delta_f H$ ,  $\Delta_f S$  og  $\Delta_f G$  for reaksjonene i Likning 3.1 – 3.4 ble beregnet ved hjelp av dataprogrammet HSC [16] (databasen i HSC inneholder  $\Delta_f H$  og  $\Delta_f S$  som funksjon av temperatur for de binære oksidene, karbonatene og hydroksidene). Resultatet er vist i Tabell 3.2.

**Tabell 3.2. Standard reaksjonsentalpi, reaksjonsentropi og Gibbs reaksjonsenergi ved 25 °C.**

| Reaksjon   | $\Delta_r H / \text{kJ mol}^{-1}$ | $\Delta_r S / \text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$ | $\Delta_r G / \text{kJ mol}^{-1}$ |
|--|-----------------------------------|--|-----------------------------------|
| $\text{BaCeO}_3 + \text{CO}_2 (\text{g}) = \text{BaCO}_3 + \text{CeO}_2$                 | -221,5                            | -183,0   | -166,9                            |
| $\text{BaCeO}_3 + \text{H}_2\text{O} (\text{g}) = \text{Ba}(\text{OH})_2 + \text{CeO}_2$ | -103,2                            | -163,1   | -54,57                            |
| $\text{SrCeO}_3 + \text{CO}_2 (\text{g}) = \text{SrCO}_3 + \text{CeO}_2$                 | -227,9                            | -184,8   | -172,8                            |
| $\text{SrCeO}_3 + \text{H}_2\text{O} (\text{g}) = \text{Sr}(\text{OH})_2 + \text{CeO}_2$ | -128,7                            | -159,9   | -81,03                            |

Siden reaksjonene er eksoterme, vil ceratene stabiliseres med økende temperatur i atmosfærer som inneholder  $\text{CO}_2$  og  $\text{H}_2\text{O}$ . Den laveste temperaturen (stabilitetstemperaturen) som ceratene er stabile i når  $p_{\text{CO}_2} = 3,3 \cdot 10^{-4} \text{ atm}$  (partialtrykket av karbondioksid i luft) og  $p_{\text{H}_2\text{O}} = 0,031 \text{ atm}$  (damptrykket til vann ved 25 °C) kan beregnes fra verdiene i Tabell 3.2.

Stabilitetstemperaturene til  $\text{BaCeO}_3$  og  $\text{SrCeO}_3$  er gitt i Tabell 3.3 ( $\Delta_r H$  og  $\Delta_r S$  fra Tabell 3.2 er antatt å være uavhengig av temperatur).

**Tabell 3.3. Stabilitetstemperaturene til  $\text{BaCeO}_3$  og  $\text{SrCeO}_3$  med hensyn på karbondioksid ( $3,3 \cdot 10^{-4} \text{ atm}$ ) og vann ( $0,031 \text{ atm}$ ).**

|                  | $\text{CO}_2$ | $\text{H}_2\text{O}$ |
|------------------|---------------|----------------------|
| $\text{BaCeO}_3$ | 614 °C        | 265 °C               |
| $\text{SrCeO}_3$ | 634 °C        | 409 °C               |

I forhold til  $\text{CO}_2$ , er ceratene omtrent like stabile. For reaksjonen med vann, er  $\text{BaCeO}_3$  stabil ned til lavere temperaturer enn  $\text{SrCeO}_3$ . Eksperimentelt støttes dette av Kreuer [17]. Han observerte at  $\text{SrCe}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ , i motsetning til  $\text{BaCe}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ , dekomponerte sakte til  $\text{Sr}(\text{OH})_2$  i 0,23 atm  $\text{H}_2\text{O}$  ved 400 °C. Et stabilitetsdiagram som viser denne forskjellen finnes i [18].

Okada og medarbeidere observerte at SCYb dekomponerte i tørr  $\text{H}_2$  ved 1000 °C [19]. Ved hjelp av XRD identifiserte de  $\text{Sr}_2\text{CeO}_4$  som et dekomponeringsprodukt. SCYb ble stabilisert ved å øke  $p_{\text{H}_2\text{O}}$  (og dermed øke  $p_{\text{O}_2}$ ).

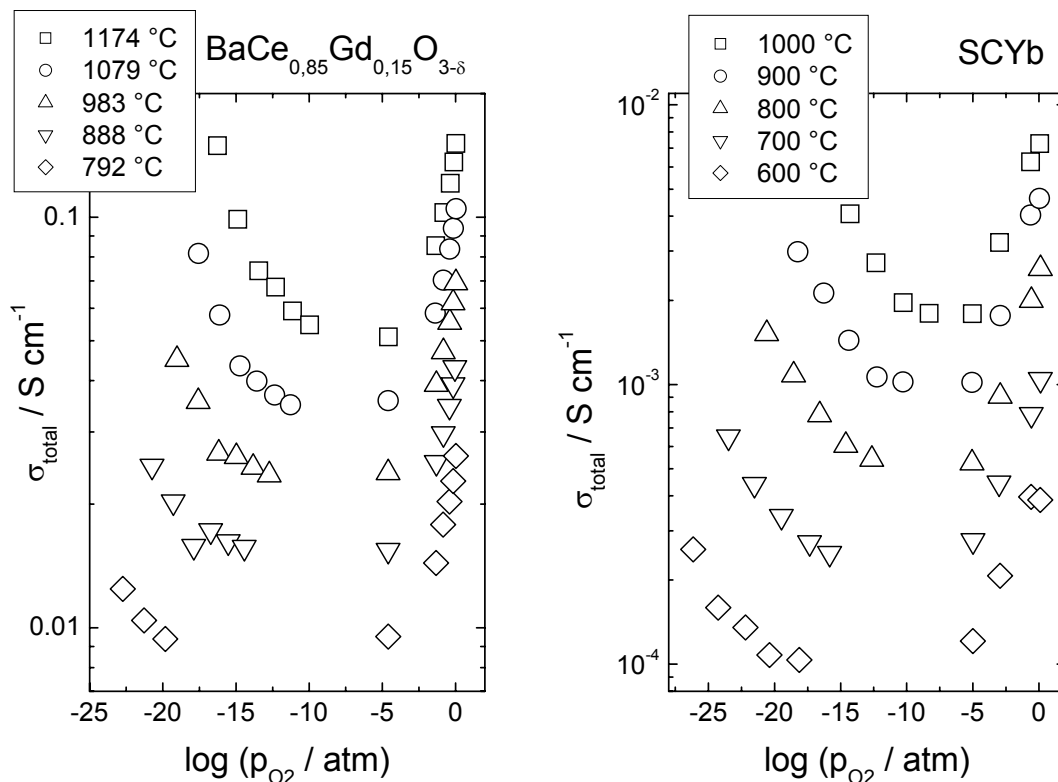
Forfatterne foreslår at dekomponeringen skyldes reduksjon av  $\text{Ce}^{4+}$  til  $\text{Ce}^{3+}$ , slik at perovskittstrukturen destabiliseres når ioneradien til cerium øker. Det konkluderes med at SCYb er stabilt i fuktig  $\text{H}_2$  når  $p_{\text{H}_2\text{O}}$  er høyere enn  $7,0 \cdot 10^2$  og  $7,4 \cdot 10^3 \text{ Pa}$  i henholdsvis 800 °C og 1000 °C.

### 3.3 Elektriske egenskaper

De elektriske egenskapene til akseptordopet  $\text{BaCeO}_3$  og  $\text{SrCeO}_3$  har blant annet blitt studert med ulike typer [20, 21] og mengder [22, 23] akseptor og som funksjon av støkiometrien mellom Ba og Ce [8], gassatmosfære og temperatur. Litteraturen er svært omfattende, og det er utenfor denne oppgavens målsetning å gi en fullstendig beskrivelse av dette. Det er derfor hovedsakelig valgt å fokusere på de eksperimentelle forhold som er relevante for denne oppgaven.

#### 3.3.1 Elektronisk ledningsevne

Den totale ledningsevnen,  $\sigma_{\text{total}}$ , til bulk i  $\text{BaCe}_{0,85}\text{Gd}_{0,15}\text{O}_{3-\delta}$  og SCYb ble målt ved hjelp av impedansspektroskopi av henholdsvis He og medarbeidere [24] og Kosacki og Tuller [25] som funksjon av  $p_{\text{O}_2}$  i atmosfærer som ble oppgitt til å inneholde ”minimale” med  $\text{H}_2\text{O}$ .  $p_{\text{O}_2}$  ble kontrollert med  $\text{H}_2 + \text{Ar}$  og  $\text{Ar} + \text{O}_2$ -blandinger [24] og  $\text{CO} + \text{CO}_2$ - og  $\text{Ar} + \text{O}_2$ -blandinger [25].  $\sigma_{\text{total}}$  er vist som funksjon av  $p_{\text{O}_2}$  i Figur 3.3.



Figur 3.3. Den totale bulkledningsevnen til  $\text{BaCe}_{0,85}\text{Gd}_{0,15}\text{O}_{3-\delta}$  [24] og SCYb [25] som funksjon av  $p_{\text{O}_2}$ . Målingene på  $\text{BaCe}_{0,85}\text{Gd}_{0,15}\text{O}_{3-\delta}$  ble gjort på en enkrytall, mens målingene på SCYb ble gjort på polykrytallinske prøver.



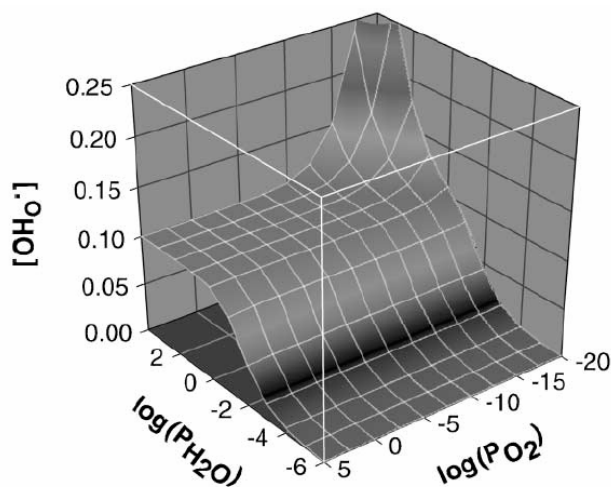
Basert på målingene, mente forfatterne at elektroner og elektronhull, i tillegg til oksygenionvakanser, bidrar til den totale ledningsevnen ved henholdsvis lave og høye  $p_{O_2}$ .

Ved å anta at det ioniske bidraget til ledningsevnen er uavhengig av  $p_{O_2}$ , kan det ioniske transporttallet,  $t_{ion}$ , beregnes som funksjon av  $p_{O_2}$  og temperatur med  $t_{ion} = \frac{\sigma_{ion}}{\sigma_{total}}$ . Med denne

fremgangsmåten kommer He og medarbeidere frem til at  $t_{ion}$  for  $BaCe_{0,85}Gd_{0,15}O_{3-\delta}$  er uavhengig av temperatur i  $O_2$  og lik 0,35 fra 792 til 1174 °C [24]. Bonanos og medarbeidere derimot, mener at  $t_{ion}$  for  $BaCe_{0,9}Gd_{0,1}O_{3-\delta}$  avtar med økende temperatur fra 0,95 ved 400 °C til 0,4 ved 800 °C i  $O_2$  [26]. Tilsvarende  $p_{O_2}$ -avhengigheter som vist i Figur 3.3 har også blitt målt i fuktige atmosfærer for  $SrCe_{0,9}Y_{0,1}O_{3-\delta}$  [27] ( $p_{H_2O} = 0,007$  atm) og  $Sr_{0,995}Ce_{0,975}Y_{0,05}O_{3-\delta}$  [28] ( $p_{H_2O} \sim 0,01$  atm).

I en gjennomgang publisert i 2001 [29] argumenterer Bonanos for at økningen i  $\sigma_{total}$  med avtagende  $p_{O_2}$  i  $H_2/H_2O$ -atmosfærer for materialer basert på  $BaCeO_3$  og  $SrCeO_3$  skyldes en økning i den protoniske og ikke i den elektroniske ledningsevnen. Han legger tre resultater til grunn for denne påstanden.

1. En numerisk løsning av de tre defektlikevektene gitt i Likning 2.5 (dannelse av oksygenvakanser og elektroner), 2.6 (elektronenes intrinsiske ionisering) og 2.12 (hydratisering av oksygenvakanser) med passende likevektskonstanter viste at konsentrasjonen av protonene løst i oksidet økte med avtagende  $p_{O_2}$  under reduserende forhold, som vist i Figur 3.4 (se [30] for primærkilde).

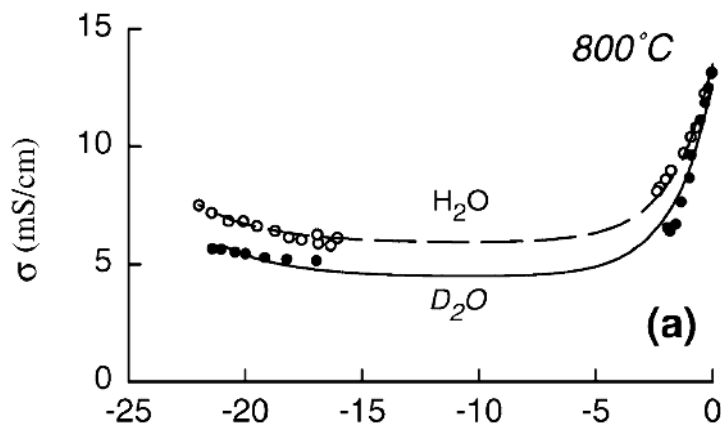


Figur 3.4. Konsentrasjonen av protonene som funksjon av  $p_{O_2}$  og  $p_{H_2O}$ . Figuren er hentet fra [29].

Dette skjedde samtidig med en økning i konsentrasjonen til elektronene, og Bonanos mener derfor at protonenes ladning kompenseres av elektronenes.

2. Termoelektriske målinger på  $\text{SrCe}_{0,95}\text{Y}_{0,05}\text{O}_{3-\delta}$  viste ingen bevis for en overgang fra protoner til elektroner som den dominerende ladningsbærer med avtagende  $p_{\text{O}_2}$  (se [31] for primærkilde).

3. Figur 3.5 viser  $\sigma_{\text{total}}$  for  $\text{Sr}_{0,995}\text{Ce}_{0,95}\text{Y}_{0,05}\text{O}_{3-\delta}$  som funksjon av  $p_{\text{O}_2}$  i  $\text{N}_2/\text{O}_2/\text{D}_2\text{O}$  og  $\text{N}_2/\text{D}_2/\text{D}_2\text{O}$  sammenlignet med  $\text{N}_2/\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$  og  $\text{N}_2/\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$  ved  $800^\circ\text{C}$ .



Figur 3.5. Den totale ledningsevnen som funksjon av  $p_{\text{O}_2}$  for  $\text{Sr}_{0,995}\text{Ce}_{0,95}\text{Y}_{0,05}\text{O}_{3-\delta}$  i atmosfærer som inneholdt protoner eller deutroner. Figuren er hentet fra [29].

Ved lave  $p_{\text{O}_2}$  er det en signifikant forskjell i ledningsevne mellom atmosfærene som inneholdt deutroner fra  $\text{D}_2$  og  $\text{D}_2\text{O}$  og protoner fra  $\text{H}_2$  og  $\text{H}_2\text{O}$ , i motsetning til ved høye  $p_{\text{O}_2}$ . Bonanos mener at isotopeffekten demonstrerer at ledningsevnen ved lave  $p_{\text{O}_2}$  hovedsakelig er protonisk. Videre påpeker han at fordi konsentrasjonen av elektronene under disse forholdene er tilsvarende protonenes, må elektronene ha lavere mobilitet enn protonene og dermed fanget av  $\text{Ce}^{3+}$ -ionene.

En nylig publisert artikkel av Matsumoto og medarbeidere støtter at ledningsevnen hovedsaklig er protonisk ved lave  $p_{\text{O}_2}$ . I en  $\text{H}_2$ -konsentrasjonscelle med BCY som elektrolytt ble  $t_{\text{H}^+}$  målt til 1,0 ved  $800^\circ\text{C}$  [32]. Gassene ble ekvivalent fuktet i begge cellekamrene ( $p_{\text{H}_2\text{O}} = 0,019 \text{ atm}$ ). Flere relevante arbeider for denne diskusjonen legges frem i 3.6.

### 3.3.2 Proton og oksygenionledningsevne

I 3.3.1 ble det presentert forskjellige arbeider som omhandlet det ioniske og elektroniske bidraget til ledningsevnen. Dette kapittelet vil beskrive arbeider som er gjort for å studere forholdet mellom bidraget fra oksygenvakansene og protonene til den totale ledningsevnen.

Taniguchi og medarbeidere konstruerte en brenselcelle med  $\text{BaCe}_{0,8}\text{Gd}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$  som elektrolytt [23]. Mengden av vann i utløpssgasen fra anodekammeret ble målt som funksjon av dratt strøm mellom 600 og 1000 °C. For en gitt strøm økte mengden vann med økende temperatur. Vannet dannes ved at oksygenioner transporteres fra katode- til anodesida gjennom elektrolytten. Basert på disse målingene, beregnet forskerne oksygeniontransporttallet,  $t_{\text{O}^{2-}}$ , til 0 ved 600 °C og til 0,8 ved 1000 °C.

I en gjennomgang av Iwahara og medarbeidere om protonledende oksider fra år 2000 hevdes det at  $t_{\text{O}^{2-}}$  er lavere i materialer basert på  $\text{SrCeO}_3$  enn  $\text{BaCeO}_3$  under tilsvarende atmosfærer og temperatur [7]. For å begrunne denne påstanden, vises det til et eksperiment hvor SCYb har blitt benyttet som elektrolytt i en  $\text{H}_2$ -konsentrasjonscelle. I det ene kammeret ble det benyttet fuktig  $\text{H}_2$ , i det andre kammeret ble  $p_{\text{H}_2}$  variert ved å fortenne med Ar med påfølgende fukting slik at  $p_{\text{H}_2\text{O}}$  var lik i begge kamrene. Dette oppsettet ga en spenning over elektrolytten. Spenningen ble målt for ulike konsentrasjoner av  $p_{\text{H}_2}$  ved 700, 800 og 900 °C og var lik den teoretiske beregnet fra Nernstlikningen. Dette indikerer at ledningsevnen til SCYb er ren protonisk.

Materialer basert på  $\text{BaCeO}_3$  er altså forskjellige fra de rene protonlederne basert på  $\text{SrCeO}_3$  ved at de går fra å være hovedsakelig protonledende til så å bli oksygenionledende med økende temperatur. Bonanos og medarbeidere forklarer dette med de strukturelle forskjellene mellom ceratene [33]. Som nevnt i 3.1 har  $\text{SrCeO}_3$  en ortorombisk struktur fra romtemperatur opp til (minst) 1000 °C.  $\text{BaCeO}_3$  derimot, går fra en ortorombisk struktur ved romtemperatur til strukturer med høyere symmetri ved høyere temperaturer. Hvis transport av oksygenioner, på bekostning av protoner, fremmes av strukturer hvor oksygenvakansene er uordnete, som de er i den rombohedral og kubiske fasen, kan dette forklare overgangen fra protonleder til oksygenionleder.

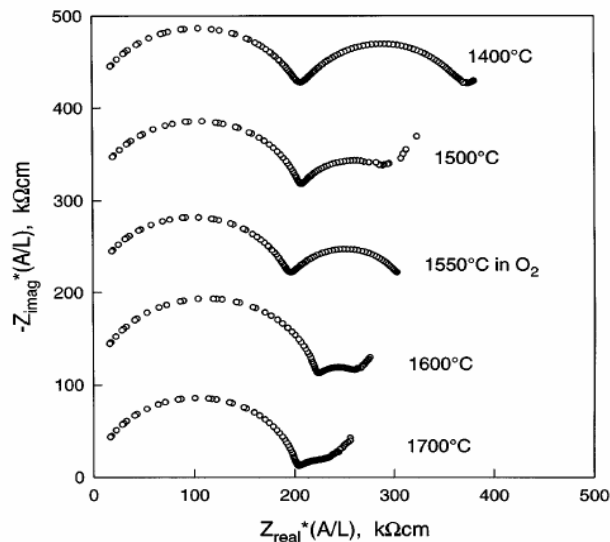
For alle studerte oksider, har hydratiseringen av oksygenvakansene vist seg å være eksoterm [34]. Dette gjør at reaksjonen ved økende temperatur forskyves mot venstre, slik at protonene drives ut av strukturen og protonledningsevnen dermed synker. Ulik

dehydratiseringstemperatur for de to ceratene forklarer hvorfor SCYb hovedsakelig er en protonleder opp til 900 °C. Flere relevante arbeider for denne diskusjonen legges frem i 3.6.

### 3.3.3 Bulk og korngrenser

I et polykrystallinsk materiale kan ladningsbærerne både transporteres gjennom bulk og korngrenser. Materialets mikrostruktur og forholdet mellom de spesifikke ledningsevnene i bulk ( $\sigma_{\text{bulk}}$ ) og korngrenser ( $\sigma_{\text{kg}}$ ) vil avgjøre hvor transporten favoriseres. I et arbeid fra 1998 undersøkte Haile og medarbeidere ledningsevnen til  $\text{BaCe}_{0,85}\text{Gd}_{0,15}\text{O}_{3-\delta}$  i bulk og korngrenser ved hjelp impedansspektroskopi i fuktig Ar [9]. Temperaturer under 500 °C ble undersøkt. Disse forsøksbetingelsene bør, basert på litteraturen presentert i 3.3.1 og 3.3.2, gi ren protonisk ledningsevne. Materialets mikrostruktur ble variert ved å sintre prøver ved forskjellige temperaturer. Kornstørrelsen var 1,5 og 11  $\mu\text{m}$  med henholdsvis 1400 og 1700 °C som sintringstemperatur.

Figur 3.6 viser fem impedansspektre for  $\text{BaCe}_{0,85}\text{Gd}_{0,15}\text{O}_{3-\delta}$  ved 100 °C i fuktig Ar for fem ulike sintringstemperaturer.



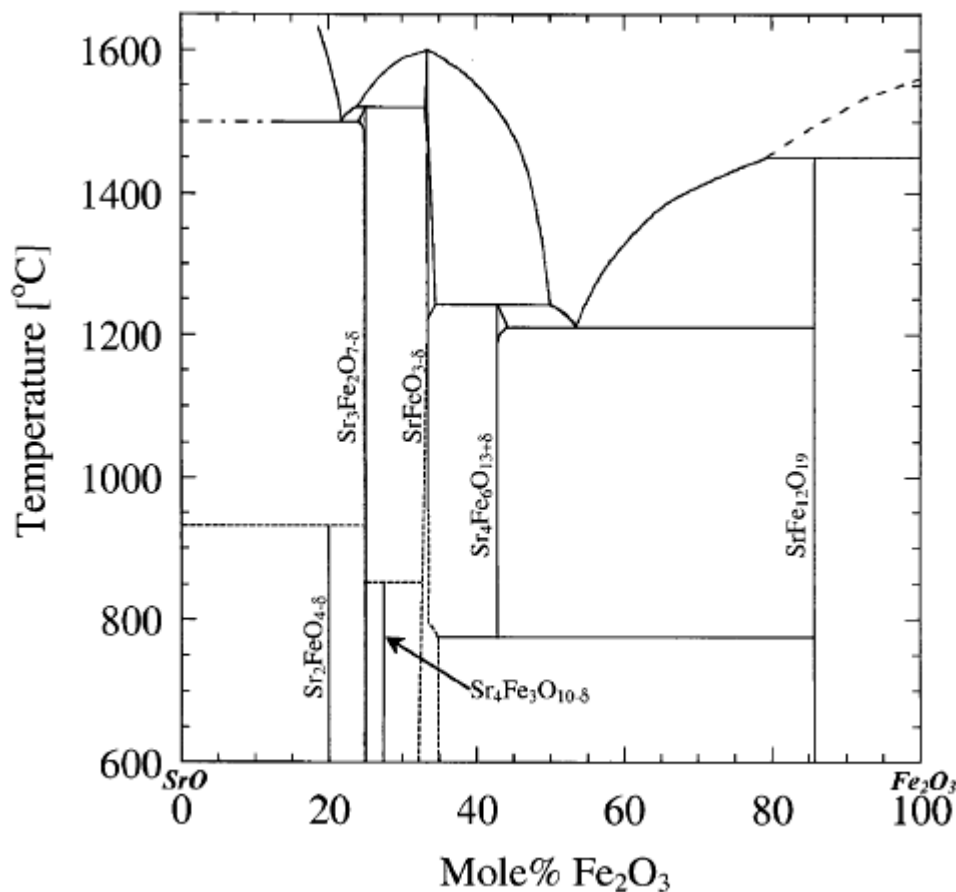
Figur 3.6. Impedansspektre for  $\text{BaCe}_{0,85}\text{Gd}_{0,15}\text{O}_{3-\delta}$  ved 100 °C i fuktig Ar sintret ved temperaturene gitt i figurene [9].

Som forklart i 2.7, korresponderer halvsirkelene til venstre og høyre i impedansspektrene til henholdsvis bulk og korngrenser. Korngrensahalvsirkelens radius reduseres med økende sintringstemperatur fordi den totale korngrensemotstanden avtar når antall korngrenser avtar.

Forfatterne beregnet  $\sigma_{kg}$  med Likning 2.42, og den ble funnet å være uavhengig av sintringstemperatur. Ved 230 °C var  $\sigma_{bulk}$  omtrent to størrelsesordner større enn  $\sigma_{kg}$ . Basert på data fra 100 – 300 °C i fuktig Ar, ble aktiveringsenergien til bulk og korngrenser bestemt til henholdsvis 0,568 og 0,73 eV.

### 3.4 Systemet Fe-Sr-O

Fossdal og medarbeidere studerte det kvasi-binære systemet SrO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> i luft opp til 1150 °C med XRD, termogravimetri (TG) og differensiell termisk analyse (DTA) [35]. På bakgrunn av dette arbeidet, Battis arbeid [36] samt noen andre korreksjoner, foreslår forfatterne fasediagrammet med SrO og Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> som endefaser som vist i Figur 3.7.

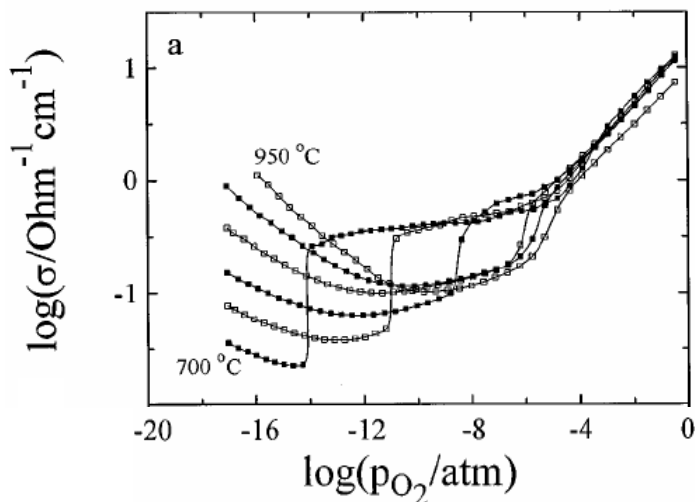


Figur 3.7. Fasediagrammet for systemet SrO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, hentet fra Fossdal og medarbeidere [35].

Systemet inneholder blant annet tre Ruddlesden-Popper-type faser ( $\text{Sr}_{1+n}\text{Fe}_n\text{O}_{3n+1-\delta}$ ) der  $n = 1, 2$  og  $3$ ,  $\text{SrFeO}_{3-\delta}$  og  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ .

Ved romtemperatur har  $\text{SrFeO}_{3-\delta}$  tre faseoverganger i intervallet  $\delta = 3$  til  $\delta = 2,5$  etter sekvensen kubisk  $\xrightarrow{\delta \approx 0}$  tetragonal  $\xrightarrow{\delta \approx 0,125}$  ortorombisk  $\xrightarrow{\delta \approx 0,5}$  brownmilleritt [37]. Over  $900^\circ\text{C}$  har materialet en kubisk perovskittstruktur for alle  $\delta$  [38].

Kozhevnikov og medarbeidere studerte de elektriske egenskapene til  $\text{SrFeO}_{3-\delta}$  for  $p_{\text{O}_2}$  mellom  $10^{-18}$  og  $0,3$  atm [39]. Figur 3.8 viser ledningsevnen til  $\text{SrFeO}_{3-\delta}$  som funksjon av  $p_{\text{O}_2}$  mellom  $700$  og  $950^\circ\text{C}$ .



Figur 3.8. Ledningsevnen til  $\text{SrFeO}_{3-\delta}$  som funksjon av  $p_{\text{O}_2}$  [39]. Det ble målt ved hver femtiende grad.

Det kraftige fallet i ledningsevne ved  $10^{-14}$  atm  $\text{O}_2$  ved  $700^\circ\text{C}$  skyldes verken en overgang fra perovskitt-type struktur til brownmilleritt (denne skjer ved  $p_{\text{O}_2} \sim 0,001$  atm) eller at materialet dekomponerte. I stedet forklarer forfatterne fallet med forandringen som skjer i materialets elektroniske struktur ved avtagende  $p_{\text{O}_2}$ . Ved tilstrekkelig lav  $p_{\text{O}_2}$  nås den støkiometriske komposisjonen til  $\text{SrFeO}_{2,5}$ , slik at den elektroniske ledningsevnen går fra å være i et ekstrinsikk (kontrollert av brownmillerittens overstøkiometri) til et intrinsikk område.

Ved lave  $p_{\text{O}_2}$  (til venstre for fallet) kunne ledningsevnen tilpasses til å ha bidrag fra oksygenioner, hull og elektroner, hvor  $p_{\text{O}_2}$ -avhengigheten til hullenes og elektronenes ledningsevne er gitt med henholdsvis  $p_{\text{O}_2}^{1/4}$  og  $p_{\text{O}_2}^{-1/4}$ . Ved  $p_{\text{O}_2} = 10^{-16}$  atm og  $800^\circ\text{C}$ , er oksygenion- og elektronledningsevnen omtrent lik hverandre, og lik  $60 \text{ mS cm}^{-1}$ .

### 3.5 Elektroder

Kek og medarbeidere studerte oksidasjonen av  $H_2$  på grenseflaten mellom Y-dopet  $SrCeO_3$  og i alt fire forskjellige elektrodematerialer (Ni, Ag, Au og Pt) som funksjon av temperatur og  $p_{H_2}$  i blandinger av  $H_2$ ,  $N_2$  og  $H_2O$  [40]. Det ble benyttet et tre-elektrode-oppsett hvor metallet som ble undersøkt var en kvasi-punktelektrode.

Impedansspektroskopi ble benyttet for å bestemme elektrolyttens motstand, slik at arbeidselektrodens polarisering kunne beregnes. Den begrensende strømtettheten ble beregnet og ved 800 °C i 0,01 atm  $H_2$  økte den etter sekvensen Ag-Au-Pt-Ni der Ni ga den høyeste begrensende strømtettheten. Den begrensende strømtettheten økte med økende temperatur, og den empiriske aktiveringsenergien ble beregnet for et ikke oppgitt temperaturintervall. For Ni og Pt var aktiveringsenergien henholdsvis 68 og 72 kJ mol<sup>-1</sup>.

Mather og medarbeidere syntetiserte og karakteriserte en cermetelektrode basert på Ni og SCYb [41]. Polariseringsmotstanden ble beregnet fra 500 – 700 °C, og basert på polariseringsmotstanden ble en empirisk aktiveringsenergi beregnet til 68 kJ mol<sup>-1</sup>.

