

Mastergradsoppgave i Materialer,
energi og nanoteknologi

Kari Nordholm

**Ledningsevne i porøse
keramiske prøver av YSZ og
TiO₂ ved lave temperaturer
- Impedansspektroskopi og
matematisk modell for
protontransport i kondensert vann**

Kjemisk institutt

Det matematisk-naturvitenskapelige
fakultet

Universitetet i Oslo

Juni 2013



Forord

Denne avhandlingen er skrevet som en del av masterstudiet på masterprogrammet Materialer, energi og nanoteknologi ved Kjemisk Institutt, Universitet i Oslo. Arbeidet er utført på Senter for Materialvitenskap og Nanoteknologi i perioden august 2011 til juni 2013.

Jeg vil takke min veileder Reidar Haugrud for motivasjon og gode råd, Truls Norby for faglig inspirasjon og nyttige tilbakemeldinger, Camilla Vigen for mye god hjelp og resten av forskningsgruppa i faststoff elektrokjemi for lærerike diskusjoner. Takk til Prof. Binner ved Loughborough Universitet og Dr. Zuoan Li for prøvene brukt i dette arbeidet. Jeg vil gjerne takke Alessandro Senocrate for inspirerende samtaler om alt fra Italia til porer, og alle de andre masterstudentene for en uforglemmelig tid.

Jeg vil takke mamma og pappa for at dere er stolte av meg og har lært meg å aldri gi seg. Tusen takk til Håkon som alltid gjør meg lykkelig. Spesielt takk til Aina for at du valgte dette masterstudie så jeg fikk truffet deg. Tusen takk for flere «Grønn Kænn»-opplevelser, morsomme historier om kobrabarn som blir spist, inspirerende initiativ som har ført til drømmejobben, kreative innspill om alt fra mote til Erlend-Kagge-fun-facts og mye mer som jeg skal fortelle om når vi skal Kite, dra på en øde øy og når jeg er på besøk i Stavanger. En stor takk går også til Grünerløkka Bakeri i Forskningsparken for å lage en spesialutgave av kaffe til meg med trippel mocca kombinert med trippel espresso.

Kari Nordholm

(Universitetet i Oslo, juni 2013)

Sammendrag

Nanostrukturerte oksider med høy protonisk ledningsevne ved romtemperatur representerer en ny klasse funksjonelle materialer med stort potensiale for bruk som fastoksid-elektrolytter i hydrogen teknologi som har fordel av lav driftstemperatur. En ny klasse nanostrukturerte keramer har vist forbedret ledningsevne ved romtemperatur tilskrevet protontransport. Hvilken vei protonene transporteres har vært debattert, men forklaringen som foretrekkes er at protoner beveger seg via vann i porer selv om fenomenet enda ikke er forstått i detalj.

I denne avhandlingen ble detaljene til transportmekanismen som finner sted ved temperaturer under 100 °C undersøkt og det ble foreslått hvilke specier som transporteres og i henhold til hvilken mekanisme. Dette ble gjort ved å beskrive fenomenet matematisk og utlede uttrykk for ledningsevnen som funksjon av temperatur, $p\text{H}_2\text{O}$ og porøsitet. Resultatene generert fra poremodellen ble sammenliknet med eksperimentelle resultater basert på ledningsevнемålinger og termogravimetrisk analyse. Oksidene som ble undersøkt ved elektriske målinger var YSZ med tre forskjellige kornstørrelser; 100 nm, 400 nm og 1500 nm samt mikrokrySTALLinsk TiO_2 . TG-målinger ble utført på en mikrokrySTALLinsk TiO_2 -prøve med relativ tetthet på 80 % og for karakterisering i TEM ble det brukt en YSZ-prøve med kornstørrelse 200 nm. For materialkarakterisering ble det brukt SEM, TEM, XRD og Arkimedes metode. Det ble gjort ledningsevнемålinger med varierende $p\text{H}_2\text{O}$ og temperatur under oksiderende og inerte betingelser. Et grundig isotopstudie ble også gjennomført ved å måle ledningsevnerespons ved bytting mellom H_2O - og D_2O -fuktet oksygen. Sperre-elektrode ble brukt for å forsikre om at målt ledningsevne kan tilskrives ladningstransport gjennom prøvevolumet og ikke overflateledning.

Ledningsevnen ble observert å øke med tilnærmet en størrelsesorden ved romtemperatur i våt sammenliknet med tørr atmosfære for samtlige prøver fra ca. $1,6 \cdot 10^{-9} \text{ Scm}^{-1}$ til $1,2 \cdot 10^{-8} \text{ Scm}^{-1}$ for YSZ-prøvene og $2,2 \cdot 10^{-9} \text{ Scm}^{-1}$ til $2,2 \cdot 10^{-8}$ for TiO_2 -prøven. Ledningsevnen viste betydelig avhengighet av $p\text{H}_2\text{O}$. Ved de høyeste $p\text{H}_2\text{O}$ ved 25 °C viste ledningsevnen en avhengighet med stigningstall på 1-2. Ledningsevnen under 100 °C ble på bakgrunn av sterk $p\text{H}_2\text{O}$ -avhengighet og observert reproducerbar isotopeffekt tilskrevet protonledning.

Ved temperaturer over 100 °C ble et observert en aktiveringsenergi for YSZ-prøvene på 88 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, en aktiveringsenergi som er i samsvar med litteraturverdier der ledningsevnen

tilskrives transport av oksidioner. For TiO_2 ved temperaturer fra 100 °C til 300 °C viser ledningsevnen en svak temperaturavhengighet med en aktiveringsenergi på 4 kJmol^{-1} . I dette temperatur området under inerte, våte betingelser kan n-type ledningsevne dominere som følge av at e' dannes som kompenserende defekt for OH_O^\bullet . Over 100 °C under tørre og våte oksiderende betingelser indikerte ledningsevneresultater at p-type ledningsevne dominerer.

Med bakgrunn i poremodellen ble det funnet at ledningsevnen til protoner i vann var proporsjonal med T og $\ln(\text{pH}_2\text{O})$ mens ledningsevnen (konduktansen) til en prøve var proporsjonal med T^{-1} og $\ln(\text{pH}_2\text{O})^{-1}$. Tilsvarende eksperimentelle trender samsvarte godt med trendene generert fra poremodellen, mens verdiene viste noe avvik. Som følge av godt samsvar mellom trendene tilskrives ledningsevnen under 100 °C protontransport via kondensert vann i porer og ikke langs korn grenser.

TiO_2 viser svakt sur aktivitet og vann er derfor antatt å dissosiere i kontakt med overflaten og frigjøre H^+ . YSZ er svakt basisk og ladningsbæreren frigjort i syre-base-reaksjon med vann er derfor antatt å være OH^- . Det ble observert en isotopeffekt på $\approx 1,1$ for nanokrystallinsk YSZ og TiO_2 mens mikrokrytallinsk YSZ viste en isotopeffekt på $\approx 1,2$. Forventet isotopeffekt i henhold til Grotthuss på 1,4 og der det er tatt hensyn til parametere fra poremodellen på 1,9 er høyere enn isotopeffekten observert i dette arbeidet. Det foreslås derfor at transporten finner sted i henhold til kjøretøymekanismen eller en kombinasjon av begge der forventet isotopeffekt på henholdsvis 1,1 og 1,3 samsvarer godt med de eksperimentelle observasjonene.

For at materialene skal ha potensiale som elektrolytter i for eksempel protonledende brenselceller kreves en betydelig høyere ledningsevne enn den som er observert ved elektriske målinger på TiO_2 og YSZ i fuktig atmosfære ved romtemperatur. Med bakgrunn i poremodellen er det flere parametere som kan endres for å oppnå høyere ledningsevne. Den viktigste endringen som kan påvirke ledningsevnen er porøsitet. Et stort antall porer og en stor andel åpen porøsitet vil føre til bedre protonledningsevne. En poregeometri med mindre vinkler mellom poreveggene vil også føre til at x øker raskere per vannareal og derfor vil konsentrasjonen av ladningsbærere øke og ledningsevnen blir bedre.

Innholdsfortegnelse

Forord	iii
Sammendrag	iv
1. Introduksjon	1
1.1. Motivasjon og bakgrunn.....	1
1.1.1. Brenselceller.....	2
1.2. Protonledende oksider ved romtemperatur.....	3
1.3. Mål og metode	4
2. Teori	5
2.1. Defektkjemi	5
2.1.1. Kröger-Vink notasjon.....	5
2.1.2. Defektreaksjoner og likevekter	6
2.1.3. Hydratisering.....	8
2.2. Protontransport langs korn grenser.....	8
2.3. Protontransport i vann	9
2.3.1. Isotopeffekt.....	11
2.4. Elektrisk ledningsevne.....	12
2.5. Impedansspektroskopi	13
2.5.1. Vekselstrøm og impedans	14
2.5.2. Passive kretselementer	14
2.5.3. Impedanssveip.....	16
2.5.4. Mursteinsmodellen	17
2.5.5. Målinger ved konstant frekvens	18
2.6. Fuktmekanikk	19
2.6.1. Vannadsorpsjon.....	19
2.6.2. Kontaktvinkel	20
2.6.3. Overflatespenning	20
2.6.4. Kurvatur og væskepartialtrykk.....	20
3. Litteratur.....	22
3.1. Titandioksid, TiO_2	22
3.2. Yttrium-stabilisert zirkoniumdioksid, YSZ.....	22
3.3. Protonledning ved romtemperatur	24
3.3.1. Protontransport langs korn grenser	25

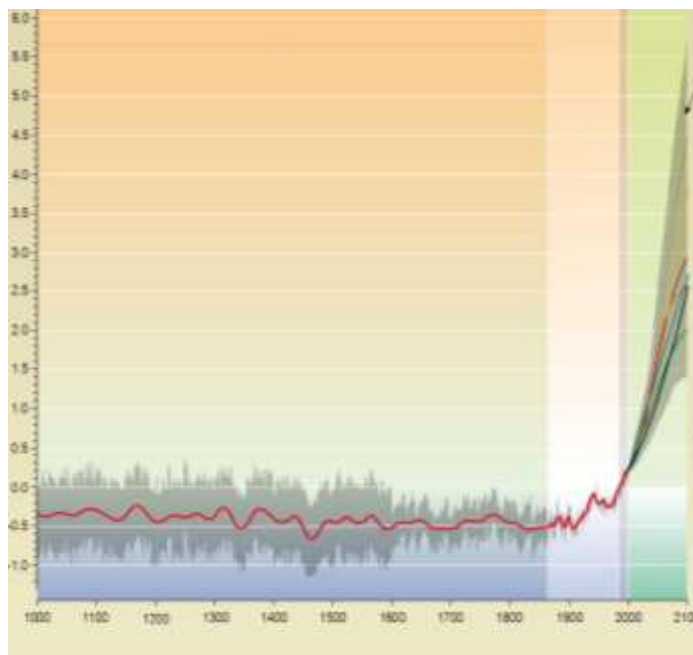
3.3.2.	Poremodell	26
3.4.	Kontaktvinkel	28
4.	Eksperimentelt.....	29
4.1.	Prøvepreparering	29
4.2.	Elektroder	30
4.3.	Apparatur for elektriske målinger.....	30
4.3.1.	Målecelle	30
4.3.2.	Impedansspektroskopi.....	32
4.3.3.	Gassblander	32
4.4.	Sveipelektronmikroskopi.....	33
4.5.	Transmisjonselektronmikroskopi	33
4.6.	Røntgendiffraksjon	34
4.7.	Arkimedes metode	34
4.8.	Termogravimetri.....	35
4.9.	Usikkerhet og feilkilder	35
4.9.1.	Ledningsevne målinger	36
4.9.2.	Arkimedes	38
4.9.3.	Termogravimetri.....	38
5.	Eksperimentelle resultater	39
5.1.	Materialekarakterisering.....	39
5.2.	Elektriske målinger.....	42
5.2.1.	Ledningsevne som funksjon av temperatur.....	42
5.2.2.	Impedanssveip	43
5.2.3.	Sperre-elektrode	46
5.2.4.	pH ₂ O-avhengighet.....	47
5.2.5.	Isotopeffekt.....	49
5.3.	Termogravimetri.....	50
6.	Utleddning av poremodell	52
6.1.	Introduksjon.....	52
6.2.	Geometriske parametere	52
6.2.1.	Vannareal som funksjon av kurvatur	52
6.2.2.	x som funksjon av θ og r	53
6.2.3.	φ som funksjon av θ	54

6.2.4.	Arealet til vannet	56
6.3.	Fysiske parametere	57
6.4.	Vannvolum som funksjon av pH_2O	58
6.5.	Trykkets grenseverdi ved fullstendig fylling.....	59
6.6.	Ledningsevne.....	60
6.6.1.	Ladningsbærere	61
6.6.2.	Spesifikk ledningsevne for protoner i vann.....	63
6.6.3.	Ledningsevne til en prøve	63
7.	Resultater fra poremodell	66
7.1.	Antagelser om verdier	66
7.2.	Ledningsevnenes pH_2O - og temperaturavhengighet.....	66
7.3.	Konduktansens pH_2O - og temperaturavhengighet	67
7.4.	Vannvolumets pH_2O -avhengighet.....	69
8.	Diskusjon.....	72
8.1.	Tolkning av ledningsevnedata	72
8.2.	Isotopeffekt	76
8.2.1.	Eksperimentelle faktorer	76
8.2.2.	Fysiske faktorer	77
8.2.3.	Type ladningsbærer	78
8.3.	Sammenlikning av resultater fra poremodell og eksperimentelle målinger	80
8.3.1.	Ledningsevne målinger	80
8.3.2.	Termogravimetri (TG).....	85
8.3.1.	Poremodellens gyldighet	86
9.	Konklusjon	88
9.1.	Videre arbeid	90
10.	Referanser.....	92
	Vedlegg A	97
	Vedlegg B.....	98
	Vedlegg C.....	103

1. Introduksjon

1.1.Motivasjon og bakgrunn

Det er et presserende behov for å utvikle energiteknologi som er miljøvennlig. FNs klimapanel har det siste tiåret rettet verdens oppmerksomhet mot at utslipp av klimagasser kan føre til global oppvarming. Som Figur 1.1 viser har jordens gjennomsnittlige temperatur siden tidlig 1900-tallet økt med 0,8 °C, mens temperaturen har vært relativt stabil i minst ett tusen år før 1850 [2]. Endringen fra 1900-tallet er tilskrevet menneskeskapt utslipp. Siden 1959 har verdens befolkning sluppet ut ca. 350 milliarder tonn karbon ut i atmosfæren, der ca. 55 % er tatt opp av jordsmonn og hav [3]. Endringer i natursystemer observert som følge av global oppvarming inkluderer stigning i havnivå og omfattende reduksjon i snø- og ismengder. Det er også forventet økt



Figur 1.1 Rød strek viser hvordan gjennomsnittlig temperatur på jorden har endret seg de siste tusen årene målt i °C over eller under temperaturen i 1990. Det grå området viser usikkerhet i verdiene. Grafene fra 2000 til 2100 viser forventet endring i framtiden. Figur hentet fra ref. [2].

intensitet på tørke- og flomkatastrofer. Dagens globale energisystem domineres av forbruket av fossile energikilder, mens bare 12,9 % av den totale globale energiforsyningen i 2008 kom fra fornybare energikilder [2]. Samtidig har rapporter fra FNs klimapanel pekt på at det tekniske

potensiale til eksisterende teknologier for utnyttningen av fornybar energi og redusering av CO₂-utslipp i teorien overskrider dagens energibehov. I tillegg resulterer høy global befolkningsvekst og økt levestandard til et økende behov for energiresurser. Dette viser et tydelig behov for effektivisering, videreutvikling og forskning på miljøvennlig energiteknologi.

1.1.1. Brenselceller

En mulighet er å finne miljøvennlige alternativer til produksjonen av elektrisitet som for eksempel brenselcelleteknologi. Brenselceller konverterer kjemisk energi til elektrisitet i likhet med et batteri. Forskjellen er at drivstoff tilføres og strøm genereres kontinuerlig mens et batteri må lades opp. Det produseres mye energi i forhold til forbruk av brensel fordi en unngår energitap på grunn av varmedannelse. Hydrogen er et eksempel på brensel. Produseres hydrogenet fra fornybare energikilder og transporteres på en miljøvennlig måte, vil en slik elektrisitetsproduksjon representere en fullstendig utslippsfri verdikjede der sluttproduktet kun er vann. En brenselcelle består av en elektrolytt plassert mellom en katode og en anode. Brenselceller kobles sammen i serie for å maksimere produsert spenning. I en tradisjonell fastoksid-brenselcelle (eng. Solid oxide fuel cells, SOFC) reduseres oksygen fra luft til oksygenioner og elektroner ved katoden. Elektrolytten er en ren oksygenionleder der oksygenionene diffunderer til anoden hvor de reagerer med hydrogengass som fungerer som brensel og danner vann. Elektronene beveger seg i en ekstern elektrisk krets fra anode- til katodesiden. I SOFC produseres vann der brensetilføres. Fortynning vil forekomme og brenselet kan derfor ikke fullstendig utnyttes. I en protonledende brenselcelle (PCFC) eksisterer derimot ikke dette problemet. Hydrogengass splittes til elektroner og protoner ved anoden og transporteres via den protonledende elektrolytten i form av for eksempel H⁺, H₃O⁺, NH₄⁺ eller OH⁻. Dannelsen av vanndamp skjer ved oksygensiden (anodesiden) der protonene kommer i kontakt med oksyngengass og elektroner. Hvis en PCFC skal bruke naturgass som brensel må dampreformering, den kjemiske prosessen som produserer hydrogen fra hydrokarboner, gjennomføres før de når anodesiden. En mulighet er å tilføre vann til naturgassen så dette reagerer og danner karbonmonoksid og hydrogen. Det er da nødvendig at materialene er stabile i vann. Utvikling av elektrolyttmaterialer som er stabile i vann og karbonmonoksid er derfor av interesse. En utfordring er også at de lave tempepraturene som PCFC kan brukes ved krever også dyre Pt-elektroder som degraderes i karbonmonoksid.

Over et bredt temperaturområde og oksygenpartialtrykk er YSZ en ren oksygenleder med oksygenvakanser som dominerende ladningsbærer. På grunn av relativt høy ionisk ledningsevne og god stabilitet i kontakt med de andre komponentene i brenselcellen brukes YSZ som standard oksygenionledende elektrolytt i flere elektrokjemiske applikasjoner som for eksempel SOFC [4]. Høy dopantkonsentrasjon er nødvendig for å stabilisere zirkonia. Ved slike høye dopantkonsentrasjoner fører elektrostatisk og elastiske tiltrekningskrefter mellom yttrium med negativ effektiv ladning og oksygenvakanser med positiv effektiv ladning til dannelse av defektassosieringer [5, 6]. Assosierte defekter binder noen oksygenvakanser til yttrium ioner og hindrer bevegelse av oksygenvakansene og produksjonen av elektrisitet vil reduseres. For å oppnå tilfredsstillende mobilitet av ladningsbærere i elektrolytten kreves derfor høye temperaturer (800 °C – 1000 °C). Ved slike høye temperaturer degraderes elektrolytten over tid og levetiden til brenselcellen reduseres. Dette er en av de største utfordringene med hensyn til kommersialisering av denne type brenselceller og det er ønskelig å utvikle nye og bedre elektrolyttmaterialer som fungerer ved lavere temperaturer.

1.2. Protonledende oksider ved romtemperatur

Nanostrukturert zirkonia- og ceriabaserte keramer har vist økt elektrisk ledningsevne med minkende temperaturer under ≈ 150 °C i fuktet atmosfære [7-15]. Ledningsevnen er tilskrevet protontransport. Denne oppgaven ønsker å gi ny kunnskap om de underliggende fenomenene til denne observerte effekten ved å undersøke liknende type keramer. Dette kan bidra til utviklingen av nye forbedrede elektrolyttmaterialer som fungerer ved lave temperaturer tilpasset dagligdagse situasjoner. Slike materialer vil kunne brukes i blant annet en PCFC eller andre hydrogendrevne teknologier.

En transportmekanisme som forklarer protonledningsevnen ved lave temperaturer i fuktet atmosfære er under diskusjon i forskningsmiljøer i dag. Det er hovedsakelig foreslått to forklaringer; (i) transport av protoniske defekter langs korngrenser som følge av hydratisering og (ii) transport av protoner via vann på indre og ytre overflater i et materiale, her kalt poremodellen. Det er poremodellen som er foretrukket blant fleste forskere, men en fullstendig forståelse av transportmekanismen er fortsatt ikke oppnådd.

1.3. Mål og metode

I den teoretiske delen vil det utledes en matematisk modell basert på sammenhengen mellom mengden vann kondensert i porene til et materiale og materialets kontaktvinkel. Målet med poremodellen er å finne et uttrykk for ledningsevnen som funksjon av temperatur, p_{H_2O} og kornstørrelse og sammenlikne slike teoretiske trender med eksperimentelle trender.

I den eksperimentelle delen er målet å kartlegge de elektriske egenskapene ved temperaturer fra 25 °C til 450 °C til følgende to oksider; yttrium stabilisert zirkoniumdioksid, YSZ, og titandioksid, TiO_2 . Det fokuseres på de elektriske egenskapene ved romtemperatur med hensyn på at det er i dette temperaturområde det er observert en økning i ledningsevne i litteraturen. For dette formålet vil det bli utført AC-impedansmålinger ved ulike temperaturer og atmosfærer med varierende p_{H_2O} . Et grundig isotopstudie vil gjennomføres og det vil også bli utført termogravimetrisk analyse for å undersøke mengden vann som tas opp i prøven.