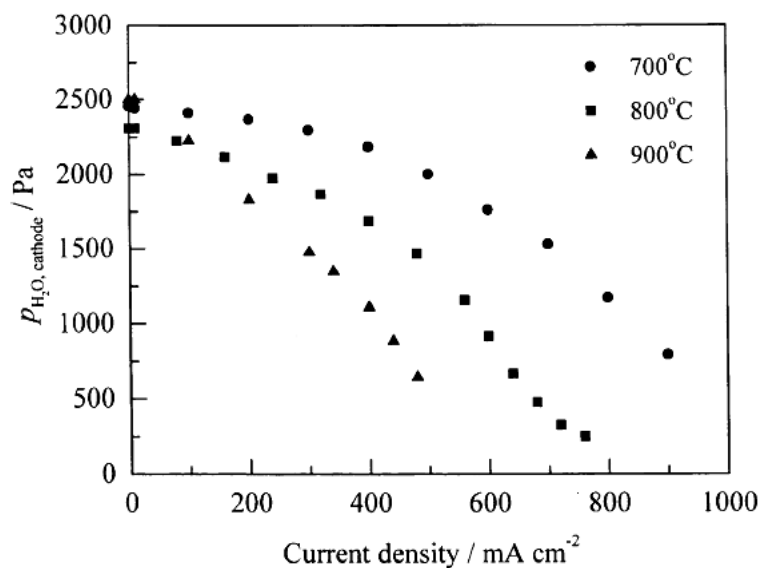
Elektrodepolariseringen på grenseflaten mellom Pd og SCYb og en annen protonleder,  $SrZr_{0,95}Y_{0,05}O_{3-\delta}$ , ble studert i reduserende atmosfærer i et en-kammeroppsett av Zisekas og medarbeidere [42]. Forfatterne konkluderte med at SCYb viste omtrent fem ganger så høye verdier for den begrensende strømtettheten og utvekslingsstrømtettheten som  $SrZr_{0,95}Y_{0,05}O_{3-\delta}$ , og at disse var termisk aktiverte med aktiveringsenergier omkring 60 kJ mol<sup>-1</sup>.

### 3.6 Hydrogenpumping

Elektrokjemisk pumping av hydrogen med SCYb som elektrolytt og platina som elektrodemateriale ble studert av Matsumoto og medarbeidere [43-45]. Effekten av temperatur, mengden vanddamp i anode- og katodegassen og flowen av katodegassen på hydrogenpumpingskapasiteten (definert i 2.4) ble studert ved å måle hvor mye hydrogen som ble pumpet fra anodesida til katodesida som funksjon av påført strøm med en gasskromatograf (GC).

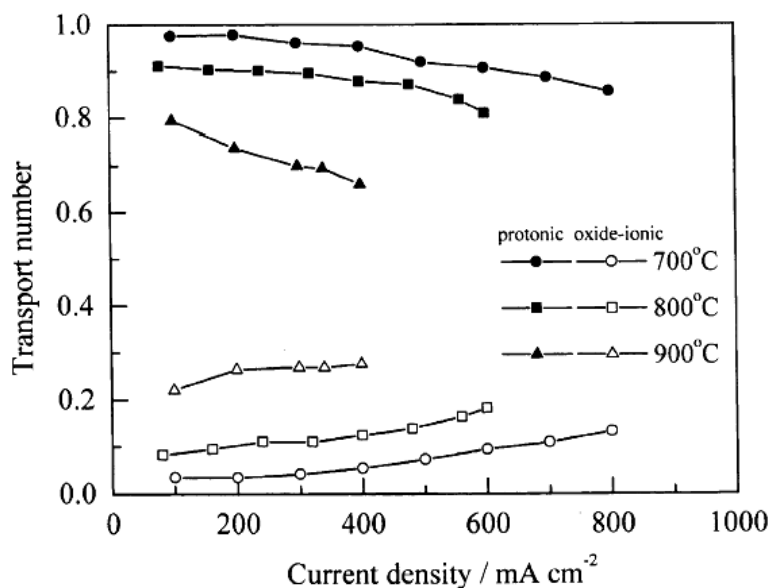
I tillegg til å måle  $p_{H_2}$  i utløpsgassen fra katodesiden, ble  $p_{H_2O}$  målt. Figur 3.9 viser  $p_{H_2O}$  fra katodesidas utløpsgass som funksjon av dratt strøm ved 700, 800 og 900 °C.

Forsøksbetingelsene er gitt figurteksten.



Figur 3.9.  $p_{H_2O}$  i katodesidas utløpsgass som funksjon av påført strøm. Katodegassen, fuktig Ar ( $p_{H_2O} = 0,023 \text{ atm}$ ), ble tilført med  $30 \text{ mL min}^{-1}$ . Anodegassen var fuktig  $H_2$  ( $p_{H_2O} = 0,023 \text{ atm}$ ).

At  $p_{H_2O}$  avtok med økende påført strøm er et direkte bevis på at elektrolytten også ledet oksygenioner (se 2.4). Data fra Figur 3.9 (og katodegassens flow) ble benyttet til å beregne oksygenion- og protontransporttallet, og er gitt i Figur 3.10.



Figur 3.10. Oksygenion- og protontransporttallet som funksjon av påført strøm. Forsøksbetingelsene er gitt i Figur 3.9s figurtekst.



Selv ved 700 °C ble  $t_{H^+}$  målt til under 1. Dette samsvarer ikke med resultatene til Iwahara [7]. Videre øker  $t_{O^{2-}}$  med økende temperatur, i likhet med hva som har blitt målt for materialer basert på  $BaCeO_3$  (se for eksempel [33]).

Hydrogenpumpingskapasiteten økte med avtagende temperatur fra 900 til 700 °C. Med økende mengde vanndamp i anode- og katodegassen henholdsvis avtok og økte hydrogenpumpingskapasiteten. For en gitt konsentrasjon av vanndamp i katodegassen økte hydrogenpumpingskapasiteten med økende flow.

Ved tilstedeværelse av tilstrekkelig mye  $H_2O$  i katodegassen, er den påførte strømmen lik mengden utviklet  $H_2$  på katoden (hydrogenpumpingskapasiteten er ikke nådd). Samtidig som  $p_{H_2}$  øker i katodekammeret, avtar  $p_{H_2O}$ . På denne måten avtar  $p_{O_2}$  med økende strøm (særlig i katodens umiddelbare nærhet) og, i følge forfatterne, øker materialets elektroniske ledningsevne slik at hydrogenpumpingskapasiteten til slutt overstiges.

Bonanos og medarbeidere undersøkte muligheten for transport av oksygenioner i  $BaCe_{0,9}Gd_{0,1}O_{3-\delta}$  under reduserende forhold når  $p_{O_2}$  og  $p_{H_2O}$  var lik på både anode- og katodesida ved å måle forandringen i konsentrasjonen av vann i et av cellekammerne som funksjon av påført strøm mellom 615 og 885 °C [33]. Fra disse målingene beregnet han  $t_{O^{2-}}$  til 0,1 ved 615 °C og 0,85 ved 885 °C.

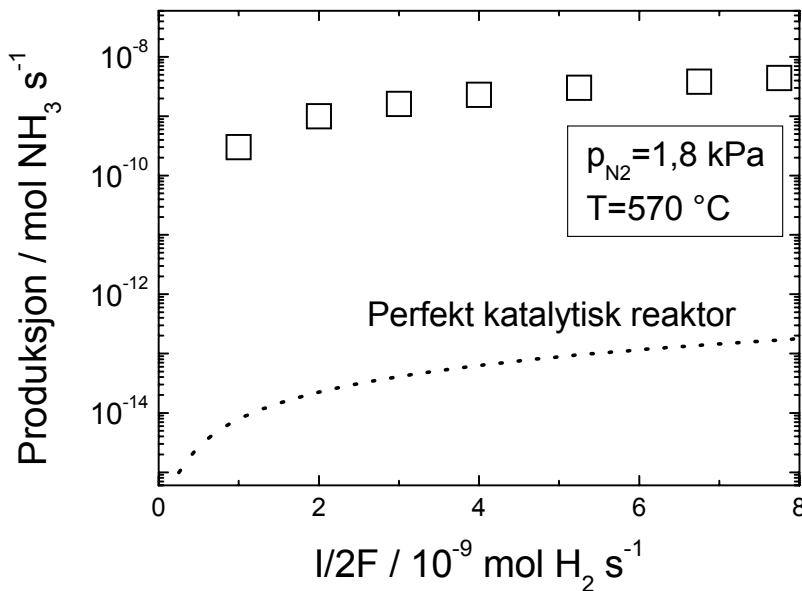
## 3.7 Elektrokjemisk produksjon av ammoniakk

### 3.7.1 Marnellos og Stoukides

Marnellos og Stoukides rapporterte i 1998 at de hadde syntetisert ammoniakk elektrokjemisk ved atmosfærisk trykk ved bruk av en faststoff-protonleder [6]. I artikkelen beskrives målinger som ble gjort i et to-kammeroppsett med SCYb som protonledende elektrolytt og palladium som arbeids- og motelektrode. Ren  $H_2$  strømmet over anoden.  $N_2$ , fortynnet til ulike konsentrasjoner med He, strømmet over katoden og strømmen som gikk gjennom elektrolytten ble variert mellom 0 og 2 mA.

Gassblandingen ble analysert med en GC. For å bekrefte at det hadde blitt dannet  $NH_3$  under forsøkene ble utløpsgassen boblet gjennom en glasskolbe med saltsyre. pH ble målt før og etter protonene hadde blitt pumpet gjennom elektrolytten. Forskjellen i pH stemte med målingene utført med GC.

Produksjonen av  $\text{NH}_3$  som funksjon av den elektrokjemiske tilførselen av  $\text{H}_2$  ( $I/2F$ ) er vist i Figur 3.11 sammen med den tilsvarende kurven for en perfekt katalytisk reaktor under tilsvarende forhold.



Figur 3.11. Produksjonen av  $\text{NH}_3$  som funksjon av den elektrokjemiske tilførselen av  $\text{H}_2$ . Den stiplete linja viser den tilsvarende reaksjonshastigheten i en reaksjonsblanding hvor hydrogen tilføres som  $\text{H}_2$  i gassform. Den stiplete linja er basert på termodynamiske data, og beskriver derfor en hypotetisk reaktor hvor oppholdstiden er så lang at likevekt nås [6].

Effekten av  $p_{\text{N}_2}$  ble også studert. For partialtrykkene 0,003, 0,01 og 0,018 atm var reaksjonshastigheten i hovedsak uavhengig av  $p_{\text{N}_2}$ . Reaksjonshastigheten for dannelsen av ammoniakk tilsvarte et forbruk av de elektrokjemisk tilførte protonene på minst 78 %. Om alle reaksjonsbetingelsene kan det bemerkes at hydrogen alltid var den begrensende reaktanten.

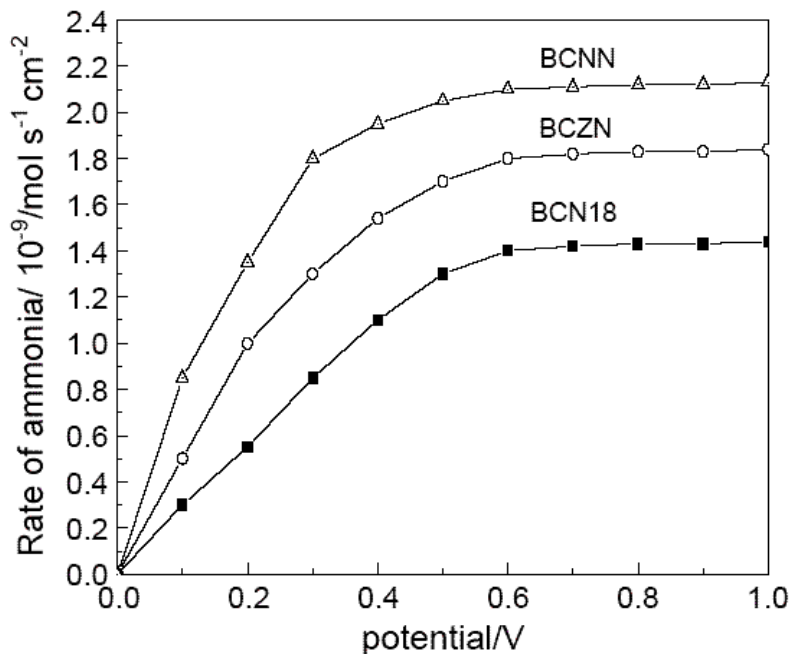
Resultatene som er beskrevet over er også inkludert i en mer omfattende artikkel av Marnellos og medarbeidere [46]. Her diskuteres også dekomponeringen av  $\text{NH}_3$  under de gjeldende reaksjonsbetingelsene. For å beregne denne effekten, ble  $\text{NH}_3$  tilsatt sammen med  $\text{N}_2$  (He som fortynningsgass) med flowertilsvarende dem som ble benyttet under den elektrokjemiske produksjonen. Dekomponeringa avtok med økende påført strøm, fra 25 % ved  $I = 0$ , til omtrent 15 % ved  $I = 2\text{mA}$ .

På bakgrunn av at minst 78 % av de protonene som ble pumpet gjennom elektrolytten reagerte med  $N_2$  og dannet  $NH_3$ , og at dekomponeringen av  $NH_3$  var opptil 25 %, foreslo forfatterne at reaksjonen var fullstendig før dekomponeringen skjedde.

### 3.7.2 Xie, Wang, Li og Liu

Elektrokjemisk syntese av  $NH_3$  ved bruk av protonledere har også blitt studert av en kinesisk gruppe på Xinjiang universitetet. Den elektrokjemiske cella  $H_2, H_2O, Ag-Pd|elektrolytt|Ag-Pd, N_2$  ble studert med forskjellige elektrolytter som funksjon av temperatur og påført spenning i potensiostatisk modus [47-50]. For å måle produksjonen av  $NH_3$ , ble utløpsgassen fra katodesiden boblet gjennom en forfynna løsning av svovelsyre for så å måle forandringen i pH som funksjon av tid. I tillegg ble konsentrasjonen av  $NH_4^+$  målt ved hjelp av spektrofotometri.

Figur 3.12 viser produksjonen av  $NH_3$  ved bruk av tre ulike protonledere som funksjon av påsatt spenning ved  $620\text{ }^\circ\text{C}$  [49] og viser at produksjonen økte lineært opp til omtrent 0,6 V hvor den flatet ut.



Figur 3.12. Produksjonen av  $NH_3$  som funksjon av den påsatte spenningen over elektrolytten for BCNN ( $Ba_3Ca_{0,9}Nd_{0,28}Nb_{1,82}O_{9-\delta}$ ), BCZN ( $Ba_3CaZr_{0,5}Nb_{1,5}O_{9-\delta}$ ) og BCN18 ( $Ba_3Ca_{1,18}Nb_{1,82}O_{9-\delta}$ ) [49].

Oversikt over de eksperimentelle forholdene og den maksimalt målte produksjonen for de ulike forsøkene er gitt i Tabell 3.4.

### 3.7.3 Yiokari

24 tabletter av  $\text{CaIn}_{0,1}\text{Zr}_{0,9}\text{O}_{3-\delta}$  som elektrolytt ble koblet i parallell [51]. Arbeidselektroden (katoden) var basert på en katalysator som benyttes i industriell produksjon av  $\text{NH}_3$  (BASF S6-10RED), og på motsatt side av tablettene ble Ag benyttet som mot- og referanseelektrode, i et tre-elektrode-oppsett. Tablettene ble så plassert i en lukket reaktor og koblet til en potensiostat-galvanostat. I motsetning til forsøkene beskrevet over, hvor katoden og anoden var i fysisk avskilte kamre (to-kammeroppsett), var alt plassert i samme atmosfære. Blandinger av  $\text{H}_2$  og  $\text{N}_2$  ble introdusert i reaktoren med et totaltrykk på 50 atm ved 440 °C, og produksjonen av  $\text{NH}_3$  ble målt med GC som funksjon av  $p_{\text{H}_2} / p_{\text{N}_2}$  i et potensiostatisk oppsett med -1,0 V over elektrolytten (målt mellom arbeids og referanseelektroden). Dette oppsettet ga totalt ~11 mA gjennom de 24 tablettene.

Den høyeste produksjonen ble målt til  $7,8 \cdot 10^{-8} \text{ mol NH}_3 \text{ s}^{-1}$  ved  $p_{\text{H}_2} / p_{\text{N}_2} = 0,90$ . Gitt at elektrolytten er en ren protonleder og at alle protonene som pumpes gjennom tablettene reagerer med nitrogen og danner  $\text{NH}_3$ , vil 11 mA medføre at det dannes  $3,8 \cdot 10^{-8} \text{ mol NH}_3 \text{ s}^{-1}$ . I følge forfatteren, var dette første gang NEMCA-effekten (non-Faradaic electrochemical modification of catalytic activity) ble demonstrert med en kommersiell katalysator og under høyt trykk.

### 3.7.4 Oppsummering

De ulike forsøksoppsettene og resultatene beskrevet over er sammenfattet i Tabell 3.4.

*Tabell 3.4. Forsøksbetingelser og den maksimale elektrokjemiske produksjonen av NH<sub>3</sub> med en protonledende elektrolytt for et utvalg forsøk.*

| Elektrolytt  | Elektrode | Atmosfære,<br>anode katode                     | Temp. /<br>°C | Modus | Spennning<br>Strøm | Max produksjon /<br>mol s <sup>-1</sup> cm <sup>-2</sup> | Ref. |
|--|-----------|--|---------------|-------|--------------------|--|------|
| La <sub>1,9</sub> Ca <sub>0,1</sub> Zr <sub>2</sub> O <sub>7-δ</sub> | Ag-Pd     | f. H <sub>2</sub>  t. N <sub>2</sub>           | 460 – 560     | P     | 0,6 V              | 1,8 · 10 <sup>-9</sup> (520 °C)                          | [47] |
| La <sub>1,9</sub> Ca <sub>0,1</sub> Zr <sub>2</sub> O <sub>7-δ</sub> | Ag-Pd     | f. H <sub>2</sub>  t. N <sub>2</sub>           | 520           | P     | 0 – 0,8 V          | 2,0 · 10 <sup>-9</sup> (0,8 V)                           | [50] |
| La <sub>1,9</sub> Ca <sub>0,1</sub> Ce <sub>2</sub> O <sub>7-δ</sub> | Ag-Pd     | f. H <sub>2</sub>  t. N <sub>2</sub>           | 520           | P     | 0 – 0,8 V          | 1,3 · 10 <sup>-9</sup> (0,8 V)                           | [50] |
| BaCe <sub>0,8</sub> Gd <sub>0,2</sub> O <sub>3-δ</sub>               | Ag-Pd     | f. H <sub>2</sub>  t. N <sub>2</sub>           | 460 – 560     | P     | 0 – 1,0 V          | 3,1 · 10 <sup>-9</sup> (480 °C)                          | [48] |
| BCN18  | Ag-Pd     | f. H <sub>2</sub>  t. N <sub>2</sub>           | 550 – 680     | P     | 0 – 1,0 V          | 1,4 · 10 <sup>-9</sup> (620 °C)                          | [49] |
| BCZN   | Ag-Pd     | f. H <sub>2</sub>  t. N <sub>2</sub>           | 550 – 680     | P     | 0 – 1,0 V          | 1,8 · 10 <sup>-9</sup> (620 °C)                          | [49] |
| BCNN   | Ag-Pd     | f. H <sub>2</sub>  t. N <sub>2</sub>           | 550 – 680     | P     | 0 – 1,0 V          | 2,1 · 10 <sup>-9</sup> (620 °C)                          | [49] |
| CaIn <sub>0,1</sub> Zr <sub>0,9</sub> O <sub>3-δ</sub> *             | Fe        | H <sub>2</sub> (47 %)<br>N <sub>2</sub> (53 %) | 440           | P     | 1,0 V              | 5,1 · 10 <sup>-9</sup> (440 °C)                          | [51] |
| SCYb   | Pd        | H <sub>2</sub>  N <sub>2</sub> , He            | 570           | G     | 0 – 2 mA           | 4,8 · 10 <sup>-9</sup> (2 mA)                            | [6]  |

BCN18: Ba<sub>3</sub>Ca<sub>1,18</sub>Nb<sub>1,82</sub>O<sub>9-δ</sub>, BCZN: Ba<sub>3</sub>CaZr<sub>0,5</sub>Nb<sub>1,5</sub>O<sub>9-δ</sub>, BCNN: Ba<sub>3</sub>Ca<sub>0,9</sub>Nd<sub>0,28</sub>Nb<sub>1,82</sub>O<sub>9-δ</sub>

f. : fuktig, t.: tørr, P: potensiostatisk, G: galvanostatisk

\*: En-kammeroppsett, p<sub>tot</sub> = 50 atm. Arbeidselektrode basert på BASF S6-10RED. 1,0 V mellom arbeids- og referanselektrode.

Det bør påpekes at mye tyder på at Marnellos og Stoukides [6] oppnådde høyere produksjon av NH<sub>3</sub> per arealenhet elektrode enn Xie [47], selv om det motsatte hevdes [47]. Dette skyldes sannsynligvis at Xie beregnet Marnellos og Stoukides' produksjon med utgangspunkt i katalysatorens overflateareal (80 cm<sup>2</sup> målt med SEM), og ikke selve elektrodearealet (1,3 cm<sup>2</sup>) slik at sammenligningen ble gjort på feil grunnlag.

## 4. Eksperimentelt

To elektrolytter,  $\text{BaCe}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$  (BCY) og  $\text{SrCe}_{0,95}\text{Yb}_{0,05}\text{O}_{3-\delta}$  (SCYb), ble studert i løpet av oppgaven. Den førstnevnte ble syntetisert i løpet av oppgaven, mens den sistnevnte ble skaffet fra Praxair Surface Technologies. To ulike elektrodesystemer ble benyttet, Pt og SCYb- $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Pt ble brukt på begge elektrolyttene, mens SCYb- $\text{Fe}_2\text{O}_3$  kun ble anvendt på SCYb. Tabell 4.1 viser prøvene som ble benyttet i løpet av denne oppgaven.

Tabell 4.1. Oversikt over prøvene.

| Navn  | Elektrolytt | Elektrode                     | Benyttet til  |
|-------|-------------|-------------------------------|---------------|
| BCY1  | BCY         | Pt                            | 1, 2, 3, 4, 5 |
| SCYb1 | SCYb        | SCYb- $\text{Fe}_2\text{O}_3$ | 1             |
| SCYb2 | SCYb        | Pt                            | 2, 3, 4, 5    |
| SCYb3 | SCYb        | SCYb- $\text{Fe}_2\text{O}_3$ | 2             |

1 Elektronmikroskopi, 2 Impedansspektroskopi, 3 Strøm-spenningmålinger, 4 Pumping av  $\text{H}_2$ , 5 Produksjon av  $\text{NH}_3$ .

I det følgende beskrives fremstillingen av prøvene, apparaturen og måleinstrumentene som ble benyttet. Nøyaktigheten i måleinstrumentene og apparatur angis der det anses som relevant.

### 4.1 Syntese av pulver (BCY)

BCY ble syntetisert ved hjelp av en modifisert sitratmetode. For å kunne kalsinere ved lav temperatur må utgangsstoffene være godt blandet. Sitratmetoden gir bedre homogenitet sammenlignet med den tradisjonelle kerametoden. Lav kalsineringsstemperatur gir mindre korn slik at tette prøver kan fremstilles ved en lavere sintringstemperatur.

Sintringstemperaturen bør holdes så lav som mulig for å hindre avdamping av  $\text{BaO}$ .

Følgende utgangsstoffer ble benyttet:  $\text{BaCO}_3$  (99 %, Fluka),  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (99 %, Fluka),  $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (99,9 %, Aldrich). I tillegg ble det benyttet sitronsyremonohydrat (99 %, Prolabo) og etylenglykol (99,5 %, Merck).

Begge nitratene var hygroskopiske, og vil inneholde mer vann enn det som finnes i krystallvannet. For å fjerne noe av det adsorberte vannet, ble  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  tørket over natten ved  $55^\circ\text{C}$ .

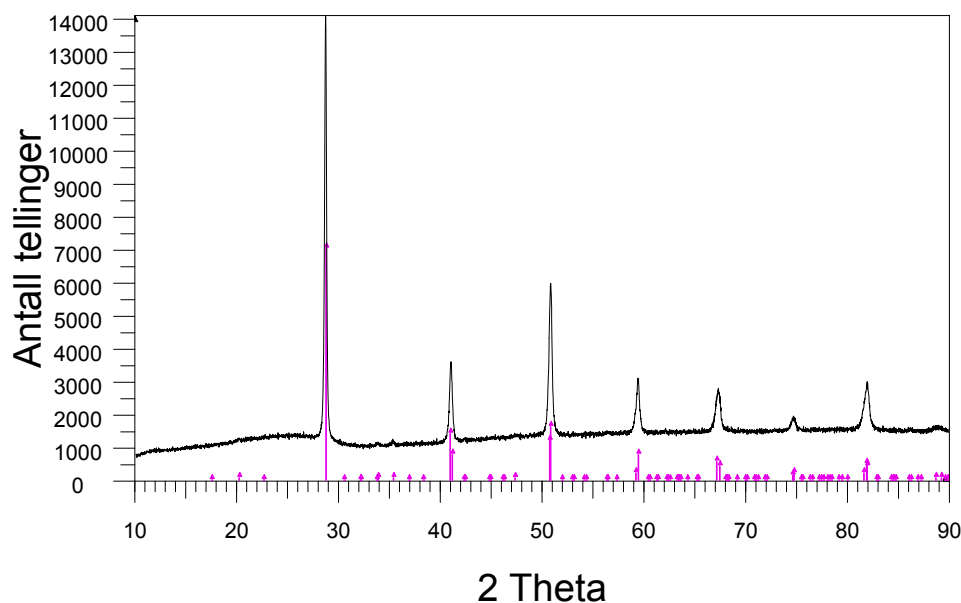
Etylenglykol og sitronsyre ble blandet sammen ved kontinuerlig omrøring i 30 minutter ved 50 °C. Løsningen ble delt i to deler for å unngå utfelling av  $Y_2O_3$  i nærvær av basisk  $BaCO_3$ . Utgangsstoffene ble så skylt ned i løsningene ved hjelp av litt vann,  $BaCO_3$  til det ene begeret,  $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$  og  $Y(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$  til det andre. Det molare blandingsforholdet mellom etylenglykol, sitronsyre og summen av kationene ble satt til 20:5:1. Etter 1 time ved 50 °C var begge løsningene gjennomsiktige og uten spor av bunnfall. De ble så blandet med hverandre og temperaturen ble økt til 80 – 85 °C.

Tiden før dekomponeringen av sitronsyra startet syntes å være avhengig av en rekke parametere for løsninga, blant annet mengden vann, temperatur og omrøringshastighet. Videre varierte også tiden for selve dekomponeringen. En kontrollert og langsom dekomponering ga en gul og gjennomsiktig væske. Under mer ukontrollerte former dekomponerte sitronsyra hurtig og med sterk varmeutvikling slik at temperaturen i løsninga steg raskt. Resultatet ble da en oransje væske med høy viskositet. Tiden det tok fra temperaturen var 80 °C til dekomponeringen var ferdig varierte fra 3 til 7 timer. Videre syntes det ikke å være noen sammenheng mellom kvaliteten på pulveret og hvordan dekomponeringen skjedde. Både voldsom og ”kontrollert” dekomponering ga godt resultat.

Etter at sitronsyra hadde dekomponert, ble begerglasset satt i varmeskap ved 90 °C over natten til fullstendig gelering. Neste dag ble temperaturen økt til 290 °C for å brenne av det organiske materialet. Hvis nødvendig (tilstedeværelse av svarte klumper), ble pulveret håndmortet og satt inn til ytterligere varmebehandling til alt det sorte var brent vekk. Pulveret ble igjen håndmortet før kalsinering. Batch 1, 2 og 3 ble kalsinert ved henholdsvis 950, 1000 og 1020 °C.

Røntgendiffraksjon (XRD) ble benyttet for å studere faserenheten av det syntetiserte pulveret. Batch 2 og 3 var faserent, og kun ortorombisk BCY ble identifisert. Figur 4.1 viser røntgendiffraktogrammet av pulveret fra batch 3 (1020 °C).

## BCY



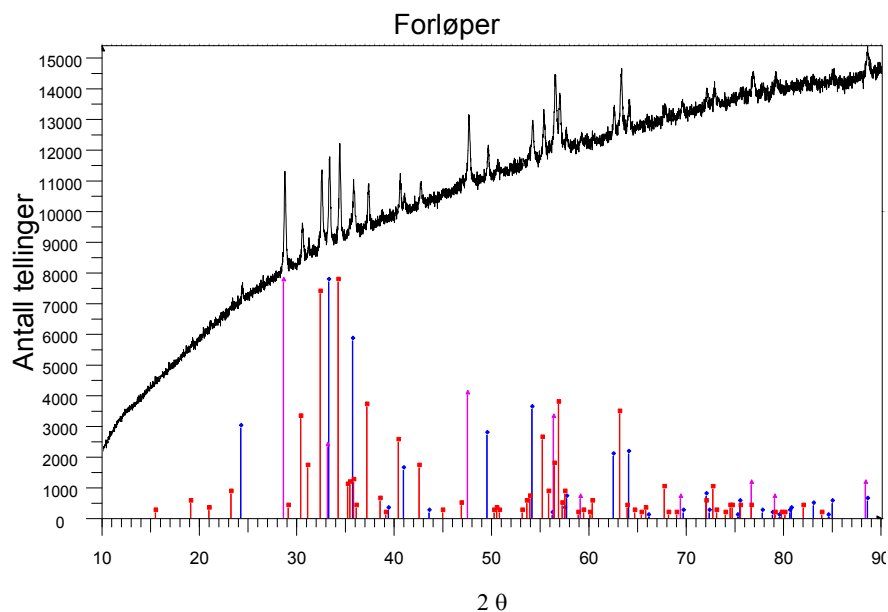
*Figur 4.1. Røntgendiffraktogram av BCY. Linjene underst i figuren er hentet fra identifiseringsprogrammet Eva , som oppgir et arbeid av Knight og medarbeidere som referanse [52].*

XRD av pulveret fra batch 1 (950 °C) viste at det ikke var faserent. Likevel ble det sintret (se 4.3.1 for detaljer). XRD av den sintrede prøven viste at den var faseren, og pulver fra denne batchen ble senere benyttet til å fremstille BCY1.

## 4.2 Fremstilling av elektrodemaling

En forløper av 10,84 g  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (99 %, Fluka) og 2,50 g SCYb (99,9 %, Praxair) ble kulemollet i isopropanol i 30 minutter. Slurryen ble tørket ved 100 °C over natten. Forløperen ble så varmebehandlet ved 1000 °C i 3 h. Etter varmebehandlingen skiftet forløperen farge, fra rustrød til sort. Pulveret ble så håndmortet og deretter siktet ( $d = 0,036$  mm). 1,000 g av dette pulveret ble blandet med 0,723 g polyvinylpyrrolidin (PVP K25, Fluka) i en løsning som besto av 50 volumprosent etylenglykol (99,5 %, Merck) i isopropanol (teknisk, Arcus) til det hele var ved passende viskositet. Røntgendiffraktogrammet av forløperen er vist i Figur 4.2.





Figur 4.2. Røntgendiffraktogram av forløperen. Toppene ble identifisert til å skyldes reflekser av  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CeO}_2$  og  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ .

Spekteret viser at pulveret var amorf. Refleksene ble identifisert til å komme fra  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CeO}_2$  og  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ . Det hadde altså skjedd en reaksjon mellom SCYb og  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

En tablett ble laget av forløperen. Denne ble forsøkt sintret ved  $1200\text{ }^\circ\text{C}$ , og den laterale krympingen var mindre enn 4 %. For å fungere som en elektrode bør den elektriske motstanden være lav. Motstanden over prøven sintret i luft var  $\sim 200\text{ k}\Omega$ . Etter en natt i fuktig  $\text{H}_2$  ved  $700\text{ }^\circ\text{C}$  var motstanden redusert til  $\sim 5\ \Omega$ .

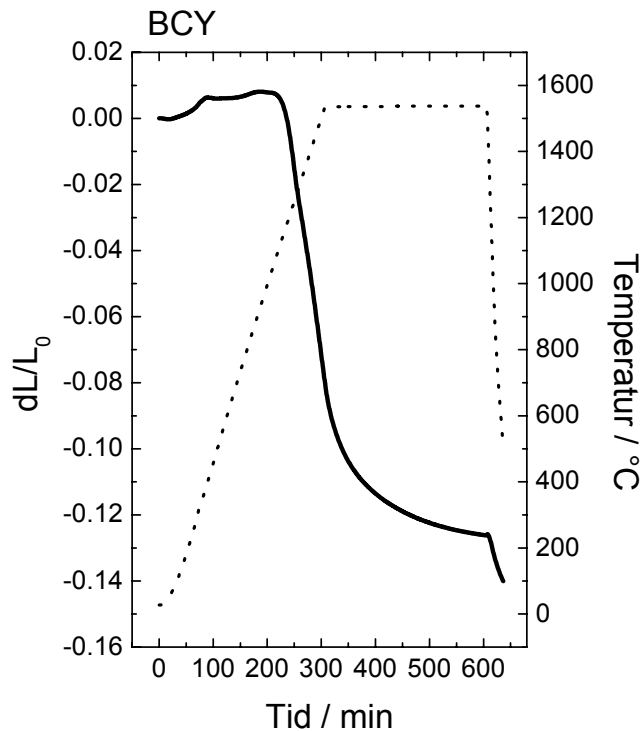
## 4.3 Prøvepreparering

### 4.3.1 Sintring

Tettheten til en prøve oppgis i forhold til den teoretiske tettheten. Analysevekt og mikrometerskrue ble benyttet for å måle prøvens tetthet. Prøvene hvor Pt ble benyttet som elektroder (BCY1 og SCYb2) ble sintret før montering av elektrodene. På SCYb3 ble elektrodene montert på en ikke-sintret tablett. Beskrivelse av denne prosedyren er gitt i 4.3.2.

For å studere hvordan BCY sintret ble det benyttet et dilatometer (Dil 402C, Netzsch, GmbH). Det var ikke mulig å oppnå tilstrekkelig høy tetthet uten å behandle det kalsinerte pulveret ytterligere. Pulveret ble derfor knust i en planetmølle (Retsch) i 40 minutter i

isopropanol. Sintringskurven til en tablett av dette pulveret er vist i Figur 4.3. For å finne hvor sintringen var hurtigst ble sintringskurven derivert med hensyn på tiden, og et minimum funnet omkring 1550 °C. For å forsikre tilstrekkelig sintring ble 1600 °C valgt som sintringstemperatur for prøvene av BCY.



Figur 4.3. Sintringskurven til BCY. Pulveret ble møllet i en planetmølle.

Før kaldpressing ble pulveret tilsatt et bindemiddel av 5 vektprosent polymer B-60 og 5 vektprosent B-72 løst i etylacetat. Tabletter ble uniaksialt presset med diameter 25 mm og tykkelse omkring 1,5 mm med et trykk på 80 – 100 MPa. Tettheten til grønnkroppene ble målt til 60 % av den teoretiske tettheten. Tablettene ble så lagt mellom to aluminaskiver med en aluminadigel over seg. Mellom tablett og skivene ble det lagt et tynt lag av enten BCY eller SCYb, uten bindemiddel. Tabletter av BCY ble sintret i luft etter følgende temperaturprogram:

RT  $\xrightarrow{300^{\circ}\text{Ch}^{-1}}$  500°C  $\xrightarrow{600^{\circ}\text{Ch}^{-1}}$  1600°C  $\xrightarrow{5\text{h}}$  1600°C  $\xrightarrow{600^{\circ}\text{Ch}^{-1}}$  500°C  $\xrightarrow{300^{\circ}\text{Ch}^{-1}}$  RT

Tabletter av SCYb med Pt som elektrode ble sintret i luft etter følgende temperaturprogram:

RT  $\xrightarrow{180^{\circ}\text{Ch}^{-1}}$  1425°C  $\xrightarrow{5\text{h}}$  1425°C  $\xrightarrow{180^{\circ}\text{Ch}^{-1}}$  RT

Etter sintring ble tablettene slipt plane med SiC-papir for å fjerne forurensinger og forbedre forseglingen i målecellen. Den relative tettheten til BCY1 og SCYb2 var begge  $> 95 \%$ .

### 4.3.2 Montering av elektroder

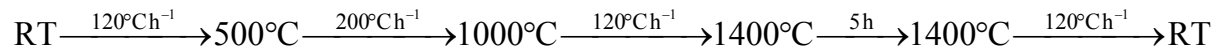
Det ble benyttet to ulike elektrodesystemer, platina og SCYb-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Platina ble montert på allerede sintrede tabletter, SCYb-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> direkte på grønnkroppen.

#### *Platina*

Et sirkelformet platinanett med diameter på 10 mm fungerte som strømsamler. Nettet ble lagt over ett lag med platinamaling (med fluss, Metalor A3788A). Over nettet fulgte ytterligere to eller tre lag med maling. Hvert lag ble tørket i varmeskap ved 150 °C i 1 h. Til slutt ble det hele avbrent ved 1000 °C i 3 h.

#### *SCYb-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*

Tabletter av SCYb ble fremstilt på samme måte som beskrevet i 4.3.1. Direkte på grønnkroppen ble det malt to lag. Mellom hvert strøk ble malingen tørket ved 150 °C i omtrent 1 h. Tablettene ble så sintret etter følgende program:



En tablett, SCYb1, ble undersøkt i et elektronmikroskop for å finne dens tetthet.

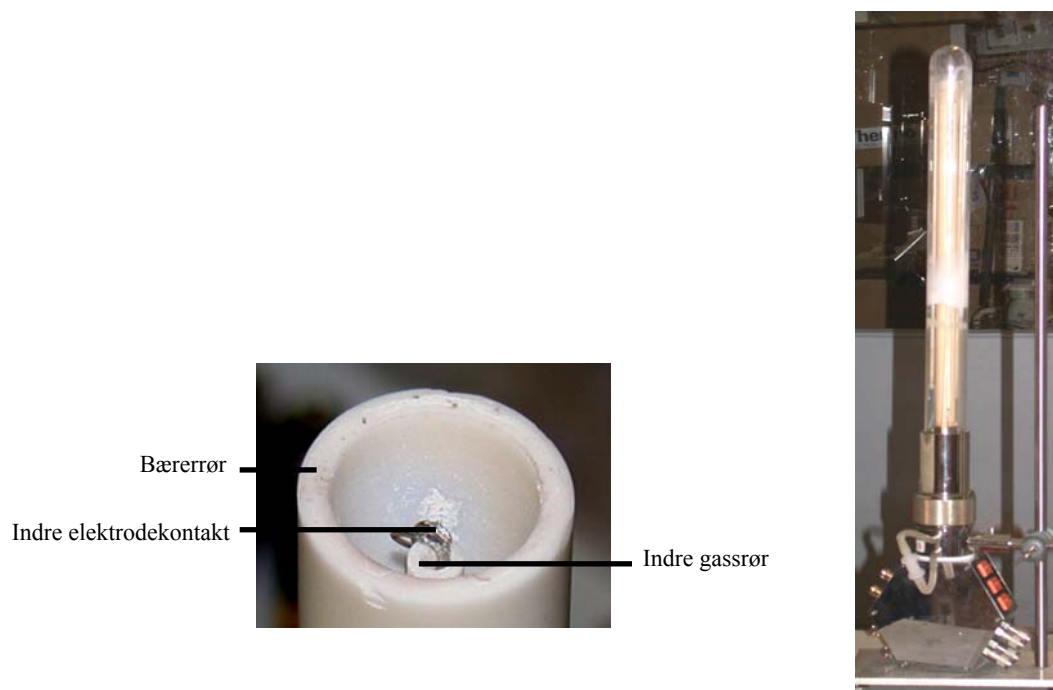
## 4.4 Apparatur

Prøvene ble montert i en målecelle (Probostat, Norecs). Ved å bruke denne målecella var det mulig å gjøre elektrokjemiske målinger i kontrollerte gassblandinger og temperaturer. For å variere partialtrykkene til de ulike gassene, ble det brukt en gassblander.

### 4.4.1 Målecella

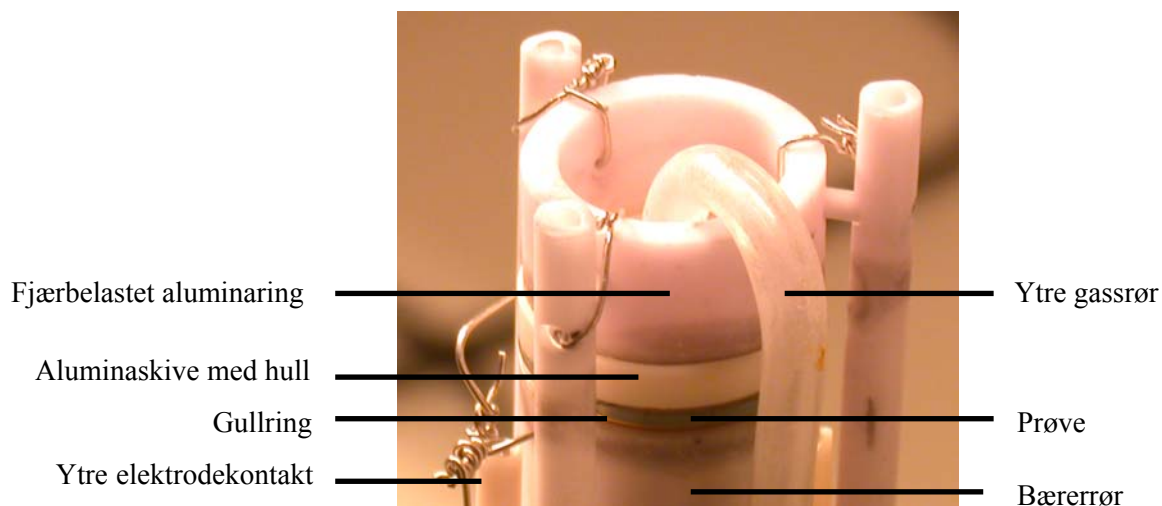
Målecella var utformet slik at den kunne plasseres i en vertikalt stående rørovn. Et 35 cm langt bærrør av alumina var festet til cellas nedre del. Cellas to gassinntak gjorde det mulig å operere med to ulike gassblandinger på prøvens under- og overside. Gassinntakene, gassuttakene og utgangene til de elektriske kontaktene befant seg alle i cellas nedre del. Platina ble benyttet som leder i alle de elektriske kontaktene. Prøvene ble montert i toppen av

cella på bærerrøret. Figur 4.4 viser cella i sin helhet og de indre komponentene på innsiden av bærerrøret, som inkluderte det indre gassrøret (alumina) og den indre elektrodekontakten.



*Figur 4.4. Prøven ble montert på toppen av bærerrøret. Til høyre vises hele målecella. Det ytterste røret var av kvarts.*

Figur 4.5 viser en ferdig montert prøve. Under prøven skimtes en gullring som ble brukt for å forsegle mellom de to cellekamrene. Fjærstrekket besto av tre fjærbelastede aluminarør festet til en aluminaring. Dette fjærstrekket ble brukt for å holde prøven på plass og øve press på gullringen slik at forseglingen ble tilfredsstillende. Lekkasje mellom cellekamrene i den elektrokjemiske reaktoren ble målt med et massespektrometer. Det ytre gassrøret var av kvarts.



Figur 4.5. Detaljer fra målecella med en montert prøve.

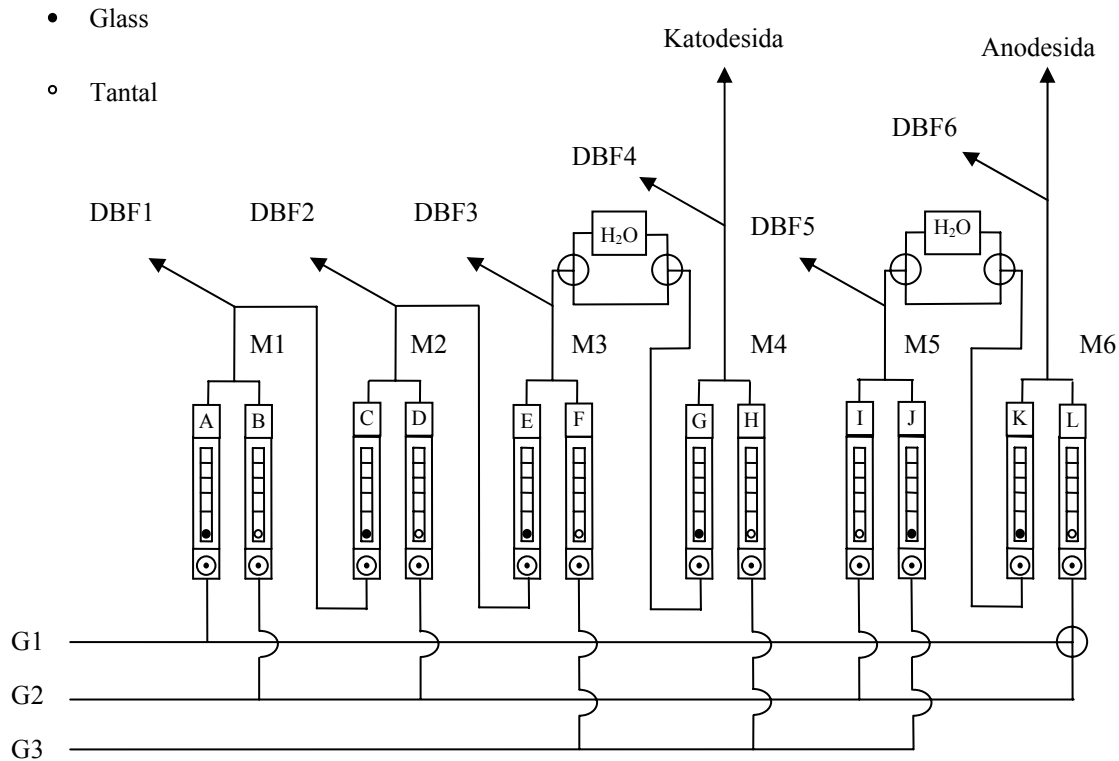
#### 4.4.2 Gassblanderen

En relativt komplisert gassblander, som vist i Figur 4.6, ble benyttet for å innstille partialtrykkene av de ulike gassene i de to cellekamrene. Tre forskjellige gasser kan benyttes samtidig, G1 – G3. I tillegg kan gassene fuktet ved at de bobles gjennom en mettet løsning av KBr, markert med H<sub>2</sub>O i figuren. Vanndamptrykket,  $p_{\text{H}_2\text{O}}$ , over en mettet løsning av KBr reduseres til 80 % av hva det ville vært over rent H<sub>2</sub>O. I en gass som bobles gjennom en mettet løsning av KBr, er  $p_{\text{H}_2\text{O}}$  0,025 atm ved 25 °C og atmosfærisk totaltrykk. ”Tørre” gassblandinger ble skaffet ved å la gassblandingen gå utenom KBr-løsninga, som vist i figuren. På grunn av lekkasjer og innhold av vann i gassbombene, vil også ”tørre” blandinger inneholde noe vann, estimert til ~ 50 ppm. De 12 flowmetrene, parvis koblet sammen, benevnes med bokstavene A – L. Hvert par danner sammen en blanding, for eksempel M1.

Når prøven ble benyttet til produksjon av NH<sub>3</sub>, ble katodekammeret forsynt med N<sub>2</sub>, enten fuktig eller tørr, og anodekammeret med H<sub>2</sub>, med varierende innhold av H<sub>2</sub> og H<sub>2</sub>O. Gasser med varierende  $p_{\text{H}_2}$  og konstant  $p_{\text{H}_2\text{O}}$  ble skaffet ved å blande inn Ar i M5 fra I. Gasser med varierende  $p_{\text{H}_2}$  og  $p_{\text{H}_2\text{O}}$ , men konstant forhold mellom  $p_{\text{H}_2}$  og  $p_{\text{H}_2\text{O}}$  (og dermed konstant  $p_{\text{O}_2}$ ) ble skaffet ved å blande inn Ar i M6 fra L.

For å måle produksjonen av NH<sub>3</sub> og dannelsen av H<sub>2</sub> på katoden ved polarisering, måtte den totale flowen ut av katodekammeret (dit protonene pumpes) beregnes. Ved å anta at lekkasjen mellom de to cellekamrene kan neglisjeres, er den totale flowen ut av katodekammeret lik flowen inn i katodekammeret. Dermed kunne flowen ut av katodekammeret beregnes på

grunnlag av kalibreringskurver fra leverandøren. Det blir oppgitt fra produsenten at nøyaktigheten i flowen er 5 % ved avlesning på full skala i 1 atm. Hvorvidt denne nøyaktigheten holder har blitt trukket i tvil av Tyholdt [53]. Han kalibrerte 10 flowmetre på en tilsvarende gassblander som beskrevet i Figur 4.6, og fant avvik på opptil 40 % fra den oppgitte standarden.

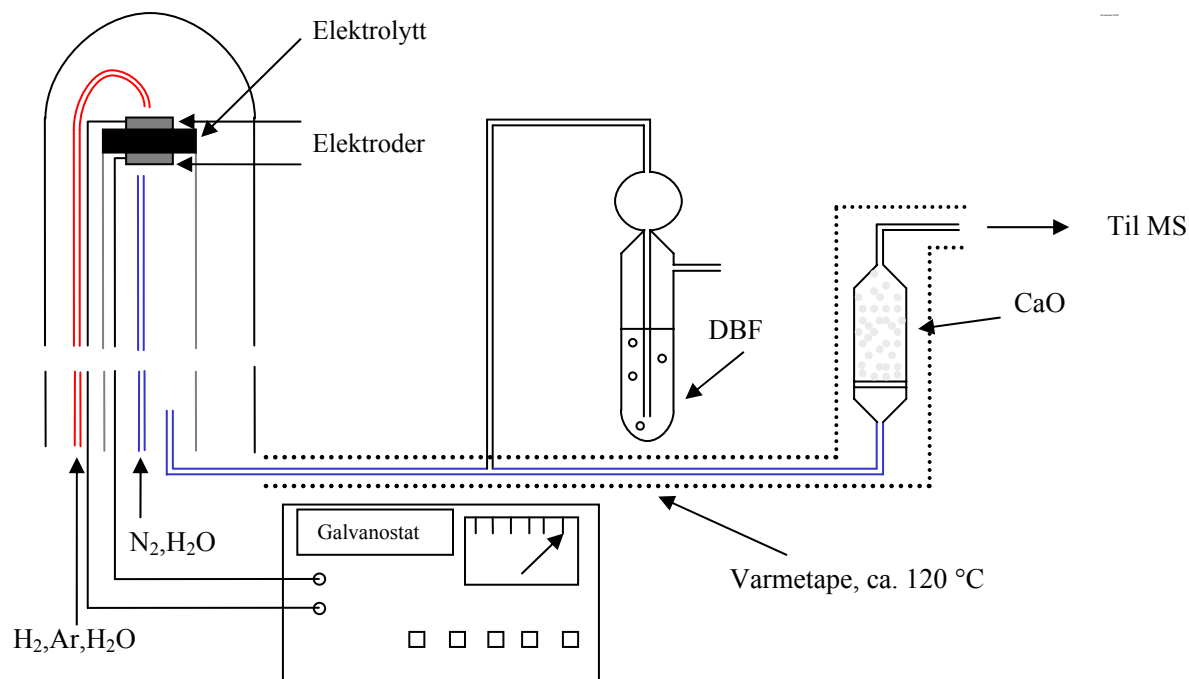


Figur 4.6. Skjematisk figur av gassblanderen som ble brukt til å innstille partialtrykkene av de ulike gassene.

#### 4.4.3 Oppsett for produksjon av $\text{NH}_3$

Produksjonen av  $\text{NH}_3$  ble bestemt med et massespektrometer. Massespektrometeret målte partialtrykkene av de aktuelle gassene i utløpgassen fra katodekammeret. Som blir forklart i 4.5.4 vil  $\text{H}_2\text{O}$  vanskeliggjøre deteksjonen av  $\text{NH}_3$ . Utløpgassen ble derfor tørket gjennom en kolonne fylt av  $\text{CaO}$ . Varmetape rundt stålrøret som gikk fra målecella til massespektrometeret forhindret kondensering av vann. Kolonnen fylt med dibutylftalat (DBF) ga et overtrykk på katodesida i forhold til anodesida. Dette reduserte lekkasjen fra anodesida til katodesida. For å produsere  $\text{NH}_3$  ble protoner pumpet gjennom elektrolytten ved

å legge på et elektrisk potensial mellom arbeids- og motelektroden. Til dette formålet ble det anvendt en kombinert potensiostat/galvanostat (EG&G 363, Princeton Applied Research) i galvanostatisk modus. Nøyaktigheten i galvanostatisk modus oppgis til å være bedre enn 0,4 % ved full skala. Oppsettet er beskrevet i Figur 4.7.



Figur 4.7. Oppsett for produksjon av NH<sub>3</sub>. Varmetapen lå rundt stålrøret som gikk fra utgangen av cella til MS.

## 4.5 Måleinstrumenter

### 4.5.1 Elektronmikroskopet

Et feltemisjons-elektronmikroskop (FEG-SEM, Quanta 200F, FEI) ble brukt for å studere elektrolyttens og elektrodens mikrostruktur. Det kan tas bilder med to forskjellige detektorer, en for tilbakespredte elektroner (SSD) og en for sekundærelektroner (ETD). Elektronenes akselerasjonsspenning kan varieres fra 0,1 til 30 kV.

Prøvenes kjemiske sammensetning ble undersøkt med mikroskopets energidispersive spektrometer (EDS, EDAX).

## 4.5.2 Måling av strøm-spenning

To ulike oppsett, et automatisk og et manuelt ble benyttet for å gjøre disse målingene.

### *Automatisk*

Det automatiske oppsettet var et elektrokjemisk grensesnitt (SI1286 Electrochemical Interface, Solartron Instruments). Instrumentet kunne benyttes i både potensiostatisk og galvanostatisk modus. Inngangsimpedansen er  $> 10 \text{ G}\Omega$ . Den kan legges inntil 12,8 V mellom mot- og arbeidselektroden når den fungerer som potensiostat og inntil 2 A kan gå gjennom prøven når den fungerer som galvanostat. Nøyaktigheten oppgis å være 0,2 %.

### *Manuelt*

Den kombinerte galvanostaten/potensiostaten fra Princeton ble brukt i galvanostatisk modus sammen med et multimeter (616, Keitley) som målte spenningen. Multimeteret kan måle fra -100 til 100 V, med en inngangsimpedans større enn 200 T $\Omega$ . Instrumentet oppgis å ha en nøyaktighet på 0,2 %.

## 4.5.3 Impedansspektrometeret

Impedansspektrometeret (SI 1260 Impedance / Gain-Phase Analyzer, Solartron Instruments) ble benyttet til impedansspektroskopi. Instrumentet måler i frekvensområdet 10  $\mu$  til 32 MHz. Amplituder opp til 3 V kan benyttes (ved frekvenser under 10 MHz), og inngangsimpedansen er 1 M $\Omega$ .

For å gjøre impedansspektroskopi under polarisering, ble SI1260 satt sammen med SI1286. Dette systemet gir andre spesifikasjoner sammenlignet med SI1260 alene.

Inngangsimpedansen er bestemt av SI1286 og dermed  $> 10 \text{ M}\Omega$ . Mye støy ved høye frekvenser gjør det vanskelig å måle ved frekvenser høyere enn 1 M $\Omega$ .

## 4.5.4 Massespektrometeret

Et massespektrometer (QMS 421, Balzers) målte partialtrykkene av de ulike gassene i utløpsgassen fra katodekammeret.

Utløpsgassen ble i massespektrometeret bombardert med elektroner. En andel av gassspesiene ble ionisert og fragmentert til ioner med masse  $m$  og ladning  $z$ , hvor ladningen enten kunne være enkel eller multippel. I massespektrometeret separeres ionene med hensyn



på forholdet mellom masse og ladning. For enkelhets skyld vil uttrykket *masse* fra nå av bli brukt i stedet for det korrekte masse over ladning. Ved hver masse kunne massespektrometeret måle en ionestrøm,  $I$ , som ved en gitt masse er proporsjonal med partialtrykket av den gassen som ioniseres.

Med forsøksoppsettet som beskrevet i Figur 4.7, kunne utløpsgassen inneholde følgende:  $N_2$ ,  $H_2$ ,  $H_2O$ , Ar og  $NH_3$ . Tabell 4.2 viser de viktigste fragmentene og deres masser.

*Tabell 4.2. Fragmentene av de gassene som ble målt i massespektrometeret. De uthevede massene viser ved hvilke ionestrømmer det ble målt.*

| Gass   | Fragment | Masse | Gass  | Fragment  | Mass |
|--------|----------|-------|-------|-----------|------|
| $H_2O$ | $H_2O^+$ | 18    | $H_2$ | $H_2^+$   | 2    |
|        | $OH^+$   | 17    |       | $H^+$     | 1    |
|        | $O^+$    | 16    | $N_2$ | $N_2^+$   | 28   |
| $NH_3$ | $NH_3^+$ | 17    |       | $N^+$     | 14   |
|        | $NH_2^+$ | 16    | Ar    | $Ar^+$    | 40   |
|        | $NH^+$   | 15    |       | $Ar^{2+}$ | 20   |

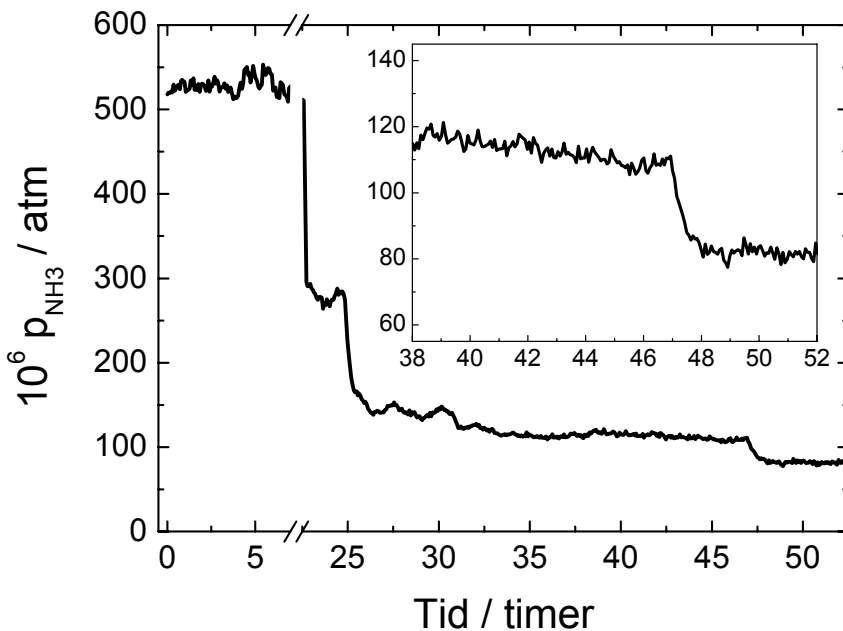
Totaltrykket i massespektrometeret varierte over tid. Dermed varierte også ionestømmene over tid. Ved å bruke ionestrømmen til det gasspeciet det var mest av som et mål for totaltrykket, ble variasjoner i totaltrykket tatt hensyn til. Siden  $N_2$  var i overskudd, ble  $I_{28}$  benyttet som et mål på det totale trykket.

Andelen gasspecier som ioniseres varierer fra specie til specie. For å beregne partialtrykket,  $p_i$ , til en specie  $i$  må speciets følsomhet,  $k_i$ , være kjent. Partialtrykket til en specie ble beregnet fra:

$$p_i = k_i \frac{I_i}{I_{28}} \quad (4.1)$$

For å kalibrere massespektrometeret (finne verdier for  $k_{H_2}$  og  $k_{NH_3}$ ), ble det benyttet en kalibreringsgass som inneholdt 528 ppm  $NH_3$  og 1,05 %  $H_2$  i  $N_2$  (Yara Industrial). Instrumentet ble kalibrert to ganger i løpet av målingene, og det ble funnet en signifikant forskjell i  $k_{H_2}$ . Forskjellen kan for eksempel skyldes drift i massespektrometeret, og på denne måten bidra som en systematisk feil. Basert på kalibreringene, ble nøyaktigheten i  $k_i$  anslått til  $\pm 15$  %.

Figur 4.8 viser  $p_{\text{NH}_3}$  som funksjon av tid da kalibreringsgassen gradvis ble fortynnet med  $\text{N}_2$ .



Figur 4.8. Kalibreringsgassen ble gradvis fortynnet med  $\text{N}_2$ , og  $p_{\text{NH}_3}$  målt som funksjon av tid.

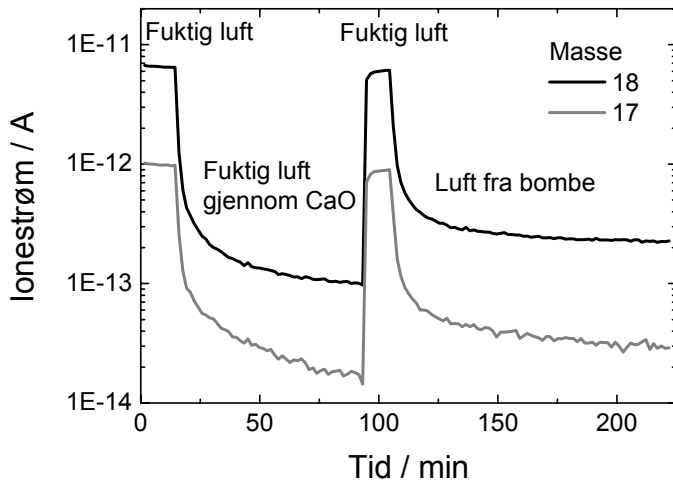
Figur 4.8 viser at den absolutte støyen (spredningen av målepunktene omkring en gjennomsnittsverdi) avtar med avtagende  $p_{\text{NH}_3}$ . Gjennomsnitt og standardavvik for to intervaller er gitt i Tabell 4.3.

Tabell 4.3. Gjennomsnitt og standardavvik for  $p_{\text{NH}_3}$  fra Figur 4.8.

| Tid / timer | Antall målepunkter | Gjennomsnitt / ppm | Standardavvik / ppm | Relativt std.avvik |
|-------------|--------------------|--------------------|---------------------|--------------------|
| 0 – 7       | 100                | 529                | 9                   | 1,8 %              |
| 35 – 42     | 100                | 114                | 2,5                 | 2,2 %              |

I følge termodynamikken, vil  $\text{NH}_3$  dekomponere ved de temperaturene som ble brukt for å elektrokjemisk produsere  $\text{NH}_3$  (500 – 800 °C). Effekten av dette ble studert ved å måle  $p_{\text{NH}_3}$  når kalibreringsgassen passerte gjennom målecella ved ulike flow og temperaturer. Hvis  $\text{NH}_3$  dekomponerte i målbar grad, ville  $p_{\text{NH}_3}$  øke med økende flow og avtagende temperatur. Imidlertid ble det ikke observert noen forskjell i  $p_{\text{NH}_3}$ , og det ble konkludert med at  $\text{NH}_3$  ikke dekomponerte i målbar grad under de benyttede reaksjonsbetingelsene.

Effekten av kolonnen med CaO ble undersøkt. Luft og fuktig luft ble analysert av massespektrometeret, med og uten tørking. Figur 4.9 viser ionestrømmene til massene 17 og 18 som funksjon av tid, og viser at kolonnen med CaO reduserte innholdet av vanddamp.



Figur 4.9. Effekten av kolonnen med CaO på massene 17 og 18.

$p_{\text{H}_2\text{O}}$  påvirker både  $I_{17}$  og  $I_{18}$ . Siden  $I_{17}$  ble valgt for å beregne  $p_{\text{NH}_3}$ , måtte bidraget fra  $\text{H}_2\text{O}$  på  $I_{17}$  bestemmes. Dette ble gjort ved å måle  $I_{17}$  som funksjon av  $I_{18}$  når det ikke var noe  $\text{NH}_3$  i gassen.  $I_{17}$  økte lineært med  $I_{18}$ . Stigningstallet var 0,5, som betyr at for et viss antall vannmolekyl som når massespektrometeret, dannes det 2  $\text{H}_2\text{O}^+$  og 1  $\text{OH}^+$ .