Oppgavens hovedmål er gi et forslag til en transportmekanisme som kan gi et omfattende bilde av protontransport ved lave temperaturer i materialene studert i denne oppgaven. Det vil bli foreslått hvilke specier som transporteres og i henhold til hvilken mekanisme protonene diffunderer. Tidligere studier av denne protonledningsevnen er basert på eksperimentelle målinger, eksempelvis ledningsevnestudier. Denne oppgaven ønsker å bidra med en matematisk beskrivelse basert på poremodellen, i tillegg til eksperimentelle målinger. Basert på dette vil det gis innsikt til hvilken av de to foreslåtte forklaringene fra litteraturen som burde foretrekkes.

2. Teori

2.1. Defektkjemi

Teori for defektkjemi og ledningsevne benyttet i denne oppgaven er hentet fra *Defects and Transport in Crystalline Solids* av Kofstad og Norby [16]. Fordi mange av egenskapene til metalloksider er avhengig av avvik fra den ideelle strukturen, såkalte defekter, er det viktig å forstå defektkjemien. For eksempel diffusjon eller ledning av ioner kan bare finne sted på grunn av defekter i materialet. Strukturelle defekter deles inn i 0-, 1-, 2- eller 3-dimensjonale defekter ut ifra deres romlige utstrekning. 0-dimensjonale defekter kalles punktdefekter og omfatter defekter i en gitt posisjon. I rene krystaller vil punktdefekter være såkalte *vakanser* der en gitterplass er tom og *interstitielle atomer* der atomet befinner seg på en plass utenom den ideelle strukturen. Et ion kan, selv om det ikke er forventet ut i fra støkiometrien, ta opp en plass som normalt er okkupert av et annet ion. I tillegg kan det finnes elektroniske defekter som elektronhull eller frie elektroner i ledningsbåndet. Fremmedatomer, tilsatt som dopant eller tilstede som en urenheter, vil kunne oppta interstitielle plasser eller substituere for opprinnelige atomer i strukturen ved å okkupere normale gitterplasser. Ladningsnøytralitet må alltid opprettholdes i et ionisk gitter i tilfeller der elektriske felt og gradienter i det kjemiske potensialet ikke er tilstede. Derfor er defekter alltid kompensert av andre defekter med samme ladning men med motsatt fortegn.

2.1.1. Kröger-Vink notasjon

Vi kan behandle punktdefekter likt som atomer og molekyler i kjemiske likninger ved å bruke Kröger-Vink notasjon. Det vil i denne oppgaven bli benyttet notasjonen utviklet av F.A. Kröger og H.J. Vink [17]. Denne notasjonen definerer ladningen til defektene relativ til den nøytrale, ideelle strukturen. Defekter noteres på formen M_S^C , der M angir spesiet som kan være et atom (f.eks. Zr, Ce), vakans (v), elektron eller hull. S indikerer gitterplassen som okkuperes som for eksempel en interstitiell- eller atomplass. Interstitiell noteres med bokstaven *i*. C korresponderer til den effektive ladningen, det vil si den elektriske ladningen relativ til plassen den okkuperer der • betegner en positiv, / en negativ og X en nøytral effektiv ladning. En oversikt over notasjon finnes i

Tabell 1.

Tabell 1: Kröger-Vink notasjon for fullt ioniserte punktdefekter i krystaller

Type defekt	Symbol (divalente kationer og anioner er valgt som eksempel)	Eksempler
Tom atomplass, vakans	$v_M^{\bullet\bullet}$ v_M''	Oksygenvakans, $v_O^{\bullet\bullet}$, og titanvakans, v_{Ti}''' .
Ion på gitterplass	M_S^x	Oksygenatom på oksygenets plass, O_O^x .
Dopant (D) på atomplass	D_S'' $D_S^{\bullet\bullet}$	Et yttriumion på zirkoniumsplass, Y'_{Zr} , tilstede i YSZ.
Fritt elektron	e'	
Fritt elektron hull	h^{\bullet}	
Interstitielt atom	$M_i^{\bullet\bullet}$ M_i''	Interstitielt titan, $Ti_i^{\bullet\bullet\bullet\bullet}$.
Protonerte kationvakanser	$v_M''' \times (nOH_O^{\bullet})^{4-n}$	Når kationvakansene er fullstendig protonert kalles de Ruetschi defekter. Kationet kan være blant annet titan.

2.1.2. Defektreaksjoner og likevekter

Defektreaksjoner beskriver hvilke defekter som kan dannes i et materiale. Hver reaksjonslikning har en tilhørende likevektskonstant som er avhengig av temperatur etter følgende likning:

$$K = \exp\left(\frac{\Delta S^0}{R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H^0}{RT}\right) \quad 2.1$$

der ΔS^0 er standard entropi og ΔH^0 er standard entalpi. Likevektsuttrykkene kan brukes til å studere hvordan defektkonsentrasjoner påvirkes av temperatur og partialtrykket til gasser. Ved å endre slike reaksjonsbetingelser under elektriske målinger kan en opparbeide seg et bilde av defektsituasjonen i et materiale.

Vakanser

Dannelse av punktdefekter kan skje med eller uten endring i støkiometri. I TiO_2 kan dannelse av titanvakanser for eksempel skje ved samtidig dannelse av oksygenvakanser uten endring i støkiometri:

$$0 = v_{Ti}'''' + 2v_{O}'' \quad 2.2$$

TiO₂ er antatt å være en ikke-støkiometrisk forbindelse med oksygenunderskudd. I reduserende atmosfære og høyere temperaturer er defektsituasjonen til TiO₂ kjent for å domineres av elektronledning (n-type) [18]. Dette kan for eksempel skje ved dannelse av elektroner og kompensere oksygenvakanser:

$$O_{O}^{\times} = v_{O}'' + 2e' + \frac{1}{2}O_2(g) \quad 2.3$$

Oksiderende atmosfære kan føre til at det istedenfor oppstår metallunderskudd i strukturen til TiO₂ og ledning av elektronhull (p-type) vil dominere:

$$O_2(g) = 2O_{O}^{\times} + v_{Ti}'''' + 4h^{\bullet} \quad 2.4$$

Doping

De elektriske egenskapene til et materiale kan endres ved å innføre fremmedioner som endrer defektstrukturen, såkalt doping. I MO₂ oksider med fluoritt struktur kan det introduseres anion vakanser ved substitusjon av M²⁺- og M³⁺-kationer for M⁴⁺-kationet i MO₂. Zirkoniumdioksid, ZrO₂, sin struktur krever slik doping for å bli stabilt. Ved å dope ren ZrO₂ Y³⁺ med lavere valens, vil yttriumionet substituere zirkoniumionet. Det dannes oksygenvakanser som kompensere for ladningsendringen i strukturen:



Dette fører til at ledning av O²⁻ kan finne sted dersom det er tilstrekkelig høy vakansmobilitet. Denne mobiliteten øker med temperatur. Dopantkonsentrasjonen bestemmer mengden oksygenvakanser:

$$[Y'_{Zr}] = 2[v_{O}'] = \textit{konstant} \quad 2.6$$

2.1.3. Hydratisering

Mange oksider vil adsorbere vann når de utsettes for fuktig atmosfære og dette gir opphav til protoner i materialet. Protonene kan eksistere som hydroksidion og fylle oksygenvakansene i et materiale med oksygenunderskudd:



Prinsipielt vil hydratiseringsreaksjonen være eksoterm der konsentrasjonen av protoner er høy ved lave temperaturer og oksygenvakanser dominerer ved høye temperaturer. Uttrykket for likevektskonstanten er følgende:

$$K_{OH_O^\bullet} = \frac{[OH_O^\bullet]^2}{[O_O^\times][v_O^{\bullet\bullet}]p_{H_2O}} \quad 2.7$$

$O_O^\times \approx 1$ ved lave defektkonsentrasjoner. Konsentrasjonen til protondefekter får dermed følgende avhengighet av p_{H_2O} :

$$[OH_O^\bullet] = ([v_O^{\bullet\bullet}]K_{OH_O^\bullet})^{\frac{1}{2}} p_{H_2O}^{\frac{1}{2}} \quad 2.8$$

En annen reaksjonsmulighet ved hydrering av TiO_2 og inkorporering av hydrogen i strukturen er dannelsen av kompenserende effektivt negativt ladde titanvakanser [19-21]:



2.2. Protontransport langs korngrenser

Korngrenser er grenseflaten mellom et korn og et nabokorn. Korngrenser kan beskrives ved en ladet kjerne og et romladningslag på hver side som kompenserer ladningen til kjernen [22]. Ladningene skyldes et overskudd eller underskudd av ioner og dette området er forskjellig fra bulk med hensyn på fordelingen og konsentrasjonen av ladningsbærere. Korngrenseladningen kan være positiv og negativ, men studier av

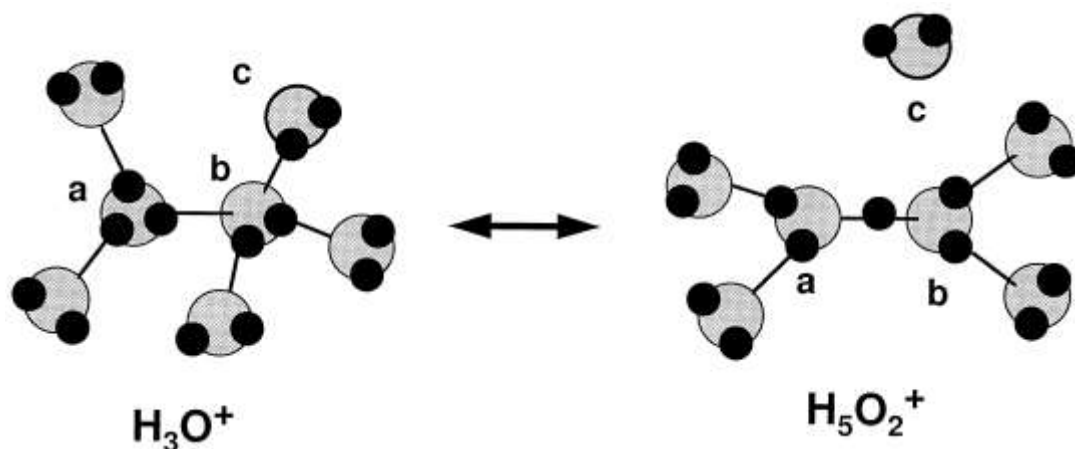
fluorittrelaterte materialer har vist at oksygenvakanser har en tendens til å akkumulere i korn grensekjernen og gi opphav til positiv ladning [23]. Korn grenser med oksygen vakanser tilstede kan i prinsippet hydreres og lede protoner i form av protonisk defekter OH_{\circ}^{\bullet} hvis konsentrasjon og/eller mobilitet er høy nok [10]. I tilfeller der transport av protoner finner sted langs korn grensene vil den protonledningssevnen øke med minkende korn størrelse som et resultat av økt antall korn grenser.

2.3. Protontransport i vann

Selv etter tung forskning over mange tiår er detaljene til den fundamentale prosessen protontransport i vann fortsatt under diskusjon. Oppfatningen som dominerer i dag er at transport av protoner i vann finner sted ved konvertering mellom et hydroniumion H_3O^+ og et såkalt Zundel-kompleks $H_5O_2^+$. Dette innebærer rotasjon av et vannmolekyl og splitting av en hydrogenbinding. I denne seksjonen vil Grotthuss-mekanismens detaljer i henhold til denne oppfatningen presenteres basert hovedsakelig på innfallsvinklene til Noam Agmon [24, 25]. Andre referanser er spesifisert.

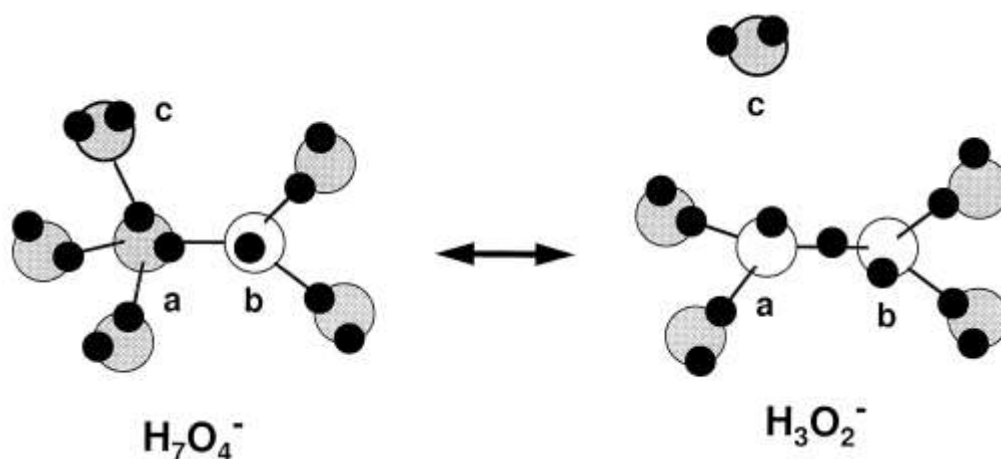
Protoner i vann er stabilisert i form av H_3O^+ , $H_5O_2^+$ og/eller $H_9O_4^+$ [26, 27]. Argumenter for dette bygger både på eksperimentelle resultater blant annet ved bruk av infrarødspektroskopi [28], kjernemagnetisk-resonans-spektroskopi [24], røntgenabsorpsjons-spektroskopi [29] og *ab initio* molekylær dynamikk simuleringer [30]. Prosessen for protontransport er vist skjematisk i Figur 2.1. Protonet er i første steg lokalisert på et oksidion til et vannmolekyl og danner forbindelsen H_3O^+ (merket a på Figur 2.1). H_3O^+ sine tre hydrogenbindinger til vannmolekyler i første skall er sterkere enn hydrogenbindingene et bulk-vannmolekyl har til naboliggende vannmolekyl. I neste steg i transportprosessen brytes en H-binding som følge av rotasjon av et vannmolekyl (H_2O_c på Figur 2.1) lokalisert i det sekundære skallet der hydrogenbindingen er svakest. Hydrogenbindingen doneres til et naboliggende oksygen (O_b på Figur 2.1) i det primære skallet. Dette fører til at hydroniumionet konverteres til et $H_5O_2^+$ -ion der protonet er lokalisert mellom de to oksidionene til de to omsluttende vannmolekylene. H_2O_c på Figur 2.1 kan nå danne hydrogenbinding med H_2O_a og transportprosessen kan gjentas. Konverteringen mellom de to protonerte forbindelsene skjer raskt begge veier uten endring i energi (isoenergetisk). Det hastighetsbestemmende steget er hydrogenets rotasjon rundt det stasjonære oksygenatomet som fører til at en hydrogenbinding i det

sekundære skallet brytes. Dette sammenfaller med at protonmobiliteten øker med stigende temperatur og derfor med redusering av antall hydrogenbindinger.



Figur 2.1 Skjematisk demonstrasjon av protontransport ved konvertering mellom H_3O^+ og H_5O_2^+ . Store grå sirkler er oksygen og små sorte sirkler er hydrogen. Hentet fra ref. [25].

I Figur 2.2 er prosessen for hydroksidtransport demonstrert skjematisk og man kan se at transportmekanismen likner den for protoner. Transport av OH^- i henhold til Grotthuss-mekanismen innebærer også rotasjon av et vannmolekyl (H_2O_c på Figur 2.2) i det sekundære skallet som fører til at en H-binding brytes. H_7O_4^- -komplekset konverteres dermed til H_3O_2^- . Dette betyr at det hastighetsbestemmende steget er det samme for både hydroksid- og protontransport.



Figur 2.2 Skjematisk demonstrasjon av hydroksidtransport ved konvertering mellom H_7O_4^- og H_3O_2^- . Store grå sirkler er oksygen og små sorte sirkler er hydrogen. Hentet fra ref. [25].

Protontransport i vann kan også finne sted i henhold til såkalt kjøretøymekanisme. Kjøretøymekanismen innebærer bevegelse av for eksempel hydroksid eller hydroniumion som helhet der protonet er passasjer.

2.3.1. Isotopeffekt

Mekanismen til protontransport i oksider kan undersøkes ved å måle ledningsevneresponsen når det skiftes mellom atmosfære som inneholder hydrogen (f.eks. H₂O) og deuterium (f.eks. D₂O). En forskjell i ledningsevne ved H/D-isotoputveksling kan observeres som følge av betydelig masseforskjell mellom de to hydrogenisotopene. Denne effekten omtales som isotopeffekt. Dersom ladningsbærernes mobilitet er av typen Grotthuss kan en observert isotopeffekt skyldes at deuterium opplever større hindring ved rotasjon rundt det stasjonære oksygenatomet ved konvertering fra et hydroniumion til et Zundel-kompleks. Sannsynligheten for rotasjon er avhengig av vibrasjonsfrekvensen til bindingen mellom oksygenet og hydrogenet. Oscillatorbevegelsen mellom oksygen og henholdsvis deuterium og hydrogen kan beskrives ved en klassisk harmonisk oscillator der hydrogenisotopen kun opplever en kraft fra oksygenet. Forholdet mellom vibrasjonsfrekvens (ν) er gitt av forholdet mellom effektiv masse (M) og mobilitetsentalpi (ΔH_{mob}) til speciene:

$$\frac{\nu_H}{\nu_D} = \frac{\sqrt{\Delta H_{mob,H}/M_H}}{\sqrt{\Delta H_{mob,D}/M_D}} \quad 2.10$$

Isotopeffekten for protontransport i henhold til Grotthuss-mekanismen er i følge dette gitt av forholdet mellom isotopmassene: $\sqrt{m_D/m_H} = \sqrt{2} = 1,414 \approx 1,4$ dersom $\Delta H_{mob,H} = \Delta H_{mob,D}$. Isotopeffekten for hydroksidtransport vil være tilnærmet lik den for protontransport ved at det hastighetsbestemmende steget likner. Begges hastighetsbestemmende steg involverer nemlig prosesser i det sekundære skallet. Faktumet at isotopeffekten på 1,4 stemmer med eksperimentelle verdier for protonmobilitet [31, 32] støtter opp under at forskjell i vibrasjonsfrekvens for deuterium og hydrogentransport står for det betydelige bidraget til isotopeffekten og at protontransport i vann ikke er en prosess der en energibarriere krysses. I tillegg til isotopeffekten utledet fra klassisk mekanikk, kan isotopeffekten få bidrag fra forskjellen i mobilitetsentalpi for de to isotopene. Aktivierungsenergien for Grotthuss-mekanismen

omtalt over kan tolkes som energien som trengs for å bryte hydrogenbindingen mellom to bulk-vannmolekyler og er derfor avhengig av styrken til bindingen. Verdien for styrken til O-H-bindingen sammenfaller med eksperimentelle verdier for protonmobilitet ($E_A = 10,88 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) og deutronmobilitet ($E_A = 11,72 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) ved romtemperatur [25]. Styrken til hydrogenbindingen mellom forbindelsene OD og OH har forskjellig temperaturavhengighet og forholdet mellom målt bindingsstyrke for de to isotopene ved 25 °C er forventet å være $0,9283 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Dette tilsvarer en forventet isotopeffekt på $1,362 \approx 1,4$. Aktiveringsenergi for hydroksidmobilitet ved romtemperatur er noe høyere ($E_A=12,55 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) men forventet isotopeffekt blir allikevel tilnærmet identisk. Dette betyr at forskjell i effektiv isotopmasse og mobilitetsentalpi fører til en samlet forventet isotopeffekt på $\approx 1,4$. Det er derimot observert en isotopeffekt som overskrider 1,4 i en rekke oksider [31]. En forklaring på dette kan være at isotopeffekten i tillegg har et kvantemekanisk bidrag som vil øke verdien noe. Hydrogenets og deuteriumets laveste energitilstand er avhengig av vibrasjonsfrekvensen som er forskjellig for de to isotopene. Dette fører til en forskjell i aktiveringsenergi på tilnærmet $5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ dersom protontransport følger Grotthuss-mekanismen.

2.4. Elektrisk ledningsevne

Ladde partikler som beveger seg i et elektrisk felt, E , vil bli utsatt for en kraft som gir opphav til elektrisk strøm i materialet. Strømtettheten i_i fra de spesifikke ladningsbærerne i er proporsjonal med ledningsevnen og det påsatte elektriske feltet.

$$i_i = \sigma_i E = z_i e c_i \mu_i E \quad 2.11$$

Produktet av ladning $z_i e$, konsentrasjon c_i , og mobilitet μ_i utgjør ledningsevnen σ_i . Den spesifikke ledningsevnen har enhet Scm^{-1} . Hvis flere ladningsbærere er tilstede i materialet vil den totale elektriske ledningsevnen være en sum av de partielle ledningsevnene σ_i .

$$\sigma = \sum_i \sigma_i \quad 2.12$$

Ladningsbærere i binære oksider er ioner og elektroner der det ofte er bidrag fra elektroner og elektronhull som dominerer ledningsevnen. Ioner og elektroner kan ha

bidrag fra forskjellige ledningsmekanismer. Den totale ledningsevnen er da gitt som en sum av flere partielle ledningsevner som kan tilskrives kationer, anioner, hull og elektroner der hver ionisk ledningsevne kan ha bidrag fra flere transportmekanismer.