## 4.6 Tolkning av impedansspektre

Til alle impedansspektrene ble det tilordnet ekvivalentkretser. Det viste seg at det måtte benyttes forskjellige ekvivalentkretser avhengig av forsøksparametrene. Impedansspektrene ble tilpasset ekvivalentkretsene med en ikke-lineær minste kvadraters metode ved hjelp av programmet EqC [54].

Det ble ikke observert noen halvsirkel for bulk. Den geometriske kapasitansen  $C^*$  (med enhet  $\text{F cm}^{-1}$ ) avgjorde om halvsirklene skulle tilskrives korngrenser eller elektrodeprosesser. Uttrykket geometrisk kapasitans brukes her om kapasitansen til en spesifikk innretning, korrigert for lengde og areal. Utrykket må ikke forveksles med permittivitet (2.7.2), selv om enhetene er ekvivalentene, da permittivitet er en materialspesifikk egenskap. I det følgende vises det hvilke verdier som kan forventes for den geometriske kapasitansen til korngrensene, med prøven BCY1 som eksempel.

Det antas at  $\epsilon_{kg} \sim \epsilon_{bulk}$ . Som diskutert i 2.7, vil  $C_{kg}^* = \epsilon_{bulk} G/g$ , der  $G/g$  er forholdet mellom kornstørrelsen  $G$  og korngrensebredden  $g$ . Haile og medarbeidere målte  $\epsilon_{bulk}$  til  $BaCe_{0,85}Gd_{0,15}O_{3-\delta}$  til  $\sim 4 \cdot 10^{-12} \text{ F cm}^{-1}$  ved  $50 - 180 \text{ }^\circ\text{C}$  [9]. I samme artikkel beregnet de også  $G/g$  som funksjon av sintringstemperatur, og for en prøve sintret i luft ved  $1600 \text{ }^\circ\text{C}$  var  $G/g = 2600$ . Fra disse betingelsene, er det rimelig å forvente at  $C_{kg}^*$  for BCY1 er  $4 \cdot 10^{-12} \text{ F cm}^{-1} \times 2600 \sim 1 \cdot 10^{-8} \text{ F cm}^{-1}$ . Geometriske kapasitanser vesentlig høyere enn dette ble tilskrevet elektrodeprosesser.

## 4.7 Usikkerhet og feilkilder for aktiveringsenergien

Det er vanlig å anta at den partielle ledningsevnen har Arrhenius-type temperaturavhengighet.  $\ln(\sigma_i T)$  mot  $1/T$  gir da en rett linje, og fra minste kvadraters metode fås stigningstallet,  $a$ . Aktiveringsenergien,  $E_a$ , er da gitt som

$$E_a = -R \times a. \quad (4.2)$$

med usikkerheten gitt ved

$$\delta E_a = R \delta a \quad (4.3)$$

Hvis det antas at usikkerheten i temperaturen,  $\delta T$ , er neglisjerbar, er også usikkerheten i den inverse temperaturen, det vil si  $x$ , neglisjerbar. Det kan vises at stigningstallets usikkerhet,  $\delta a$ , dermed er gitt ved

$$\delta a^2 = \frac{\delta y^2}{\sum_i (x_i - \bar{x})^2} \quad (4.4)$$

der  $\delta y$  er usikkerheten i  $y$  og  $\bar{x}$  er gjennomsnittsverdien til  $x$ .  $\delta y$  beregnes fra feiloppbopningsloven ved å sette  $y = \ln \sigma_i T$ :

$$\delta y = \frac{\delta(\sigma T)}{\sigma T} = \frac{T \delta \sigma}{\sigma T} = \frac{\delta \sigma}{\sigma} \quad (4.5)$$

Uttrykket for  $\delta E_a$  fås ved å sette Likning 4.5 og 4.4 inn i Likning 4.3:

$$\delta E_a^2 = R^2 \frac{\left(\frac{\delta\sigma}{\sigma}\right)^2}{\sum_i (x_i - \bar{x})^2} \quad (4.6)$$

Aktiveringsenergien kan også beregnes for utvekslingsstrømtettheten,  $i_0$ , og den inverse elektrokjemiske motstanden,  $1/R_{el}$ . Fordi  $i_0$  er proporsjonal med  $1/R_{el}$  (Likning 2.22), bør aktiveringsenergien til disse to størrelsene være sammenlignbare. Tilsvarende uttrykk som i

Likning 4.6 fås for aktiveringsenergien til  $i_0$  og  $1/R_{el}$ , med henholdsvis  $\frac{\delta i_0}{i_0}$  og  $\frac{\delta R_{el}}{R_{el}}$

substituert for  $\frac{\delta\sigma}{\sigma}$ .

Uttrykket i Likning 4.6 representerer usikkerheten i aktiveringsenergien som skyldes målingenes tilfeldige feil, det vil si spredningen omkring en "sann" verdi. Systematiske feil påvirker resultatets nøyaktighet. En potensiell systematisk feil for aktiveringsenergien til  $R_{el}$  eksisterer i fall det feilaktig måles i det ikke-lineære regimet, det vil si ved for høy polarisering. Da blir den tilsynelatende elektrokjemiske motstanden lavere, som indirekte gitt av Tafellikningen (Likning 2.23). Siden denne effekten øker med avtagende temperatur (Likning 2.22), kan denne systematiske feilen føre til at aktiveringsenergien blir lavere for  $R_{el}$  målt med impedansspektroskopi enn den "riktige" verdien målt for  $i_0$  med strømspenningsmålinger.

## 5. Resultater

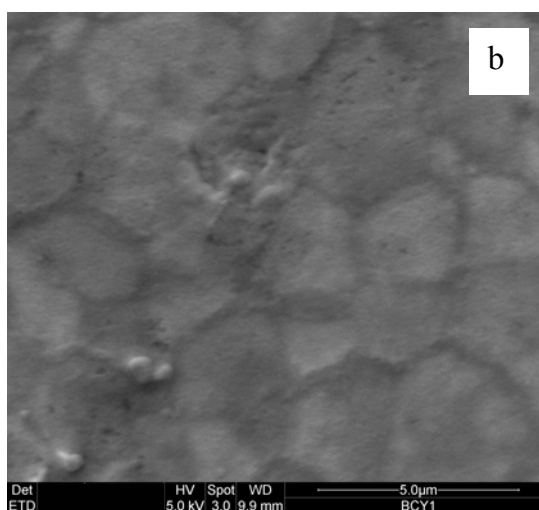
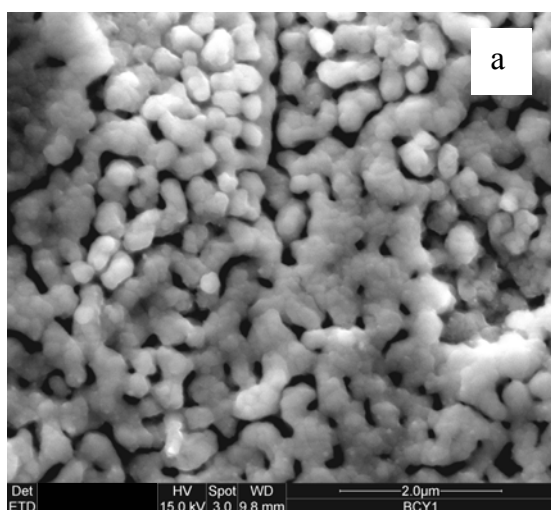
En prøve av  $\text{BaCe}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$  (BCY) og en prøve av  $\text{SrCe}_{0,95}\text{Yb}_{0,05}\text{O}_{3-\delta}$  (SCYb) ble karakterisert ved bruk av elektronmikroskopi og røntgendiffraksjon. Effekten av to ulike elektrodematerialer benyttet på SCYb ble studert ved bruk av impedansspektroskopi.

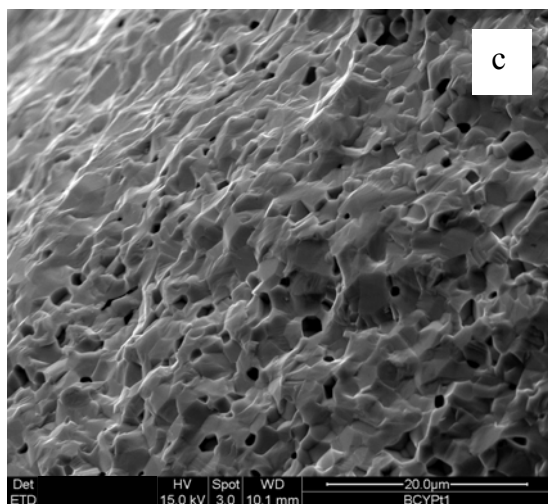
Det ble konstruert to elektrokjemiske celler med BCY og SCYb som elektrolytter. Cellene ble karakterisert under polarisering med strøm-spenningsmålinger og impedansspektroskopi. De samme cellene ble så brukt til elektrokjemisk pumping av hydrogen og elektrokjemisk produksjon av ammoniakk.

### 5.1 Mikrostruktur, krystallstruktur og kjemisk sammensetning

#### 5.1.1 Bariumcerat (prøven BCY1)

Denne prøven ble benyttet til flere typer målinger, inkludert strøm-spenningsmålinger, impedansspektroskopi under polarisering og produksjon av  $\text{NH}_3$ . Hovedsakelig ble prøvens over- og underside eksponert for henholdsvis fuktig  $\text{H}_2$  og tørr  $\text{N}_2$  ved  $600\text{ }^\circ\text{C}$ . Etter omtrent 6 måneder i målecella ble prøven tatt ut og studert i elektronmikroskopet. Figur 5.1 viser tre bilder av BCY1 fra tre ulike steder på prøven. Bildene er representative for det området det representerer.





*Figur 5.1. BCY1 studert i elektronmikroskopet. a) Oversiden, hovedsakelig eksponert for fuktig H<sub>2</sub>. b) Undersiden, hovedsakelig eksponert for tørr N<sub>2</sub>. c) Tverrsnitt.*

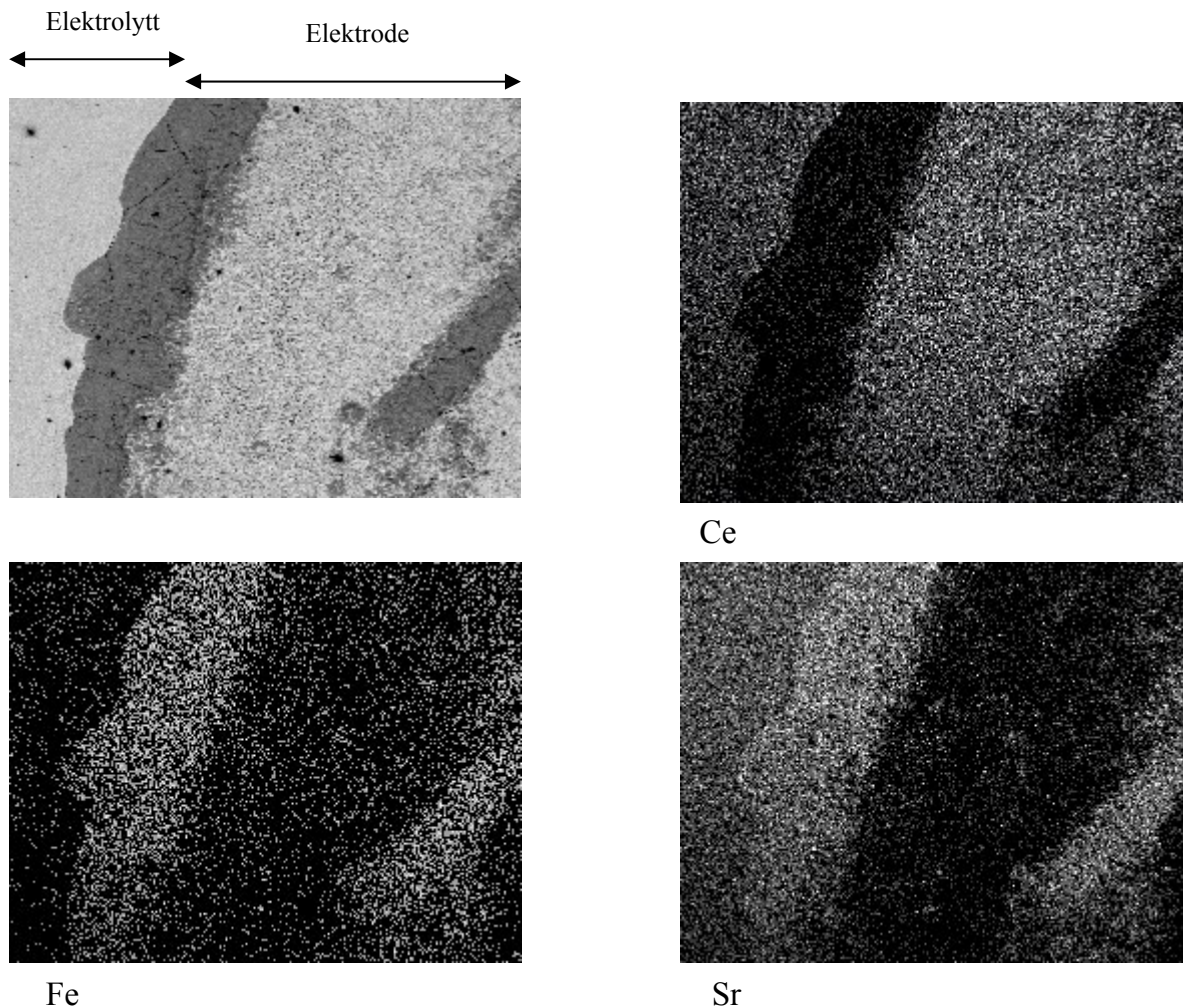
Oversiden var porøs, mens undersiden virket tett. Tverrsnittet viser at prøvens bulk inneholdt noe porøsitet fra ikke-sammenhengende porer.

### 5.1.2 Strontiumcerat med SCYb-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> som elektrodesystem (prøven SCYb1)

Etter fremstilling ble prøven behandlet i fuktig H<sub>2</sub> ved 800 °C i to døgn.

#### ***Elektroden***

Prøvens kjemiske sammensetning ble undersøkt med elektronmikroskopets EDS-enhet, og grafisk fremstilt ved hjelp av dets mappingfunksjon. I Figur 5.2 vises overgangen fra elektrolytten (venstre billedkant) til elektroden på overflaten av SCYb1.

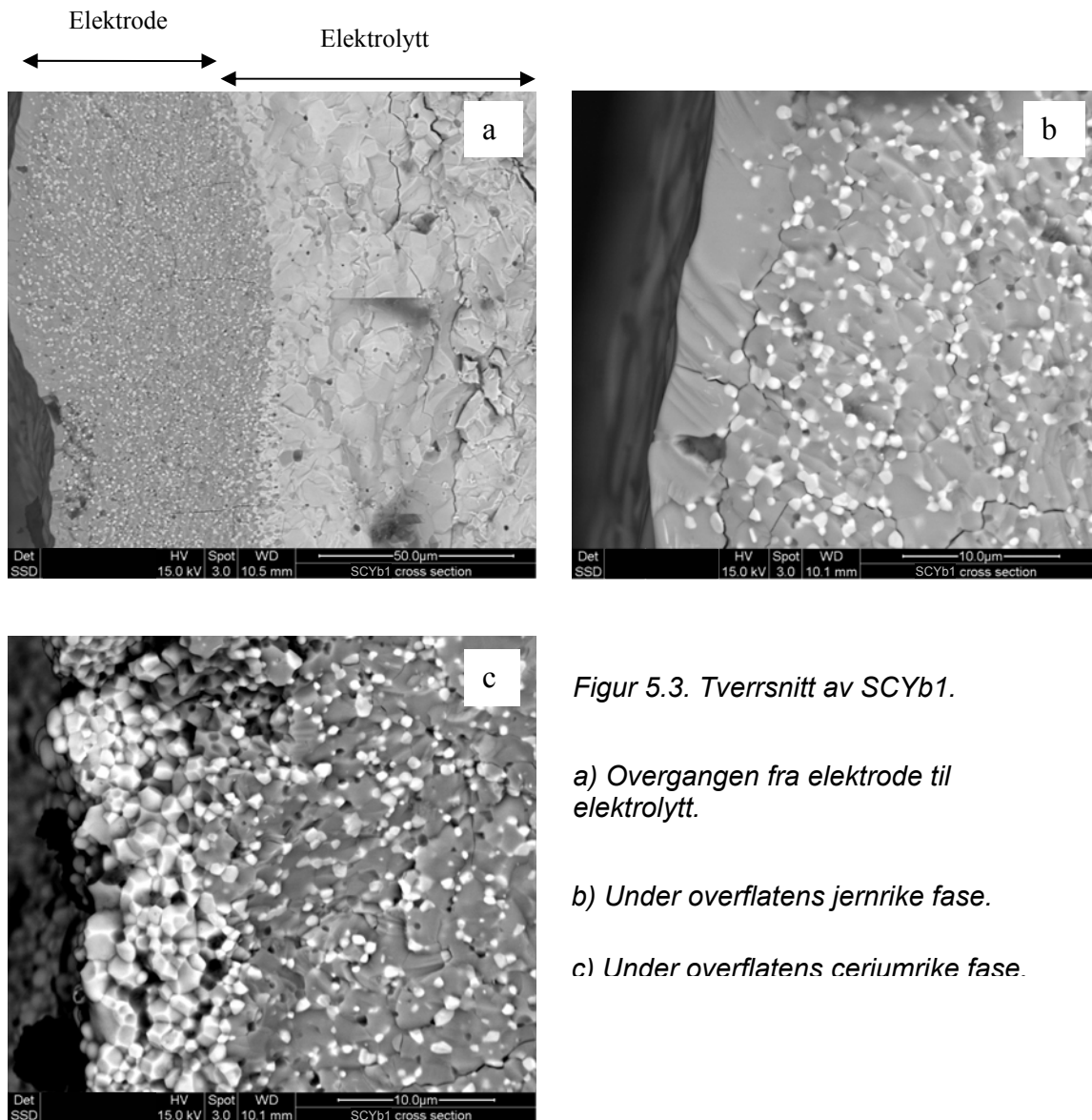


*Figur 5.2. Overgangen fra elektrolytt til elektrode på SCYb1. Innholdet av Ce, Fe og Sr i bildet er grafisk fremstilt. Desto flere lyse prikker, desto høyere konsentrasjon.*

SEM-bildet viser at to faser var ujevnt fordelt over elektrodens overflate. Mappingen viser at den mørke fasen inneholdt mye jern og strontium og var fattig på Ce, mens det motsatte gjaldt for den lyse fasen.

Et tverrsnitt av SCYb1 ble fremstilt for å studere elektroden i mer detalj. Tverrsnittet ble ikke polert. Figur 5.3 viser forskjellige områder i tverrsnittet.





Figur 5.3. Tverrsnitt av SCYb1.

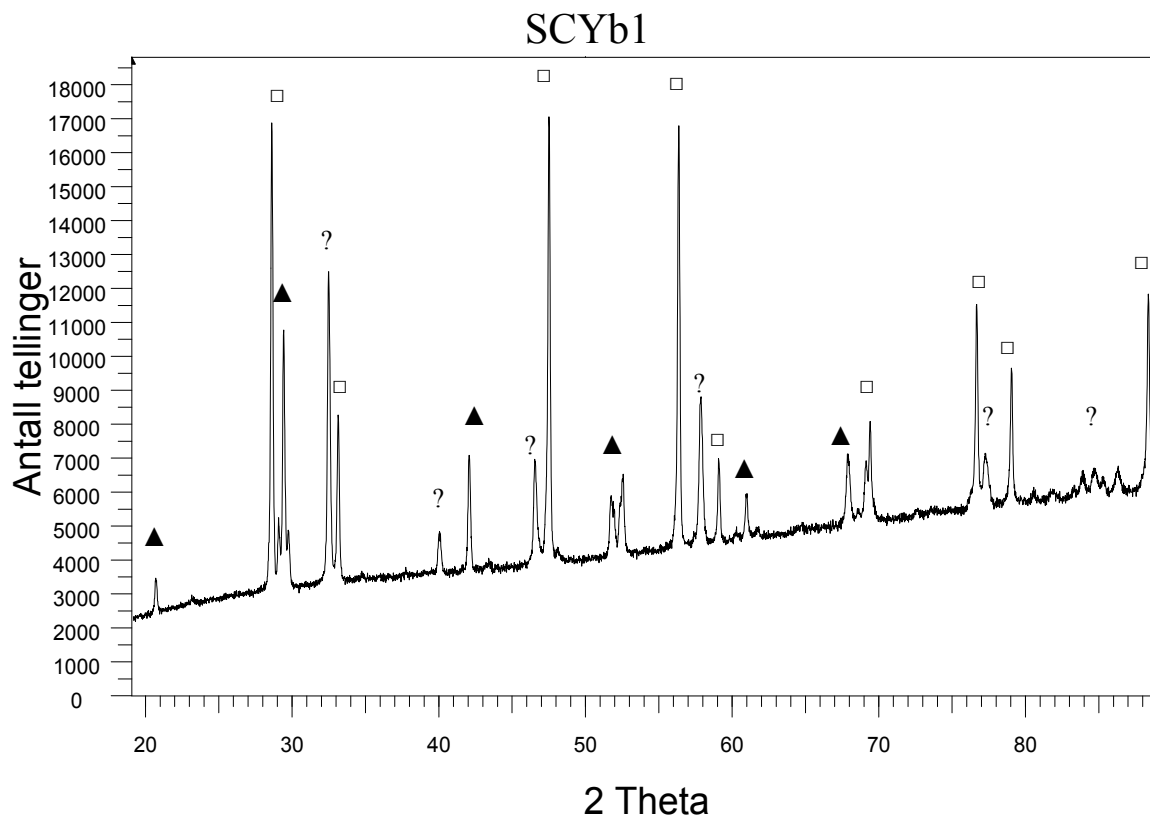
a) Overgangen fra elektrode til elektrolytt.

b) Under overflatens jernrike fase.

c) Under overflatens ceriumrike fase.

Tykkelsen på elektroden varierte mellom 40 og 100  $\mu\text{m}$ . Under den jernrike delen av overflaten var det øverste laget av elektroden tett, som vist i b). Under den ceriumrike delen var det øverste laget porøst, som vist i c). Under det øverste laget besto elektroden av to faser som var jevnt fordelt, uavhengig om det øverste laget var jern- eller ceriumrikt.

Figur 5.4 viser røntgendiffraktogramet av SCYb1 med røntgenstrålen rettet mot sentrum av elektroden. Et diffraktogram tatt opp på denne måten gir ofte høydefeil, det vil si at refleksene forskyves mot høyere eller lavere verdier av  $2\theta$ . Diffraktogrammet vist under er korrigert for dette, slik at de tabulerte refleksene til  $\text{CeO}_2$  og SCYb passer de eksperimentelle refleksene.



Figur 5.4. Røntgendiffraktogram av SCYb1 med røntgenstrålen rettet mot prøvens sentrum. ▲ SCYb □ CeO<sub>2</sub>. ? brukes om refleksene som verken tilhørte SCYb eller CeO<sub>2</sub>.

SCYb1 inneholdt SCYb og CeO<sub>2</sub>, i tillegg til en tredje fase. Verken SrO, FeO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> eller Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> ble identifisert. Fordi CeO<sub>2</sub> ble dannet fra en reaksjon mellom noe jernholdig og SCYb og de binære oksidene til strontium og jern ikke fantes i prøven, må den tredje fasen nødvendigvis inneholde både strontium og jern.

SrFeO<sub>3-δ</sub> synes som en god kandidat til den tredje fasen. Den termodynamisk stabile fasen ved romtemperatur kan enten være kubisk, tetragonal eller ortorombisk, avhengig av δ [37]. Diffraktogrammene gitt fra dataprogrammet EVA for den kubiske, tetragonale og den ortorombiske fasen er relativt like. Imidlertid passet ingen av dem helt til toppene i diffraktogrammet over. Alle refleksene var forskjøvet mot venstre, og med økende avstand med økende 2θ, i forhold til litteraturverdiene.

Effekten av å substituere noe Fe<sup>4+</sup> med Yb<sup>3+</sup> i den kubiske fasen til SrFeO<sub>3-δ</sub>, slik at enhetscellas lengde økte, ble undersøkt ved å generere røntgendiffraktogrammer for to hypotetiske, kubiske perovskitter med romgruppe 221 (Pm-3m) i dataprogrammet Powdercell

[55] (ioneradiene til sekskordinert  $\text{Fe}^{4+}$  og  $\text{Yb}^{3+}$  er henholdsvis 0,585 Å og 0,868 Å [56]). Enhetscellenes lengder ble satt 3,851 Å [57] og 3,900 Å. De to genererte diffraktogrammene viste at refleksene til  $\text{SrFeO}_{3-\delta}$  lå til høyre for de korresponderende refleksene fra den Yb-substituerte fasen, og at avstanden mellom to korresponderende reflekser økte med økende  $2\theta$ .

Tabell 5.1 viser refleksene til den tredje fasen fra Figur 5.4 sammen med litteraturverdier for kubisk  $\text{SrFeO}_{2,97}$  og en tenkt Yb-substituert kubisk fase basert på  $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ .

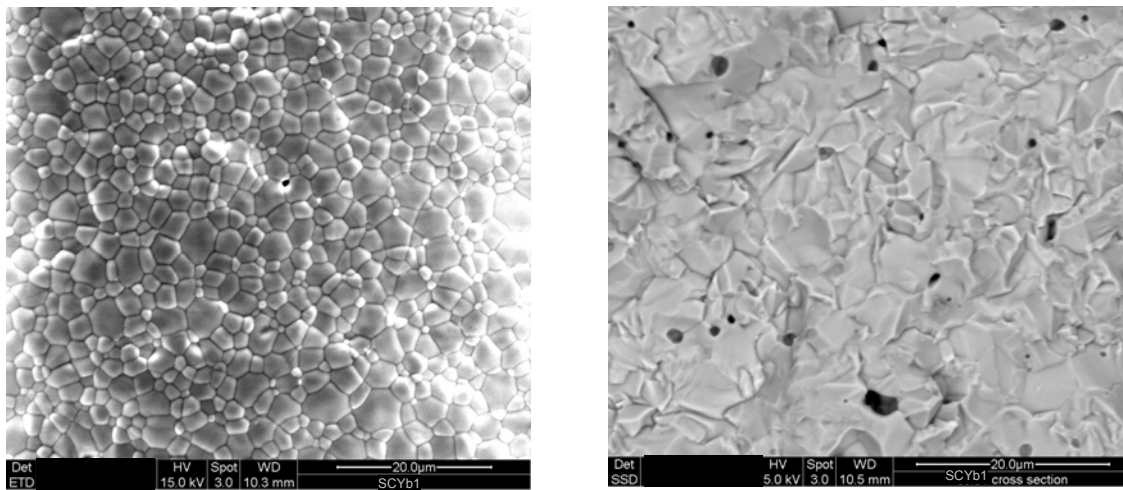
*Tabell 5.1. De uidentifiserte refleksenes  $2\theta$ -verdi fra Figur 5.4 i kolonnen til venstre. Refleksene fra kubisk  $\text{SrFeO}_{2,97}$  fra Hodges [57] og den tenkte Yb-substituerte fasen i henholdsvis midtre og høyre kolonne.*

| Figur 5.4 | $\text{SrFeO}_{2,97}$ [57] | Yb-substituert $\text{SrFeO}_3$ -fase |
|-----------|----------------------------|---------------------------------------|
| 32,4      | 32,9                       | 32,4                                  |
| 40,0      | 40,5                       | 40,0                                  |
| 46,6      | 47,2                       | 46,5                                  |
| 57,9      | 59,9                       | 58,7                                  |
| 67,9      | 68,9                       | 67,9                                  |
| 77,4      | 78,5                       | 77,3                                  |

Tabell 5.1 sannsynliggjør at Yb-substituert  $\text{SrFeO}_{3-\delta}$  var i elektroden sammen med SCYb og  $\text{CeO}_2$ .

### ***Elektrolytten***

Figur 5.5 viser elektrolyttens mikrostruktur på overflaten av prøven (venstre), og i tverrsnittet (høyre). Bildene er representative for det området det representerer.



Figur 5.5. Elektrolytten til prøven med jernbasert elektrode. Til venstre overflaten, til høyre tverrsnittet.

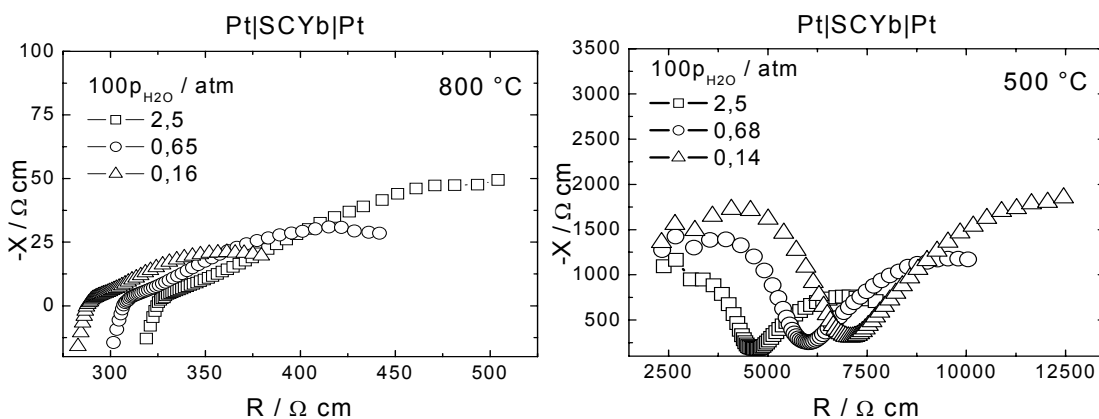
Prøven virket relativt tett med noe lukket porøsitet som vist i figuren til høyre.

## 5.2 Elektrodekarakterisering med impedansspektroskopi

To ulike elektrodesystemer ble testet på protonlederen SCYb. Disse ble karakterisert i reduserende atmosfærer ved bruk av impedansspektroskopi.

### Platina (prøven SCYb2)

Det ble målt ved 500, 600, 700 og 800 °C i blandinger av fuktig H<sub>2</sub> og Ar slik at p<sub>O<sub>2</sub></sub> var konstant ved hver temperatur. Figur 5.6 viser impedansspektrene som funksjon av p<sub>H<sub>2</sub>O</sub> for 500 og 800 °C.

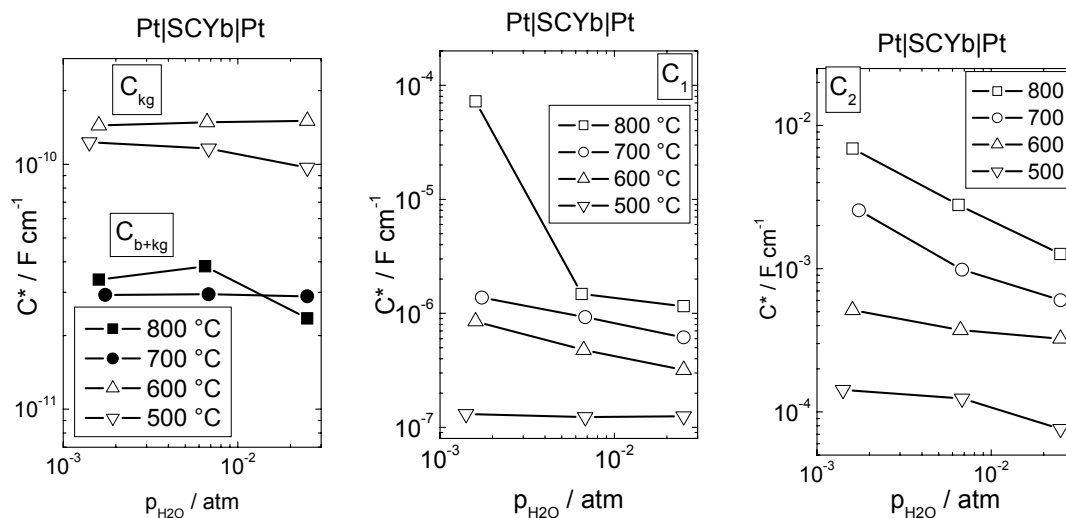


Figur 5.6. Impedansspektre for SCYb2 i reduserende atmosfære som funksjon av p<sub>H<sub>2</sub>O</sub> ved 800 °C (venstre) og 500 °C (høyre).