Ioniske ladningsbærere og elektronisk ledningsevne ved små polaron kan bevege seg ved aktivert hoppmekanisme. Relasjonen mellom selvdifusjonskoeffisienten D_i , den elektriske mobiliteten u_i og ledningsevnen til en slik ladningsbærer kan beskrives ved Nernst-Einstein relasjonen:

$$D_i = u_i \frac{kT}{z_i e} = kT \frac{\sigma_i}{c_i (z_i e)^2} \quad 2.13$$

I slike tilfeller vil mobiliteten og ledningsevnen til en ionisk defekt, for eksempel protoner eller oksygenioner, ha en Arrheniustype temperaturavhengighet gitt henholdsvis:

$$u_i = u_{i,0} T^{-1} \exp\left(-\frac{E_u}{RT}\right) \quad 2.14$$

$$\sigma_i = \sigma_{i,0} T^{-1} \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad 2.15$$

der $u_{i,0}$ og $\sigma_{i,0}$ er preeksponentielle faktorer. Eksempelvis kan ledningsevnen til oksygenvakansene i YSZ uttrykkes følgende basert på foregående uttrykk:

$$\sigma_{v_O} = e[Y'_{Zr}]u_{v_O} = e[Y'_{Zr}]u_{v_O,0} T^{-1} \exp\left(-\frac{E_u}{RT}\right) \quad 2.16$$

2.5. Impedansspektroskopi

Impedansspektroskopi er en metode som brukes til elektrisk karakterisering av et materiale. Dette er et kraftig verktøy ved at gjennomføring av impedansmålinger over et bredt frekvensområde gjør det mulig å separere ledningsevnebidragene fra bulk og korngrænse. Ved å tolke slike data, sammen med kunnskaper om prøvedimensjoner, kan en skille mellom ulike transportmekanismer i et polykrystallinsk materiale.

2.5.1. Vekselstrøm og impedans

Ved å påføre på en prøve en liten alternerende spenning eller strøm som varierer som funksjon av tid kan en oppnå et impedansspekter. Spenningen U som påføres prøvens elektroder er avhengig av vinkelfrekvens ω og amplitude U_0 :

$$U(t) = U_0 \sin \omega t \quad 2.17$$

Spenningen resulterer i en strøm som er avhengig av vinkelfrekvensen ω og på grunn av kapasitive eller induktive (ikke-ohmske) kretselementer kan strømmen ha et faseskift θ i forhold til spenningen:

$$I(t) = I_0 \sin \omega t + \theta \quad 2.18$$

Forholdet mellom spenning og strøm gir impedans, Z , som inneholder to komponenter; en reell og en imaginær del:

$$Z = R + iX \quad 2.19$$

der $i^2 = -1$. Den reelle komponenten, i fase med spenningen, kalles resistans, R , og skyldes hindret transport av ladningsbærere i kretsen. Den imaginære komponenten er 90° ute av fase relativt til spenningen og kalles reaktans, X . Den inverse av impedansen kalles admittans, Y :

$$Y = G + iB \quad 2.20$$

hvor den reelle og imaginære delen til admittansen kalles henholdsvis konduktans (G) og susceptans (B).

2.5.2. Passive kretselementer

Grenseflater mellom korn (korngrenser) og grenseflater mellom korn og elektroder i en polykrystallinsk prøve vil påvirke ladningsbærere som beveger seg gjennom materialet. Elementer som mottar energi og avgir eller lagrer den kalles passive kretselementer. Passive elementer satt sammen i serie eller parallell kan brukes til å beskrive den

elektriske responsen fra mikrostrukturen. I denne seksjonen vil de vanligste passive kretselementene; motstand, kondensator og spole presenteres, samt deres impedans.

Motstand

En motstand er en elektrisk komponent som transporterer ladningsbærere over en lengre distanse. En pålagt spenning over en ideell motstand vil gi opphav til en konduktans G og resistans $R=1/G$. Resistans har enhet ohm, Ω . Spenning påsatt en motstand gir øyeblikkelig opphav til strøm som er i fase med spenningen ($\theta = 0$). Ved å utlede forholdet mellom strøm og impedans med $\theta = 0$ ser man at impedansen til en motstand er uavhengig av frekvens og har ingen imaginær komponent:

$$Z_{motstand} = R \quad 2.21$$

Kondensator

En kondensator består av en ideell isolator separeres av to ledere. Ved å sette på en spenning vil kondensatoren lades. Kapasitansen C , kondensatorens evne til å lagre energi, er avhengig av arealet A til platene, avstanden l mellom platene og egenskapene til det isolerende mediet:

$$C = \epsilon_0 \epsilon_r \frac{A}{l} \quad 2.22$$

der ϵ_0 er permittiviteten i vakuum og ϵ_r er relativ permittivitet (dielektrisk konstant). Kapasitans har enhet farad, F. Påføres en alternerende spenning over en kondensator produseres det en strøm som er 90° faseforskjøvet i forhold til spenningen. Impedansen til en kondensator består derfor av en imaginær komponent og minker med økende frekvens:

$$Z_{kondensator} = \frac{1}{i\omega C} \quad 2.23$$

Spole

En spole har ingen motstand og er derfor en ideell elektrisk leder. Når en spenning påføres spolen, induseres det en strøm som er -90° faseforskjøvet i forhold til spenningen. Impedansen til en spole øker med frekvens og består av en imaginær komponent:

$$Z_{spole} = i\omega L \quad 2.24$$

der L er induktansen til spolen med enhet henry, H.

2.5.3. Impedanssveip

Impedansspektre kan presenteres i et Nyquistdiagram med resistans R på x-aksen og negativ reaktans $-X$ på y-aksen. Impedansen måles ofte over et stort frekvensområde fra høy til lav frekvens, vanligvis i område 1 Hz til 1 MHz. For mange polykrystallinske materialer vil et typisk Nyquistdiagram vise en eller flere halvsirkler. Impedansdataene kan tilpasses til en ekvivalent krets bestående av passive kretselementer, beskrevet i forrige seksjon. Halvsirklene kan korrespondere med impedansbidrag fra ulike deler av materiale som for eksempel bulk og korngrenser. Et (RC) kretselement som består av en motstand og en kondensator i parallell er vanlig å bruke til å beskrive de ulike bidragene.

I virkeligheten vil korn ha forskjellige størrelser og orienteringer som fører til at resistansen og kapasitansen til de individuelle kornene varierer. Dette fører til variasjoner i bidraget til den totale målte impedansen og halvsirkelen i Nyquistdiagrammet blir nedtrykt i forhold til en perfekt halvsirkel. For å gi en mer korrekt beskrivelse av de målte elektriske egenskapene introduseres det derfor et konstant faseelement Q med impedans gitt følgende:

$$Z_Q = \frac{1}{(i\omega)^n Y_0} \quad 2.20$$

der ω er vinkelfrekvens og n kan variere mellom -1 og 1. Ved tilfellene der n er lik 1, 0 eller -1 vil det konstante faseelementet representere henholdsvis en ideell kondensator, motstand eller spole, se 2.21 til 2.24. Vinkelfrekvensen på toppen av en halvsirkel

korresponderer til den karakteristiske frekvensen ω_0 . Ved å sette inn ω_0 i formel 2.20 kan en videre oppnå et uttrykk for kapasitansen C til (RQ)-elementet:

$$C = Y_0^n R \left(\frac{1}{n} - 1 \right) \quad 2.21$$

2.5.4. Mursteinsmodellen

For å tolke impedansdata og kunne skille bidrag fra korn grenser og bulk brukes ofte t mursteinsmodellen. I denne seksjonen vil modellen presenteres basert på innfallsvinklene til Haile [1]. I mursteinsmodellen er det antatt at et polykrystallinsk materiale består av kubiske korn som illustrert i Figur 2.3 a). Korn grenseflater er både parallelle og vinkelrette på retningen til det påsatte elektriske feltet. De geometriske parameterne er definert som prøvelengde L , prøveareal A , kornlengde G , og korn grensetykkelse g . Ladningsbærerne må krysse serielle korn grenser, men har muligheten å enten bevege seg langs parallelle korn grenser eller gjennom bulk. En ekvivalent krets som beskriver slik transport er vist i Figur 2.3 b).

Defineres spesifikk ledningsevne, σ_{bulk} og σ_{kg} , til henholdsvis korn og korn grenser under antagelsen at transportmekanismen i parallelle og serielle korn grenser er lik, utledes uttrykket for motstandene R_1 og R_2 følgende:

$$\frac{1}{R_1} = \frac{1}{R_{kg \parallel}} + \frac{1}{R_{bulk}} = \sigma_1 \frac{A}{L} = \frac{A}{L} \left(\frac{2g}{G} \sigma_{kg} + \sigma_{bulk} \right) \quad 2.22$$

$$\frac{1}{R_2} = \frac{1}{R_{kg \perp}} = \sigma_2 \frac{A}{L} = \frac{A}{L} \left(\frac{G}{g} \sigma_{kg} \right) \quad 2.23$$

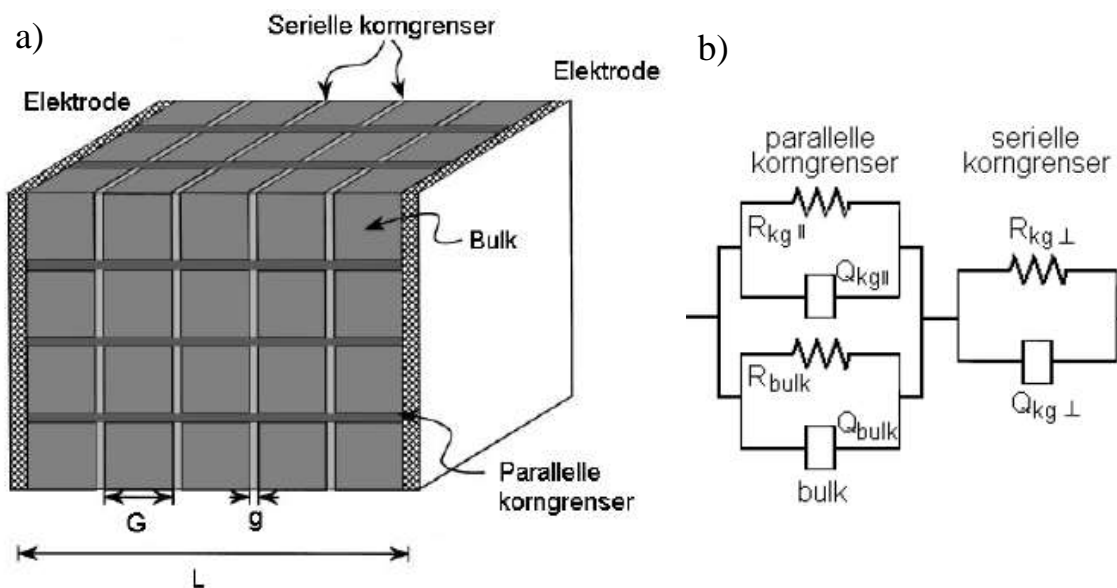
der R_1 og σ_1 er henholdsvis motstand- og ledningsevnebidrag fra bulk og parallelle korn grenser og R_2 og σ_2 er henholdsvis motstand- og ledningsevnebidrag fra serielle korn grenser. σ_1 og σ_2 kan da bestemmes fra mikrostrukturen til prøven. For at et impedansspekter skal vise to identifiserbare halvsirkler er det nødvendig at $\sigma_{bulk} > \sigma_{kg}$, R_1 og R_2 har sammenliknbare verdier og ω_0 til de to strukturelle områdene er tilstrekkelig forskjellige. For et materiale der $\sigma_{bulk} > \sigma_{kg}$ er $\sigma_1 = \sigma_{bulk}$ og det følger at korn grenseresistivitet er betydelig større enn bulkresistivitet. Dette resulterer i at $\omega_{0,kg} <$

$\omega_{0,bulk}$ og at halvsirkelen ved lavere frekvenser vil representere korngrenser mens halvsirkelen ved høyere frekvenser vil representere bulk. En kan også anta at dielektriske konstanter til bulk og korngrenser ikke varierer betydelig ($\epsilon_{bulk} \approx \epsilon_{kg}$) og kapasitansen ved tilfellet når $\sigma_{bulk} > \sigma_{kg}$ kan uttrykkes følgende:

$$\frac{C_1}{C_2} = \frac{g}{G} \quad 2.24$$

og den spesifikke ledningsevnen tilknyttet bidraget fra korngrensene kan dermed beregnes:

$$\sigma_{kg} = \frac{C_1}{C_2} \sigma_2 \quad 2.25$$



Figur 2.3 Mursteinsmodellen og b) en tilhørende ekvivalent krets, modifisert fra ref.[1].

2.5.5. Målinger ved konstant frekvens

Når ledningsevnen til et materiale skal studeres som funksjon av temperatur utføres ledningsevнемålingene ofte ved en konstant frekvens fordi målinger over en rekke frekvenser vil være tidkrevende. Impedansen til prøven måles over et stort temperaturområde og med stigende temperatur vil den karakteristiske frekvensen for bulk- og korngrensahalvsirkler øke. Det betyr at punktet som tilsvarer den konstante

frekvensen som er valgt for ledningsevne målingene vil flytte seg mot høyre i et Nyquistdiagram. Som følge av dette vil det ved gjennomføring av ledningsevne målinger ved konstant frekvens være en overgang fra et temperaturområde der bulk bidrar alene til ledningsevnen til et temperaturområde der korn grensene bidrar i tillegg.

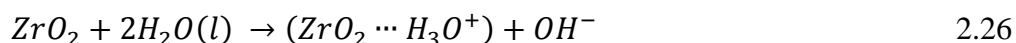
2.6. Fuktmeikanikk

Teori for fuktmeikanikk benyttet i denne oppgaven er hentet fra Interfacial Science av Barnes og Gentle [33].

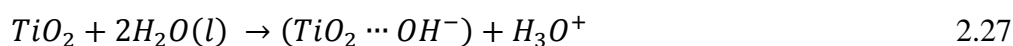
2.6.1. Vannadsorpsjon

Fuktinnholdet i materialene som studeres i denne oppgaven kommer fra påført fuktig atmosfære. Materialer som blir utsatt for fuktighet vil typisk absorbere deler av denne. Kun materialer med et lukket poresystem eller veldig høy tetthet vil ikke kunne ta til seg fukt. Adsorpsjon av en væske på en fast indre eller ytre overflate kan involvere fysisk interaksjon fra Van der Waals krefter, eller kjemisk interaksjon der det dannes kjemiske bindinger mellom gassen og materialet. Disse prosessene defineres henholdsvis som fysisk adsorpsjon og kjemisk adsorpsjon. Ved fysisk adsorpsjon kan flere lag adsorberes, mens kjemisk adsorbent vann er begrenset til ett lag der de adsorberte atomene er lokalisert på definerte plasser på overflaten.

Hvis overflaten til oksider viser sur eller basisk aktivitet vil den henholdsvis ta til seg eller donere et elektronpar i henhold til Lewis syre- og basereaksjoner. Fast ZrO_2 er svakt basisk [34] og har derfor en tendens til å donere et elektronpar og ta til seg protoner i kontakt med vann:

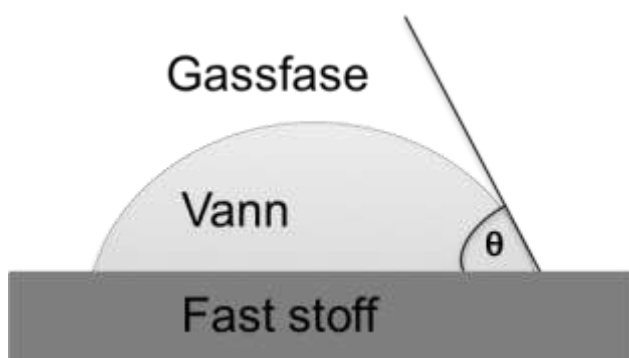


Ved høyere pH_2O vil likevekten forskyves mot høyre, mer vann vil adsorberes på oksidoverflaten og konsentrasjonen av protoner i form av hydroksidioner vil øke. Titandioksid er svakt surt [34] og vil i reaksjon med et vannmolekyl ta til seg et elektronpar og donere et proton:



2.6.2. Kontaktvinkel

Kontaktvinkelen θ angir evnen en overflate har til å kunne fuktes og er gitt som vinkelen mellom den faste overflaten og tangenten til vanndråpen, se Figur 2.4. Hvis kontaktvinkelen mellom væske og fast stoff ved likevekt er $< 90^\circ$ vil overflaten fuktes. Mindre vinkel tilsvarer bedre fuktegenskaper.



Figur 2.4 Skisse av kontaktvinkelen θ til en vanndråpe.

2.6.3. Overflatespenning

Kreftene som binder sammen vannmolekylene i flytende form fører til fenomenet kalt overflatespenning γ . Ved overflaten vil et molekyl være sterkere bundet til naboliggende molekyler langs overflateretningen fordi det har få molekyler ved siden av seg i retning av gassfasen. Dette danner en ”overflatefilm” som vil gjøre det vanskelig å bevege objekter gjennom overflaten enn når det er fullstendig nedsunket i væske. Vannmolekylene ved overflaten har en tendens til å bli trukket innover i bulkområdet og systemet vil minimere sitt overflateareal. Overflatespenning kan defineres som kraften per lengdeenhet som virker på en tenkt linje langs overflaten.

2.6.4. Kurvatur og væskepartialtrykk

Når damp begrenses innenfor et område, for eksempel i en pore, vil van der Waals interaksjoner mellom molekylene i dampfasen øke. Dette fører til kondensdannelse ved damptrykk p under likevektsverdien p_0 til damptrykket. Denne effekten kan beskrives ved Kelvins likning som viser relasjonen mellom kurvatur til en væskeoverflate og partialtrykk til væsken:

$$\ln \frac{p}{p_0} = \frac{\gamma V}{RT} \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) \quad 2.28$$

r_1 og r_2 er de to prinsipielle radiene til kurvatur. Kurvatur er radiusen til sirkelen som er tilnærmet lik kurven til væskeoverflaten i et gitt punkt. I tilfellet der en studerer kondensasjon av vann i en loddrett gjennomgående pore vil Kelvins relasjon kunne beskrives ved en kurvaturradius r til væskeoverflaten og en uendelig radius langs poren slik at $1/r_2 = 0$:

$$\ln \frac{p}{p_0} = \frac{\gamma V}{rRT} \quad 2.29$$

der p/p_0 er relativ fuktighet, γ er overflatespenning, V er det molare volumet til væskefasen, R er den universale gasskonstanten og T er temperatur med enhet Kelvin. r er kurvaturen som kan defineres som radiusen til sirkelen som tangerer kontaktvinkelen θ til materialet.

3. Litteratur

3.1. Titandioksid, TiO_2

Titandioksid kan forekomme med krystallstruktur rutil, anatas og brookite. Det er en reversibel overgang fra anastase til rutil ved $750\text{ }^\circ\text{C}$ [35]. TiO_2 -prøvene i dette arbeidet har krystallinske form av typen rutil. Rutil har en primitiv tetragonal enhetscelle [36] med enhetscelle parametere $a = b = 0,458\text{ nm}$ og $c = 0,293\text{ nm}$. I litteraturen har det vært en økende forståelse av den relativt komplekse defektstrukturen til TiO_2 . Elektroner er den dominerende ladningsbæreren under reduserende forhold som fører til n-type ledningsevne. Dette er et resultat av et oksygenunderskudd og derfor høy konsentrasjon av oksygenvakanser $v_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$ [37, 38] eller interstitielt titan $\text{Ti}_i^{\bullet\bullet\bullet\bullet}$ [39] som kompenserende defekter for e' . Ved høy p_{O_2} har studier vist at TiO_2 går fra å være et oksid med oksygenunderskudd til et oksid med metallunderskudd [18]. I dette tilfellet er det p-type ledningsevne der hull h^\bullet er den dominerende ladningsbæreren kompensert av titanvakanser $v_{\text{Ti}}^{////}$ og eventuelt urenheter som akseptorer. Titandioksid kan kombinert lede elektroner og hull ved overgangen mellom reduserende og oksiderende forhold [40]. Likevektsreaksjoner til defekter i bulk TiO_2 (rutil) ved høye temperaturer har blitt undersøkt av Bjørheim et al. ved bruk av tetthetsfunksjonalteori (DFT) [20]. Forskjellige mulige protondefekter ble undersøkt, og den positive protoniske defekten $\text{OH}_\text{O}^\bullet$ ble vist å være mest energimessig gunstig. Protonledning er derfor forventet å spille en viktig rolle i TiO_2 under våte forhold. Ved temperaturer under $300\text{ }^\circ\text{C}$ ble det vist at materialet kan være fullstendig dominert av $\text{OH}_\text{O}^\bullet$ kompensert av delvis hydratiserte titanvakanser $(v_{\text{Ti}}n\text{OH}_\text{O})^{(4-n)/}$.

3.2. Yttrium-stabilisert zirkoniumdioksid, YSZ

Ren zirkoniumdioksid, ZrO_2 , har to krystallografiske transformasjoner mellom romtemperatur og sitt smeltepunkt: monoklinisk (stabil ved romtemperatur) til tetragonal ved $\approx 1100\text{ }^\circ\text{C}$ og tetragonal til kubisk ved $\approx 2300\text{ }^\circ\text{C}$. Kubisk og tetragonal krystallstruktur kan stabiliseres ved romtemperatur ved å dope med blant annet Y_2O_3 [41]. ZrO_2 med kubisk krystallstruktur har fasesentrert (fcc) gittersystem med parametre $a = b = c = 0,507\text{ nm}$.

Det er gjort mange studier på de elektriske egenskapene til YSZ ved høye temperaturer

som viser at ledningsevnen domineres av transport av oksidioner med aktiveringsenergi fra 77 til 125 kJ·mol⁻¹ (0,80 - 1,3 eV) [42-44] Ghateel et al. [44] rapporterte at 3YSZ har tilnærmet 10 kJ·mol⁻¹ lavere aktiveringsenergi enn 8YSZ i temperaturområde fra 250 °C til 1000 °C.

Viktige gjennombrudd i forskningen på solid-oxide fuel cells (SOFC) ble gjort av forskere ved Westinghouse Electric Company i midten av 1980-årene [45]. Dette førte til konklusjoner om at YSZ er det beste materialvalget for elektrolytt. En YSZ-film med tykkelse 50 μm krever driftstemperatur på 1000 °C [46]. Slik høy temperatur fører til lengre tid for oppstart og mekaniske og kjemiske kompatibilitetsproblemer. YSZ er allikevel det viktigste faststoff elektrolyttalternativet vi har i dag på grunn av både høy ionisk ledningsevne og god kjemisk stabilitet over et bredt temperatur- og pO₂-område og brukes flere viktige teknologier i tillegg til brenselceller som for eksempel i oksygen sensorer [47, 48] og oksygenpumper [49].

Bauerle et al. [6] og Kilner et al. [5] studerte hvordan defekter i YSZ kan påvirke hverandre. Elektrostatisk og elastisk tiltrekningkrefter fører til at defektene ikke vil være jevnt fordelt i materialet. Høy dopantkonsentrasjon kreves for at ZrO₂ skal være tilstrekkelig stabilt og maks ledningsevne i forhold til stabilitet nås ved en dopantkonsentrasjon på tilnærmet 8-9 mol % Y₂O₃. YSZ med denne dopingkonsentrasjonen er derfor den vanligste sammensetningen for YSZ når materialet brukes som elektrolytt. Grunnen til at en videre økning i dopingnivå ikke fører til bedre ledningsevne er at tiltrekningskrefter mellom defektene ved høyt dopingnivå reduserer antallet frie oksygenvakanser. Dette er fordi det dannes defektassosieringer som binder oksygenvakanser til yttrium. Det kreves derfor høy temperatur (>1000 °C) for å oppnå tilstrekkelig vakansmobilitet og ønsket høy ledningsevne av oksidioner.

Wagner studerte protontransport i polykrystallinsk YSZ ved 1000 °C ved målinger av permeabiliteten til H₂ gjennom polykrystallinsk YSZ [50]. Han beregnet en protonledningsevne på 1,3·10⁻⁵ S·cm⁻¹ og konkluderte med at den er neglisjerbar i forhold til transport av oksidioner.

3.3. Protonledning ved romtemperatur

Nylige studier fra flere forskningsgrupper har rapportert opptak av vann og betydelig økt ledningsevne i nanokrystallinsk akseptor-dopet og udopet zirkonia og ceria i våt atmosfære ved romtemperatur [7-15]. Typisk er prøvene fremstilt ved bruk av metoden spark plasma sintering (SPS), og har kornstørrelser på mindre enn 100nm. Den observerte ledningsevnen har blitt rapportert å øke med minkende temperatur under $\sim 150^{\circ}\text{C}$, være avhengig av vannpartialtrykk [7] og uavhengig dopantkonsentrasjon [8]. Fordi det er blitt observert lav eller ingen forbedret elektrisk ledningsevne i tørr atmosfære ved romtemperatur samt at ledningsevnen viser bratt pH_2O -avhengighet har effekten blitt tilskrevet transport av protoner. Det er flere utfordringer knyttet til det eksperimentelle ved elektriske målinger for lave temperaturer i våt atmosfære. Det vil forekomme bidrag fra ladningstransport via vann adsorbent på overflaten hvis ikke tiltak er gjennomført for å kontrollere dette. Støy vil forekomme når motstanden når grensen til impedansspektrometerets ytelse og unøyaktig temperaturkontrollering vil påvirke ledningsevnen. Det er også ofte en stor usikkerhet ved noen metoder brukt til beregning av prøvens relative tetthet. Det kan stilles spørsmål om noen av måleoppsettene som er brukt til ledningsevne målingene ikke har tilstrekkelig kontroll over atmosfærens vanndamptrykk og om det må tas hensyn til påvirkningen dette kan ha på resultatene.

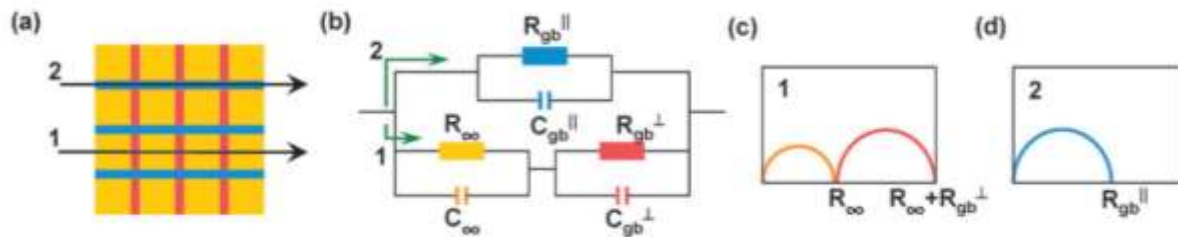
Tabell 2 viser rapporterte ledningsevner for nanostrukturert YSZ. De eksperimentelle forholdene varierer betydelig blant annet ved valg av pH_2O , tetthet og kornstørrelse til prøvene og det er derfor et relativt stort sprik i rapporterte ledningsevneverdier. Foreslåtte transportmekanismer i litteraturen som kan forklare effekten er kontroversielle. De siste årene har konklusjonene om hva effekten skyldes utviklet seg fra at effekten tilskrives protontransport langs korngrenser til dagens oppfatning at transport av protoner finner sted via vann på indre (porer) og ytre overflater til materialet. Denne seksjonen omtaler studier som har undersøkt protonledning ved romtemperatur i YSZ og liknende nanostrukturerte keramer.

Tabell 2 Rapporterte ledningsevner, σ for YSZ (prøvetablett hvis ikke annet er spesifisert).

Sammen- setning	Tilnærmet kornstørrelse	Relativ Tetthet	T (°C)	pH ₂ O (atm)	σ (S·cm ⁻¹)	Referanse
8YSZ	50 nm	> 97 %	150	0,030	5·10 ⁻⁸	[14]
8YSZ tynnfilm	10 nm	57 %	150	0,030	9·10 ⁻⁷	[11]
3YSZ	40 nm	50 %	25	0,030	1·10 ⁻³	[11]
8YSZ	13 nm	> 97 %	25	0,026	1·10 ⁻⁷	[7]
8YSZ	100 nm	> 97 %	25	0,026	1·10 ⁻⁸	[7]
8YSZ	15 nm	> 97 %	25	0,023	2·10 ⁻⁷	[8]

3.3.1. Protontransport langs korn grenser

Avila-Paredes et al. har rapportert økt protonisk ledningsevne i YSZ med kornstørrelser mindre enn 50 nm med økende pH₂O og minkende kornstørrelse ved temperaturer under ~150°C [7-9]. Transport av ladningsbærere på overflaten ble redusert ved å dekke prøven med et isolerende polymerlag. Det ble også rapportert om endring i impedansspektre ved 450 °C sammenliknet med 30°C. Dette ble tilskrevet en endring i ledningsmekanisme fra høy til lav temperatur. Det ble foreslått en ekvivalent kretsmodell vist i Figur 3.1 b) basert på mursteins-modellen der ladningsbærerne kan bevege seg langs parallelle korn grenser eller igjennom bulk og serielle korn grenser vist som henholdsvis transportvei 2 og 1 på Figur 3.1 a). Resulterende impedansspektre ved romtemperatur viste en enslig halvsirkel som korrelerte med det teoretisk forventede impedansspekteret for dominerende ladningstransport langs korn grenser vist i Figur 3.1 d). Sammenliknbare resultater ble funnet av Chiodelli et al. [13] Faktumet at ledningsevnen ble observert å øke med minkende kornstørrelse og argumenter basert på tolkning av impedansspektre førte til konklusjonen at transporten av protonene fant sted langs korn grensene. Det var derimot uklart hvordan protonene kunne ha tilstrekkelig høy mobilitet til å kunne forårsake den markante økningen i ledningsevne.



Figur 3.1: a) Skjematisk illustrasjon av mulige transportveier i et polykrystallinsk keram basert på mursteinsmodellen der 1 tilsvarer transport av ladningsbærere gjennom bulk og 2 langs kornrensers. b) viser en illustrasjon av en ekvivalent kretsmodell og c) og d) impedansspektre forventet fra henholdsvis transportvei 1 og 2. Figur hentet fra ref. [10].

3.3.2. Poremodell

Pérez-Coll et al. Og Shirpour et al. [12, 15] viste til resultater fra elektriske målinger og termogravimetrisk analyse på mikro- og nanokrystallinsk ceria og argumenterte for at den forbedrede ledningsevnen ved romtemperatur i våt atmosfære ikke bare kunne være et resultat av økt kornrense volum. Fra termogravimetrisk analyse ble det beregnet at med en forbedring i ledningsevne på mer enn åtte størrelsesordener og dersom hele vannet inkorporeres i en 1 nm tykk kornrensekjerne, så skulle kjernen hatt plass til cirka 10^{22} protoner per cm^3 . Dette er en størrelsesorden mer enn 10^{21} som er en typisk verdi for bulk 15 mo 1% Y-BaZrO₃ som er en av de beste protonledende oksidene i dag. Mobiliteten til protoner i kornrensene til n-CeO₂ burde være minst 100 ganger høyere enn i denne perovskitten sin bulk. Det ble derfor foreslått at effekten skyldes bevegelse av protoner i vann adsorbent på indre poreoverflater i prøven. Fysisk adsorbente lag av vannmolekyler ble tilegnet stor betydning for protonledningen ved romtemperatur.

Pietrowski et al. [51] studerte dehydreringskinetikken til tette nanokrystallinske keramer og énkrystaller av YSZ under våt atmosfære ved bruk av nær-infrarød (NIR) spektroskopi. Spektre med kombinasjonsbånd på 5200 cm^{-1} ble tilskrevet vibrasjonsmodusen til H₂O-molekyler og dermed ble det påvist at vann var tilstede i prøvene. OH-grupper ble derimot ikke observert. Det ble derfor konkludert med at effekten ikke kan skyldes dannelse og transport av OH₀[•]. Basert på et betydelig saktere vann tap observert for nanostrukturert YSZ enn énkrystall YSZ i luft ble det også her konkludert med at vann adsorberes på indre overflater. Tap av vann tok rundt 400

minutter for den nanostrukturerte prøven der vannet må fjernes fra sprekker og porer, sammenliknet med noen få sekunder for énkristallen.

Tandé et al. [14] brukte impedansspektroskopi til å studere ladningstransport på overflaten til YSZ med kornstørrelse ≈ 50 nm og tetthet på $>97\%$. Impedansdata fra målinger ved romtemperatur i våt atmosfære viste en enslig halvsirkel der kapasitansen hadde verdier i størrelsesområde til bulk. Dette korrelerer med impedansspektre under tilsvarende forhold i studiene til Avila-Paredes et al. som er nevnt over, men forfatterne av denne artikkelen tolket impedansdataene annerledes. Halvsirkelen ble her tilpasset en ekvivalent kretsmodell for protontransport via vann på prøveoverflaten. For å eliminere overflateledning ble overflaten til en prøve dekket med silikonbasert fett med høy motstand. Ledningsevnen ble kraftig redusert for denne prøven sammenliknet med ledningsevnen for prøven uten et slikt belegg. I tillegg ble elektriske målinger gjennomført med YSZ-prøven som separeringsmembran mellom våt og tørr atmosfære. Ingen målbar emf ble observert. Korn, korngrenser eller nanoporer ble konkludert å gi ubetydelige bidrag til ledningsevnen i disse tette prøvene, og transport av ladningsbærere var begrenset til prøveoverflaten.

I studier av Sherrer et al. [11] ble den elektriske ledningsevnen til tette og porøse tynnfilmer og bulk YSZ-keramer undersøkt. Det ble rapportert om protonledning i de porøse tynnfilmene og porøse bulk keramene ved romtemperatur der den totale ledningsevnen minket med økende temperatur i likhet med studiene omtalt over. Ledningsevnen var sterkt avhengig av fuktigheten i omgivelsene rundt prøven. Det ble gitt en oversiktlig forklaring på transportmekanismene i de forskjellige temperaturområdene høy ($>400^{\circ}\text{C}$), middels ($120^{\circ}\text{C} - 400^{\circ}\text{C}$) og lav temperatur (fra 120°C til romtemperatur). Effekten ved lave temperaturer ble tilskrevet protonledning langs fysisk adsorbent vann på indre overflater der vannet dissosierer og danner OH^- og H_3O^+ . Transportmekanismen ble beskrevet som protontransport fra vannmolekyl til naboliggende vannmolekyl, kjent som Grotthuss-mekanismen. Ved middels temperaturer ble det gitt aktiveringsenergien mellom 0,4 og 1,1 eV. I dette området ble ledningsevnen tilskrevet protoner i tillegg til oksygenioner. Over 400°C forsvant effekten tilskrevet protoner, og ledning av oksygenioner med aktiveringsenergi på 0,9 – 1,3 eV ble vist å dominere. Det ble ikke observert forbedret ledningsevne i de tette nanokrystallinske

prøvene under fuktige forhold, og protonledning langs korngrenser ble derfor utelukket som transportmekanisme.

Det er vist at sintringsforholdene til nanokrystallinske prøver kan legge igjen små kileformede sammenhengende porer mellom kornene som kan være foretrukne plasser for vannadsorpsjon/kondensasjon [52]. Flere forskningsgrupper har også observert en isotopeffekt på $\approx 1,4$ ved lave temperaturer som indikerer protontransport i vann i henhold til Grothussmekanismen [14, 53].

3.4. Kontaktvinkel

Tabell 3 viser litteraturverdier for kontaktvinkel til materialene studert i denne avhandlingen.

Tabell 3: Kontaktvinkel for vann på overflaten til keramer tatt fra litteratur [54]

Sammensetning	Kontaktvinkel for vann	Referanse
3YSZ	66	[54]
8YSZ	72	[54]
TiO ₂ (rutil)	72	[55]

4. Eksperimentelt

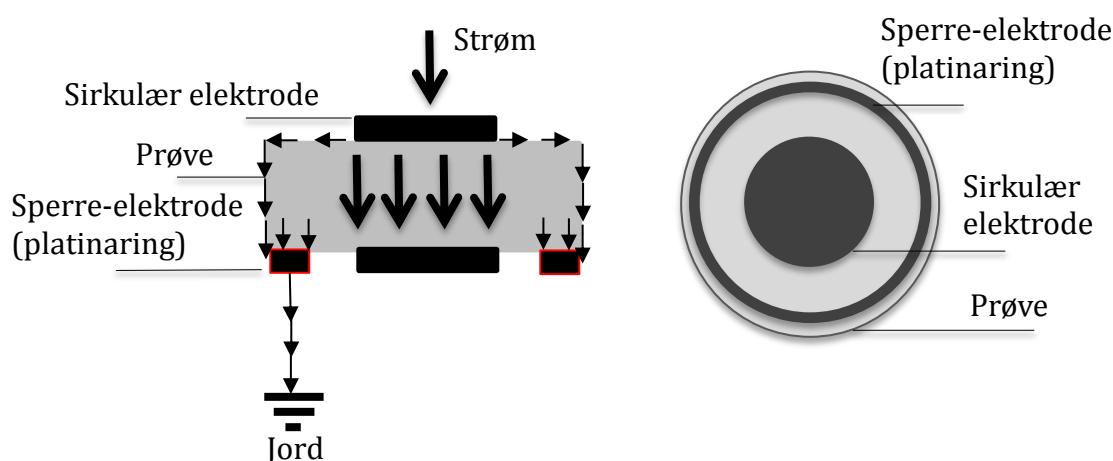
4.1. Prøvepreparering

Nanokrystallinsk YSZ tablettformede keramer (3 mol % Y_2O_3 -dopet ZrO_2) med kornstørrelse 100, 200 og 400 nm ble syntetisert av prof. Jon Binner (Loughborough Universitet) ved bruk av metoden slikkerstøping¹. Slikkerstøping er en støpeprosess der pulver med ønsket sammensetning fordeles i væske og tilføres en porøs form av gips. Når ønsket tykkelse har størknet, blir resterende masse fjernet. Produktet tas ut og kalles nå en grønnkropp. Grønnkroppen tørkes videre og sintres ved temperaturer over 1000 °C. Jon Binner lagde homogene grønnkropper fra YSZ nanosuspensjoner med ~52 % tetthet. 99,5 % av teoretisk tetthet ble oppnådd ved å bruke en to-trinns sintringsmetode ved bruk av mikrobølger. Det ble brukt sintringstemperaturer på mellom 1050 °C og 1150 °C. En prøvetablett bestående av TiO_2 med kornstørrelser på ca. 800 nm ble preparert av Dr. Zuoan Li (Forsker, Universitetet i Oslo) i Ceramat i Frankrike ved bruk av metoden spark plasma sintring (SPS). Startpulveret var TiO_2 -pulver fra Sima-Aldrich med partikkelstørrelser på ~21nm og renhet $\geq 99,5$ %. SPS er en prosess som utnytter pulserende høy likevektstrøm (DC) sammen med høyt trykk til å generere varme internt i prøven. Metoden muliggjør høy kjøle-/oppvarmingshastighet (opp til 1000K min⁻¹) og gjør at prosessen er veldig hurtig, typisk tar den bare noen få minutter. Slik stor hastighet gjør at metoden kan brukes til å lage tette prøver uten betydelig kornvekst. Mikrokrystallinsk YSZ-tablett ble preparert ved pressing av pulver bestående av 8 mol% Y_2O_3 -dopet ZrO_2 fra Tosoh med renhet $\geq 99,5$ % og deretter sintring ved 1550 °C i 3,5 timer med en oppvarmings- og avkjølingshastighet på 100 °C per time. Termogravimetrisk analyse ble utført på mikrokrystallinsk TiO_2 med 80 % relativ tetthet preparert av Allesandro Senocrate (Masterstudent, Universitetet i Oslo / Universitetet i Pavia) fra Alfa Aesar pulver med renhet $\geq 99,8$ %. Pulveret ble knust ved ballmilling, kaldpresset og sintret i 3 timer ved 1200 °C med oppvarming-/avkjølingshastighet på 300 °C per time.

¹ Proprietær metode

4.2. Elektroder

Det ble benyttet sirkulære platinaelektroder symmetrisk plassert midt på hver side av tablettoverflaten på samtlige prøver. Platinamalningen inneholdt flukserende middel og var av typen 6082 fra Metalor Technologies Ltd. Det ble malt tre lag på hver side, med tørking i varmeskap ved 110 °C i én time mellom hvert strøk. Det siste strøket ble brukt til å feste et flatpresset sirkulært platinanett. Det ble i tillegg malt en platinaring rundt tablettoverflatens kant som sperre-elektrode for å forsikre om at observerte effekter ved elektrisk karakterisering kan tilskrives prosesser inne i prøvevolumet og ikke prøveoverflaten. Dette ble utført ved å først male ett strøk platinamalning langs tablettkanten av samme type som brukt for ordinære elektroder. Etter første strøk var tørket ved bruk av varmeskap ble deretter enda ett strøk påmalt sammen med en flatpresset 0,2 mm platinatråd formet som en ring. Begge elektrodetyper er vist i Figur 4.1. Elektrodene ble avbrent ved 750 °C i to timer.



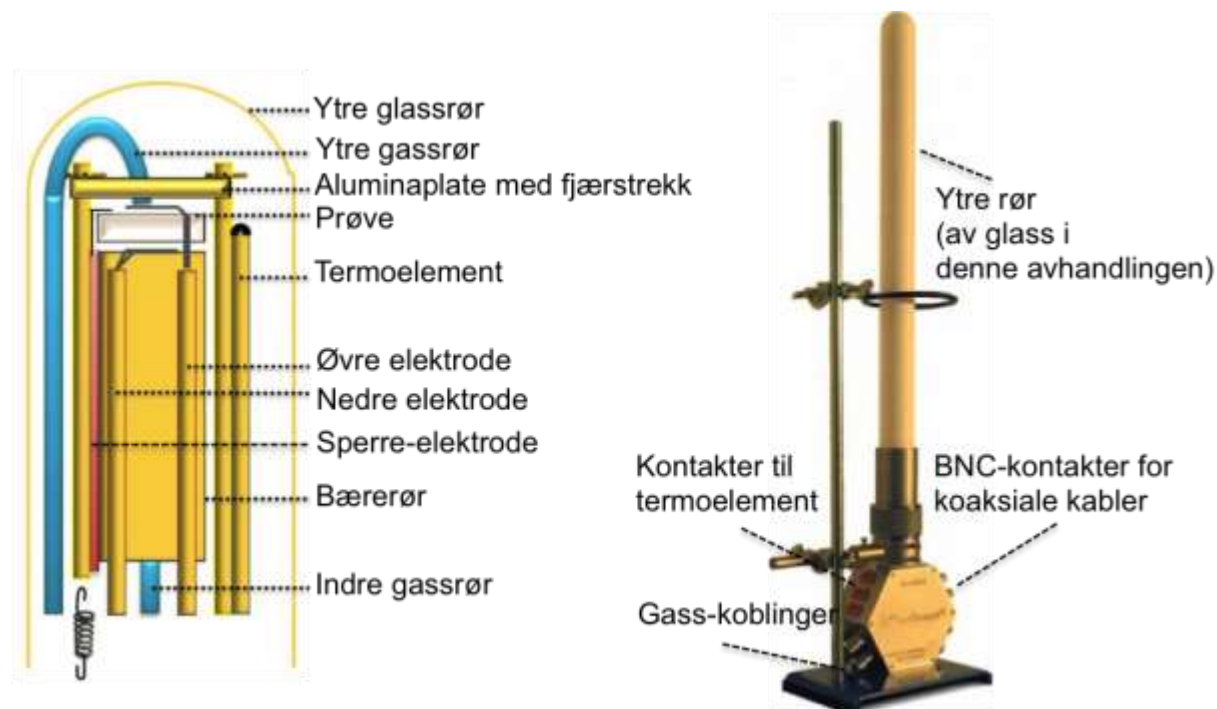
Figur 4.1 Til venstre: Skisse av prøvetversnitt med elektroder. Ladbærere på overflaten blir ledet bort ved hjelp av en sperre-elektrode koblet til jord. Til høyre: Skisse av prøve med elektroder ovenfra.