Impedansen øker med avtagende  $p_{H_2O}$  i den høyfrekvente så vel i den lavfrekvente delen av spekteret. Spektrene ved 800 °C har induktive bidrag ved høye frekvenser. Bidraget skyldes induktans i målecellas uskjermede kontaktledninger.

Spektrene ble tilpasset til ekvivalentkretser med EqC [54]. Ved 700 og 800 °C ble kretsen  $L(R_{b+kg}Q_{b+kg})(R_1Q_1)(R_2Q_2)$  benyttet. For de to laveste temperaturene ga kretsen  $R_b(R_{kg}Q_{kg})(R_1Q_1)(R_2Q_2)$  en bedre tilpassing til dataene.

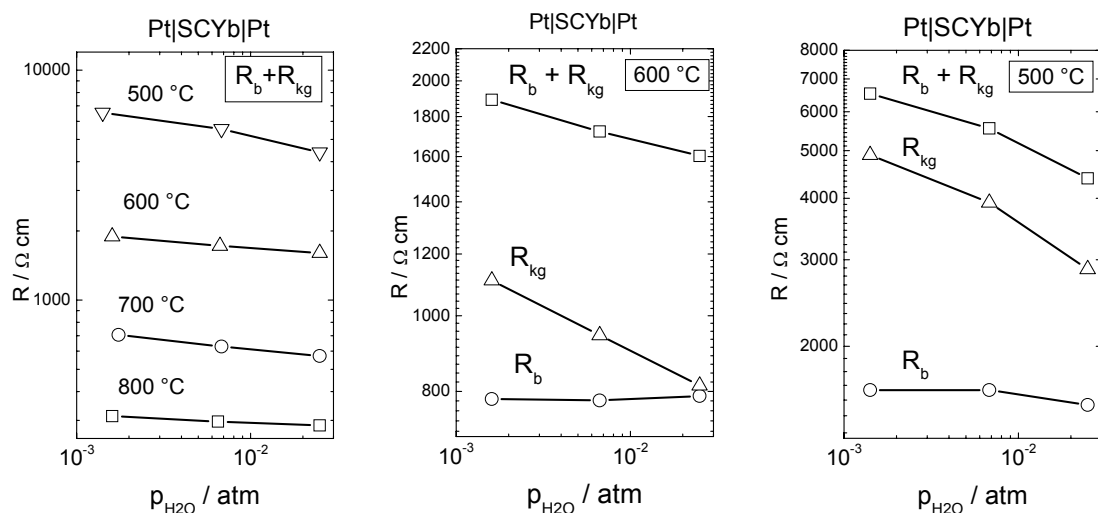
Den geometriske kapasitansen,  $C^*$  (se 4.6 for begrepsavklaring), til alle CPE-elementene ble beregnet med Likning 2.37. Figur 5.7 viser den geometriske kapasitansen som funksjon av  $p_{H_2O}$  for alle CPE-elementene.



Figur 5.7. Den geometriske kapasitansen som funksjon av  $p_{H_2O}$  for CPE-elementene brukt i tolkningen av impedansspektrene. For figuren til venstre gjelder  $C_{b+kg}$  ved 700 og 800 °C (fylte symboler), og  $C_{kg}$  ved 500 og 600 °C (åpne symboler).

$C_{b+kg}^*$  og  $C_{kg}^*$  synes uavhengig av  $p_{H_2O}$ .  $C_{kg}^*$  er omtrent 5 ganger så stor som  $C_{b+kg}^*$ . Så lave geometriske kapasitanser må komme fra bulk eller korn grenser. Den høyfrekvente halvsirkelen ved 700 og 800 °C skyldes både bulk og korn grenser, mens den ved 500 og 600 °C skyldes korn grensene alene. Både  $C_1^*$  og  $C_2^*$  avtar med økende  $p_{H_2O}$  og synkende temperatur.  $C_1^*$  og  $C_2^*$  er av en slik størrelsesorden at de må tilskrives elektrodeprosesser.

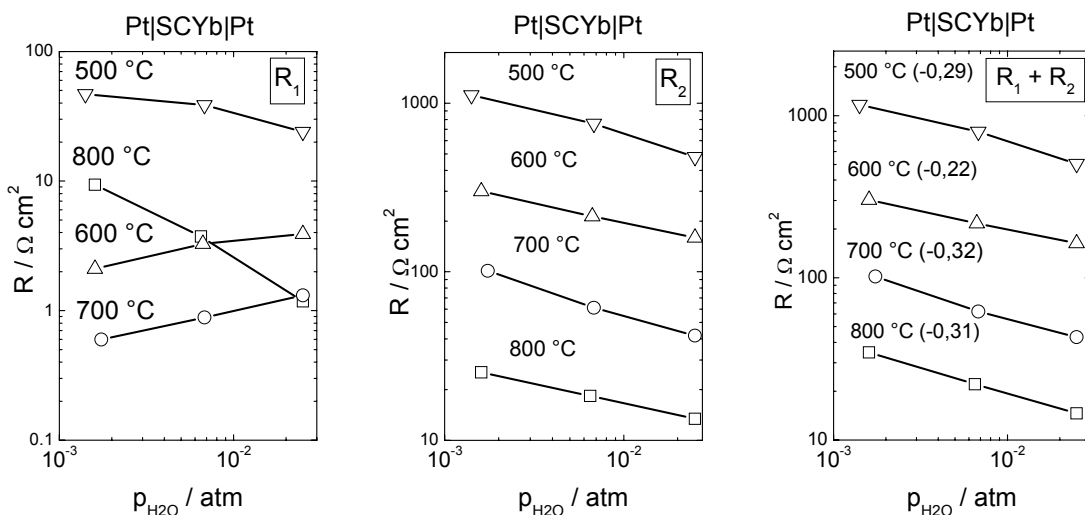
Figur 5.8 viser den spesifikke motstanden til  $R_{b+kg}$  (700 og 800 °C) og  $R_b + R_{kg}$  (500 og 600 °C) som funksjon av  $p_{H_2O}$ .



Figur 5.8. Spesifikk motstand som funksjon av  $p_{H_2O}$ . Til venstre summen av  $R_b$  og  $R_{kg}$  ved alle temperaturene. I midten og til høyre vises  $R_b$ ,  $R_{kg}$  og  $R_b + R_{kg}$  ved henholdsvis 600 og 500 °C.

Summen av den spesifikke bulk og korn grensmotstanden øker med avtagende  $p_{H_2O}$  og temperatur. Figurene for 500 og 600 °C viser at bulkmotstanden er uavhengig av  $p_{H_2O}$ , mens korn grensemotstanden øker med avtagende  $p_{H_2O}$ .

Figur 5.9 viser den arealspesifikke motstanden til  $R_1$ ,  $R_2$  og  $R_1 + R_2$  som funksjon av  $p_{H_2O}$  for 500, 600, 700 og 800 °C. I figuren til høyre vises også stigningstallet ved en lineær kurvetilpasning av  $\log(R_1 + R_2)$  som funksjon av  $\log p_{H_2O}$  for den aktuelle temperaturen.

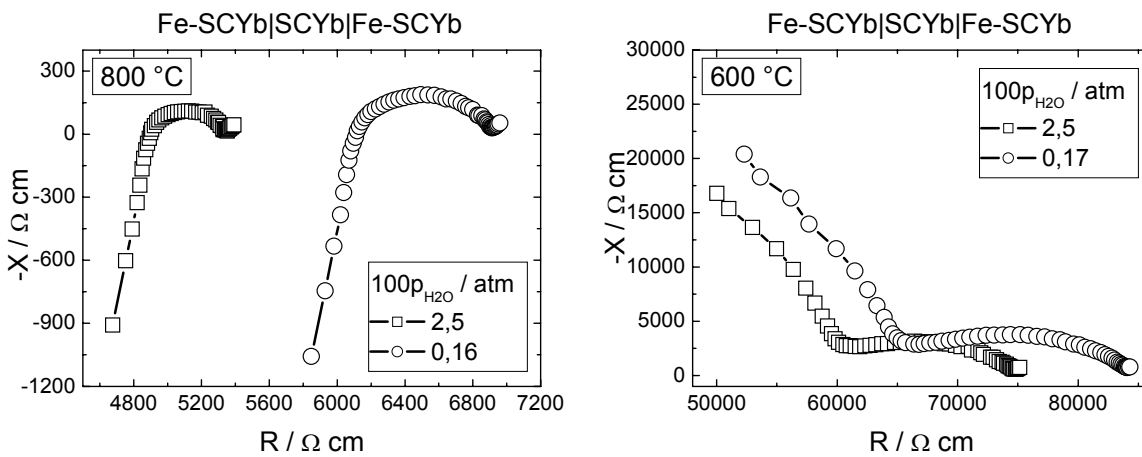


Figur 5.9. Den arealspesifikke motstanden til  $R_1$ ,  $R_2$  og  $R_1 + R_2$  som funksjon av  $p_{H_2O}$ . I figuren til høyre vises stigningstallet for den aktuelle temperaturen i parentes etter temperaturen.

$R_1$  øker med avtagende  $p_{H_2O}$  ved 600 og 700 °C, men avtar ved 500 og 800 °C.  $R_2$  og summen av  $R_1$  og  $R_2$  øker med synkende  $p_{H_2O}$  og temperatur. Stigningstallene til  $R_1 + R_2$  som funksjon av  $p_{H_2O}$  i et dobbellogaritmisk plot varierer fra -0,22 (600 °C) til -0,32 (700 °C).

### SCYb-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (prøven SCYb3)

Det ble målt ved 500, 600, 700, 800 og 1000 °C i blandinger av fuktig H<sub>2</sub> og Ar slik at  $p_{O_2}$  ble holdt konstant ved hver temperatur. Figur 5.10 viser impedansspektrene som funksjon av  $p_{H_2O}$  ved 600 og 800 °C.

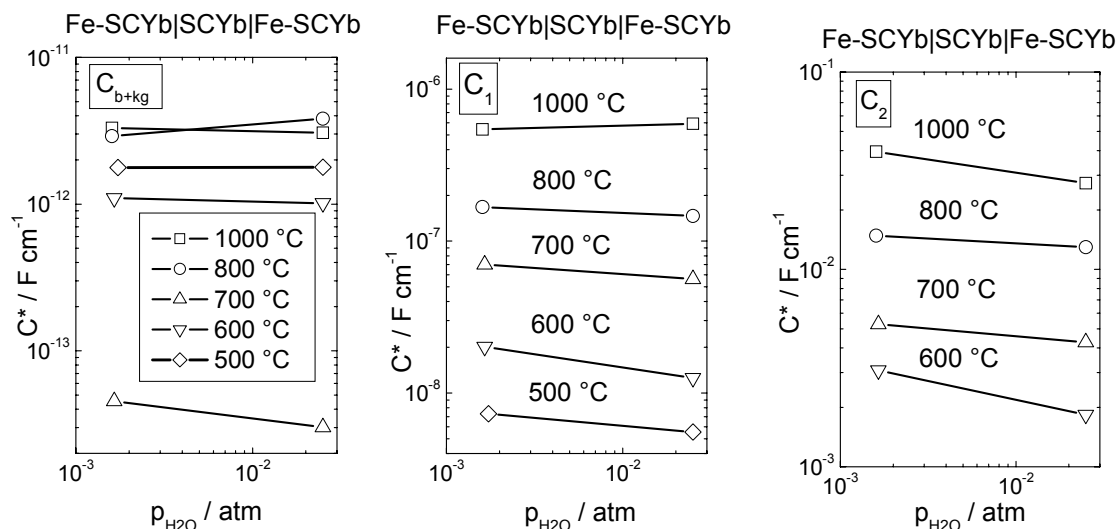


Figur 5.10. Impedansspektre for SCYb3 som funksjon av  $p_{H_2O}$  ved 800 (venstre) og 600 °C (høyre).

Impedansen øker med avtagende  $p_{H_2O}$  i den høyfrekvente så vel i den lavfrekvente delen av spekteret. Spektrene ved 800 °C har induktive bidrag ved høye frekvenser som skyldes induktans i målecellas uskjermede kontaktledninger.

Til spektrene ble det tilpasset ekvivalentkretser på samme måte som beskrevet over for SCYb2. Ved 700, 800 og 1000 °C ble kretsen  $L(R_{b+kg}Q_{b+kg})(R_1Q_1)(R_2Q_2)$  benyttet.  $(R_{b+kg}Q_{b+kg})(R_1Q_1)(R_2Q_2)$  ble benyttet ved 600 °C, mens  $(R_{b+kg}Q_{b+kg})(R_1Q_1)$  ble brukt ved 500 °C.

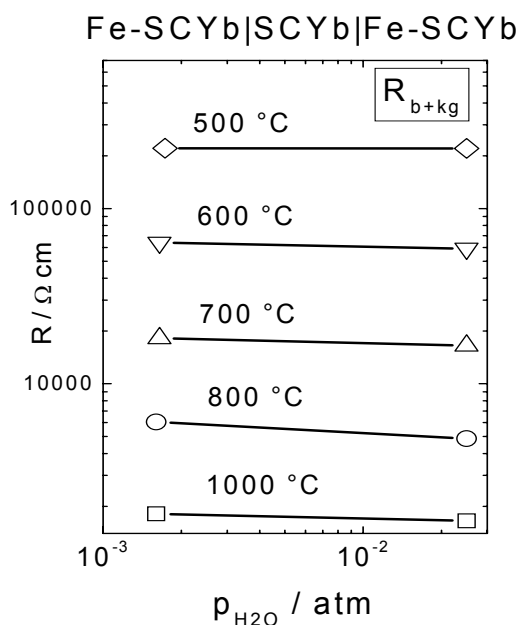
Den geometriske kapasitansen ble igjen beregnet med Likning 2.37. Figur 5.11 viser den geometriske kapasitansen som funksjon av  $p_{H_2O}$  for alle CPE-elementene.



Figur 5.11. Den geometriske kapasitansen som funksjon av  $p_{H_2O}$  for CPE-elementene brukt i tolkningen av impedansspektrene.

Variasjonen i  $C_{b+kg}^*$  synes å være tilfeldig med hensyn på både  $p_{H_2O}$  og temperatur. Som for SCYb2, tilskrives  $C_{b+kg}^*$  bulk og/eller korngrenser. Både  $C_1^*$  og  $C_2^*$  avtar med økende  $p_{H_2O}$  og synkende temperatur.  $C_1^*$  og  $C_2^*$  er av en slik størrelsesorden at de må tilskrives elektrodeprosesser.

Figur 5.12 viser den spesifikke motstanden til  $R_{b+kg}$  som funksjon av  $p_{H_2O}$  ved 500, 600, 700, 800 og 1000 °C.

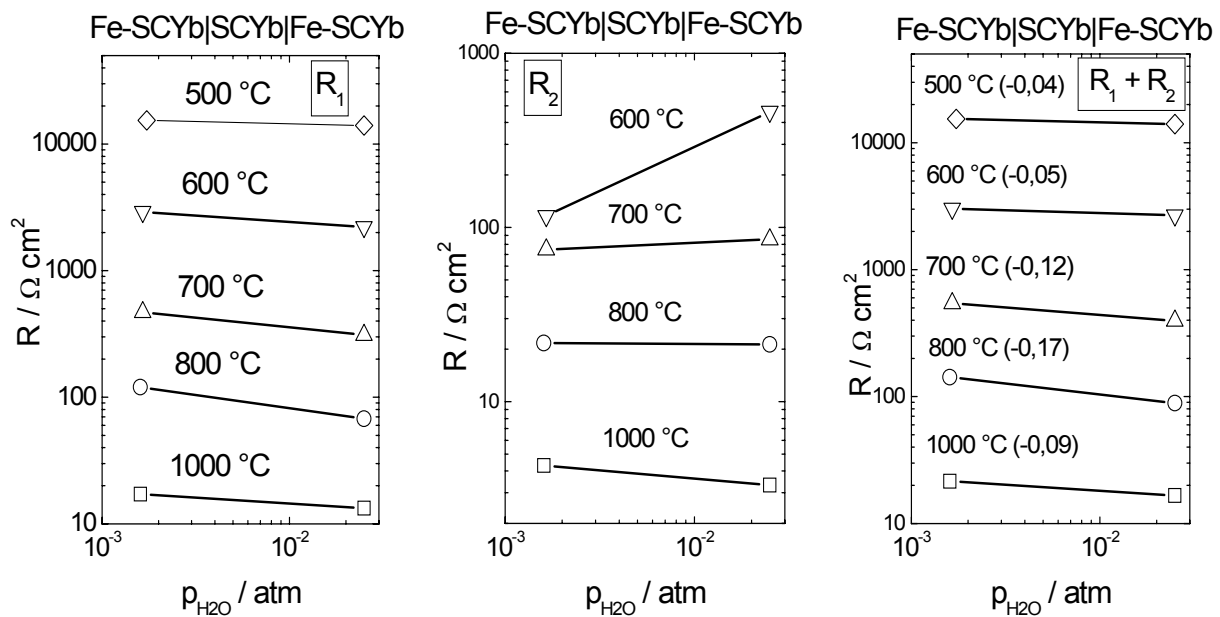


Figur 5.12. Spesifikk motstand som funksjon av  $p_{H_2O}$  for  $R_{b+kg}$ .



Summen av den spesifikke bulk- og korn grensemotstanden øker med avtagende  $p_{\text{H}_2\text{O}}$  og temperatur.

Figur 5.13 viser den arealspesifikke motstanden til  $R_1$ ,  $R_2$  og  $R_1 + R_2$  som funksjon av  $p_{\text{H}_2\text{O}}$  ved alle de undersøkte temperaturene. I figuren til høyre vises også stigningstallet ved en lineær kurvetilpasning av  $\log(R_1 + R_2)$  som funksjon  $\log p_{\text{H}_2\text{O}}$  for den aktuelle temperaturen.



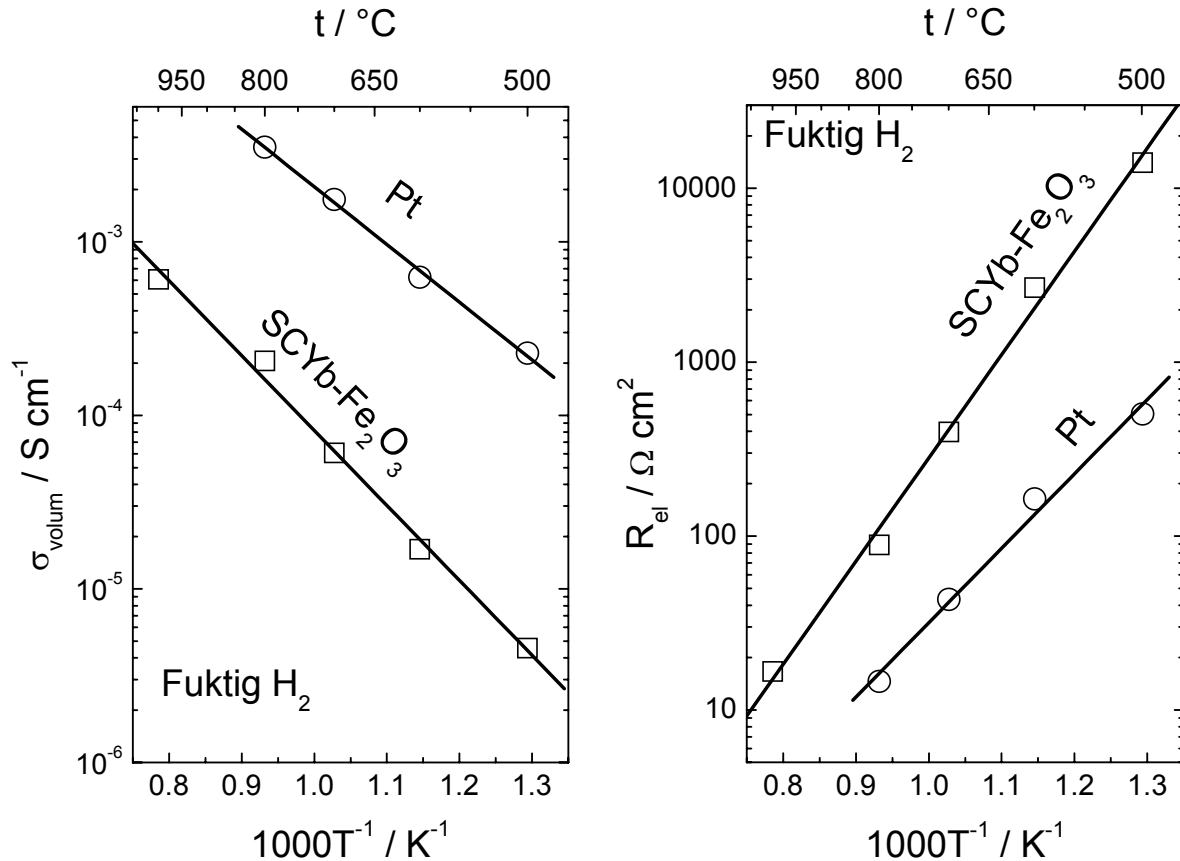
Figur 5.13. Den arealspesifikke motstanden til  $R_1$ ,  $R_2$  og  $R_1 + R_2$  som funksjon av  $p_{\text{H}_2\text{O}}$ . I figuren til høyre vises stigningstallet for den aktuelle temperaturen i parentes etter temperaturen.

$R_1$  øker med avtagende  $p_{\text{H}_2\text{O}}$  for alle de undersøkte temperaturene.  $R_2$  øker med avtagende  $p_{\text{H}_2\text{O}}$  ved 800 og 1000 °C, mens den avtar med avtagende  $p_{\text{H}_2\text{O}}$  ved 600 og 700 °C. Siden  $R_1$  dominerer i forhold til  $R_2$ , øker summen av  $R_1$  og  $R_2$  med avtagende  $p_{\text{H}_2\text{O}}$  for alle temperaturene. Stigningstallene til  $R_1 + R_2$  som funksjon av  $p_{\text{H}_2\text{O}}$  i et dobbeltlogaritmisk plot varierer fra -0,04 (500 °C) til -0,17 (800 °C).

### Oppsummering av de to elektrodesystemene

Basert på tolkningen av impedansspektrene, tilskrives  $R_b$  og  $R_{kg}$  henholdsvis bulk- og korn grensemotstand. Imidlertid var det bare ved 500 og 600 °C med Pt som elektrodesystem at det lot seg gjøre å separere  $R_b$  og  $R_{kg}$ . For de andre målebetingelsene er det kun summen av  $R_b$  og  $R_{kg}$  som er kjent. For å kunne sammenligne, defineres derfor volummotstanden,  $R_{\text{volum}}$ , som summen av  $R_b$  og  $R_{kg}$  og videre volumledningsevnen,  $\sigma_{\text{volum}}$ , som den inverse av  $R_{\text{volum}}$ .

$R_1$  og  $R_2$  er assosiert med elektrodeprosesser. Følgelig vil summen av  $R_1$  og  $R_2$  være lik den totale elektrokjemiske motstanden,  $R_{el}$ . Figur 5.14 viser den spesifikke volumledningsevnen og den arealspesifikke elektrokjemiske motstanden som funksjon av invers temperatur i fuktig  $H_2$  for de to elektrodesystemene.



Figur 5.14. Den spesifikke volumledningsevnen og den arealspesifikke elektrokjemiske motstanden som funksjon av invers temperatur i fuktig  $H_2$  for de to elektrodesystemene. De rette linjene er fra regresjonsanalysen som ga aktiveringsenergiene.

Aktiveringsenergien ble beregnet for de fire datasettene. For volumledningsevnen, ble aktiveringsenergien beregnet fra stigningstallet til  $\ln(\sigma T)$  mot  $1/T$  (som gitt i Likning 2.18), mens aktiveringsenergien til den inverse elektrokjemiske motstanden ble beregnet fra  $\ln(1/R_{el})$  mot  $1/T$ .

Aktiveringsenergien til volumledningsevnen ble målt  $71 \text{ kJ mol}^{-1}$  og  $91 \text{ kJ mol}^{-1}$  med bruk av henholdsvis Pt og SCYb- $Fe_2O_3$  som elektrodesystem. Aktiveringsenergien til den inverse av den elektrokjemiske motstanden ble målt til  $82 \text{ kJ mol}^{-1}$  for Pt og  $114 \text{ kJ mol}^{-1}$  for SCYb- $Fe_2O_3$ .

## 5.3 Elektrisk karakterisering av de elektrokjemiske cellene

Det ble konstruert to elektrokjemiske celler med BCY og SCYb som elektrolytter. De elektrokjemiske cellene kan beskrives som  $\text{H}_2, (\text{Ar}), \text{H}_2\text{O}, \text{Pt} | \text{BCY} | \text{Pt}, \text{N}_2, (\text{H}_2\text{O})$  og  $\text{H}_2, (\text{H}_2\text{O}), \text{Pt} | \text{SCYb} | \text{Pt}, \text{N}_2$ . Med BCY som elektrolytt ble  $p_{\text{H}_2}$  på anodesida variert ved å blande inn Ar (konstant  $p_{\text{H}_2\text{O}} = 0,025 \text{ atm}$ ), mens det på katodesida ble gjort forsøk med og uten  $\text{H}_2\text{O}$ . Med SCYb som elektrolytt ble gjort forsøk med og uten  $\text{H}_2\text{O}$  på anodesida.

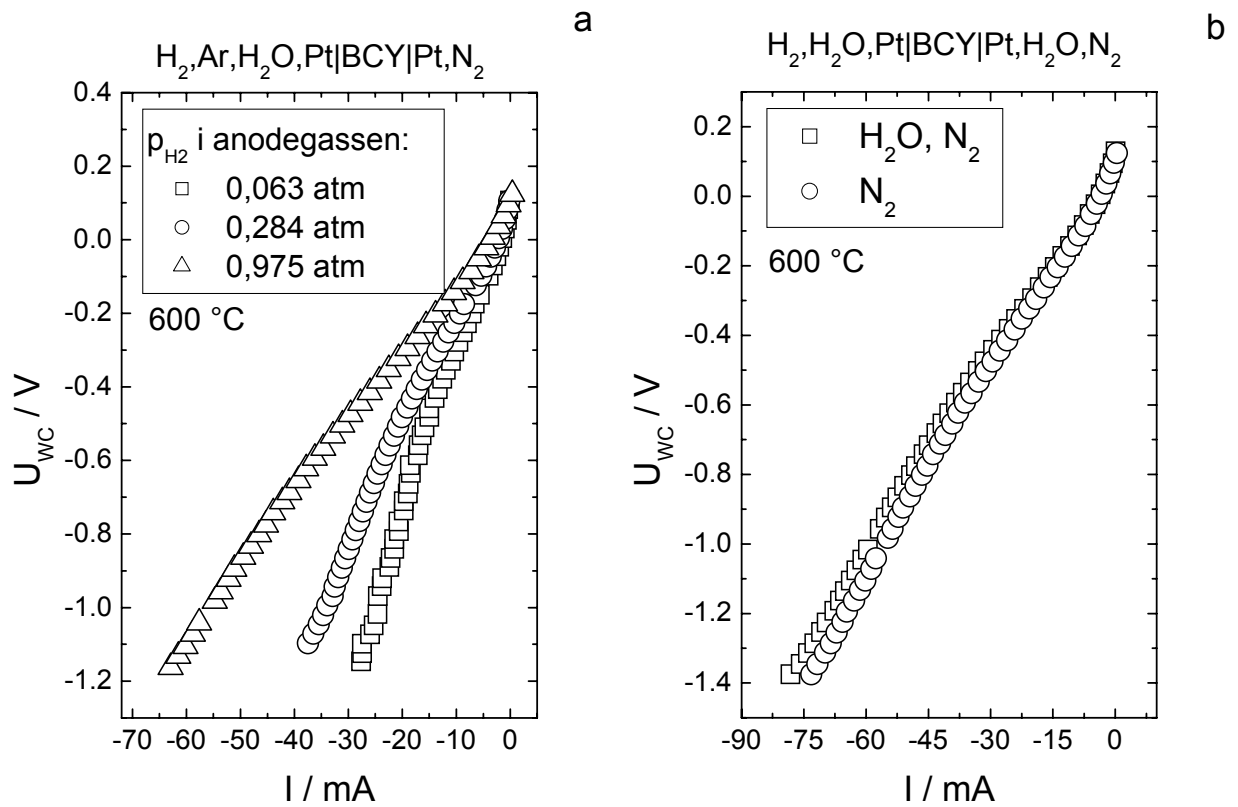
Begge cellene ble karakterisert med strøm-spenningsmålinger. I tillegg ble impedansspekte tatt opp på BCY-cella under polarisering.

### 5.3.1 Strøm-spenningsmålinger

To forskjellige måleoppsett ble benyttet for de to elektrokjemiske cellene. For cella med BCY som elektrolytt, ble Solartron 1286 benyttet, mens det manuelle oppsettet ble benyttet for SCYb-cella. Se 4.5.2 for eksperimentelle detaljer.

#### *BCY som elektrolytt (prøven BCY1)*

Figur 5.15a viser strømmen som funksjon av den påsatte spenningen (potensiostatisk modus) for tre  $p_{\text{H}_2}$  i den fuktige anodegassen ( $p_{\text{H}_2\text{O}} = 0,025 \text{ atm}$ ) med tørr katodegass ved  $600 \text{ }^\circ\text{C}$ . Figur 5.15b viser strømmen som funksjon av den påsatte spenningen for fuktig og tørr katodegass ved  $600 \text{ }^\circ\text{C}$ .

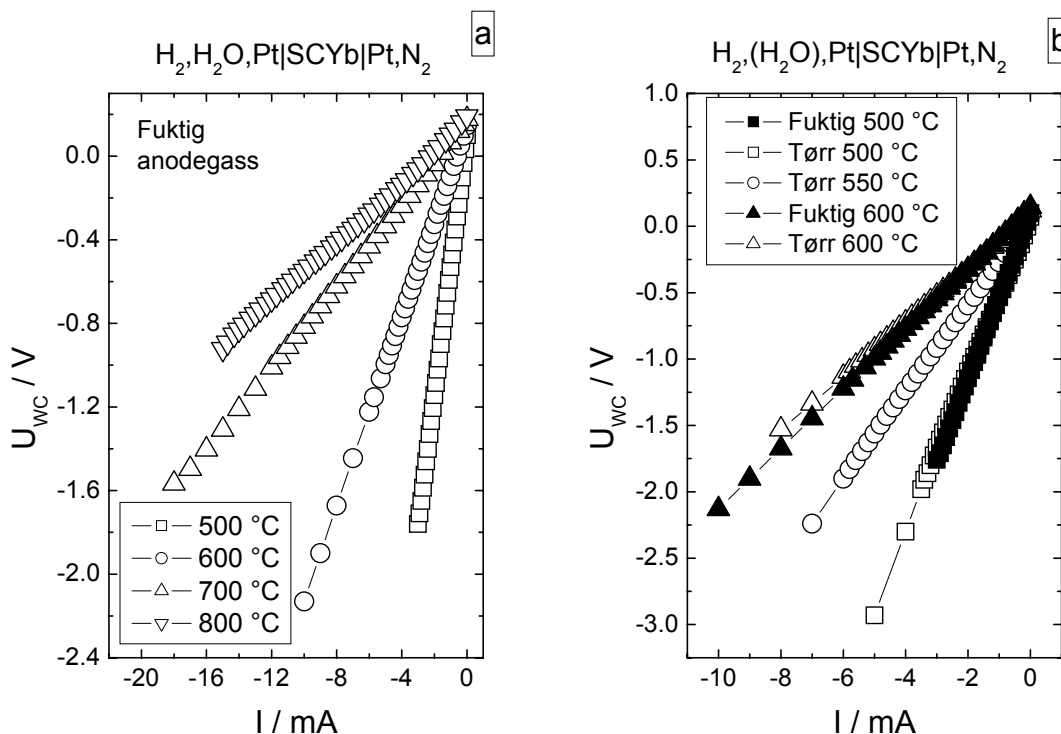


Figur 5.15. Den påsatte spenningen mellom arbeids- og motelektroden som funksjon av strømmen. I a varieres  $p_{H_2}$  i anodegassen, i b  $p_{H_2O}$  i katodegassen.