4.3. Apparat for elektriske målinger

4.3.1. Målecelle

Elektrisk karakterisering av prøvene ble utført ved å montere prøvene i en elektrisk målecelle (ProboStatTM, NorECs, Norge). I kombinasjon med en varmemantel, temperaturkontroller, et impedans spektrometer og en gassblander ble målecellen brukt til

å gjøre elektriske målinger i kontrollerte sammensetninger av gass ved varierende temperatur og vannpartialtrykk. Måleoppsettet er vist i Figur 4.2.



Figur 4.2 Til venstre: Skisse av målecellens øvre del der prøven er montert. Til høyre: Bilde av komplett målecelle. Begge figurene er modifisert fra ref. [56].

Prøven ble montert på toppen av et alumina bærerør mellom to platinaelektroder. For å oppnå stor kontaktflate mellom elektroder og prøve ble den øvre elektrodekontakten formet som en liten hånd og den nedre som en spiral. Det ble sikret god kontakt mellom elektroder og prøve ved å holde delene på plass med et fjærstrekk bestående av tre aluminarør med fjærer nederst hengende ned fra en aluminaplate plassert over prøven. Som temperaturmåler var et termoelement av typen K montert så nær prøven som mulig. Termoelementet var koblet via målecellen til en temperaturleser av typen Eurotherm 3216. Samme gass ble tilført over og under prøven ved hjelp av et indre og ytre gassrør. Cellen ble forseglet med et ytre glassrør skrudd fast med en gummiring i skjøten mellom rør og nedre del av cellen for å gjøre den gasstett. Over målecellen ble det tredd en Glas-Col varmemantel i stoff av typen Proforma 9494 med maksimal temperatur på 450°C. For å kunne regulere temperaturen til prøvens omgivelser var varmemantelen koblet til en eksternt temperaturkontroller av typen Eurotherm 2132. De elektriske kontaktene og cellens gassinntak og uttak befant seg på cellens nedre del av rustfritt stål.

4.3.2. Impedansspektroskopi

For elektrisk karakterisering av prøvene ble det brukt et topunkts måleoppsett med fire ledninger ved å koble fire platinatråder parvis til de to sirkulære elektrodene på prøvetablettene. Målecellen ble koblet med koaksialkabler til et impedansspektrometer av typen Novocontrol α -A. Novocontrol α -A ble valgt som impedansspektrometer fordi instrumentet har høy inngangsimpedans ($1\text{ T}\Omega$) og kan utføre nøyaktige impedansmålinger tross den høye prøvemotstanden ved lave temperaturer som studeres i denne oppgaven. Impedansveip ble utført over frekvensområdet 1 Hz til 10 MHz. Det ble brukt en oscillasjonsspenning på 1V. Dataprogrammet EQC (B. A. Boukamp, Twente Universitet, Nederland) [57] ble benyttet for tilpasning av impedansspektre til ekvivalente elektriske kretser. Ved ledningsevne målinger ble konstant frekvens lik 10 kHz benyttet og ved avkjøling/oppvarming ved studering av ledningsevns temperaturavhengighet ble temperaturen endret med $2,5\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ i området $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ til $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ for YSZ og $350\text{ }^{\circ}\text{C}$ til $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ for TiO_2 . Temperaturavhengigheten til TiO_2 -prøven i tørr oksygen ble oppnådd etter tørking ved $750\text{ }^{\circ}\text{C}$ i åtte timer i ekstern ovn og deretter ved $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ ved bruk av varmemantel i ett døgn. Ekstern ovn ble brukt for å kunne gå høyere enn $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ som er den maksimale temperaturen varmemantelen har kapasitet til på grunn av mistanke om at $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ ikke er nok for tilstrekkelig tørking av prøven. For å unngå at prøven ble utsatt for luftfuktighet over lang tid ble prøven montert så raskt som mulig i målecellen etter ekstern tørking. YSZ-prøvene ble tørket i ett døgn ved $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ før tilsvarende eksperiment. Før ledningsevnen ble målt som funksjon av pH_2O ble samtlige prøver tørket ved $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ i ett døgn.

4.3.3. Gassblander

For kontrollering av gassatmosfæren rundt prøven ble det benyttet en gassblander koblet til målecellen. Gassblanderen var satt sammen av flere strømningsmålere (eng. flowmeter) av typen Sho-RateTM fra Brooks Instrument, USA. Strømningsmålerne er satt sammen parvis, slik at utgående gass fra hvert par utgjør tre gassblandinger der siste ledes inn i prøvekommeret. Det ble bestemt ved bruk av ventil hvor mye av hver gass som blandes sammen og hvor mye av blandingen som strømmet videre til neste strømningsmåler. I denne oppgaven ble det brukt oksygen gass for de fleste målingene men det ble også brukt argon for ledningsevne måling på TiO_2 som funksjon av temperatur. Argon inneholder oksygenurenheter som fører til lavest mulig $\text{pO}_2 = 1 \cdot 10^{-5}$

atm. Overskuddsgass ble sluppet ut gjennom bobleledd med minkende høyde som sikrer konstant overtrykk i systemet.

pH₂O og pD₂O ble kontrollert ved å veilede gassblandingen gjennom et fukteledd. Dette gjorde det mulig å undersøke påvirkningen av pH₂O og H/D-isotopbytte på ledningsevnen. Fukteleddet består av et ledd med destillert vann og deretter et ledd med mettet KBr-løsning der partialtrykket til vanddampen reduseres til 80 % av likevektsverdien for damptrykket. Med dette unngås kondensering av vann i gassledningene etter fukteleddet og i prøvekommeret. pH₂O varierer med endringer i temperaturen til fukteleddet (se seksjon 4.9.1). Når temperaturen til fukteleddet er 26 °C har den fuktete gassblandingen et vannpartialtrykk på 0,026 atm. Heretter i oppgaven kalles gass med slik vannpartialtrykk for ”våt”. Variering av pH₂O ble gjennomført ved å blande våt oksyngass med oksyngass som er sendt gjennom et tørkeledd bestående av P₂O₅. Dette muliggjør $3 \cdot 10^{-5}$ atm < pH₂O < 0,026 atm mens pO₂ holdes tilnærmet konstant (pO₂ = 1).

4.4.Sveipelektronmikroskopi

For å studere mikrostruktur ble samtlige prøveoverflater avbildet ved bruk av sveipelektronmikroskopi (SEM) som brukes til høyoppløselig avbildning av overflater. Det ble benyttet en FEG-SEM, Quanta 200F (FEI Company, USA) I et sveipelektronmikroskop (eng. Scanning Electron Microscope) blir høyenergetiske elektroner fokusert til en tynn stråle i størrelsesordenen 1 nm. Elektronene vekselvirker med prøvens overflate og ned til en viss dybde. Elektronene som spres danner flere signaler fra prøven som samles av detektorer og forsterkes. Det dannes et SEM-bilde ved å bevege elektronstrålen frem og tilbake over prøveoverflaten med høy hastighet og en eller flere typer signaler fremvises på en skjerm. Det ble brukt høyvakuum (HV), Solid-State detektor (SSD) for tilbakespredte elektroner og en akselerasjonsspenning på 20 kV ved avbildning av prøvene i denne oppgaven.

4.5.Transmisjonselektronmikroskopi

For undersøkelse av poregeometri ble en YSZ-prøve avbildet ved bruk av transmisjonselektronmikroskopi (TEM). Dette er en teknikk der en elektronstråle med høy energi sendes gjennom en tynn prøve (≈ 100 nm) og vekselvirker med materialet når

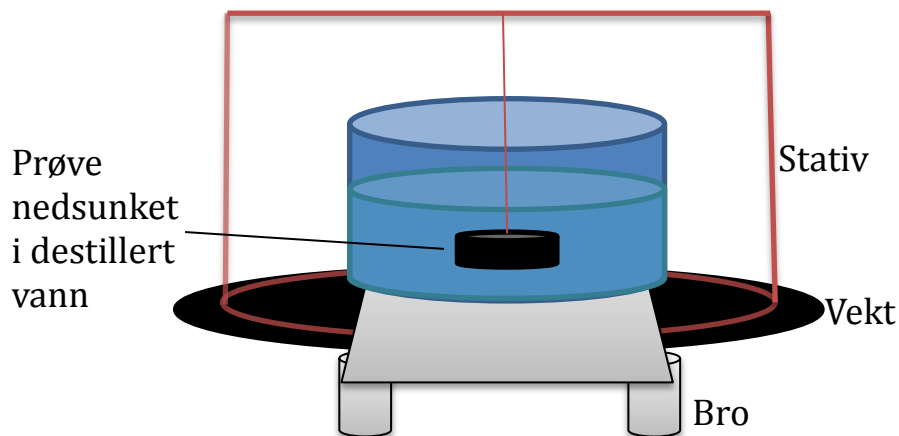
den beveger seg igjennom prøven og produserer forskjellig type signaler. Typiske signaler er transmitterte og spredte elektroner samt spredte røntgenstråler fra uelastiske kollisjoner mellom elektronene i prøven. Det ble benyttet et JEOL 2010F mikroskop med operasjonsspenning på 200kV. Arbeidet ble utført av Dr. Stefano Rubino (Forsker, UiO, Oslo). Preparering av prøven for å oppnå tilstrekkelig liten prøvetykkelse ble gjort ved sliping ned til 30 μm med SiC-slipepapir før ioneetsing.

4.6. Røntgendiffraksjon

Røntgendiffraksjon ble benyttet til å studere sammensetningen til prøvetablettene ved bruk av instrumentet Bruker D8 Advance med Bragg-Brentano-geometri der $10^\circ < 2\theta < 90^\circ$. Det ble brukt monokromatisk strålekilde av typen $\text{Cu K}_{\alpha 1}$. Resultatene ble analysert i dataprogrammet EVA (Bruker AXS Inc., USA) der de ble sammenliknet med diffraksjonsmønstre fra databasen til det Internasjonale Senter for Diffraksjonsdata (ICDD).

4.7. Arkimedes metode

Den relative tettheten og andel åpen porøsitet ble bestemt ved Arkimedes metode. Åpen porøsitet er i prinsippet alle porer som er i kontakt med atmosfæren, direkte eller via hverandre. Metoden utnytter at et legeme nedsenket i en væske opplever en oppdriftskraft lik vekten av væsken den fortrenger. Prøven ble veiet i tre tilstander; tørr, nedsenket i væske og gjennomfuktet. Metoden ble utført tre ganger under tilsvarende forhold, og gjennomsnittet ble tatt av de tre verdiene. Tørking av prøven ved 110 °C ble gjennomført helt til veiing før og etter tørking i 2 timer ikke ga forskjellig masse på mer enn 0,1 %. Prøven hadde alltid tilnærmet romtemperatur under veiing. Tørket prøve ble plassert i en lufttett beholder under vakuum i ca. 30 minutter og deretter nedsenket i destillert vann. Veiing av prøven fullstendig nedsenket i vann ble utført etter oppsett illustrert i Figur 4.3 der prøven ble lagt i en kobberkurv som hang fra et stativ. Prøven ble raskt tørket med et papir før gjennomfuktet prøve ble veiet.



Figur 4.3 Skisse av oppsett for veiing av prøve nedsunket i vann ved Arkimedes metode.

4.8. Termogravimetri

Termogravimetrisk måling ble utført for å studere vannopptak som funksjon av p_{H_2O} ved 25 °C. Instrumentet som ble benyttet var av typen Netzsch 449 F1. Målingen ble utført i oksyngengass og p_{H_2O} ble variert fra $3 \cdot 10^{-5}$ til 0,02 atm. Prøven ble tørket ved 600 °C før vanndamp ble introdusert og likevekt ble nådd før p_{H_2O} ble økt ytterligere. Kontrollering av vannpartialtrykk ble gjort ved å bruke en gassblander med fukteledd. Gassblanderer er en noe mindre og enklere versjon enn den beskrevet i seksjon 4.3.3. Prøvetabletten ble plassert i en koppformet prøveholder av alumina. For å korrigere for bakgrunnsstøy ble det gjort bakgrunnsmåling med samme temperaturprogram som for utført måling, men uten prøve.

4.9. Usikkerhet og feilkilder

I denne oppgaven gjøres målinger hovedsakelig ved romtemperatur der små endringer i omgivelsene rundt prøven kan tilsløre effektene av interesse. Det er viktig å være klar over mulige feilkilder som er tilstede for å kunne gjennomføre målinger med så lite støy og usikkerhet som mulig og for å unngå feiltolkning eller overtolkning av resultater. Det er ikke beregnet usikkerheter i tilknytning til feilkilder i selve måleoppsettene benyttet i denne oppgaven. Usikkerheten disse introduserer kan allikevel være av betydning. Det vil derfor bli gitt en oversikt over mulige feilkilder i denne seksjonen.

4.9.1. Ledningsevne målinger

Apparaturen for elektriske målinger gir flere mulige feilkilder. For det første vil det kunne være lekkasjer i oppsettet, særlig i skjøter, som påvirker gass-sammensetning og -partialtrykk. I denne oppgaven er det viktigst å være klar over at under tørre betingelser kan lekkasjer slippe inn luft som inneholder fuktighet og som vil øke den reelle verdien til p_{H_2O} sammenliknet med beregnet verdi. Oppsettet er derfor kontinuerlig undersøkt for å kunne tidlig oppdage eventuelle gasslekkasjer.

Strømningsmålerne kan gi opptil 60 % usikkerhet i de reelle verdiene sammenliknet med beregnede verdier for p_{O_2} og p_{H_2O} når en bruker mindre enn 30 mm strømningshastighet. Det blir også større usikkerhet ved over 130 mm. Dette reduseres betydelig ved å justere til over 60 mm, og det er derfor brukt så høye strømningshastigheter som mulig i denne oppgaven for elektriske målinger som undersøker p_{H_2O} -avhengighet.

Plassering av termoelement i forhold til prøven gir også opphav til usikkerhet. Termoelementet hadde tilnærmet lik plassering ved alle målinger slik at reell temperatur ved prøven var tilnærmet lik målt verdi. Usikkerhet i temperaturlesingen ved bruk av termoelement av typen K er oppgitt å være $\pm 1,5$ °C [58].

Parasittisk kapasitans fra målecella på $5 \cdot 10^{-12}$ F [59] ble korrigert for før tilpasning av impedansspektre ble utført. Tilpasningsverdier vist i Vedlegg B er gitt med prosentvis usikkerhet for parameterne oppnådd i EQC. Det er brukt korte koaksialkabler med lengde på ca. 40 cm for å minimere støy grunnet motstand i disse.

Det kan være tilstede urenheter som er under deteksjonsgrensen til karakteriseringsmetodene som er benyttet. Hvis urenheter i form av atomer med lavere valens kontaminerer TiO_2 vil det dannes oksygenvakanser som kan påvirke ledningsevnen i materialet. En liten konsentrasjon av dopanter ble antatt å ikke påvirke resultatene ved romtemperatur i denne oppgaven, og ved høyere temperaturer ble det vurdert om urenheter kan påvirke resultatene.

Det som er antatt å føre til mest usikkerhet ved elektriske målinger i denne oppgaven er temperaturfluktuasjoner som påvirker $p_{\text{H}_2\text{O}}$ og målt ledningsevne. Det er observert fluktuasjoner i romtemperaturen fra 24 °C til 27 °C. Dette betyr at temperaturen til fukteleddet på gassblanderens endres tilsvarende og ikke vil ha konstant $p_{\text{H}_2\text{O}} = 0,026 \text{ atm}$ som antatt. Antas 80 % reduksjon av vannpartialtrykkets likevektsverdi når gassen passerer mettet KBr-løsning tilsvarer en temperaturendring fra 24 °C til 26 °C en 11 % økning i $p_{\text{H}_2\text{O}}$ (0,023 atm – 0,028 atm) og en økning i ledningsevne på $1,29 \cdot 10^{-10} \text{ Scm}^{-1}$ i følge poremodellen. Ledningsevnen ble også observert å påvirkes av fluktuasjoner i temperatur under ca. 100 °C. Kontroll av temperaturen ved 25 °C foregikk ved at varmemantelen slås helt av og temperaturen ble styrt av temperaturen i rommet. Det ble observert fluktuasjoner i ledningsevnen på ca. $\pm 2,5 \cdot 10^{-9} \text{ Scm}^{-1}$ for en endring på $\pm 0,5 \text{ °C}$ der temperaturvariasjonene skyldes hovedsakelig endringer i romtemperatur der eksperimentet ble utført. Likevekt i systemet ble antatt å være nådd mellom hvert isotopskifte på grunn av observert utflating av ledningsevnen som funksjon av tid. Temperaturvariasjoner kan indusere falske endringer i ledningsevnen som må unngås å feiltolkes som likevekt eller isotopeffekt. Temperaturen til prøven ble imidlertid målt samtidig med ledningsevnen slik at påvirkning av temperaturfluktuasjoner ble tatt med i betraktning under isotopstudie og observert isotopeffekt vil være reell. Det er allikevel betydelig usikkerhet ved kvantitativ analyse av isotopeffekten fordi det er vanskelig å korrigere eksakt for falske endringer i ledningsevne som følge av $p_{\text{H}_2\text{O}}$ - og temperaturfluktuasjoner ved beregning av isotopeffektens verdi.

Ledningsevneverdier ble observert å endre seg noe etter at prøveoppsettet må demonteres og reinstallerer for å muliggjøre bytting mellom prøver. Dette kan skyldes endringer i elektrodekontakt. Denne feilkilden er derimot antatt å være neglisjerbar siden fjærstrekket vil klemme prøve og elektroder sammen og føre til god kontakt selv om en elektrode skulle ha løsnet. Trippelfasegrenser mellom elektrode, ladningstransportmediet (vann) og gass vil kontamineres med tid og kan bidra til usikkerhet i ledningsevneverdier. Dette vil derimot påvirke mest elektrodelen ved impedansmålinger og det er i denne oppgaven forsikret om at det måles på bulk ved romtemperatur. Tabell 4 viser en oversikt over ledningsevne målinger utført gjentatte ganger under samme forhold, men til forskjellige tider. For begge prøver er det et relativt standardavvik på 20 %.

Tabell 4 Avvik i ledningsevnen til TiO₂ og YSZ100 ved 25 °C i våt atmosfære. De elektriske målingene ble utført med mellomrom i tid.

Ledningsevne, σ (med sperre-elektrode)	
TiO ₂	YSZ100
$1,1 \cdot 10^{-7} \text{ Scm}^{-1}$	$2,0 \cdot 10^{-8} \text{ Scm}^{-1}$
$2,0 \cdot 10^{-7} \text{ Scm}^{-1}$	$1,2 \cdot 10^{-8} \text{ Scm}^{-1}$
$1,7 \cdot 10^{-7} \text{ Scm}^{-1}$	$1,9 \cdot 10^{-8} \text{ Scm}^{-1}$

4.9.2. Arkimedes

Vektforskjellene (målt i gram) er relativt små og det ble derfor brukt fire desimaler når tettheten beregnes. Analysevekten er oppgitt å ha en usikkerhet på $\pm 0,05 \cdot 10^{-3}$ g. Ved veiing av prøvene tre ganger i tørr tilstand ble derimot usikkerheten til analysevekten for prøvene studert i denne oppgaven funnet å være $\pm 0,1 \cdot 10^{-3}$ g. Dette utgjør 0,02 % usikkerhet til verdien beregnet for prøvetetthet, og kan derfor oppfattes som neglisjerbar. Prøven ble tatt ut av væsken for å bli veid med porene fullstendig fylt med vann. Vannfordampning før prøven rekkes å veies kan bidra til en noe lavere beregnet verdi for åpen porøsitet enn reell verdi. Trykket ved vakuum ble ikke målt, og kan også bidra til en lavere verdi for åpen porøsitet hvis det ikke var tilstrekkelig høyt nok til å fjerne luften i de åpne porene før prøven ble nedsunket i væske.