For en gitt spenning blir strømmen mer negativ med økende  $p_{H_2}$  i anodegassen. Strømmen er mer negativ når gassen i katodekammeret inneholder  $H_2O$  enn uten.

### SCYb som elektrolytt (prøven SCYb2)

$U_{WC}$  ble målt som funksjon av den påsatte strømmen (galvanostatisk modus). Det ble målt med fuktig og tørr anodegass i temperaturintervallet 500 – 800 °C. Målingene presenteres i Figur 5.16.



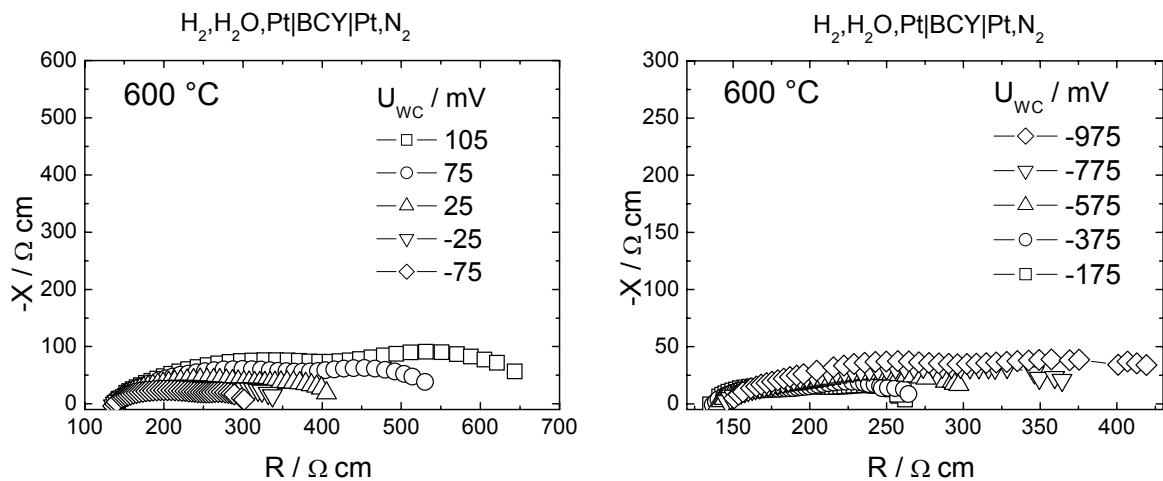
Figur 5.16. Spenningen mellom mot- og arbeidselektroden som funksjon av den påførte strømmen. I a vises kun forsøkene gjort med fuktig anodegass. I b vises forsøkene gjort med tørr anodegass samt to serier med fuktig anodegass til sammenligning.

For en gitt strøm blir spenningen mer negativ med avtagende temperatur. Ved store strømmer blir spenningen mer negativ når anodegassen fuktes enn når den ikke fuktes. Ved 600 °C og  $I = -6$  mA er  $U_{WC} = -1,134$  og  $-1,223$  V for henholdsvis tørr og fuktig anodegass. Fra omtrent -2,5 til 0 mA er forskjellen ubetydelig.

### 5.3.2 Impedansspektroskopi under polarisering

Det ble kun gjort målinger på den elektrokjemiske cella med BCY som elektrolytt.

Impedanssveipene ble tatt opp med de samme gassblandningene som ble benyttet da det ble gjort strøm-spenningsmålinger. Frekvensen ble variert fra 150 k til 0,1 Hz, og det ble målt med ti ulike polariseringer i potensiostatisk modus. Den åpne cellespenningen ble målt ved alle forsøksbetingelsene, og var slik at for alle polariseringer ble protoner pumpet fra anode til katodesiden av elektrolytten. Figur 5.17 viser ti impedansspektre for ti ulike polariseringer for fuktig  $H_2$  som anodegass og tørr  $N_2$  som katodegass.

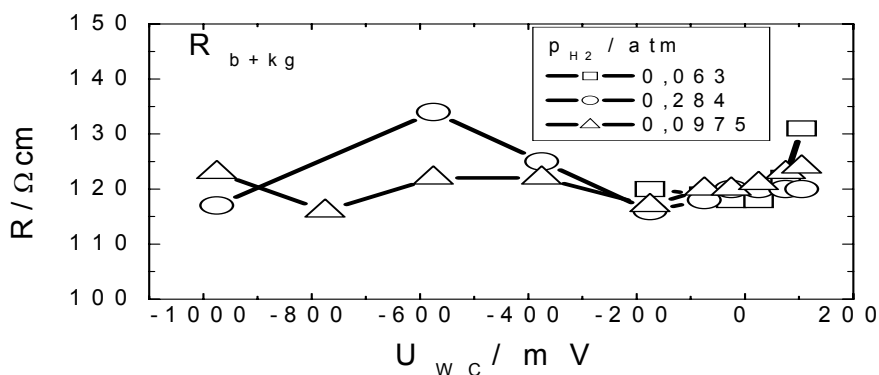


Figur 5.17. Impedansspektre for BCY1 for ti ulike polariseringer.

Den totale impedansen minker fra +105 til -175 mV hvor den er minst, for så å øke igjen. Spektrene ble tolket ved hjelp av EqC [54]. For å tolke spektrene, ble følgende krets benyttet:  $LR_{b+kg}(R_1Q_1)(R_2Q_2)(R_3Q_3)$ .

De geometriske kapasitansene for de tre RQ-leddene ble beregnet med Likning 2.37. Gjennomsnittsverdiene var  $1 \cdot 10^{-6}$ ,  $6 \cdot 10^{-6}$  og  $7 \cdot 10^{-4}$   $F\ cm^{-1}$  for henholdsvis  $C_1^*$ ,  $C_2^*$  og  $C_3^*$ . Så høye kapasitanser må skyldes prosesser på grenseflaten mellom elektroden og elektrolytten, og  $R_{b+kg}$  oppfattes derfor som volummotstanden.

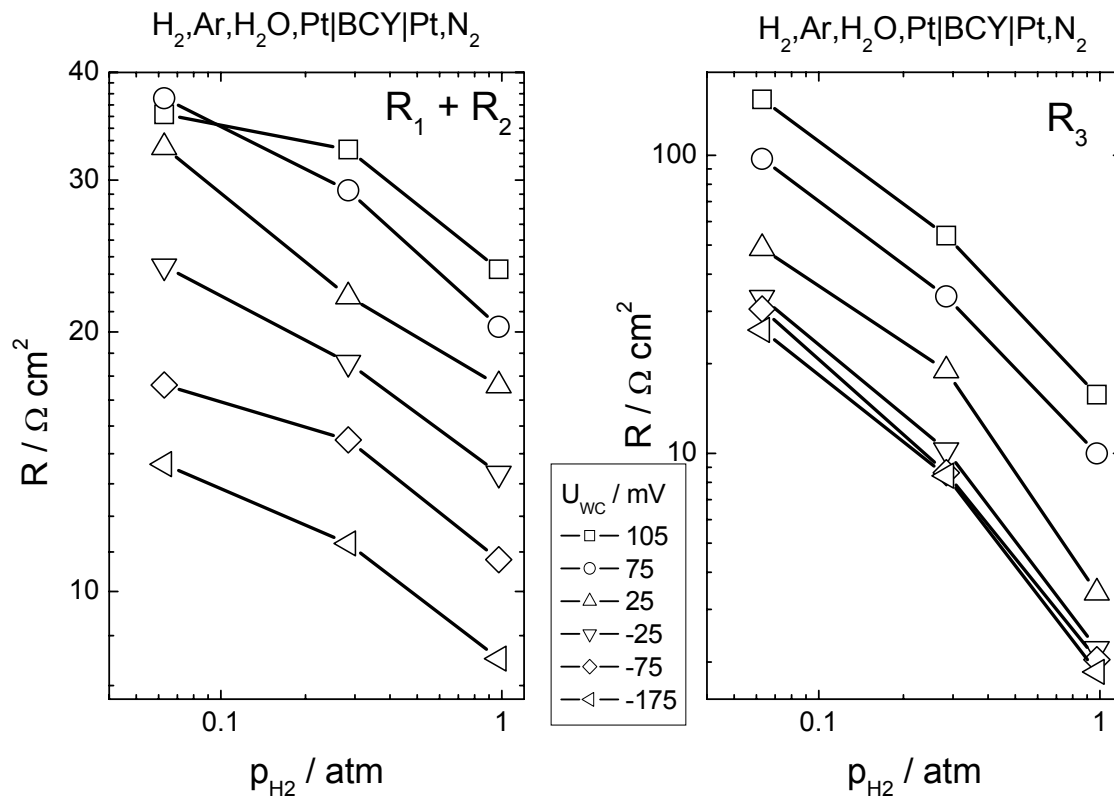
Den spesifikke motstanden til  $R_{b+kg}$  som funksjon av pålagt spenning mellom arbeids- og motelektroden,  $U_{WC}$ , er vist i Figur 5.18 for tre  $p_{H_2}$ .



Figur 5.18. Den spesifikke motstanden til  $R_{b+kg}$  som funksjon av  $U_{WC}$  for tre  $p_{H_2}$  i anodegassen.

Volummotstanden synes uavhengig av polarisering og  $p_{H_2}$ .

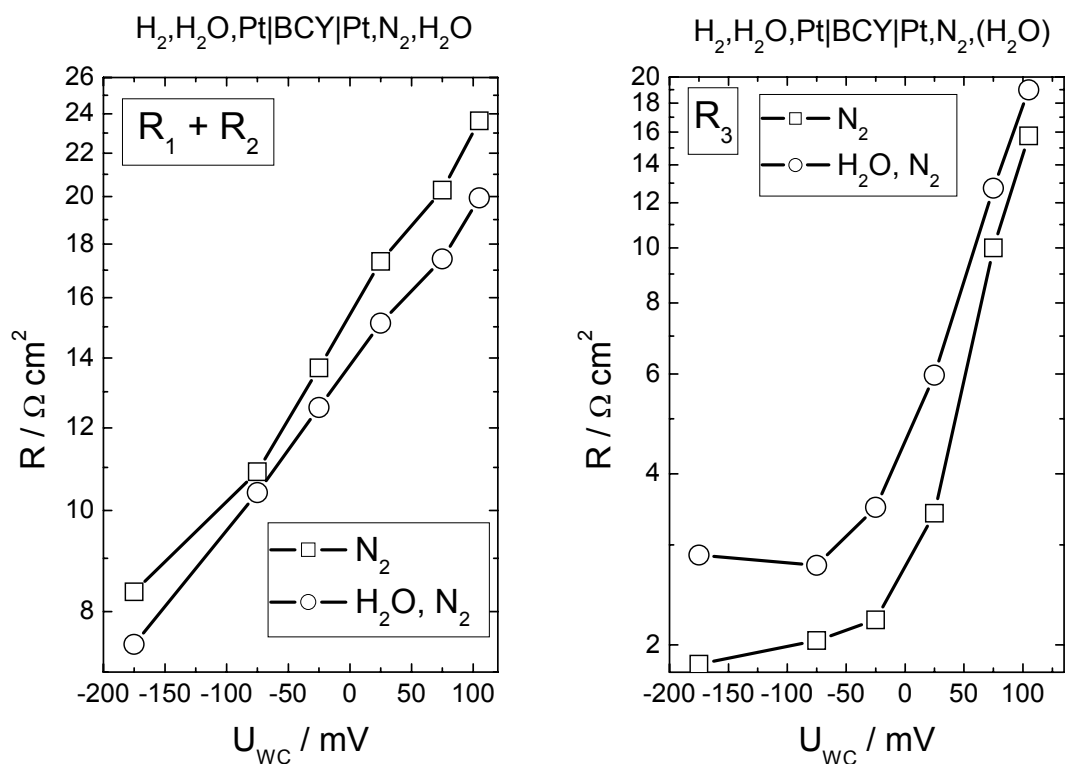
I Figur 5.19 er den arealspesifikke motstanden for summen av  $R_1$  og  $R_2$ , og  $R_3$  vist som funksjon av  $p_{H_2}$  henholdsvis til venstre og høyre. For noen spektre ble det kun benyttet to (RQ) ledd. Der det var tilfelle, ble  $R_1$  brukt i figuren til venstre, mens  $R_2$  ble brukt i figuren til høyre.



Figur 5.19. Den arealspesifikke motstanden som funksjon av  $p_{H_2}$  i anodegassen.

Den arealspesifikke motstanden øker med avtagende  $p_{H_2}$  og økende polarisering.  $R_1 + R_2$  synes å jevnt avta fra +105 til -175 mV ved isobar  $p_{H_2}$ , mens  $R_3$  derimot synes å gå mot et minimum.

Effekten av  $p_{H_2O}$  i katodegassen ble undersøkt. Den arealspesifikke motstanden som funksjon av  $U_{WC}$  er vist i Figur 5.20 for summen av  $R_1$  og  $R_2$ , og  $R_3$ .



Figur 5.20. Effekten av tørr og fuktig katodegass på den arealspesifikke motstanden for  $R_1 + R_2$  og  $R_3$  som funksjon av bias.

$R_1 + R_2$  er høyere i "tørr" N<sub>2</sub> sammenlignet med fuktig N<sub>2</sub>. Effekten av H<sub>2</sub>O er motsatt for  $R_3$ .

### 5.3.3 Polariseringskurver

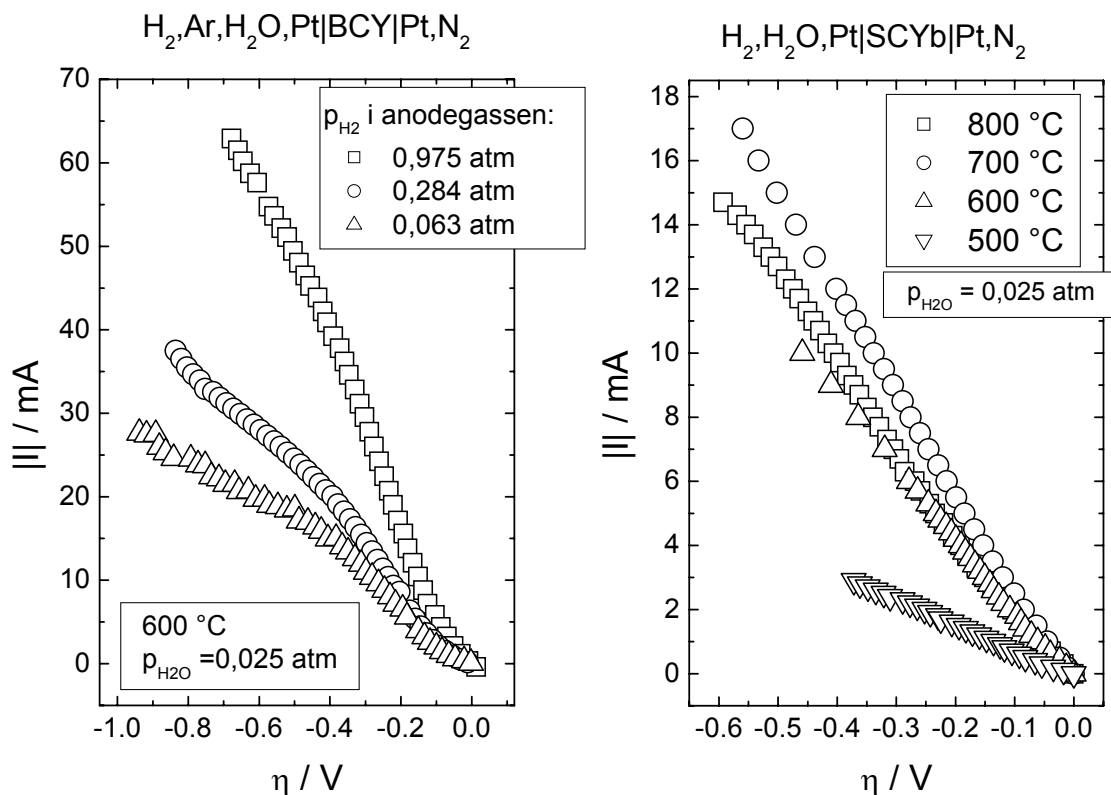
De elektrokjemiske cellene har protonledende elektrolytter, slik at en gradient i  $p_{H_2}$  og/eller  $p_{H_2O}$  gir en spenning over elektrolytten. Når det pumpes protoner gjennom elektrolytten, forandres den kjemiske sammensetningen i cellekamrene slik at spenningen over elektrolytten forandres (konsentrasjonspolarisering). Konsentrasjonspolariseringen ble beregnet som funksjon av påført strøm basert på den åpne cellespenningen (som ga lekkasjen av H<sub>2</sub> fra anode- til katodekammeret) og flowen av N<sub>2</sub> ut av katodekammeret. Det ble antatt at økningen i  $p_{H_2}$  ved påsatt strøm var uniform i hele katodekammeret og at elektrolyttens protontransporttall var lik 1. Videre ble det også antatt at det kun var gradienten i  $p_{H_2}$  som ga konsentrasjonspolarisering.

Elektrolyttenes volummotstand ble målt med impedansspektroskopi (Figur 5.14 og Figur 5.18 for henholdsvis SCYb og BCY), slik at spenningsfallet over elektrolytten ved en gitt strøm



(IR-tapet) kunne beregnes. Sammen med konsentrasjonspolariseringen ble IR-tapet trukket fra den målte spenningen ( $U_{WC}$ ), for å gi overpotensialet  $\eta$ . Generelt var konsentrasjonspolariseringen mindre enn 10 % av overpotensialet ved den høyeste polariseringen.

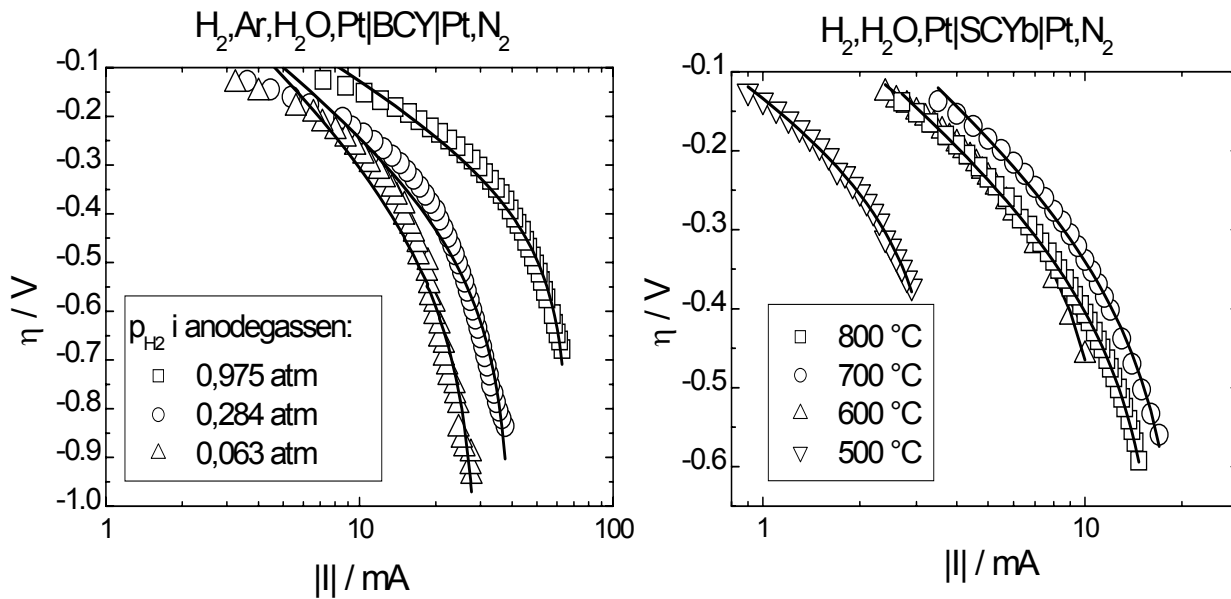
For å undersøke effekten av eventuelle massetransportoverpotensialer, plottes strømmen som funksjon av overpotensialet med lineære akser. Forsøksbetingelsene er gitt i figuren.



Figur 5.21. Strømmen som funksjon av overpotensialet, korrigert for IR-tapet og konsentrasjonspolarisering.

Polariseringskurvene i Figur 5.21 er enten rette eller flater ut ved høy polarisering, selv om eksponentiell oppførsel er forventet i henhold til Butler-Volmerlikningen (Likning 2.21). Dette viser at massetransportoverpotensialet ikke kan neglisjeres, selv om de påsatte strømmene er lavere enn den begrensende strømmen, og for å finne ladningsoverføringskoeffisienten, utvekslingsstrømtettheten og den begrensende strømtettheten, benyttes Likning 2.25 for høye overpotensialer ( $|\eta| > 0,12V$ ).

Figur 5.22 viser de samme polariseringskurvene som i Figur 5.21, men med logaritmen til strømmen langs x-aksen, sammen med de tilpassede kurvene.



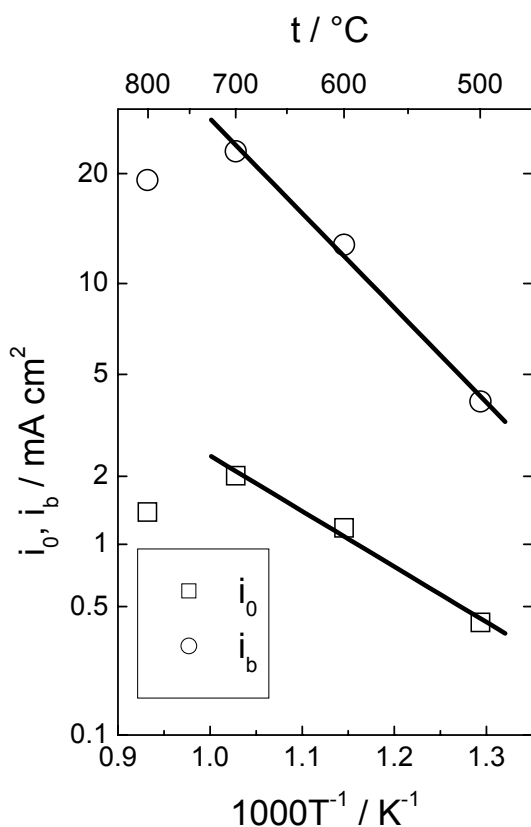
Figur 5.22. Overpotensialet som funksjon av strømmen. De heltrukne kurvene viser de tilpassede kurvene.

Resultatet av kurvetilpassingen er vist i Tabell 5.2.

Tabell 5.2. Utvekslingsstrømtettheten,  $i_0$ , den begrensende strømtettheten,  $i_b$ , og ladningsoverføringskoeffisienten,  $\alpha$ , til BCY og SCYb.

| BCY             |                             |                             |          | SCYb     |                             |                             |          |
|-----------------|-----------------------------|-----------------------------|----------|----------|-----------------------------|-----------------------------|----------|
| $p_{H_2}$ / atm | $i_0$ / mA cm <sup>-2</sup> | $i_b$ / mA cm <sup>-2</sup> | $\alpha$ | $t$ / °C | $i_0$ / mA cm <sup>-2</sup> | $i_b$ / mA cm <sup>-2</sup> | $\alpha$ |
| 0,975           | 4,8                         | 74                          | 0,6      | 800      | 1,4                         | 19                          | 0,5      |
| 0,284           | 3,5                         | 44                          | 0,4      | 700      | 2,0                         | 23                          | 0,5      |
| 0,063           | 3,7                         | 33                          | 0,4      | 600      | 1,2                         | 13                          | 0,7      |
|                 |                             |                             |          | 500      | 0,42                        | 4,0                         | 0,4      |

Overraskende, så var både utvekslingsstrømtettheten og den begrensende strømtettheten til SCYb høyere ved 700 enn 800 °C. Figur 2.8 viser utvekslingsstrømtettheten og den begrensende strømtettheten som funksjon av invers temperatur for SCYb-cella.



Figur 5.23. Utsvekslingsstrømtettheten og den begrensede strømtettheten for cella  $\text{H}_2, \text{H}_2\text{O}, \text{Pt}|\text{SCYb}|\text{Pt}, \text{N}_2$ .

Aktiveringsenergien, når målingene ved 800 °C ble utelatt og beregnet fra stigningstallet til  $\ln(i_i)$  mot  $1/T$ , var 50 og 55  $\text{kJ mol}^{-1}$  for henholdsvis utvekslingsstrømtettheten og den begrensede strømtettheten.

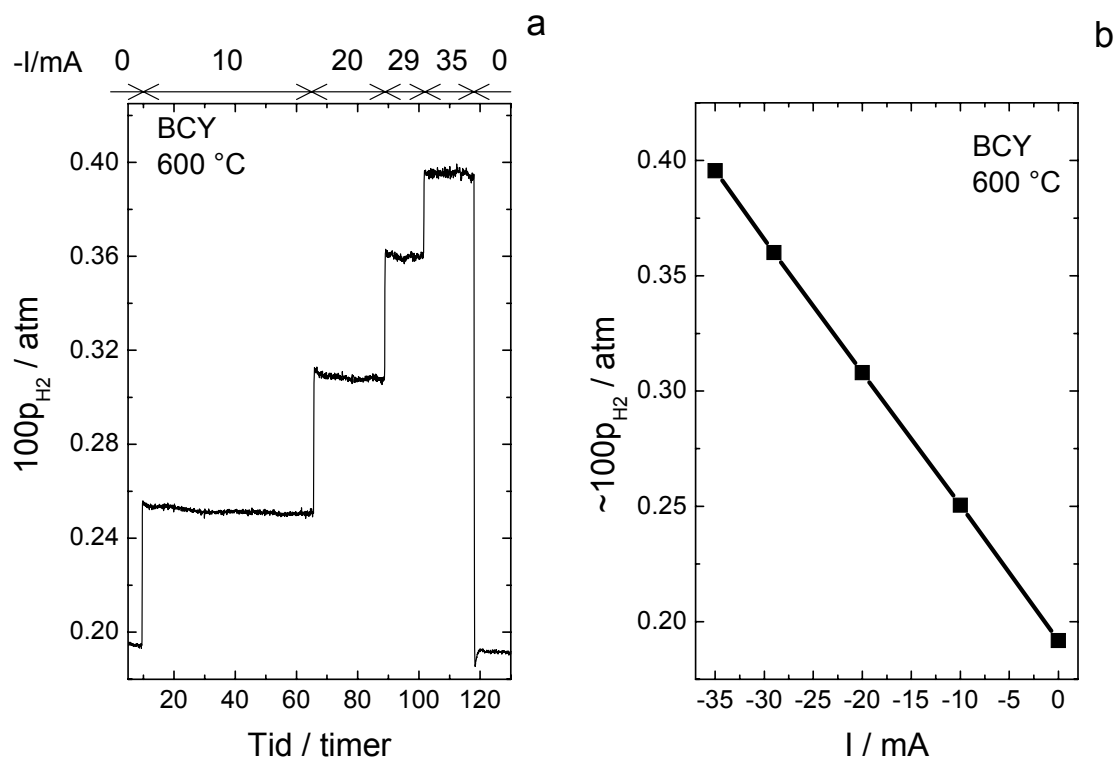
## 5.4 Elektrokjemisk pumping av hydrogen

De elektrokjemiske cellene, som ble karakterisert i 5.3, ble benyttet til å pumpe hydrogen fra anode- til katodesida.

### *BCY som elektrolytt (prøven BCY1)*

Kalibreringene som ble gjort for massespektrometeret (beskrevet i 4.5.4) kunne ikke benyttes på målingene av den elektrokjemiske pumpinga av hydrogen med BCY som elektrolytt. Dette skyldtes at massespektrometeret var til omfattende vedlikehold i tiden mellom målingene presentert her og selve kalibreringen, slik at nye innstillinger hadde blitt gjort på

massespektrometeret. I Figur 5.24 vises derfor det omtrentlige partialtrykket til  $H_2$  som funksjon av tid (a) og strøm (b).

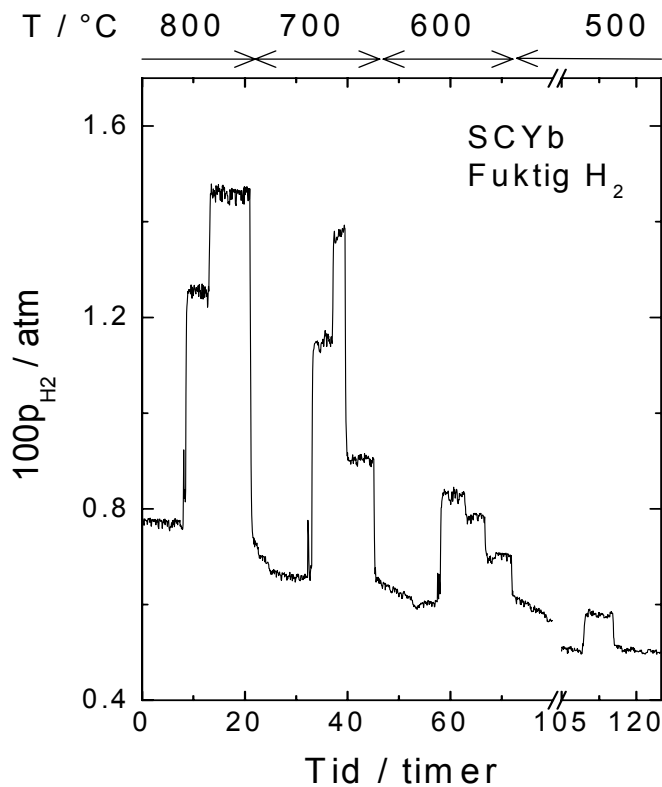


Figur 5.24. Partialtrykket til  $H_2$  i katodegassen som funksjon av tid (a) og strøm (b).

At  $p_{H_2}$  øker lineært med økende negativ påført strøm (uten å bøye av), indikerer at hydrogenpumpingskapasiteten ikke var nådd.

### SCYb som elektrolytt (prøven SCYb2)

Figur 5.25 viser partialtrykket av  $H_2$  i katodegassen som funksjon av tid ved åpen og lukket krets i temperaturintervallet i  $800 - 500\text{ }^\circ\text{C}$ .



Figur 5.25. Variasjonen i  $p_{H_2}$  i katodegassen over 125 timer. Det ble målt ved fire temperaurer og ulike strømmer for de fire temperaturene. Variasjonen i temperatur er vist øverst i figuren.

Ved  $t = 0$  timer er kretsen åpen. Innholdet av  $H_2$  skyldes lekkasje. Kretsen lukkes, og  $p_{H_2}$  øker. Samtidig som kretsen åpnes igjen, reduseres temperaturen, og innholdet av  $H_2$  stabiliserer seg på et lavere nivå. Lekkasjen av  $H_2$  synker altså med synkende temperatur. For å beregne dannelsen av  $H_2$  på katoden,  $r_{H_2}$ , ved en påsatt strøm, brukes lekkasjen ved den aktuelle temperaturen som utgangspunkt.

Tabell 5.3 viser dannelsen av  $H_2$  på katoden. Den maksimale dannelsen av  $H_2$  (til høyre i tabellen) er bestemt av  $I$  gjennom  $r_{H_2, \text{maks}} = I/2F$ .