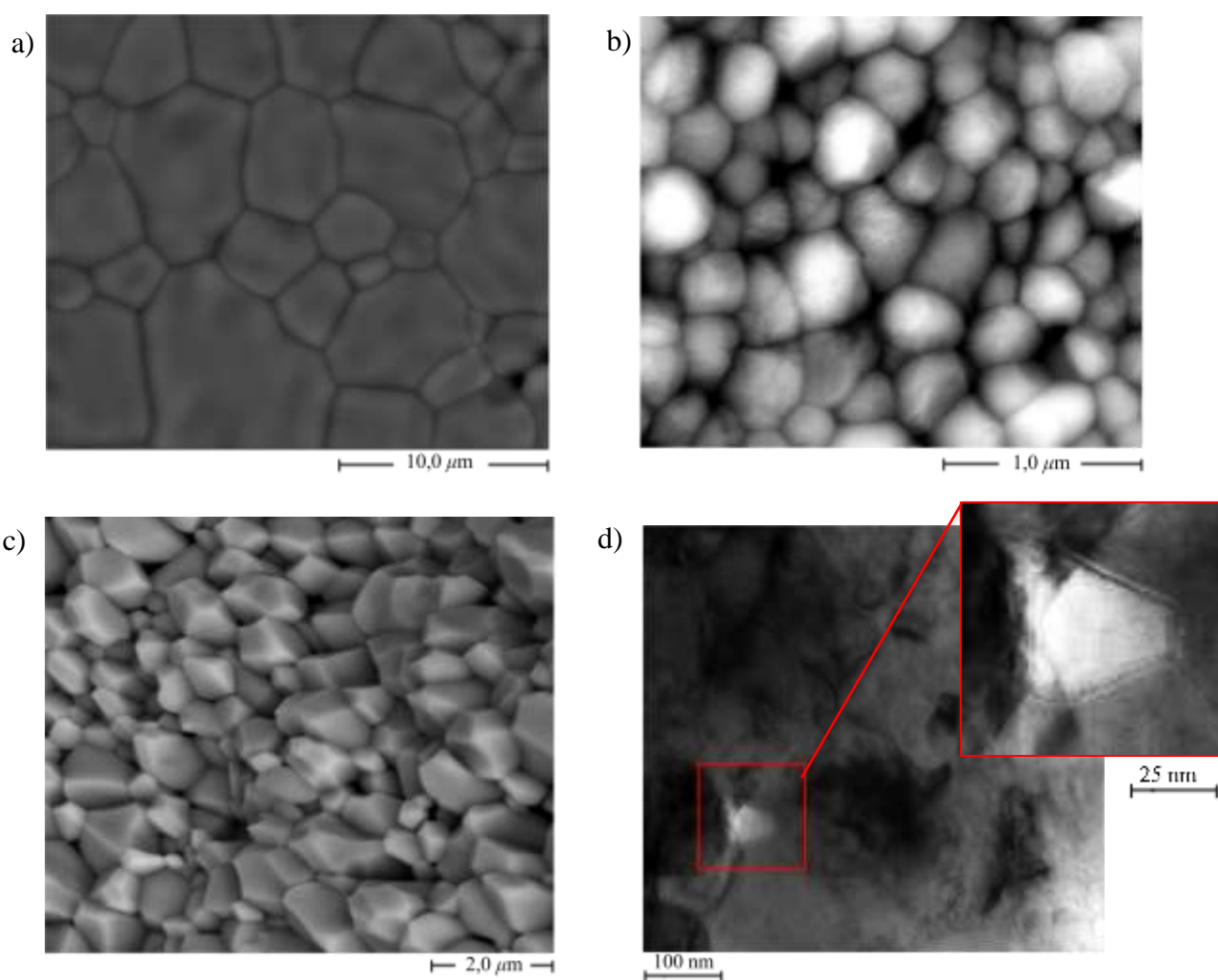
4.9.3. Termogravimetri

For usikkerheter knyttet til gassblanderens koblet til instrumentet gjelder samme aspekter som ved gassblanderens brukt til elektriske målinger. Samme temperaturprogram som for målingen ble utført uten prøve i prøveholderen for å korrigere resultatet for bakgrunnsstøy. Usikkerheten til den termogravimetrisk vekten er for liten til å bli tatt hensyn til.

5. Eksperimentelle resultater

5.1. Materialkarakterisering

Figur 5.1 a) til c) viser bilder tatt med sveipelektronmikroskop (SEM) av overflaten til utvalgte YSZ-prøver og en bruddflate til TiO_2 -prøven. Bildene viste en relativ jevn fordeling av kornstørrelser. Fra et utvalg av bilder ble det målt en gjennomsnittlig kornstørrelse der det ble brukt en multiplikasjonsfaktor på 1,56 for å korrigere for overgangen fra 2D til 3D. Oppladningseffekter umuliggjorde SEM-bilder av god kvalitet for YSZ100-prøven. Kornstørrelsen kunne allikevel bestemmes, se Vedlegg A. En oversikt over relativ tetthet og åpen porøsitet samt gjennomsnittlig kornstørrelse for



Figur 5.1 SEM-bilder av a) mYSZ, b) YSZ400 og c) bruddflate av TiO_2 -prøvetablett. d) TEM-bilde av YSZ200 der rød firkant markerer observert pore med størrelse 50 nm (lysfarget på bilde).

prøvene undersøkt ved elektriske ledningsevne målinger er vist i Tabell 5.

Prøve	Åpen porøsitet (% av prøvevolum)	Relativ tetthet (%)	Gjennomsnittlig kornstørrelse (nm)
m-YSZ	0,4	93	1500
YSZ100	0,2	97	100
YSZ200	0,2	96	200
YSZ400	0,2	96	400
TiO ₂	0,2	97	800

Relativ tetthet og åpen porøsitet ble bestemt med Arkimedes metode for alle prøver bortsett fra 02_TiO₂ brukt til TG-analyse der en relativ tetthet på 80 % ble bestemt fra beregnet prøvetetthet basert på prøvedimensjoner og teoretisk tetthet. Figur 5.1 d) viser avbildning av YSZ200 ved bruk av TEM. Det lysfargede område (markert med rød firkant på Figur 5.1 d) betyr at materialet er veldig tynt i dette område og det indikerer en poreform som ikke er loddrett gjennomgående, men en ujevn porekanal. Undersøkelse i TEM viste kornstørrelser på 80 nm til 250 nm og et lite antall porer med størrelser fra 30 nm til 50 nm. Formen på porene observert var firkanter (kvadrilateraler) med ulike sidelengder.

Tabell 5 Oversikt over prøvekaraktistikker til keramene gjenstand for elektrisk karakterisering i denne oppgaven.

Prøve	Åpen porøsitet (% av prøvevolum)	Relativ tetthet (%)	Gjennomsnittlig kornstørrelse (nm)
m-YSZ	0,4	93	1500
YSZ100	0,2	97	100
YSZ200	0,2	96	200
YSZ400	0,2	96	400
TiO ₂	0,2	97	800

Karakterisering av TiO₂-prøven ved bruk av røntgendiffraksjon (XRD) påviste TiO₂ med rutil krystallstruktur. Røntgenkarakterisering av YSZ-prøvene viste overenstemmelse med forventet sammensetning. Tabell 6 viser en oversikt over materialsammensetning og hvilke eksperimenter keramene studert i denne oppgaven er benyttet i.

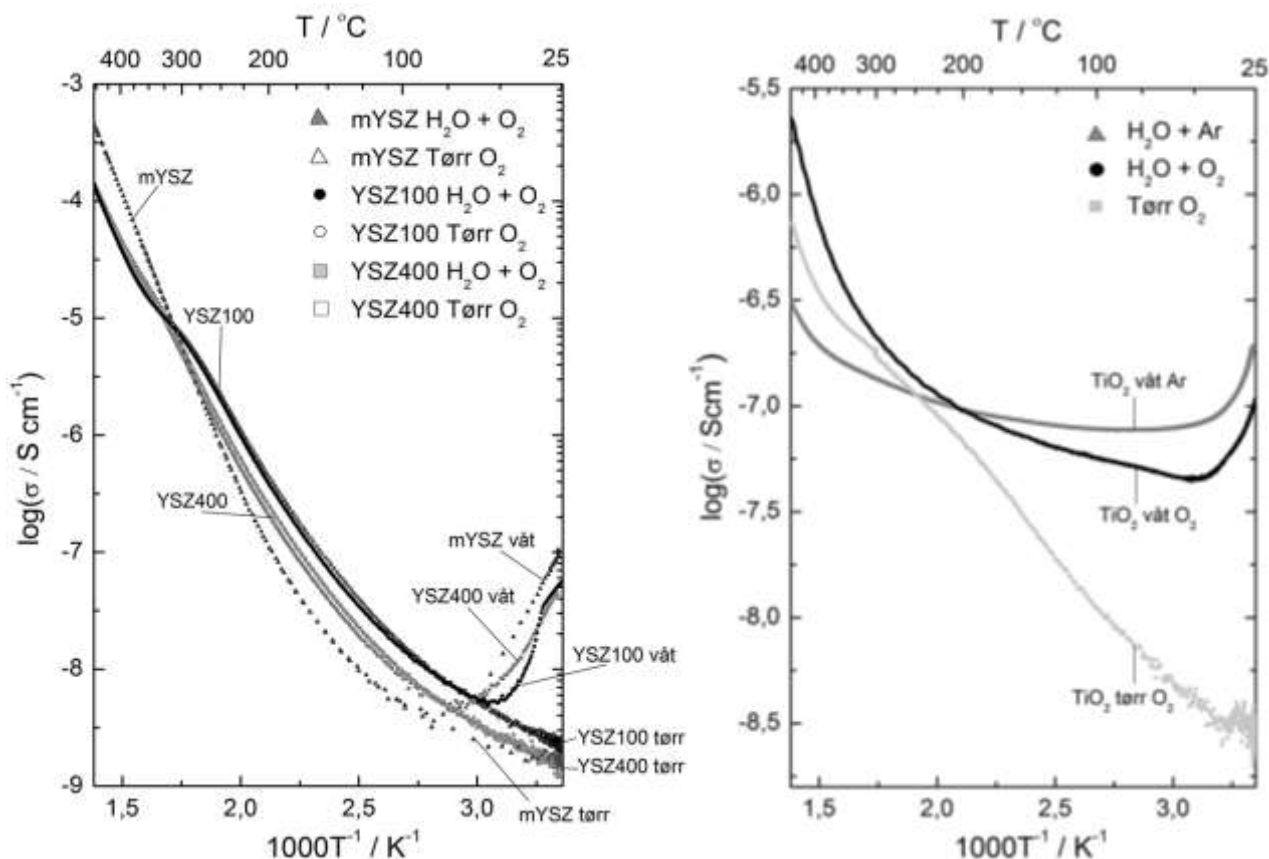
Tabell 6 Oversikt over sammensetning og hvilke eksperimenter keramene er benyttet i.

Prøve	Sammensetning	Benyttet til
YSZ100	3 mol% Y_2O_3 -dopet ZrO_2 (100 nm kornstørrelse)	Elektriske målinger
YSZ400	3 mol% Y_2O_3 -dopet ZrO_2 (400 nm kornstørrelse)	Elektriske målinger
mYSZ	8 mol% Y_2O_3 -dopet ZrO_2 (mikrokrystallinsk)	Elektriske målinger
TiO ₂	TiO ₂ , rutil (mikrokrystallinsk)	Elektriske målinger
YSZ200	3 mol% Y_2O_3 -dopet ZrO_2 (200 nm kornstørrelse)	TEM
02_TiO ₂	TiO ₂ , rutil (mikrokrystallinsk, relativ tetthet på 80 %)	TG

5.2. Elektriske målinger

5.2.1. Ledningsevne som funksjon av temperatur

Total spesifikk ledningsevne som funksjon av invers temperatur til samtlige tablettprøver utsatt for tørr og våt atmosfære er vist i Figur 5.2. Den totale ledningsevnen til samtlige YSZ-prøver viser Arrhenius oppførsel der ledningsevnen er uavhengig av vanndamptrykket i omgivelsene rundt prøven fra 450 °C til ca. 100 °C.



Figur 5.2 Logaritmen til ledningsevne som funksjon av invers temperatur for YSZ til venstre og TiO_2 til høyre

Aktiveringsenergiene i dette temperaturområdet er tilnærmet lik $88 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Dette samsvarer med litteraturverdi på $94 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ der transport av oksygenioner er vist å være det dominerende bidraget til den totale ledningsevnen [42-44].

Arrhenius-plottet til TiO_2 viser svak temperaturavhengighet fra 100 °C til 300 °C med aktiveringsenergi på tilnærmet $4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Ledningsevnen målt under inerte forhold ($\text{H}_2\text{O} + \text{Ar}$) er høyere sammenliknet med oksiderende forhold ($\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$) i dette

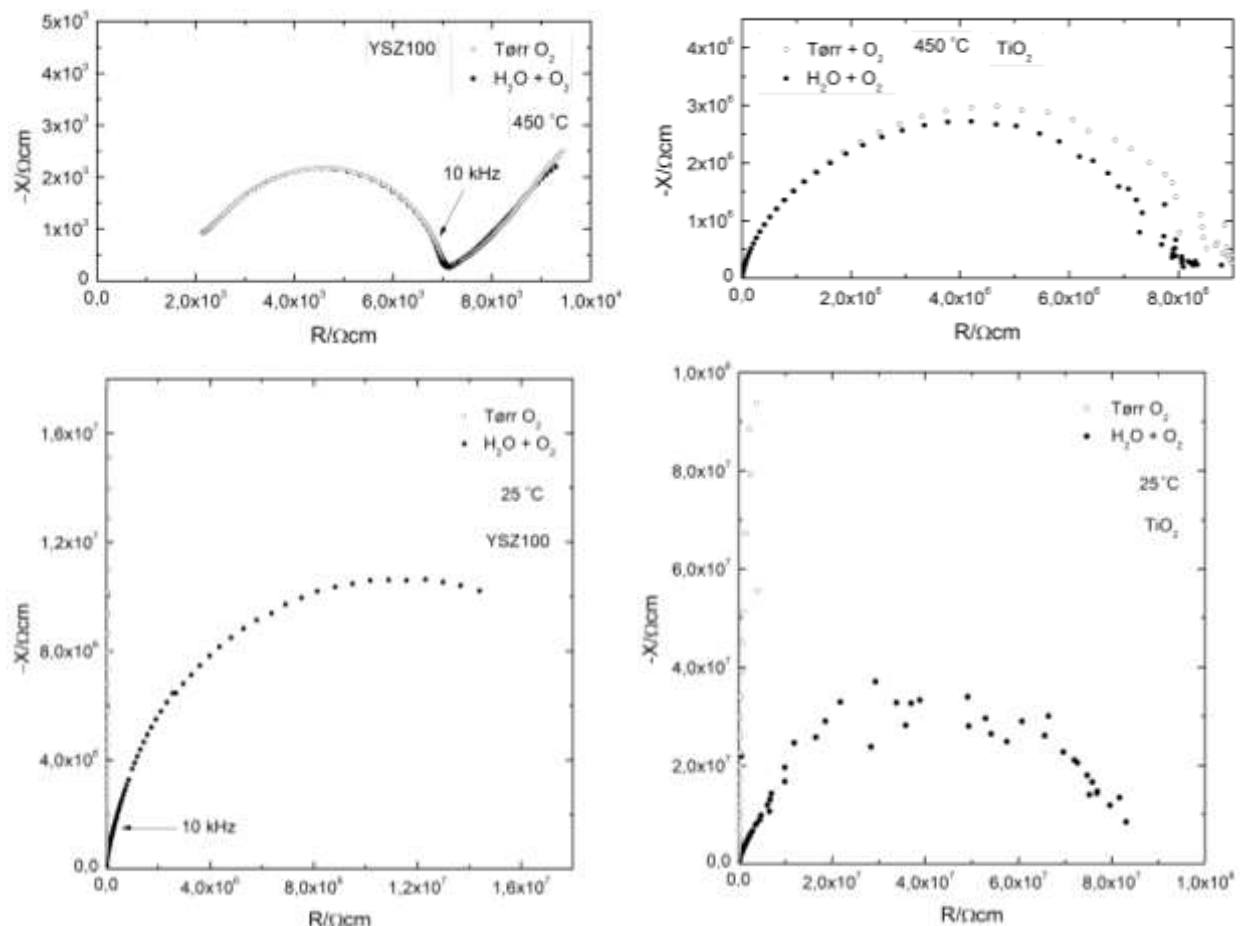
temperaturområdet. Ledningsevnedata oppnådd i tørr atmosfære har tilnærmet konstant aktiveringsenergi fra høyere temperaturer (450 °C) til romtemperatur.

Fra ca. 100 °C til romtemperatur observeres en tydelig økning i ledningsevne med minkende temperatur i våt atmosfære for samtlige prøver. Ledningsevnen ved romtemperatur i våt atmosfære er nesten to størrelsesordener større enn ledningsevnen i tørr. For samtlige prøver har ledningsevnen negativ temperaturavhengighet i dette temperaturområde med aktiveringsenergi på tilnærmet -70 kJmol^{-1} for YSZ og -30 kJmol^{-1} for TiO_2 .

5.2.2. Impedanssveip

Temperaturavhengighetene til ledningsevnen ble studert nærmere ved impedanssveip.

Figur 1.3 viser typiske impedansspektre målt ved 25 °C og 450 °C i tørr og fuktet



Figur 1.3: Impedansspektre målt i tørr og våt atmosfære for a) YSZ100 ved 450 °C, b) YSZ100 ved 25 °C, c) TiO_2 ved 450 °C og d) TiO_2 ved 25 °C.

oksyngengass. Impedansspektre for alle prøver oppnådd ved et utvalg av temperaturer fra 25 °C til 450 °C er vist i Vedlegg B sammen med verdier fra dekonvolutteringen. Noen utvalgte verdier er vist i Tabell 7 og Tabell 8. For samtlige prøver var impedansspektret oppnådd i tørr og våt atmosfære markant forskjellige ved romtemperatur men sammenliknbare ved høyere temperaturer. Denne endringen indikerer at type ladningsbærer endres ved lave temperaturer og protonledningsevne overtar.

Impedansspekteret oppnådd ved måling på YSZ100 ved $T = 450$ °C ble det observert en halvsirkel ved lavere frekvenser og et bidrag ved de laveste frekvensene som ble antatt å være et bidrag fra elektrodegrenseflatene. Ved dekonvoluttering ble halvsirkelen tilpasset en ekvivalent krets (R_2Q_2) og kapasitansen til halvsirkelen ble estimert til $3 \cdot 10^{-10}$ F·cm⁻¹. Denne kapasitansen er i et størrelsesområde som indikerer at bidraget kan tilskrives prøvens korngrenser. Det tyder på at halvsirkelen som representerer bulk er utenfor frekvensområdet til instrumentet og ikke er synlig ved slike høye temperaturer. Impedansspektre oppnådd for de andre YSZ-prøvene ved $T \geq 200$ °C viste to halvsirkler. Halvsirkelen ved høye frekvenser var noen ganger ikke synlig nok for å muliggjøre tilpassning, men de fleste impedansspektrene ble tilpasset med den ekvivalente kretsen (R_1Q_1)(R_2Q_2), se tabell 1 i Vedlegg B for verdier. De tre observerte bidragene ble tilskrevet bulk og korngrenser basert på kapasitansen estimert fra tilpasningen på henholdsvis i størrelsesorden 10^{-13} - 10^{-11} og 10^{-10} - 10^{-8} .

Observert korngrenseimpedans var større for nanokrystallinsk YSZ sammenliknet med mikrokrystallinsk YSZ, se Tabell 7 og Tabell 8, mens korngrensekapasitansen var mindre. Dette er i samsvar med litteraturobservasjoner [14] og er konsistent med mursteinsmodellen der en lavere kornstørrelse G gir en lavere korngrensekapasitans C_2 :

$$\frac{C_2}{C_1} = \frac{G}{g}$$

der C_1 er bulkkapasitans og g er korngrensetykkelse.

Tabell 7 Verdier fra dekonvoluttering av impedanssveip for YSZ100 ved 200 °C og 25 °C i våt O₂.

T / °C	200		25	
	R ₁ Q ₁	R ₂ Q ₂	R ₁ Q ₁	R ₂ Q ₂
R / Ω	4,3E+06±0,8	2,7E+07±0,6	2,6E+07±1,5	-
Y ₀	1,2E-09±0,3	5,7E-10±0,1	5,0E-11±12	-
n	0,48±0,01	0,89±0,01	0,71±2	-
C / F	4,1E-12	3,5E-10	3,3E-12	-

Tabell 8 Verdier fra dekonvoluttering av impedanssveip for mYSZ ved 200 °C og 25 °C i våt O₂.

T / °C	200		25	
	R ₁ Q ₁	R ₂ Q ₂	R ₁ Q ₁	R ₂ Q ₂
R / Ω	(1,3E+06)±1	(1,5E+05)±0,9	(3,0E+09)±1,1	-
Y ₀	(3,3E-10)±0,4	(2,9E-08)±0,3	(2,3E-12)±10	-
n	0,55±0,02	0,91±0,02	0,99±1	-
C / F	6,4E-13	1,7E-08	2,2E-12	-

Impedansspekteret ved 450 °C målt på TiO₂-prøven viste én halvsirkel og et lite bidrag ved de laveste frekvensene som ikke lot seg tilpasse og som muligens kan representere bidrag fra elektrodeprosesser. Halvsirkelen ble tilpasset med en ekvivalent krets (R₁Q₁) der kapasitansen estimert var på 2·10⁻¹¹ F·cm⁻¹ og følgende tilskrives prøvens bulk. Ved 150 °C var impedansdata ved lave frekvenser preget av støy og lot seg ikke dekonvoluttere.

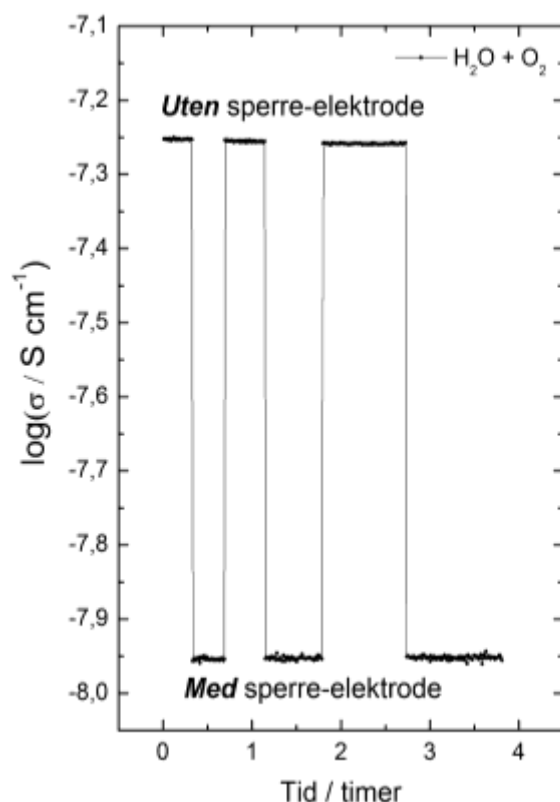
Impedansspekteret oppnådd ved romtemperatur under våte forhold besto av en enkelt halvsirkel for samtlige prøver. Et ekvivalent (R₁Q₁)-kretselement ble brukt til å tilpasse impedansdataene og de spesifikke kapasitansene ble estimert til å være i størrelsesorden 10⁻¹² F·cm⁻¹.

Temperaturavhengigheten ble utført med konstant frekvens på 10 kHz. For TiO₂-prøven befant 10 kHz punktet seg på halvsirkelen som representerer bulk over hele temperaturområdet der det ble utført ledningsevne målinger. For YSZ-prøvene befant frekvenspunktet for 10 kHz seg på halvsirkelen som representerer korn grensemotstand ved T ≥ 400 °C, mens ved lavere temperaturer lå punktet på halvsirkelen assosiert med

bulk, se Figur 1.3 a). Dette betyr at korn grensemotstanden vil være inkludert ved $T \geq 400$ °C. I temperaturavhengigheten observeres dette som en liten endring i aktiveringsenergi. Endringen skyldes derfor ikke endring i type ladningsbærer, men at ledningsevne målingene ved høye temperaturer er inkludert korn grensemotstand.

5.2.3. Sperre-elektrode

Ved likevektsverdien til partialtrykket til vanndamp vil damp kondensere til væske på overflaten av prøven. På en ujevn overflate vil det være områder med krumning der vann kan kondensere ved lavere damptrykk enn likevektsverdien i henhold til Kelvins likning (se formel 2.29) som kan bidra til høyere målt ledningsevne enn reell verdi for ledningsevnen gjennom prøvevolumet. Betydningen av ladningstransport via vann på prøveoverflate ved romtemperatur ble undersøkt ved bruk av en sperre-elektrode koblet til jord i form av en platinaring festet langs kanten av tablettoverflaten. Forskjellen i ledningsevnen til prøve YSZ100 med og uten sperre-elektrode ved 25 °C i fuktet oksygen gass er vist i Figur 5.3 der ledningsevnen reduseres med 80 % av total

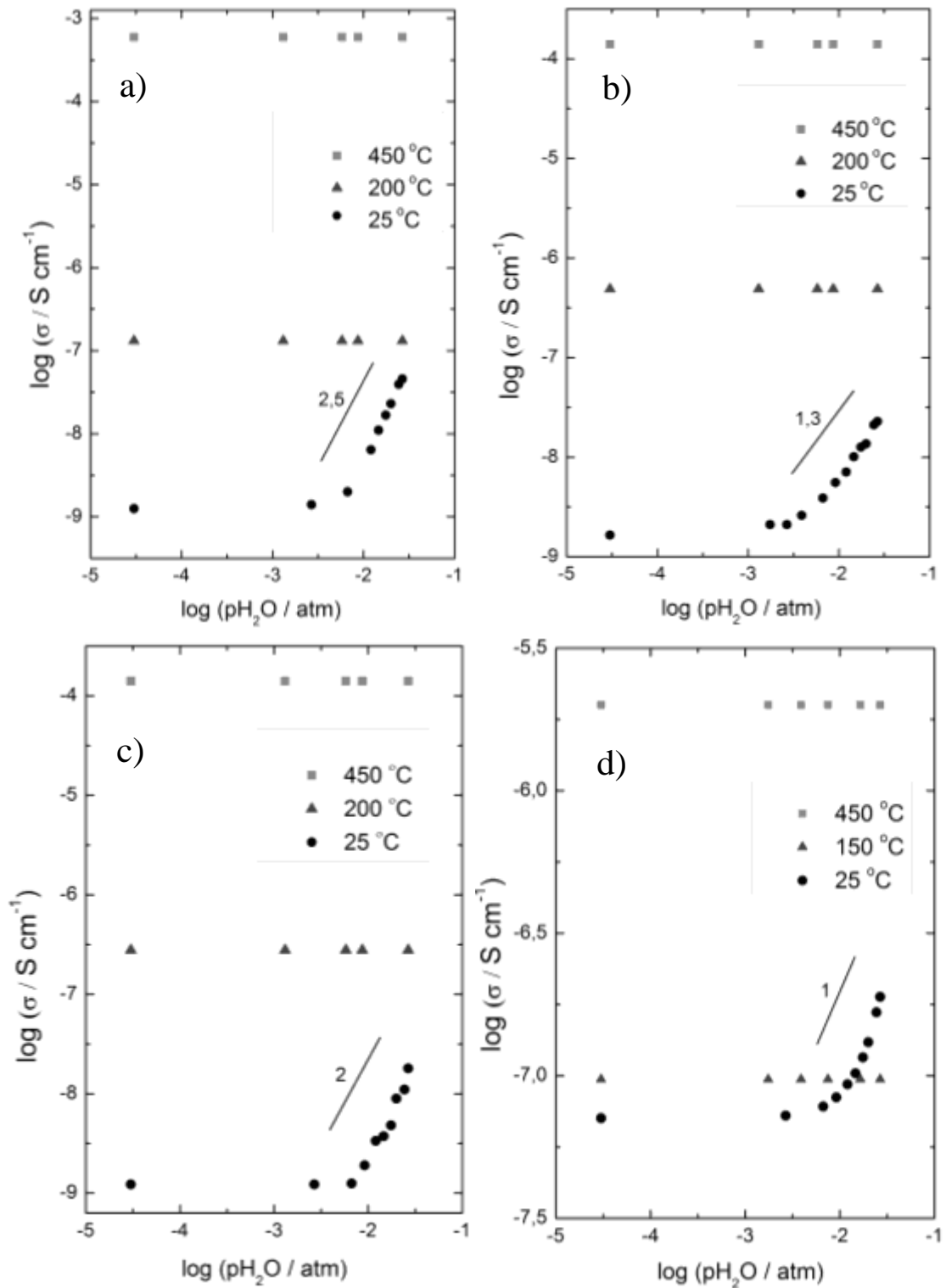


Figur 5.3 Effekten av sperre-elektrode på ledningsevnen til nanokrystallinsk YSZ ved 25 °C i fuktet oksygen gass ($p_{\text{H}_2\text{O}} = 0,026 \text{ atm}$)

ledningsevne umiddelbart når sperren slås på. Selv om ledningsevnen reduseres med 80 %, er ledningsevnen allikevel rundt en størrelsesorden høyere i fuktet atmosfære sammenliknet med tørr atmosfære. Videre resultater fra elektrisk karakterisering som presenteres i denne oppgaven er derfor fra eksperimentelle målinger utført med sperrelektrode slik at observerte effekter kan tilskrives prosesser inne i prøvevolumet.

5.2.4. p_{H_2O} -avhengighet

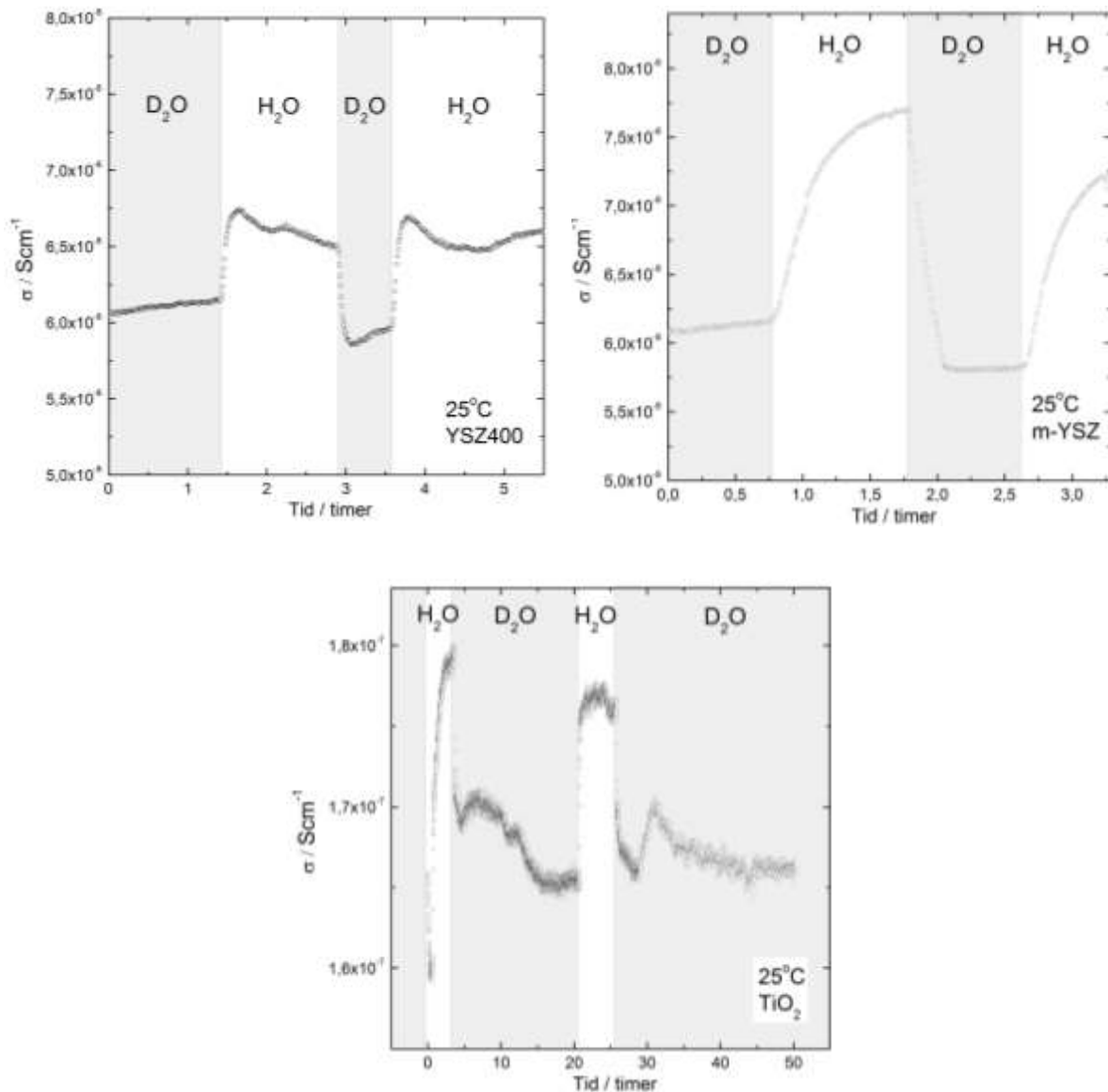
I temperaturavhengighetene ble det observert en tydelig forbedring i ledningsevnen når vanddamp ble introdusert ved temperaturer under 100 °C. Det var derfor av interesse å undersøke påvirkningen av forskjellige vannpartialtrykk på ledningsevnen nærmere. Effekten av p_{H_2O} på den totale ledningsevnen ved et utvalg av temperaturer er vist i Figur 5.4. Ved 25 °C viste ledningsevnen en markant avhengighet av p_{H_2O} . Ved høye p_{H_2O} nærmer ledningsevnen seg en avhengighet med stigningstall 2,5, 1,3, 2 og 1 for henholdsvis mYSZ, YSZ100, YSZ400 og TiO_2 . Ved temperaturer over 25 °C var ledningsevnen derimot uavhengig av p_{H_2O} .



Figur 5.4: Ledningsevnen som funksjon av pH_2O ved utvalgte temperaturer til a) m-YSZ, b) YSZ100, c) YSZ400 og d) TiO_2 .

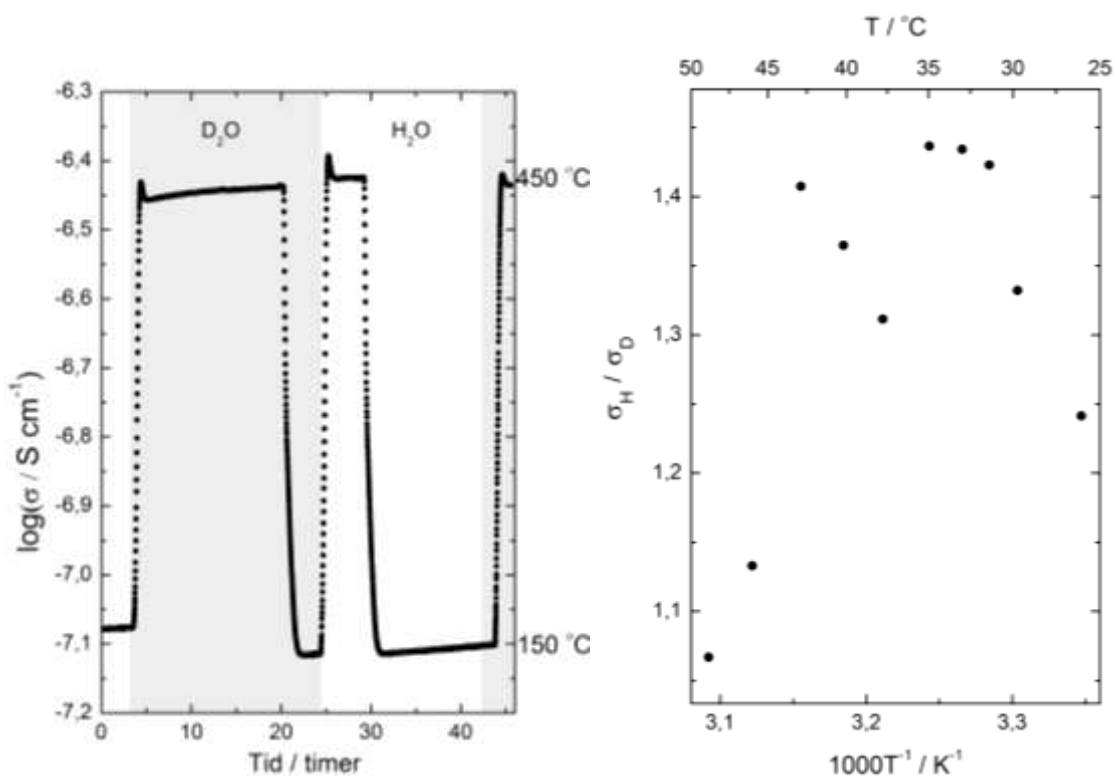
5.2.5. Isotopeffekt

Isotopeffekten (σ_H/σ_D) ble målt ved å skifte mellom D₂O- og H₂O-fuktet oksyngass og måle ledningsevne som funksjon av tid. Protonisk ledningsevne kan bekreftes ved reproducerbar isotopeffekt. Figur 5.5 viser effekten av isotoputveksling på ledningsevnen YSZ400, m-YSZ og TiO₂ ved 25 °C der σ_H/σ_D er henholdsvis 1,1, 1,26 og 1,1. «Bølger» i ledningsevnen skyldes at temperaturen fluktuerer mellom 24,5 °C og 26,5 °C. Dette er tatt med i betraktningen ved beregning av isotopeffekt.



Figur 5.5: Isotopstudie utført i fuktet oksyngass ved 25 °C av a) nanokrystallinsk YSZ ($\sigma_H/\sigma_D = 1,1$), b) mikrokrySTALLinsk YSZ ($\sigma_H/\sigma_D = 1,3$) og c) TiO₂ ($\sigma_H/\sigma_D = 1,1$).

For å undersøke temperaturavhengigheten over 100 °C til TiO₂-prøven nærmere ble det utført isotopskifte ved 150 °C og 450 °C vist i Figur 5.6 a). Ingen reproducerbar isotopeffekt ble observert ved 150 °C og ved 450 °C var den ubetydelig. Figur 5.6 b) viser isotopeffekten til mikrokrystallinsk YSZ som funksjon av temperatur. σ_H/σ_D viser ikke linjær avhengighet av temperatur der verdiene varierer fra 1,07 til 1,44. Grunnen til at isotopeffekten for mYSZ varierer med temperatur kan skyldes at pH₂O varierer betydelig med temperatur og vil påvirkes av temperaturfluktuasjoner. En økning i temperatur fra 25,5 °C til 26,5 °C tilsvarer en økning i pH₂O på 11 %. Dette gjør det vanskelig å gjøre en kvantitativ analyse av isotopeffekten.

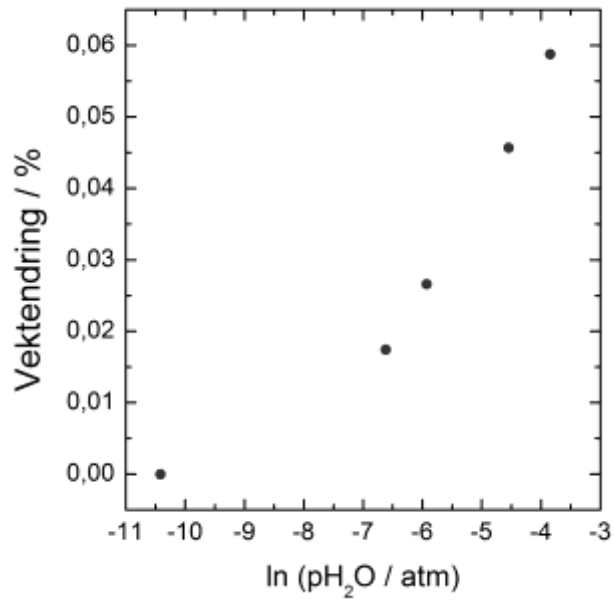


Figur 5.6 a) Isotopstudie av TiO₂ ved 150 °C og 450 °C viser ingen effekt. b) Isotopeffekt som funksjon av temperatur for mYSZ-prøven.

5.3. Termogravimetri

Termogravimetrisk analyse ble utført på prøve 02_TiO₂. Eksperimentet ble utført i oksyngengass og den naturlige logaritmen til pH₂O ble variert fra -10,4 til -3,6 atm (tilsvarer pH₂O = 2,9 · 10⁻⁵ – 0,021 atm) mens temperaturen ble holdt konstant ved 25 °C. Det ble observert et betydelig vannopptak der total vektendring fra tørr oksygen til

maksimum vannpartialtrykk var på 0,06 % av total prøvevekt. Det er valgt et semilogaritmisk plot for å kunne sammenlikne det med tilsvarende teoretisk resultat fra poremodellen.



Figur 5.7 Termogravimetrisk analyse ved 25 °C og varierende partialtrykk av H₂O.

6. Utledning av poremodell

6.1. Introduksjon

I denne seksjonen vil det presenteres en matematisk modell der det er utledet et uttrykk for sammenhengen mellom mengden kondensert vann i en pore og kontaktvinkelen (θ) til et materiale utsatt for et kjent vannpartialtrykk (p_{H_2O}). Denne sammenhengen vil videre relateres til protonledningsevnen til en prøve der protonene beveger seg via vannet kondensert i porene til en prøve. Formålet er å utlede uttrykk for ledningsevnen som funksjon av temperatur, p_{H_2O} , kornstørrelse og porøsitet. Målet er at uttrykkene kan brukes til å generere trender som kan sammenliknes med tilsvarende eksperimentelle trender for å bidra til bedre forståelse av mekanismen til protontransport ved romtemperatur.

Modellen er utviklet i samarbeid med Alessandro Senocrate.

6.2. Geometriske parametere

6.2.1. Vannareal som funksjon av kurvatur

Porens geometriske form er antatt å være et kvadratisk prisme og vann er valgt som væsken som kondenserer i poren. Et to-dimensjonalt tverrsnitt av én enkelt kvadratisk pore med vann kondensert i porens fire hjørner er illustrert i Figur 6.1. Formen til vandrdåpen er forskjellig når en betrakter kontaktvinkler større eller mindre enn 45° . Arealet til vannet kondensert inne i poren (A_w) er beregnet som en funksjon av materialets kontaktvinkel (θ) og vandrdåpens kurvatur (r). Vandrdåpen er antatt å kunne beskrives ved én enkelt kurvatur. Kurvaturen er bestemt av materialets kontaktvinkel der radiusen til kurvaturen i et hvert tilfelle vil stå normalt på kontaktvinkelen, se Figur 6.2. Lengden av poreveggen som er fuktet av kondensert vann er definert som x . Porestørrelsen er definert som avstanden til den rette linjen fra en porevegg til motstående porevegg. Når x er like stor som halve porestørrelsen er hele den indre poreoverflaten dekket med vann. I dette tilfellet er poren definert til å være fullstendig fylt. Som Figur 6.1 viser har detlikebenet triangelet (A_{tr}) lengde lik x . Adderes (når $\theta > 45^\circ$) eller subtraheres (når $\theta < 45^\circ$) det sirkulære segmentet (A_{ss}), farget gult i Figur 6.1, oppnås arealet til vannet (A_w) i

hvert porehjørne. A_{ss} er definert som funksjon av radiusen r fra sentrum av sirkelen til enden av segmentet, som i dette tilfellet er kurvaturradiusen, og vinkelen mellom de to radiene φ :

$$A_{ss} = \frac{r^2}{2}(\varphi - \sin \varphi) \quad 6.1$$

For å utlede et uttrykk for det totale vannarealet kondensert i en pore er det nødvendig å uttrykke x som funksjon av θ og r , og φ som funksjon av θ .