**Tabell 5.3. Dannelsen av  $H_2$  på katoden,  $r_{H_2}$ , for de forskjellige forsøksbetingelsene. Verdiene i parentes angir det eksperimentelle standardavviket. Ved fuktig og tørr menes det fuktig og tørr anodegass. Til høyre, den maksimale dannelsen av  $H_2$ .**

| I / mA | $r_{H_2} / 10^{-8} \text{ mol } H_2 \text{ s}^{-1}$ |          |          |         |         |         |         | Maks. |
|--------|---|----------|----------|---------|---------|---------|---------|-------|
|        | 800 °C  | 700 °C   | 600 °C   |         | 550 °C  | 500 °C  |         |       |
|        | Fuktig  | Fuktig   | Fuktig   | Tørr    | Tørr    | Fuktig  | Tørr    |       |
| -18    | 8,28(16)  | 8,58(14) |          |         |         |         |         | 9,33  |
| -12    | 5,81(14)  | 5,90(15) |          |         |         |         |         | 6,22  |
| -6     |   | 2,96(9)  |          |         |         |         |         | 3,11  |
| -5,4   |   |          |          | 2,60(7) |         |         |         | 2,80  |
| -5,2   |   |          | 2,69(12) |         |         |         |         | 2,69  |
| -4     |   |          | 2,17(8)  |         |         |         |         | 2,07  |
| -3,4   |   |          |          |         | 1,64(7) |         |         | 1,76  |
| -2     |   |          | 1,20(7)  | 1,04(6) |         |         | 0,99(4) | 1,04  |
| -1,9   |   |          |          |         |         | 0,88(6) |         | 0,98  |

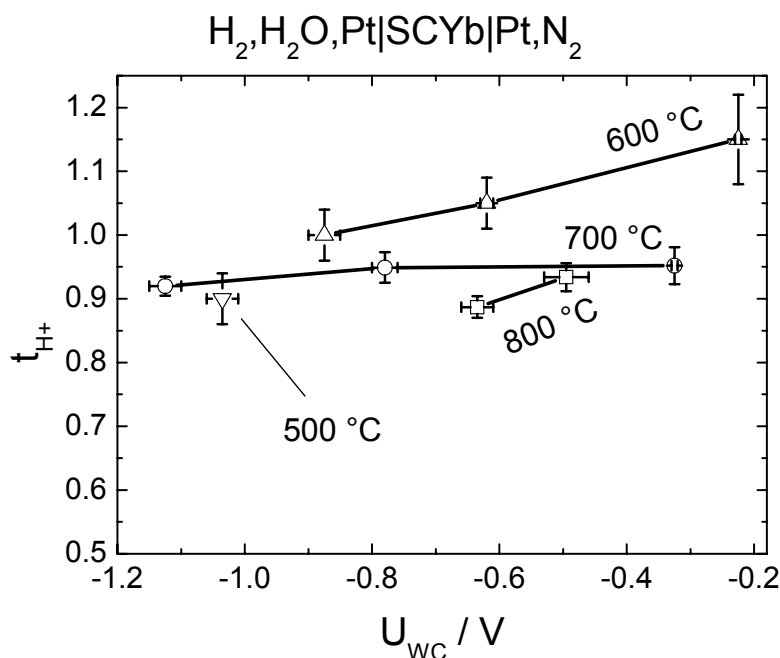
Det ioniske transporttallet,  $t_{ion}$ , kan bestemmes fra forholdet mellom den målte og den maksimale dannelsen av  $H_2$ , og er gitt i Tabell 5.4.

**Tabell 5.4.  $t_{ion}$  til SCYb for de samme eksperimentelle betingelsene som i Tabell 5.3. Verdiene i parentes angir standardavviket.**

| I / mA | $t_{ion}$ |           |         |           |         |         |         |
|--------|-----------|-----------|---------|-----------|---------|---------|---------|
|        | 800 °C    | 700 °C    | 600 °C  |           | 550 °C  | 500 °C  |         |
|        | Fuktig    | Fuktig    | Fuktig  | Tørr      | Tørr    | Fuktig  | Tørr    |
| -18    | 0,887(17) | 0,920(15) |         |           |         |         |         |
| -12    | 0,934(22) | 0,949(24) |         |           |         |         |         |
| -6     |           | 0,952(29) |         |           |         |         |         |
| -5,4   |           |           |         | 0,929(25) |         |         |         |
| -5,2   |           |           | 1,00(4) |           |         |         |         |
| -4     |           |           | 1,05(4) |           |         |         |         |
| -3,4   |           |           |         |           | 0,93(4) |         |         |
| -2     |           |           | 1,15(7) | 1,00(6)   |         |         | 0,95(4) |
| -1,9   |           |           |         |           |         | 0,90(4) |         |

Målingene for 600, 700 og 800 °C presentert i Tabell 5.4 indikerer at hydrogenpumpingskapasiteten allerede var nådd ved den laveste målte dannelsen av H<sub>2</sub>.

Spenningen mellom arbeids- og motelektroden ble målt samtidig med dannelsen av H<sub>2</sub>. Denne varierte med tid. For å plote  $t_{ion}$  som funksjon av  $U_{WC}$ , må  $t_{ion}$  derfor plottes over et intervall i spenning. Figur 5.26 viser  $t_{ion}$  som funksjon av  $U_{WC}$  for fire temperaturer med fuktig anodegass. Spenningsintervallet og standardavviket til  $t_{ion}$  er indikert for hvert punkt, og hjelpelinjer er trukket isotermt.



Figur 5.26. Det ioniske transporttallet ( $t_{ion}$ ) til SCYb som funksjon av spenningen mellom arbeids- og motelektrode. Spenningen varierte over det tidsrommet som  $t_{ion}$  ble målt, og er derfor angitt over et intervall.

$t_{ion}$  øker med økende  $U_{WC}$ . Med unntak av målingen ved 500 °C, indikerer Figur 5.26 at for en gitt spenning, øker  $t_{ion}$  med avtagende temperatur.

Feilkilder i bestemmelsen av  $t_{ion}$  ble diskutert i eksperimentelkapittelet. Det ble særlig pekt på kalibreringen av massespektrometeret (4.5.4) og beregningen av flowen ut av katodekammeret (4.4.2) som mulige systematiske feilkilder. Basert på denne diskusjonen, synes det ikke urimelig å anta at disse, enten en eller begge, har bidratt på en slik måte at  $t_{ion}$  er bestemt  $> 1$ . Det påpekes at disse systematiske feilkildene påvirker resultatets nøyaktighet,

ikke dets presisjon. Som indikert i Figur 5.26, tillater standardavviket til  $t_{\text{ion}}$  å sammenligne målingene med hverandre.

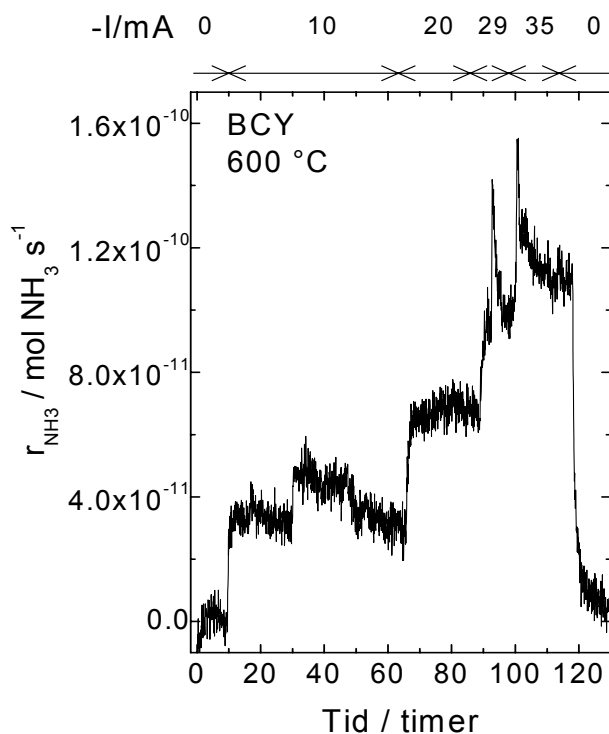
## 5.5 Elektrokjemisk produksjon av ammoniakk

De elektrokjemiske cellene, som ble karakterisert i 5.3 og studert som elektrokjemisk hydrogenpumpe i 5.4, ble benyttet til å elektrokjemisk produsere  $\text{NH}_3$ .

### *BCY som elektrolytt (prøven BCY1)*

Den laveste detekterbare forandringen i konsentrasjonen til  $\text{NH}_3$ ,  $c_{\text{NH}_3}$ , ble funnet til å være omtrent 2 ppm ved visuell inspeksjon av  $p_{\text{NH}_3}$  som funksjon av tiden ved åpen krets.

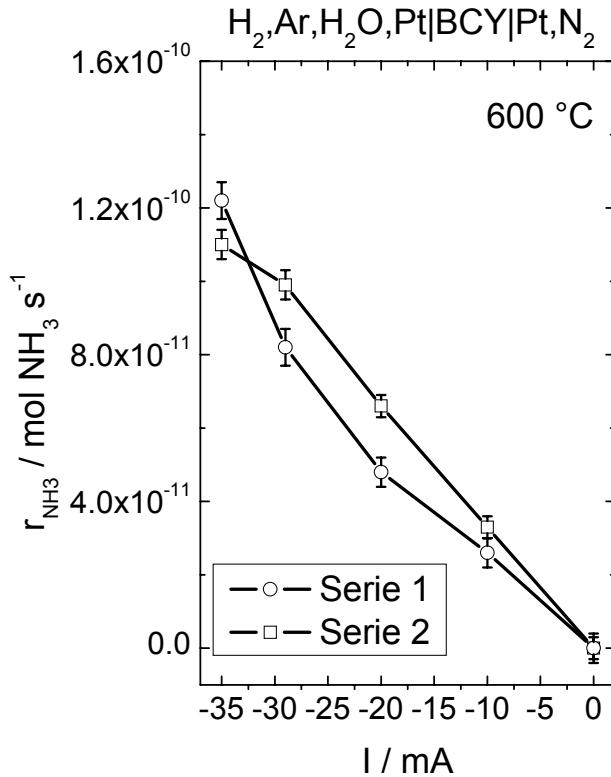
Fuktig gass med  $p_{\text{H}_2} = 0,55$  atm (Ar som rest) ble benyttet som anodegass i det  $5,8 \cdot 10^{-6}$  mol tørr  $\text{N}_2 \text{ s}^{-1}$  strømmet over katoden. Det var dermed mulig å måle forandringer i mengden dannet ammoniakk helt ned til  $5,8 \cdot 10^{-6} \text{ mol s}^{-1} \times 2 \text{ ppm} \sim 1 \cdot 10^{-11} \text{ mol s}^{-1}$ . Figur 5.27 viser produksjonen av  $\text{NH}_3$ ,  $r_{\text{NH}_3}$ , ved  $600^\circ\text{C}$  som funksjon av tid da strømmen ble variert fra 0 til -35 mA.



Figur 5.27. Produksjon av  $\text{NH}_3$  som funksjon av tid når strømmen ble variert. Variasjonen i strøm vises øverst i figuren.



For å sjekke repeterbarheten ble forsøket gjort om igjen. Den gjennomsnittlige produksjonen av  $\text{NH}_3$  og dets standardavvik ble beregnet for hver strøm. Figur 5.28 viser produksjonen av  $\text{NH}_3$  som funksjon av påført strøm for de to måleseriene.



Figur 5.28. Produksjon av  $\text{NH}_3$  som funksjon av påført strøm for to måleserier ved 600 °C. Standardavviket til  $r_{\text{NH}_3}$  er indikert i figuren.

Forskjellen mellom de to måleseriene ligger for noen målepunkter utenfor de eksperimentelt beregnede standardavvikene. Som vist i Figur 5.27, er ikke den målte produksjonen av  $\text{NH}_3$  stabil som funksjon av tid, med enkelte uforklarlige hopp uten at reaksjonsbetingelsene ble forandret. Muligheten for at det ved en gitt strøm kan ha bli målt ved ”gal” produksjon synes derfor sannsynlig. Å bruke standardavviket for å avgjøre om to målepunkter er signifikant forskjellig er derfor galt, så lenge de systematiske feilene overskygger målingenes iboende variasjon.

Ved 600 °C i hydrogenholdige atmosfærer er både BCY og SCYb å betrakte hovedsakelig som protonledere (se 3.3). Den teoretiske produksjonen av  $\text{NH}_3$  ved en gitt strøm kan beregnes ved å bruke Faradays lov. Tabell 5.5 sammenligner den målte produksjonen av  $\text{NH}_3$  med den teoretiske.

**Tabell 5.5. Den målte produksjonen av  $\text{NH}_3$  for de to måleseriene. Utbyttet av  $\text{NH}_3$  i forhold til den teoretiske produksjonen i parentes.**

| I / mA | $r_{\text{NH}_3} / \text{mol NH}_3 \text{ s}^{-1}$ |                                | Teoretisk $r_{\text{NH}_3} / \text{mol NH}_3 \text{ s}^{-1}$ |
|--------|--|--------------------------------|--|
|        | Serie 1  | Serie 2                        |  |
| -10    | $2,6 \cdot 10^{-11}$ (0,07 %)                      | $3,3 \cdot 10^{-11}$ (0,10 %)  | $3,5 \cdot 10^{-8}$  |
| -20    | $4,8 \cdot 10^{-11}$ (0,07 %)                      | $6,6 \cdot 10^{-11}$ (0,10 %)  | $6,9 \cdot 10^{-8}$  |
| -29    | $8,2 \cdot 10^{-11}$ (0,08 %)                      | $9,9 \cdot 10^{-11}$ (0,10 %)  | $1,00 \cdot 10^{-7}$   |
| -35    | $1,22 \cdot 10^{-10}$ (0,10 %)                     | $1,11 \cdot 10^{-10}$ (0,09 %) | $1,21 \cdot 10^{-7}$   |

Utbyttet av  $\text{NH}_3$  synes uavhengig av I, og er  $\sim 0,1$  % på sitt høyeste.

### **SCYb som elektrolytt (prøven SCYb2)**

Den laveste detekterbare forandringen i  $c_{\text{NH}_3}$  ble funnet til å være omtrent 4 ppm ved visuell inspeksjon.

Det ble målt ved to ulike flower av tørr  $\text{N}_2$  over katoden. Ved den høye flowen ( $1,2 \cdot 10^{-5} \text{ mol s}^{-1}$ ) ble det målt ved 800, 700, 600 og 500 °C. Ved den lave ( $6,6 \cdot 10^{-6} \text{ mol s}^{-1}$ ) ble temperaturene 600, 550 og 500 °C undersøkt. Ved den laveste flowen var det dermed mulig å måle forandringer i mengden dannet ammoniakk helt ned til  $6,6 \cdot 10^{-6} \text{ mol s}^{-1} \times 4 \text{ ppm} \sim 3 \cdot 10^{-11} \text{ mol s}^{-1}$ .

800 og 700 °C ble kun studert med fuktig anodegass, mens det ved 550 °C kun ble målt med tørr anodegass. Ved 600 og 500 °C ble produksjonen av  $\text{NH}_3$  målt både med fuktig og tørr anodegass.

Eksempelvis gikk det opptil 5,4 mA gjennom prøven ved 600 °C. I løpet av de 4,5 timene dette forsøket varte, varierte spenningen over prøven fra -1,011 V (etter 15 sekunder) til -0,892 V ved forsøkets slutt.

For alle forsøksbetingelsene beskrevet over med prøven SCYb2, ble det ikke registrert at det ble dannet ammoniakk.

## 6. Diskusjon

Ammoniakk ble syntetisert i en elektrokjemisk reaktor med et protonledende oksid som elektrolytt, som vist i Figur 5.28. I dette kapittelet vil den elektrokjemiske reaktorens viktigste komponenter, elektrolytten og elektrodene, diskuteres og sammenlignes med relevante arbeider. Fokus vil først og fremst være på de elektrokjemiske prosessene som skjer på grenseflaten mellom elektrolytten og elektroden. Elektrolyttens rolle for den elektrokjemiske cella trekkes inn der det er nødvendig. Imidlertid vil kapittelet først diskutere elektrodesystemet SCYb-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, som ble benyttet på den protonledende elektrolytten SCYb.

### 6.1 Elektrodesystemet SCYb-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> med SCYb som elektrolytt

Undersøkelsen av elektroden i elektronmikroskopet viste at det meste av dens overflate var dekket av en ceriumrik fase, mens en mindre del var dekket av en strontium-jernfase. Dannelsen av fasene i elektroden kan forenklet beskrives med



For enkelhets skyld er ytterbium utelatt av reaksjonslikningen.

Støkiometrien til SrFeO<sub>3-δ</sub> under reduserende forhold ligger nært opptil SrFeO<sub>2,5</sub> [38], slik at Fe er treverdig. Siden noe Yb sannsynligvis var substituert for Fe i strontium-jernfasen (Tabell 5.1), kan fasen beskrives som SrFe<sub>1-x</sub>Yb<sub>x</sub>O<sub>2,5</sub>. Det kan også tenkes at noe Yb var løst i CeO<sub>2</sub>, slik at en bedre angivelse av denne fasen er Ce<sub>1-y</sub>Yb<sub>y</sub>O<sub>2-δ</sub>.

Ved reduserende betingelser, bør de elektriske egenskapene til SrFe<sub>1-x</sub>Yb<sub>x</sub>O<sub>2,5</sub> være sammenlignbare egenskapene til SrFeO<sub>2,5</sub>, fordi både Fe og Yb er treverdig. Som nevnt i 3.4, er den elektroniske ledningsevnen til SrFeO<sub>2,5</sub> relativ høy, og ~ 0,1 S cm<sup>-1</sup> under reduserende forhold ved 800 °C. Om de elektriske egenskapene til den ceriumrike fasen, synes det noe verre å gjøre antagelser all den tid informasjon om forbindelsens innhold av dopant/forurensning ikke er tilgjengelig. For Ce<sub>1-x</sub>Ml<sub>x</sub>O<sub>2-x</sub> avtar den elektroniske ledningsevnen med økende konsentrasjon av det treverdige kationet Ml (for eksempel [58]), og for Ce<sub>0,8</sub>Gd<sub>0,2</sub>O<sub>2-δ</sub> ved 800 °C er den ~ 0,5 S cm<sup>-1</sup> [59].

Ved 800 °C i fuktig H<sub>2</sub> ble volumledningsevnen til SCYb med Pt og SCYb-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> som elektrodesystemer målt til henholdsvis 4 · 10<sup>-3</sup> og 2 · 10<sup>-4</sup> S cm<sup>-1</sup> (Figur 5.14).

Volumledningsevnen målt med Pt som elektrodesystem er relativ lik  $7 \cdot 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$  målt av Bonanos i fuktig  $\text{H}_2$  på  $\text{Sr}_{0,995}\text{Ce}_{0,95}\text{Y}_{0,05}\text{O}_{3-\delta}$  (Figur 3.5).

Aktiveringsenergien til volumledningsevnen i fuktig  $\text{H}_2$  ble målt til 71 og 91  $\text{kJ mol}^{-1}$  med henholdsvis Pt og SCYb- $\text{Fe}_2\text{O}_3$  som elektrodesystem, målt i intervallet 500 – 800 °C (til 1000 °C for SCYb- $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ). de Vries beregnet aktiveringsenergien til 54  $\text{kJ mol}^{-1}$  i fuktig  $\text{H}_2$  (0,16 atm  $\text{H}_2\text{O}$ ) i intervallet 350 – 800 °C [60].

Siden elektrolytten er mye tykkere enn elektroden, og elektrodene inneholder faser med vesentlig høyere ledningsevne enn SCYb ( $\text{Ce}_{1-y}\text{Yb}_y\text{O}_{2-\delta}$  og  $\text{SrFe}_{1-x}\text{Yb}_x\text{O}_{2,5}$ ), bidrar ikke elektroden signifikant til å redusere den målte volumledningsevnen. Med SCYb- $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ble elektrolyttens ledningsevne tilsynelatende redusert med over en dekade sammenlignet med Pt ved 800 °C. Det foreslås derfor at den elektriske karakteriseringen av elektrodesystemet SCYb- $\text{Fe}_2\text{O}_3$  med SCYb som elektrolytt, i mangel av strømsamler, ble gjort med et elektrodeareal som i realiteten var mye mindre enn det nominelle arealet som laget av SCYb- $\text{Fe}_2\text{O}_3$  tilsynelatende dekket.

Den arealspesifikke elektrokjemiske motstanden,  $R_{el}$ , til elektrodesystemene Pt og SCYb- $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ble målt til henholdsvis 15 og 89  $\Omega \text{ cm}^2$  ved 800 °C i fuktig  $\text{H}_2$ . Ved å anta at forslaget presentert over for det reelle elektrodearealet til SCYb- $\text{Fe}_2\text{O}_3$  medfører riktighet, slik at elektrodearealet ved 800 °C egentlig er 40 ganger mindre enn det nominelt målte, kan en korrigert verdi for  $R_{el}$  beregnes. Den korrigerede arealspesifikke elektrokjemiske motstanden til SCYb- $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ved 800 °C i fuktig  $\text{H}_2$  er 2  $\Omega \text{ cm}^2$ . Dette er omtrent en dekade lavere enn målt for Pt. Ekstrapolerte resultater rapportert for en cermet av Ni-Sr $\text{Ce}_{0,9}\text{Yb}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$  indikerer en elektrokjemisk motstand på  $\sim 0,5 \Omega \text{ cm}^2$  i fuktig 10 %  $\text{H}_2$  ved 800 °C [41]. Denne verdien forventes å avta i fuktig  $\text{H}_2$ .

Fasediagrammet med SrO og  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  som endefaser (Figur 3.7) viser at det finnes ytterligere tre faser med et høyere innhold av strontium enn Sr $\text{FeO}_{3-\delta}$ . Dermed kan Sr $\text{FeO}_{3-\delta}$ , på grenseflaten mellom elektroden og elektrolytten, reagere med SCYb for å danne for eksempel Sr $_4\text{Fe}_3\text{O}_{10-\delta}$  og  $\text{CeO}_2$ . Med forbehold om kinetikkbegrensninger, medfører dette at anvendbarheten av Sr $\text{FeO}_{3-\delta}$  som et mulig elektrodemateriale for SCYb synes tvilsom.

## 6.2 Elektrisk karakterisering av de elektrokjemiske cellene

To elektrokjemiske celler med BCY og SCYb som elektrolyttmateriale, beskrevet i 5.3, ble polarisert slik at hydrogen ble oksidert på motelektroden (kammeret med H<sub>2</sub>). Med utgangspunkt i strøm-spenningskurvene, diskuteres de ulike overpotensialenes bidrag til det totale spenningsfallet, før de to cellenes karakteristika til slutt sammenlignes.

Bidraget fra elektrolytten, volummotstanden, til den totale motstanden for de elektrokjemiske cellene ble funnet med impedansspektroskopi. Volummotstanden til BCY er uavhengig av både polarisering og p<sub>H2</sub>, som vist i Figur 5.18. For SCYb-cella, ble det kun målt ved åpen krets. Volumledningsevnen til SCYb (den inverse av volummotstanden) har Arrhenius-type temperaturavhengighet (Figur 5.14).

Det ioniske transporttallet til SCYb, beregnet fra dannelsen av H<sub>2</sub> på katoden under polarisering, avtok med økende polarisering (Figur 5.26). Hydrogenpumpingskapasiteten var altså nådd ved den laveste målte dannelsen av H<sub>2</sub> på katoden. Matsumoto oppgir at hydrogenpumpingskapasiteten ved tilsvarende eksperimentelle betingelser (SCYb, Pt som elektroder, 900 °C og tørr Ar som katodegass) ble nådd i det summen av overpotensialene og IR-tapet var ~ 2 V [43], altså atskillig senere enn indikert i Figur 5.26.

I fuktig H<sub>2</sub> ved 600 °C ble volumledningsevnen til BCY og SCYb målt til henholdsvis  $8 \cdot 10^{-3}$  og  $6 \cdot 10^{-4}$  S cm<sup>-1</sup>. Sammenlignet med  $1 \cdot 10^{-2}$  [26] og  $2 \cdot 10^{-3}$  [29] S cm<sup>-1</sup> målt på henholdsvis BaCe<sub>0,9</sub>Gd<sub>0,1</sub>O<sub>3-δ</sub> [26] og Sr<sub>0,995</sub>Ce<sub>0,95</sub>Y<sub>0,05</sub>O<sub>3-δ</sub> [29] under tilsvarende eksperimentelle betingelser, indikerer at den målte ledningsevnen var noe lavere enn de rapporterte litteraturverdiene. At ledningsevnen til BCY er større enn til SCYb, skyldes blant annet den relativt store ortorombiske distorsjonen i SCYb, som gir to oksygenplasser i strukturen med ulike kjemiske omgivelser. Dette medfører forskjellig elektrontetthet omkring oksygenionene, og dermed forskjellig bindingsenergi for protonet. Forskjellen i bindingsenergi er foreslått å resultere i høyere aktiveringsenergi for protonets mobilitet i SCYb, sammenlignet med BCY [17].

Fokus flyttes nå fra elektrolyttens transportegenskaper til de elektrokjemiske prosessene på grenseflaten mellom elektrolytten og elektroden. IR-tapet og konsentrasjonspolariseringen ble trukket fra den målte spenningen, slik at aktiverings- og massetransportoverpotensialet kunne studeres. Siden massetransportoverpotensialet ikke kunne neglisjeres, ble Likning 2.25 benyttet til å finne utvekslingsstrømtettheten,  $i_0$ , og den begrensende strømtettheten,  $i_b$ . Ved 600 °C med fuktig H<sub>2</sub> som anodegass og tørr N<sub>2</sub> som katodegass var  $i_0$  4,8 og 1,2 og  $i_b$  74 og

13 mA cm<sup>-2</sup> for henholdsvis BCY og SCYb. Disse parametrene avhenger både av de katalytiske egenskapene og mikrostrukturen i området der den elektrokjemiske finner sted. Elektrodens mikrostruktur vil blant annet avhenge av produksjonsmåten, for eksempel avbrenningstemperaturen. For de to cellene ble elektrodene produsert på samme måte. Etter hvert er det rimelig å anta at elektrodens ytelse faller, fordi platinapartiklene agglomererer slik at antall trippelpunkter avtar. For målingene som er presentert i denne oppgaven, var BCY-cella eksponert for høy temperatur i atskillig flere døgn enn SCYb-cella. Hvis det skulle være en forskjell i elektrodens mikrostruktur, burde dette favorisere SCYb-cella. Elektrodekinetikken må altså være hurtigere på Pt-BCY enn på Pt-SCYb grenseflaten.

De målte parametrene kan sammenlignes med verdier fra litteraturen. Denne oppgavens verdier for  $i_0$  og  $i_b$  ved 600 °C er høyere enn 0,8 og 5 mA cm<sup>-2</sup> som ble målt på systemet Pd-SCYb av Zisekas og medarbeidere [42]. Tabell 6.1 viser aktiveringsenergien og den preekspontielle faktoren til  $i_0$  og  $i_b$  sammenlignet med verdier funnet fra litteraturen for lignende systemer under tilsvarende eksperimentelle betingelser.

*Tabell 6.1. Aktiveringsenergien,  $E_i$ , og den preekspontielle faktoren,  $A_i$ , til utvekslingsstrømtettheten,  $i_0$ , og til den begrensende strømtettheten,  $i_b$ , sammenlignet med verdier fra litteraturen.*

| $E_i / \text{kJ mol}^{-1}$ |       | $A_i / \text{A cm}^{-2}$ |       | System   | Temperaturområde | Referanse           |
|----------------------------|-------|--------------------------|-------|--|------------------|---------------------|
| $E_0$                      | $E_b$ | $A_0$                    | $A_b$ |  |                  |                     |
| 50                         | 55    | 1,0                      | 22    | Pt-SCYb  | 500 – 700 °C     | Denne oppgaven      |
| 63                         | 58    | 3,8                      | 15    | Pd-SCYb  | 400 – 700 °C     | Zisekas et al. [42] |
|                            | 72    |                          |       | Pt-Sr <sub>0,995</sub> Ce <sub>0,95</sub> Y <sub>0,05</sub> O <sub>3-δ</sub> | Ikke angitt      | Kek et al. [40]     |
|                            | 68    |                          |       | Ni-Sr <sub>0,995</sub> Ce <sub>0,95</sub> Y <sub>0,05</sub> O <sub>3-δ</sub> | Ikke angitt      | Kek et al. [40]     |
|                            | 113   |                          |       | Ni-Sr <sub>0,995</sub> Ce <sub>0,95</sub> Y <sub>0,05</sub> O <sub>3-δ</sub> | 600 – 800 °C     | Bonanos et al. [61] |

Som vist i Tabell 6.1, er aktiveringsenergiene sammenlignbare med verdier fra litteraturen. Det er også interessant å sammenligne aktiveringsenergien funnet fra  $i_0$  med aktiveringsenergien funnet fra den inverse av den elektrokjemiske motstanden,  $R_{cl}$ , målt med impedansspektroskopi (Figur 5.14). Disse bør være sammenlignbare fordi størrelsene er proporsjonale med hverandre (Likning 2.22), så lenge oscillasjonsspenningen er tilstrekkelig lav. Den elektrokjemiske motstanden målt i samme temperaturintervall (500 – 700 °C), gir 76 kJ mol<sup>-1</sup> for aktiveringsenergien fra den inverse elektrokjemiske motstanden. Hvorvidt de to aktiveringsenergiene er signifikant forskjellig, er opplagt et spørsmål om usikkerheten i målingene. Å beregne usikkerheten i aktiveringsenergien med Likning 4.6, medfører at den

relative usikkerheten i  $R_{el}$  og  $i_0$  må anslås. Hvis det antas at den relative usikkerheten i  $R_{el}$  og  $i_0$  er 50 %, er aktiveringsenergiens usikkerhet  $22 \text{ kJ mol}^{-1}$ , og målingene ikke signifikant forskjellige.

Den totale motstanden til en elektrokjemisk celle ved en gitt polarisering, er gitt av stigningstallet til strøm-spenningskurven ved den aktuelle polariseringen. Strøm-spenningskurvene til BCY- og SCYb-cella er vist i henholdsvis Figur 5.15 og Figur 5.16. Tabell 6.2 viser den totale motstanden, beregnet fra stigningstallet, ved lav og middels polarisering for begge cellene ved fire temperaturer. Lav og middels polarisering henviser til strøm-spenningskurvens innledende og midtre del.

*Tabell 6.2. Den totale motstanden til cellene  $H_2, H_2O, Pt|BCY/SCYb|Pt, N_2$ , beregnet fra strøm-spenningskurver.  $p_{H_2O} = 0,025 \text{ atm}$ ,  $p_{H_2} = 0,975 \text{ atm}$ .*

| Polarisering | Spesifikk motstand / $\Omega \text{ cm}$ |                |                |               |                |
|--------------|--|----------------|----------------|---------------|----------------|
|              | 800 °C<br>SCYb                           | 700 °C<br>SCYb | 600 °C<br>SCYb | 600 °C<br>BCY | 500 °C<br>SCYb |
| Lav          | 800                                      | 920            | 2170           | 530           | 5950           |
| Middels      | 600                                      | 850            | 1970           | 230           | 5450           |

Ved 600 °C avtar den totale motstanden med  $200 \Omega \text{ cm}$  fra lav til middels polarisering for SCYb-cella, en reduksjon på 9 % fra motstanden ved lav polarisering. Tilsvarende tall for BCY-cella er  $300 \Omega \text{ cm}$  og 57 %. Som for BCY-cella, faller spenningen i SCYb-cella innledningsvis hurtigere enn i kurvens midtre del. Imidlertid er effekten vanskeligere å se, fordi den relative forandringen i den totale motstanden er mindre enn i cella med BCY som elektrolytt.

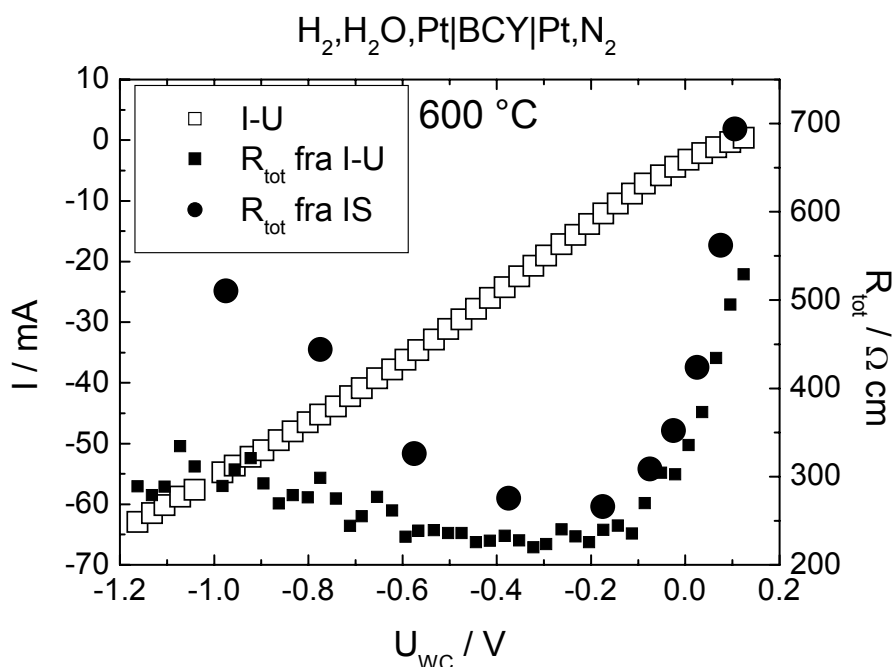
Figur 5.19 viser at den elektrokjemiske motstanden i BCY-cella avtar med økende polarisering fra 105 til -175 mV, og økende  $p_{H_2}$ . Tabell 6.3 angir BCY-cellas totale motstand sammen med den elektrokjemiske motstanden for tre  $p_{H_2}$  i anodegassen under forskjellig polarisering.  $U_{WC} = +105 \text{ mV}$  tilsvarer omtrent den åpne cellespenningen (lav polarisering), mens -175 mV tilsvarer middels polarisering.

Tabell 6.3. Den elektrokjemiske motstanden,  $R_{el}$ , til den elektrokjemiske cella  $H_2, H_2O, Ar, Pt|BCY|Pt, N_2$  for tre  $p_{H_2}$  i anodegassen under forskjellig polarisering.  $p_{H_2O} = 0,025 \text{ atm}$ ,  $t = 600 \text{ }^\circ\text{C}$ . Den elektrokjemiske motstandenes andel av den totale motstanden er angitt i parentes.

| $U_{wc}$ | Spesifikk motstand / $\Omega \text{ cm}$ |            |                               |             |                               |             |
|----------|--|------------|-------------------------------|-------------|-------------------------------|-------------|
|          | $p_{H_2} = 0,975 \text{ atm}$            |            | $p_{H_2} = 0,284 \text{ atm}$ |             | $p_{H_2} = 0,063 \text{ atm}$ |             |
|          | $R_{tot}$                                | $R_{el}$   | $R_{tot}$                     | $R_{el}$    | $R_{tot}$                     | $R_{el}$    |
| +105 mV  | 694                                      | 575 (83 %) | 1380                          | 1260 (91 %) | 2903                          | 2772 (95 %) |
| -175 mV  | 266                                      | 149 (56 %) | 405                           | 289 (71 %)  | 704                           | 584 (83 %)  |

Ved  $600 \text{ }^\circ\text{C}$  med fuktig  $H_2$  som anodegass og lav polarisering, er den elektrokjemiske motstandens andel av den totale motstanden i BCY- og SCYb-cella henholdsvis 83 ( $10 \text{ } \Omega \text{ cm}^2$ ) og 26 % ( $38 \text{ } \Omega \text{ cm}^2$ ), på tross av at den elektrokjemiske motstanden er høyere i SCYb-cella (på grunn av lavere utvekslingsstrømtetthet). Årsaken til dette er todelt. For det første er ledningsevnen til BCY høyere enn SCYb, og for det andre er BCY-cella tynnere enn SCYb-cella (0,69 mot 1,03 mm).

Figur 6.1 sammenligner den totale motstanden funnet fra strøm-spenningskurven og impedansspektroskopi med fuktig  $H_2$  som anodegass og tørr  $N_2$  som katodegass som funksjon av pålagt spenning for BCY-cella.



Figur 6.1. Den elektrokjemiske cellas totale motstand beregnet fra strøm-spenningskurven (I-U) og fra impedansspektroskopi (IS) som funksjon av den påsatte spenningen.



Overensstemmelsen mellom de to måtene å beregne den totale motstanden på er god ved lav polarisering, men begynner å avvike ved pålagt spenning mer negativt enn  $-0,6$  V. Strøm-spenningskurven i Figur 6.1 viser at spenningen faller hurtigere i kurvens første del (frem til  $\sim -0,15$  V) enn i den midtre delen. Den totale motstanden er altså større i kurvens innledende del. Dette skyldes at strømmen går fra å øke lineært (Likning 2.22) til å øke eksponentielt (Likning 2.23) med økende aktiveringsoverpotensial. Ved høye strømmer øker igjen den totale motstanden, på grunn av massetransportoverpotensialet.

### 6.3 Elektrokjemisk syntese av ammoniakk

Både BCY og SCYb ble benyttet som elektrolytter for å elektrokjemisk produsere  $\text{NH}_3$ . Kun den førstnevnte ga målbare mengder av produsert  $\text{NH}_3$ . Utbyttet var her meget lavt, maksimalt 0,1 % av protonene som ble pumpet gjennom elektrolytten kom ut av cella som  $\text{NH}_3$ . Effekten av dekomponering av  $\text{NH}_3$  ble studert under de gjeldende forsøksbetingelsene, og funnet til å ikke være målbar (4.5.4). Det konkluderes derfor med at utbyttet maksimalt var 0,1 %.

Prøven av BCY var tynnere enn prøven av SCYb (0,69 og 1,03 mm). Elektrodearealene var like. Som vist over i 6.2, er ledningsevnen til BCY høyere med en faktor 13 ved  $600$  °C sammenlignet med SCYb. Det fremkom fra diskusjonen av de elektriske egenskapene til BCY og SCYb i 3.3 at materialene er å betrakte som omtrent rene protonledere ved  $600$  °C i fuktig  $\text{H}_2$ . Videre var den elektrokjemiske motstanden høyere i SCYb-cella enn i BCY-cella. Ved en gitt spenning over prøven, var det derfor mulig å pumpe meget flere protoner gjennom prøven av BCY.

Hvorfor ble det ikke målt at det ble dannet noe  $\text{NH}_3$  med SCYb som protonleder? Ved  $600$  °C ble det pumpet opp til 5,4 mA protoner. Hvis det antas at alle protonene forbrukes, vil dette danne  $2 \cdot 10^{-8}$  mol  $\text{NH}_3$   $\text{s}^{-1}$ . Hvis det i stedet antas at 0,1 % av protonene forbrukes i reaksjonen med  $\text{N}_2$ , som var det høyeste målte utbyttet med BCY som elektrolytt, dannes det  $2 \cdot 10^{-11}$  mol  $\text{NH}_3$   $\text{s}^{-1}$ . Dette er lavere enn hva som var mulig å måle under målingene med SCYb som elektrolytt ( $3 \cdot 10^{-11}$  mol  $\text{NH}_3$   $\text{s}^{-1}$ ). At det ikke ble registrert produksjon av  $\text{NH}_3$  med SCYb som elektrolytt, kan dermed kun brukes som en indikasjon på at SCYb ikke gir et høyere utbytte av  $\text{NH}_3$  sammenlignet med BCY.

Studier av reaksjonsmekanismen for dannelsen av ammoniakk i et typisk katalytisk system (jernbasert katalysator,  $400 - 500$  °C,  $100 - 250$  atm) indikerer at dissosiering av molekylært

$N_2$  på jern er det hastighetsbestemmende trinnet [62]. Den kanskje største forskjellen mellom den typiske katalytiske reaktoren og den elektrokjemiske reaktoren i denne oppgaven, er at hydrogen her tilføres i form av protoner. Det er derfor mulig at reaksjonsmekanismen og/eller det hastighetsbestemmende trinnet er annerledes. Marnellos og medarbeidere [46] foreslår at det hastighetsbestemmende trinnet er



Dette trinnet konkurrerer med desorpsjon av hydrogen fra katoden. Reaksjonsmekanismen for dette kan for eksempel være:



hvor det hastighetsbestemmende trinnet kan være rekombinasjon av atomært hydrogen (6.4). Hvis trinnet i Likning 6.2 er nødvendig for å danne  $NH_3$  i den elektrokjemiske reaktoren og desorpsjon av hydrogen fra katoden skjer mye hurtigere, kan det forklare det lave utbyttet av  $NH_3$ .

$NH_3$  har blitt produsert elektrokjemisk ved bruk av en rekke protonledere, blant annet SCYb [6],  $BaCe_{0,8}Gd_{0,2}O_{3-8}$  [48] og  $La_{1,9}Ca_{0,1}Ce_2O_{7-8}$  [50]. I arbeidene som ble diskutert i litteraturkapittelet, ble Ag-Pd [47-50], Pd [6] og Fe [51] benyttet som elektrodematerialer. Dette i motsetning til denne oppgavens elektrode, som var av Pt. Årsaken til det lave utbyttet kan altså være at Pt ble brukt som elektrode.

Intuitivt er det vanskelig å forstå at Pt og Pd, som er plassert ovenfor hverandre i det periodiske system, skal påvirke reaksjonstrinnene skissert i Likning 6.2 – 6.4 veldig forskjellig. For desorpsjon av  $H_2$  fra en metalloverflate eksisterer det en såkalt ”vulkansk” sammenheng mellom utvekslingsstrømtettheten og bindingsenergien mellom hydrogen og metalloverflaten, der Pt har den mest gunstige bindingsenergien til hydrogen, og derfor har høyest utvekslingsstrømtetthet [62]. Dessverre er ikke Pd inkludert i denne figuren, men utvekslingsstrømtettheten for Pd kan rasjonaliseres ved å sammenligne bindingsenergiene til Pd-H og Pt-H. For Pd-H og Pt-H er bindingsenergien henholdsvis  $\sim 275$  [63] og  $\sim 250$  kJ  $mol^{-1}$  [62], og utvekslingsstrømtettheten til Pd forventes derfor å være lavere enn til Pt.

Mer viktig enn forskjellen i de katalytiske egenskapene til Pt og Pd, er muligens mikrostrukturen på katoden. For at den elektrokjemiske reaksjonen i Likning 6.2 skal skje, må  $N_{\text{ads}}$  diffundere til et aktivt reaksjonssete, for å så reagere med  $H^+$ . Hvis reaksjonsveien fra stedet hvor  $N_2$  dissosierer til reaksjonssettet med  $H^+$  er for lang, som for eksempel kan være tilfelle hvis elektroden ikke er tilstrekkelig porøs, vil  $H^+$  desorbere som  $H_2$  før det rekker å reagere med  $N_{\text{ads}}$ .

Et annet problem med elektroder som er tette, er at de har færre aktive reaksjonssteder enn de porøse. For eksempel reduseres aktiveringsenergien for dissosiering av  $N_2$  på Fe med omtrent 1 eV for en trappeformet (stepped) overflate sammenlignet med en flat overflate [64]. Hvis aktiveringsenergien til det hastighetsbestemmende trinnet for dannelsen av ammoniakk er mer avhengig av antall aktive reaksjonssteder enn aktiveringsenergien for desorpsjon av  $H_2$ , kan det ytterligere fremme desorpsjon av  $H_2$  på bekostning av produksjon av  $NH_3$  i en tett elektrode.

Å klargjøre på hvilken måte elektrodens mikrostruktur og elektrodemateriale påvirker den elektrokjemiske produksjonen av ammoniakk, er et spørsmål som bør forsøkes besvares i fremtiden. Fremtidig forskning bør av den grunn tilstrebe å benytte veldefinerte elektroder hvor for eksempel overflateareal og porøsitet kontrolleres, i den grad den er eksperimentelt mulig. For å få informasjon om reaksjonsmekanismen for dannelsen av ammoniakk i en elektrokjemisk reaktor, kan det være interessant å benytte et materiale med lav katalytisk aktivitet for dissosiering av  $N_2$  (for eksempel Cu).

Den elektrokjemiske måten å produsere ammoniakk på, er et alternativ til den konvensjonelle katalytiske reaktoren hvis utbytte er begrenset av termodynamikkens restriksjoner. Å gjøre produksjonsmåten attraktiv, både fra et energimessig og økonomisk synspunkt, betinger at så mye som mulig av den elektriske energien som tilføres systemet, forbrukes av den elektrokjemiske reaksjonen og dermed konverteres til kjemisk energi. Marnellos og medarbeidere beregnet at omtrent 20 % av den elektriske tilførte energien ble konvertert til kjemisk energi [46]. Tapsprosessene, eksemplifisert med motstanden i elektrolytten og den elektrokjemiske motstanden, må med andre ord begrenses. Dette kan gjøres ved å benytte bedre protonledere og elektroder med gode katalytiske og elektrokatalytiske egenskaper.

## 7. Konklusjon

En elektrode for den protonledende elektrolytten  $\text{SrCe}_{0,95}\text{Yb}_{0,05}\text{O}_{3-\delta}$  (SCYb) ble fremstilt med utgangspunkt i  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  og SCYb. Elektroden ble undersøkt med røntgendiffraksjon og elektronmikroskopi, og to faser, i tillegg til SCYb, ble identifisert. De to fasene kan beskrives som  $\text{SrFe}_{1-x}\text{Yb}_x\text{O}_{2,5}$  og  $\text{Ce}_{1-x}\text{Yb}_x\text{O}_{2-\delta}$ .

Den korrigerte arealspesifikke elektrokjemiske motstanden ved  $800\text{ }^\circ\text{C}$  i fuktig  $\text{H}_2$  ble beregnet til  $2\ \Omega\ \text{cm}^2$ , og var omtrent en dekade lavere enn målt for Pt. Anvendbarheten av en elektrode basert på  $\text{SrFeO}_{2,5}$  på en elektrolytt av SCYb er imidlertid tvilsom, fordi  $\text{SrFeO}_{2,5}$  kan reagere med elektrolytten for å danne faser med høyere innhold av strontium.

Det ble konstruert to elektrokjemiske celler med Pt som elektroder og protonlederne  $\text{BaCe}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$  (BCY) og SCYb som elektrolyttmaterialer. Av de to protonlederne, viste BCY raskest elektrokinetikk. Utvekslingsstrømtettheten og den begrensende strømtettheten ble beregnet fra strøm-spenningsmålinger. Ved  $600\text{ }^\circ\text{C}$  med fuktig  $\text{H}_2$  som anodegass og tørr  $\text{N}_2$  som katodegass ble utvekslingsstrømtettheten bestemt til  $4,8$  og  $1,2\ \text{mA}\ \text{cm}^{-2}$  for henholdsvis BCY og SCYb. Utvekslingsstrømtettheten og den begrensende strømtettheten for SCYb økte med temperatur med en aktiveringsenergi på henholdsvis  $50$  og  $55\ \text{kJ}\ \text{mol}^{-1}$ .

Ammoniakk ble produsert elektrokjemisk i en celle med BCY som elektrolytt og Pt som elektrode. Produksjonen var opptil  $1 \cdot 10^{-10}\ \text{mol}\ \text{NH}_3\ \text{s}^{-1}$  ved  $600\text{ }^\circ\text{C}$ , og økte med den elektrokjemiske pumpinga av protoner gjennom elektrolytten. Andelen av de elektrokjemisk tilførte protonene som reagerte med nitrogen for å danne ammoniakk var lavt (maksimalt  $0,1\%$ ). Dette i motsetning til hva som har blitt rapportert i litteraturen, hvor utbyttet var høyere enn  $78\%$  med SCYb som elektrolytt og Pd som elektrode [6].

For å finne årsaken til det lave utbyttet av elektrokjemisk dannet ammoniakk, ble desorpsjon av hydrogen fra katoden identifisert som en konkurrerende prosess for dannelsen av ammoniakk. Hydrogen desorberer hurtigere fra Pt enn Pd, men forskjellen er sannsynligvis relativ liten. Mer viktig enn forskjellen i de katalytiske egenskapene til Pt og Pd, er muligens mikrostrukturen på katoden. Hvis elektroden ikke er tilstrekkelig porøs, kan det føre til at adsorbent og dissosiert nitrogen må diffundere over så lange strekninger at hydrogenet har desorbent som hydrogen i gassform før det rekker å reagere med nitrogen.

Den elektrokjemiske måten å produsere ammoniakk på, er et alternativ til den konvensjonelle katalytiske reaktoren, hvis utbytte er begrenset av termodynamikkens restriksjoner. Å gjøre produksjonsmåten attraktiv, både fra et energimessig og økonomisk synspunkt, betinger at så mye som mulig av den elektriske energien som tilføres systemet forbrukes av den elektrokjemiske reaksjonen, og dermed konverteres til kjemisk energi. Protonledere med høy ledningsevne og hurtig elektrodekinetikk begrenser tapene i så måte.

# Referanseliste

- [1] *Key world energy statistics*, International Energy Agency. Hentet fra <http://www.iaa.org/dbtw-wpd/Textbase/nppdf/free/2005/key2005.pdf>, 31. oktober 2005.
- [2] R.F. Service, *The hydrogen backlash*, Science **305** (2004), s. 958-961.
- [3] *Targets for on-board hydrogen storage systems*, U.S Department of Energy. Hentet fra [http://www.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/pdfs/freedomcar\\_targets\\_explanations.pdf](http://www.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/pdfs/freedomcar_targets_explanations.pdf), 31. oktober 2005.
- [4] M. Strangholt, *DTU-forskere opfinder brintpille*, Danmarks Tekniske Universitet. Hentet fra <http://www.dtu.dk/Nyheder/Pressemeddelelser.aspx?guid={E8309F5B-F4A7-4F1B-8F45-157465D0EFE0}>, 31. oktober 2005.
- [5] J.A. Moulijn, M. Makkee, A. Van Diepen, *Chemical Process Technology, First edition* (2001), Wiley, Chichester, 453 sider.
- [6] G. Marnellos, M. Stoukides, *Ammonia synthesis at atmospheric pressure*, Science (Washington, D. C.) **282** (1998), s. 98-100.
- [7] H. Iwahara, T. Shimura, H. Matsumoto, *Protonic conduction in oxides at elevated temperatures and their possible applications*, Electrochemistry **68** (2000), s. 154-161.
- [8] S.M. Haile, G. Staneff, K.H. Ryu, *Non-stoichiometry, grain boundary transport and chemical stability of proton conducting perovskites*, Journal of Materials Science **36** (2001), s. 1149-1160.
- [9] S.M. Haile, 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 **13** (1998), s. 1576-1595.
- [10] K.S. Knight, N. Bonanos, *The crystal structures of some doped and undoped alkaline earth cerate perovskites*, Materials Research Bulletin **30** (1995), s. 347-356.
- [11] K.S. Knight, *Structural phase transitions, oxygen vacancy ordering and protonation in doped BaCeO<sub>3</sub>: results from time-of-flight neutron powder diffraction investigations*, Solid State Ionics **145** (2001), s. 275-294.
- [12] A.V. Kuzmin, V.P. Gorelov, B.T. Melekh, M. Glerup, F.W. Poulsen, *Phase transitions in undoped BaCeO<sub>3</sub>*, Solid State Ionics **162-163** (2003), s. 13-22.
- [13] E.H.P. Cordfunke, A.S. Booij, M.E. Huntelaar, *The thermochemical properties of BaCeO<sub>3</sub>(s) and SrCeO<sub>3</sub>(s) from T = (5 to 1500) K*, Journal of Chemical Thermodynamics **30** (1998), s. 437-447.
- [14] J. Goudiakas, R.G. Haire, J. Fuger, *Thermodynamics of lanthanide and actinide perovskite-type oxides. IV. Molar enthalpies of formation of MM'O<sub>3</sub> (M = barium or strontium, M' = cerium, terbium, or americium) compounds*, Journal of Chemical Thermodynamics **22** (1990), s. 577-587.
- [15] A.N. Shirsat, K.N.G. Kaimal, S.R. Bharadwaj, D. Das, *Thermodynamic stability of SrCeO<sub>3</sub>*, Journal of Solid State Chemistry **177** (2004), s. 2007-2013.
- [16] A. Roine, *HSC Chemistry*, Version 4.1 (2000), Outokumpu research Oy, Pori.
- [17] K.D. Kreuer, *Aspects of the formation and mobility of protonic charge carriers and the stability of perovskite-type oxides*, Solid State Ionics **125** (1999), s. 285-302.

- [18] K.D. Kreuer, *On the development of proton conducting materials for technological applications*, Solid State Ionics **97** (1997), s. 1-15.
- [19] S. Okada, A. Mineshige, A. Takasaki, M. Kobune, T. Yazawa, H. Matsumoto, T. Shimura, H. Iwahara, Z. Ogumi, *Chemical stability of  $SrCe_{0.95}Yb_{0.05}O_{3-\alpha}$  in hydrogen atmosphere at elevated temperatures*, Solid State Ionics **175** (2004), s. 593-596.
- [20] N.V. Sharova, V.P. Gorelov, *Electroconductivity and Ion Transport in Protonic Solid Electrolytes  $BaCe_{0.85}R_{0.15}O_{3-\delta}$  where R is a Rare-Earth Element*, Russian Journal of Electrochemistry (Translation of Elektrokhimiya) **39** (2003), s. 461-466.
- [21] H. Iwahara, T. Esaka, H. Uchida, N. Maeda, *Proton conduction in sintered oxides and its application to steam electrolysis for hydrogen production*, Solid State Ionics **3-4** (1981), s. 359-363.
- [22] T. Scherban, A.S. Nowick, *Bulk protonic conduction in ytterbium doped strontium cerium oxide ( $SrCeO_3$ )*, Solid State Ionics **35** (1989), s. 189-194.
- [23] N. Taniguchi, K. Hatoh, J. Niikura, T. Gamo, *Proton conductive properties of gadolinium-doped barium cerates at high temperatures*, Solid State Ionics **53-56** (1992), s. 998-1003.
- [24] T. He, K.D. Kreuer, Y.M. Baikov, J. Maier, *Impedance spectroscopic study of thermodynamics and kinetics of a Gd-doped  $BaCeO_3$  single crystal*, Solid State Ionics **95** (1997), s. 301-308.
- [25] I. Kosacki, H.L. Tuller, *Mixed conductivity in  $SrCe_{0.95}Yb_{0.05}O_3$  protonic conductors*, Solid State Ionics **80** (1995), s. 223-229.
- [26] N. Bonanos, B. Ellis, K.S. Knight, M.N. Mahmood, *Ionic conductivity of gadolinium-doped barium cerate perovskites*, Solid State Ionics **35** (1989), s. 179-188.
- [27] R.J. Phillips, N. Bonanos, F.W. Poulsen, E.O. Ahlgren, *Structural and electrical characterization of  $SrCe_{1-x}Y_xO_{3-\delta}$* , Solid State Ionics **125** (1999), s. 389-395.
- [28] E.O. Ahlgren, J.R. Hansen, N. Bonanos, F.W. Poulsen, M. Mogensen, *Electrical characterization of  $SrCe_{0.95}Y_{0.05}O_{3-\delta}$* , High Temperature Electrochemistry: Ceramics and Metals, Proceedings of the Risoe International Symposium on Materials Science, 17th, Roskilde, Den., Sept. 2-6, 1996 (1996), s. 161-166.
- [29] N. Bonanos, *Oxide-based protonic conductors: point defects and transport properties*, Solid State Ionics **145** (2001), s. 265-274.
- [30] N. Bonanos, F.W. Poulsen, *Considerations of defect equilibria in high temperature proton-conducting cerates*, Journal of Materials Chemistry **9** (1999), s. 431-434.
- [31] E.O. Ahlgren, *Thermoelectric power of  $SrCe_{0.95}Y_{0.05}O_{3-\delta}$* , Solid State Ionics **97** (1997), s. 489-495.
- [32] H. Matsumoto, T. Shimura, T. Higuchi, H. Tanaka, K. Katahira, T. Otake, T. Kudo, K. Yashiro, A. Kaimai, T. Kawada, J. Mizusaki, *Protonic-electronic mixed conduction and hydrogen permeation in  $BaCe_{0.9-x}Y_{0.1}Ru_xO_{3-\alpha}$* , Journal of the Electrochemical Society **152** (2005), s. A488-A492.
- [33] N. Bonanos, K.S. Knight, B. Ellis, *Perovskite solid electrolytes: Structure, transport properties and fuel cell applications*, Solid State Ionics **79** (1995), s. 161-170.
- [34] T. Norby, Y. Larring, *Concentration and transport of protons in oxides*, Current Opinion in Solid State & Materials Science **2** (1997), s. 593-599.
- [35] A. Fossdal, M.-A. Einarsrud, T. Grande, *Phase equilibria in the pseudo-binary system  $SrO-Fe_2O_3$* , Journal of Solid State Chemistry **177** (2004), s. 2933-2942.

- [36] P. Batti, *Equilibrium diagram of the system SrO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*, Ann. Chim (Rome) **52** (1962), s. 941-961.
- [37] Y. Takeda, K. Kanno, T. Takada, O. Yamamoto, M. Takano, N. Nakayama, Y. Bando, *Phase relation in the oxygen nonstoichiometric system, strontium iron oxide (SrFeO<sub>x</sub>) (2.5 ≤ x ≤ 3.0)*, Journal of Solid State Chemistry **63** (1986), s. 237-249.
- [38] J. Mizusaki, M. Okayasu, S. Yamauchi, K. Fueki, *Nonstoichiometry and phase relationship of the strontium iron oxide (SrFeO<sub>2.5</sub>)-strontium orthoferrite system at high temperature*, Journal of Solid State Chemistry **99** (1992), s. 166-172.
- [39] V.L. Kozhevnikov, I.A. Leonidov, M.V. Patrakeev, E.B. Mitberg, K.R. Poeppelmeier, *Electrical Properties of the Ferrite SrFeO<sub>y</sub> at High Temperatures*, Journal of Solid State Chemistry **158** (2001), s. 320-326.
- [40] D. Kek, N. Bonanos, M. Mogensen, S. Pejovnik, *Effect of electrode material on the oxidation of H<sub>2</sub> at the metal-Sr<sub>0.995</sub>Ce<sub>0.95</sub>Yb<sub>0.05</sub>O<sub>2.970</sub> interface*, Solid State Ionics **131** (2000), s. 249-259.
- [41] G.C. Mather, F.M. Figueiredo, D.P. Fagg, T. Norby, J.R. Jurado, J.R. Frade, *Synthesis and characterisation of Ni-SrCe<sub>0.9</sub>Yb<sub>0.1</sub>O<sub>3-δ</sub> cermet anodes for protonic ceramic fuel cells*, Solid State Ionics **158** (2003), s. 333-342.
- [42] S. Zisekas, G. Karagiannakis, M. Stoukides, *Electrode polarization at the Pd/proton conductor interface, under publisering*.
- [43] H. Matsumoto, Y. Iida, H. Iwahara, *Current efficiency of electrochemical hydrogen pumping using a high-temperature proton conductor SrCe<sub>0.95</sub>Yb<sub>0.05</sub>O<sub>3-α</sub>*, Solid State Ionics **127** (2000), s. 345-349.
- [44] H. Matsumoto, S. Hamajima, H. Iwahara, *Electrochemical hydrogen pump using a high-temperature-type proton conductor: improvement of pumping capacity*, Solid State Ionics **145** (2001), s. 25-29.
- [45] H. Matsumoto, S. Hamajima, T. Yajima, H. Iwahara, *Electrochemical hydrogen pump using SrCeO<sub>3</sub>-based proton conductor. Effect of water vapor at the cathode on the pumping capacity*, Journal of the Electrochemical Society **148** (2001), s. D121-D124.
- [46] G. Marnellos, S. Zisekas, M. Stoukides, *Synthesis of Ammonia at Atmospheric Pressure with the Use of Solid State Proton Conductors*, Journal of Catalysis **193** (2000), s. 80-87.
- [47] Y.-H. Xie, J.-D. Wang, R.-Q. Liu, X.-T. Su, Z.-P. Sun, Z.-J. Li, *Preparation of La<sub>1.9</sub>Ca<sub>0.1</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>6.95</sub> with pyrochlore structure and its application in synthesis of ammonia at atmospheric pressure*, Solid State Ionics **168** (2004), s. 117-121.
- [48] Z.-J. Li, R.-Q. Liu, J.-D. Wang, Y.-H. Xie, F. Yue, *Preparation of BaCe<sub>0.8</sub>Gd<sub>0.2</sub>O<sub>3-δ</sub> by the citrate method and its application in the synthesis of ammonia at atmospheric pressure*, Journal of Solid State Electrochemistry **9** (2005), s. 201-204.
- [49] Z. Li, R. Liu, Y. Xie, S. Feng, J. Wang, *A novel method for preparation of doped Ba<sub>3</sub>(Ca<sub>1.18</sub>Nb<sub>1.82</sub>)O<sub>9-δ</sub>: Application to ammonia synthesis at atmospheric pressure*, Solid State Ionics **176** (2005), s. 1063-1066.
- [50] J.-D. Wang, Y.-H. Xie, Z.-F. Zhang, R.-Q. Liu, Z.-J. Li, *Protonic conduction in Ca<sup>2+</sup>-doped La<sub>2</sub>M<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (M=Ce, Zr) with its application to ammonia synthesis electrochemically*, Materials Research Bulletin **40** (2005), s. 1294-1302.
- [51] C.G. Yiokari, G.E. Pitselis, D.G. Polydoros, A.D. Katsaounis, C.G. Vayenas, *High-Pressure Electrochemical Promotion of Ammonia Synthesis over an Industrial Iron Catalyst*, Journal of Physical Chemistry A **104** (2000), s. 10600-10602.
- [52] K.S. Knight, M. Soar, N. Bonanos, *Crystal structure of gadolinium- and yttrium-doped barium cerate*, Journal of Materials Chemistry **2** (1992), s. 709-712.



- [53] F. Tyholdt, *Elektrisk ledningsevne og defektstruktur i Sr-substituert LaPO<sub>4</sub>*, Hovedoppgave, Det matematisk-naturvitenskaplige fakultet, Universitetet i Oslo (1999), s. 77.
- [54] B.A. Boukamp, *Equivalent Circuit for Windows*, Version 1.0 (2003), University of Twente/WisseQ, Enschede.
- [55] W. Kraus, G. Nolze, *Powdercell for Windows*, Version 2.4 (2000), Federal Institute of Materials Research and Testing, Berlin.
- [56] R.D. Shannon, *Database of Ionic Radii*, Hentet fra <http://abulafia.mt.ic.ac.uk/shannon/ptable.php>, 3. oktober 2005.
- [57] J.P. Hodges, S. Short, J.D. Jorgensen, X. Xiong, B. Dabrowski, S.M. Mini, C.W. Kimball, *Evolution of Oxygen-Vacancy Ordered Crystal Structures in the Perovskite Series Sr<sub>n</sub>Fe<sub>n</sub>O<sub>3n-1</sub> (n = 2, 4, 8, and ...), and the Relationship to Electronic and Magnetic Properties*, Journal of Solid State Chemistry **151** (2000), s. 190-209.
- [58] M. Mogensen, T. Lindegaard, U. Rud Hansen, *Physical properties of mixed conductor solid oxide fuel cell anodes of doped CeO<sub>2</sub>*, Journal of the Electrochemical Society **141** (1994), s. 2122-2128.
- [59] S. Wang, T. Kobayashi, M. Dokiya, T. Hashimoto, *Electrical and ionic conductivity of Gd-doped ceria*, Journal of the Electrochemical Society **147** (2000), s. 3606-3609.
- [60] K.J. De Vries, *Electrical and mechanical properties of proton conducting SrCe<sub>0.95</sub>Yb<sub>0.05</sub>O<sub>3-α</sub>*, Solid State Ionics **100** (1997), s. 193-200.
- [61] N. Bonanos, M. Mogensen, *H<sub>2</sub> oxidation at the interface Ni/Sr<sub>0.995</sub>Ce<sub>0.95</sub>Y<sub>0.05</sub>O<sub>2.975</sub>*, Solid State Ionics **97** (1997), s. 483-488.
- [62] D.F. Shriver, P.W. Atkins, *Inorganic Chemistry, Third edition* (1999), Oxford University Press, Oxford, 763 sider.
- [63] O.M. Løvik, R.A. Olsen, *Adsorption energies and ordered structures of hydrogen on Pd(111) from density-functional periodic calculations*, Physical Review B: Condensed Matter and Materials Physics **58** (1998), s. 10890-10898.
- [64] A. Logadottir, T.H. Rod, J.K. Norskov, B. Hammer, S. Dahl, C.J.H. Jacobsen, *The Bronsted-Evans-Polanyi Relation and the Volcano Plot for Ammonia Synthesis over Transition Metal Catalysts*, Journal of Catalysis **197** (2001), s. 229-231.