6.2.2. x som funksjon av θ og r

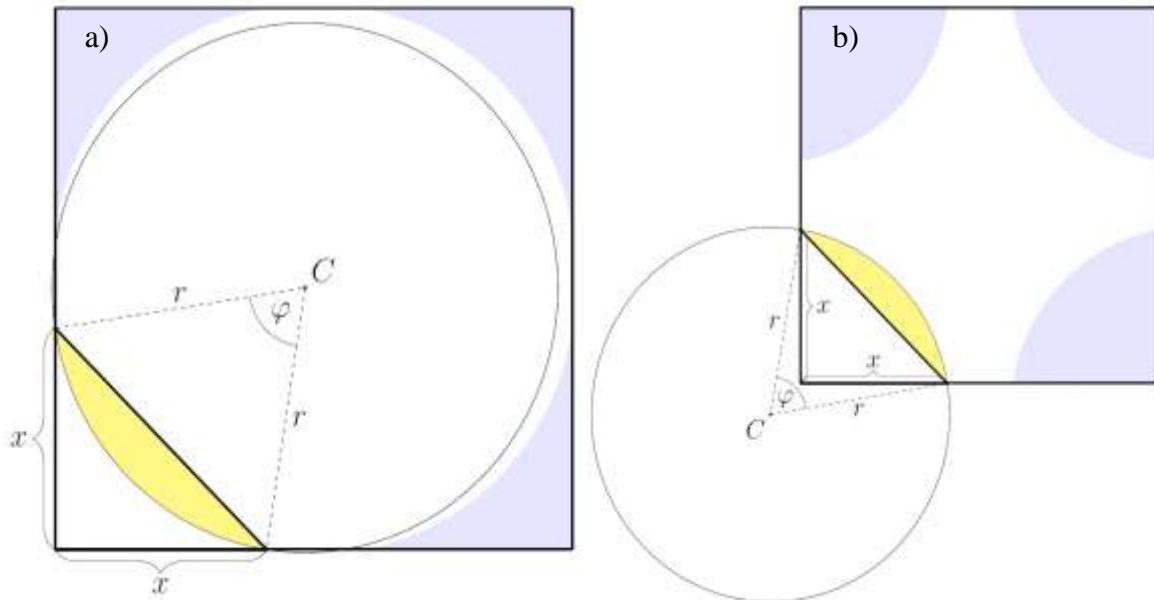
Uttrykket for x vil være forskjellig i de to tilfellene der $\theta < 45^\circ$ og $\theta > 45^\circ$. I dette avsnittet vil situasjonen for de minste kontaktvinklene studeres først, se Figur 6.2 a). Ved å ta for seg triangel AKC kan det defineres følgende:

$$a = r \sin \theta \quad 6.2$$

$$\overline{AK} = x + a = r \cos \theta \quad 6.3$$

Fra dette kan uttrykket for x som funksjon av kurvatur og kontaktvinkel bestemmes:

$$x = r(\cos \theta - \sin \theta) \quad 6.4$$



Figur 6.1 Geometrisk illustrasjon av et poreverrsnitt med kondensert vann (blått) og sirkulært segment (gult) for a) $\theta < 45^\circ$ og b) $\theta > 45^\circ$

I tilfellet der kontaktvinkelen er større enn 45° kan de samme likningene utledes etter samme prosedyre som ovenfor. Dette er illustrert i Figur 6.2 b). I dette tilfellet brukes vinkelen α som er relatert til kontaktvinkelen etter følgende likning:

$$\alpha = 90^\circ - \theta \quad 6.5$$

Videre kan x utledes i henhold til samme prosedyre som ovenfor for materialer med kontaktvinkel større enn 45° :

$$a = r \sin \alpha \quad 6.6$$

$$\overline{AK} = x + a = r \cos \theta \quad 6.7$$

$$x = -r(\cos \theta - \sin \theta) \quad 6.8$$

6.2.3. φ som funksjon av θ

For å kunne uttrykke arealet til det sirkulære segmentet som funksjon av θ , vil det i dette avsnittet bli gitt en definisjon av φ for de to situasjonene for kontaktvinkler. Ved å først

begynne med $\theta < 45^\circ$, jevnfør Figur 6.3, kan uttrykket for φ finnes ved å utnytte at summen til vinklene i en trekant er 180° :

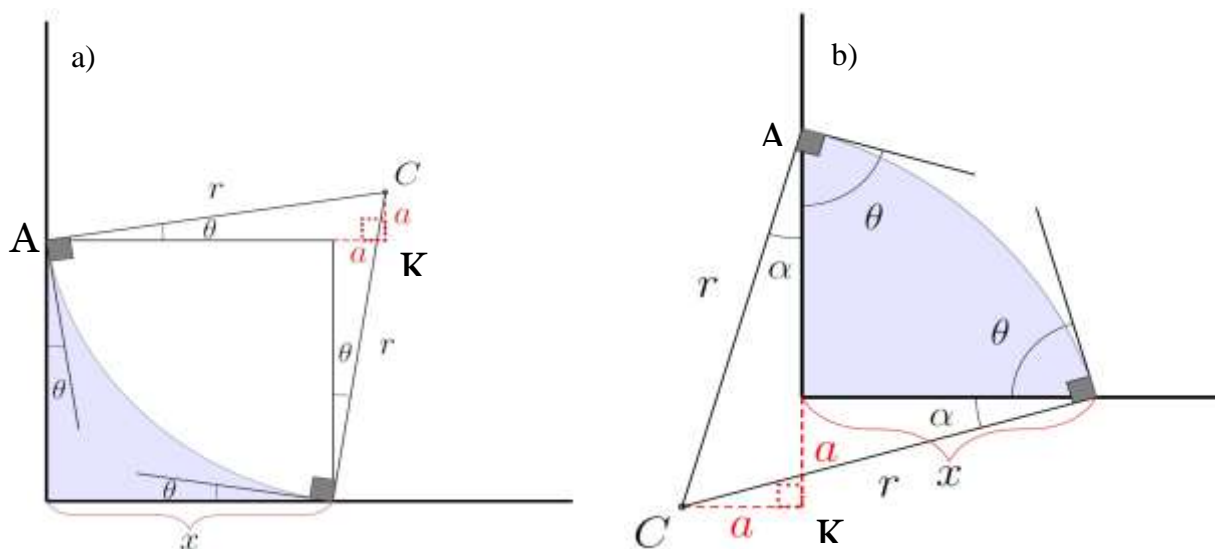
$$\alpha = 45^\circ - \theta \quad 6.9$$

$$\beta = 90^\circ - \alpha \quad 6.10$$

$$\varphi = 180^\circ - 2\beta \quad 6.11$$

Ved å kombinere formel 6. 9-11 oppnås uttrykket for φ som funksjon av θ når $\theta < 45^\circ$:

$$\varphi = 90^\circ - 2\theta \quad 6.12$$



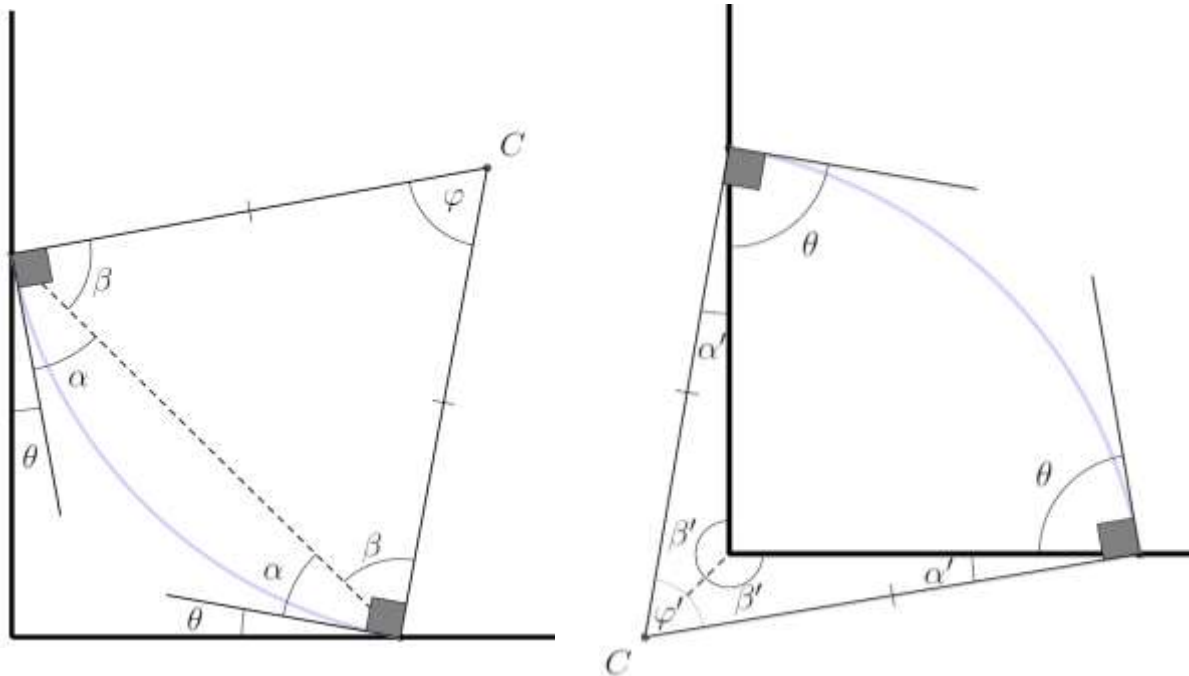
Figur 6.2 Geometrisk illustrasjon av tverrsnittet til et porehjørne med kondensert vann og påtegnede vinkler og lengder for a) $\theta < 45^\circ$ og b) $\theta > 45^\circ$.

For tilfellet der $\theta > 45^\circ$ (Figur 6.3: b) kan det utledes følgende likninger for vinklene:

$$\alpha' = 90^\circ - \theta \quad 6.13$$

$$\beta' = \frac{360^\circ - 90^\circ}{2} \quad 6.14$$

$$\varphi' = 2(180^\circ - \alpha' - \beta') \quad 6.15$$



Figur 6.3: Geometrisk illustrasjon av tverrsnittet til et porehjørne med kondensert vann og påtegnede vinkler a) $\theta < 45^\circ$ og b) $\theta > 45^\circ$.

Ved å kombinere formel 6.13-15 oppnås uttrykket for φ som funksjon av θ når $\theta > 45^\circ$:

$$\varphi' = 2\theta - 90^\circ \quad 6.16$$

6.2.4. Arealet til vannet

I dette avsnittet vil arealet til vannet kondensert i en pore til et materiale med kontaktvinkel θ utledes basert på uttrykkene for x og φ definert i de foregående avsnittene. Som nevnt i seksjon 6.2.1 er arealet til vannet (A_w) gitt av arealet til triangelet (A_{tr}) og arealet til det sirkulære segmentet (A_{ss}):

$$A_w = 4 \left[\frac{x^2}{2} - \frac{r^2}{2} (\varphi - \sin \varphi) \right] \quad 6.17$$

når $\theta < 45^\circ$

$$A_w = 4 \left[\frac{x^2}{2} - \frac{r^2}{2} (\varphi' - \sin \varphi') \right] \quad 6.18$$

når $\theta > 45^\circ$

Ved å innsette 6.4 og 6.12 for x og φ i formel 6.17, og innsette formel 6.8 og 6.16 for x og φ' i formel 6.18 fås følgende uttrykk:

$$A_w = 2r^2 \left\{ (\cos \theta - \sin \theta)^2 - \left[\frac{(90^\circ - 2\theta)\pi}{180^\circ} - \sin \frac{(90^\circ - 2\theta)\pi}{180^\circ} \right] \right\} \quad 6.19$$

når $\theta < 45^\circ$

$$A_w = 2r^2 \left\{ (\cos \theta - \sin \theta)^2 + \left[\frac{(2\theta - 90^\circ)\pi}{180^\circ} - \sin \frac{(2\theta - 90^\circ)\pi}{180^\circ} \right] \right\} \quad 6.20$$

når $\theta > 45^\circ$

Ved å løse binomet og ved å bruke trigonometriske identiteter resulterer de to likningene i ett og samme uttrykk:

$$A_w = 2r^2 \left[2\cos^2 \theta - 2\cos \theta \sin \theta + \frac{(2\theta - 90^\circ)\pi}{180^\circ} \right] \quad 6.21$$

Det påpekes at den siste delen av uttrykket har negativ verdi når $\theta < 45^\circ$ og positiv verdi når $\theta > 45^\circ$.

6.3. Fysiske parametere

Kelvins likning relaterer en vanddråpes kurvatur (r) til forskjellige fysiske parametere; partialtrykket til en væskes vanndamp (p), en væskes damptrykk ved likevekt (p_0), temperatur (T), overflatespenningen til væsken (γ) og molart volum til væsken (V_m):

$$\ln \frac{p}{p_0} = \frac{\gamma V_m}{rRT} \quad 6.22$$

Kelvins likning vil i dette avsnittet introduseres for å studere hvordan de forskjellige fysiske parameterne påvirker arealet til vannet i en pore. Arealet til vannet er avhengig av kontaktvinkel og kurvatur som vist i seksjon 6.2.4. Kurvaturradiusen r i Kelvins likning kan derfor substitueres med de geometriske uttrykkene for A_w i formel 6.19 og 6.20 løst med hensyn på r . Utrykket for A_w blir da som følger:

$$A_w = 2 \left[2 \cos^2 \theta - 2 \cos \theta \sin \theta + \frac{(2\theta - 90^\circ)\pi}{180^\circ} \right] \left(\frac{\gamma V_m}{RT} \right)^2 \left(\ln \frac{p}{p_0} \right)^{-2} \quad 6.23$$

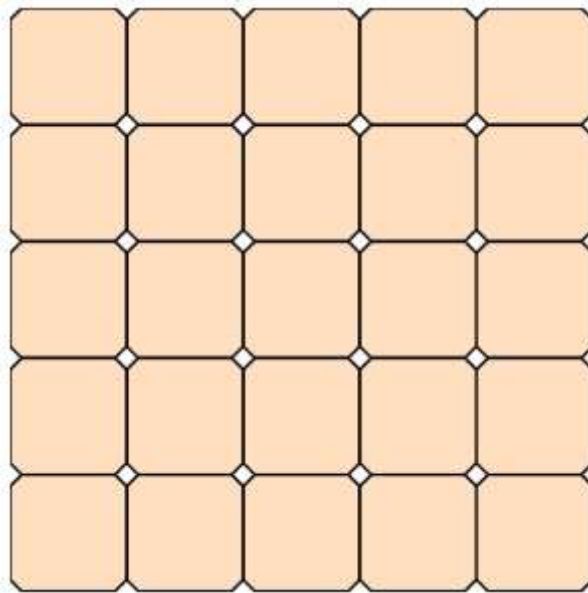
Et generelt uttrykk for arealet til vannet kondensert i en pore er oppnådd:

$$A_w = \omega \left(\frac{\gamma V_m}{RT} \right)^2 \left(\ln \frac{p}{p_0} \right)^{-2} \quad 6.24$$

der ω er en geometrisk faktor som inkluderer arealets avhengighet av kontaktvinkelen θ til materialet.

6.4. Vannvolum som funksjon av p_{H_2O}

Poremodellen hittil har tatt for seg mengden vann i én enkelt pore. For å kunne se på hvordan vanndamptrykket påvirker den totale mengden vann i en prøve må arealet oppnådd i forrige seksjon korrigeres for antall porer i hele materialet. Antall porer i et porøst materiale kan forenkles til en antagelse der alle korn har samme størrelse og antall korn er lik antall porer. Denne forenklingen er illustrert i Figur 6.4.



Figur 6.4 Illustrasjon av et utsnitt porøst materiale som har likt antall korn og porer.

Dersom kornstørrelsen (ks) er kjent og overflatearealet ($A_{prøve}$) til prøven er mulig å beregne, kan antall porer i et tverrsnitt av materialet beregnes fra antall korn:

$$\text{antall porer} = \text{antall korn} = \frac{A_{prøve}}{ks^2} \quad 6.25$$

Volumet til vannet kan beregnes ut fra prøvetykkelse (t), antall porer og A_w :

$$V = A_w \cdot \text{antall porer} \cdot t \quad 6.26$$

6.5. Trykkets grenseverdi ved fullstendig fylling

Det er viktig å påpeke at uttrykket for arealet til vannet som er utledet i forrige kapittel bare er gyldig så lenge x er mindre enn halve porestørrelsen. Når denne grenseverdien nås vil hele den indre overflaten til poren være dekket av vann. Dette fører til at poren fylles fullstendig med vann uavhengig av p_{H_2O} . I dette grensetilfellet gjelder følgende relasjoner:

$$x = r = \frac{\text{porestørrelse}}{2} \quad 6.27$$

$$A_w = A_{pore} \quad 6.28$$

der A_{pore} er arealet til porens tverrsnitt. Trykkets grenseverdi ($p_{H_2O,g}$) der poren fylles fullstendig beregnes ved å regne ut den teoretiske kurvaturen i grensetilfellet fra kjent porestørrelse (p_s) ved å bruke formel 6.4 og 6.8, og deretter innsette verdien i Kelvins likning (formel 6.22):

$$p_{H_2O,g} = p_0 \cdot \exp\left(\frac{(\sin\theta - \cos\theta)\gamma V_m}{p_s RT}\right) \quad 6.29$$

når $\theta < 45^\circ$

$$p_{H_2O,g} = p_0 \cdot \exp\left(\frac{(\cos\theta - \sin\theta)\gamma V_m}{p_s RT}\right) \quad 6.30$$

når $\theta > 45^\circ$

6.6. Ledningsevne

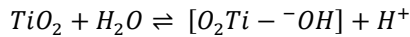
For å kunne bruke poremodellen til å gi innsikt i transportmekanismen til protoner ved romtemperatur er det av interesse å utlede en relasjon mellom ledningsevne og vanddamptrykk. Ledningsevne σ kan defineres som vist i formel 2.11:

$$\sigma = [C] \cdot \mu \cdot q \quad 6.31$$

der C er konsentrasjonen, μ er mobiliteten og q er ladningen til en mol ladningsbærere. Ladningsbærere i denne modellen er antatt å være protoner, hydronium eller hydroksid ioner, og mobiliteten er standard mobilitet til de nevnte specier i flytende vann. Videre i dette avsnittet vil både mobilitet og ladning være antatt konstant og det vil utledes et uttrykk for konsentrasjonen av ladningsbærere i vann som funksjon av pH_2O .

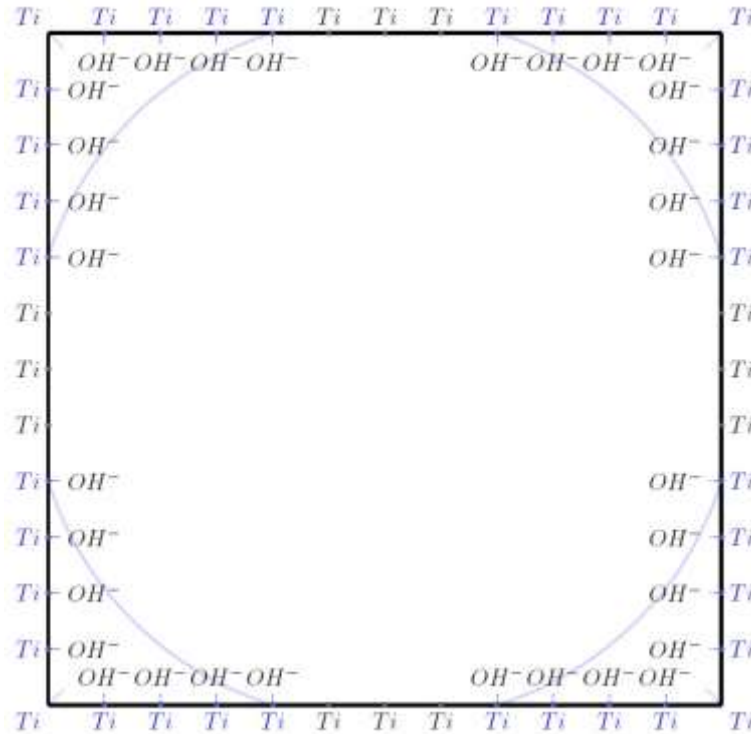
6.6.1. Ladningsbærere

Ladningsbærere kan dannes ved en syre-base-reaksjon på indre og ytre overflater i et materiale i kontakt med vann. Dette fører til at protoner eller hydroksidioner frigjøres, avhengig av selve materialets pH. Eksempelvis er titandioksid et svakt surt materiale, og syre-base-reaksjonen mellom vann kondensert i porer og materialoverflaten er gitt i formel 6.32.



6.32

Figur 6.5 viser en skisse av situasjonen der poren er delvis fylt med kondensert vann. Det kan bare skje en dissosiering av vannmolekyl ved titanplassene i materialet som er fuktet med vann. Derfor vil konsentrasjonen av ladningsbærere være direkte proporsjonal med det totale antall steder der det skjer en syre-base-reaksjon. Videre i oppgaven er det antatt en forenkling der hver eneste fuktet titanplass dissosierer ett vannmolekyl.



Figur 6.5 Skisse av titanplasser der vannmolekyl dissosierer som følge av syre-base-reaksjoner på den fuktete indre overflaten til en pore. Protonene frigjøres i vannet.

Siden det antas at det foregår en dissosiering av et vannmolekyl på hver eneste atomplass som kommer i kontakt med vann vil det også frigjøres en ladningsbærer på hver

atomplass. Antall atomplasser der det frigjøres ladningsbærere vil derfor være lik antall ladningsbærere. Antall ladningsbærere i et tverrsnitt av en kvadratisk pore kan beregnes fra lengden til poreveggen fuktet av vann (x) og avstanden mellom hver titanplass (l) etter følgende likning:

$$\text{antall ladningsbærere} = \frac{8x}{l} \quad 6.33$$

Dermed kan konsentrasjonen av ladningsbærer i et tverrsnitt av en pore bestemmes ved å dele antallet på arealet av vannet (A_w) og Avogadros tall (N_A):

$$[\text{ladningsbærer}] = \frac{8x}{A_w N_A l} \quad 6.34$$

Siden modellen tatt for seg her er i to dimensjoner vil konsentrasjonen ha enheten mol/cm^2 . Likningen der formel 6.4 og 6.8 er innsatt for x og 6.21 er innsatt for A_w er vist i 6.35.

$$[\text{ladningsbærer}] = \frac{4(\cos \theta - \sin \theta)}{r \left(2 \cos^2 \theta - 2 \cos \theta \sin \theta + \frac{(2\theta - 90^\circ)\pi}{180^\circ} \right) N_A l} \quad 6.35$$

når $\theta < 45^\circ$

$$[\text{ladningsbærer}] = \frac{-4(\cos \theta - \sin \theta)}{r \left(2 \cos^2 \theta - 2 \cos \theta \sin \theta + \frac{(2\theta - 90^\circ)\pi}{180^\circ} \right) N_A l} \quad 6.36$$

når $\theta > 45^\circ$

Ved å samle alle ledd avhengig av kontaktvinkel i en geometrisk faktor ω' , oppnås et generelt uttrykk for konsentrasjonen av ladningsbærer:

$$[\text{ladningsbærer}] = \frac{\pm \omega'}{r N_A l} \quad 6.37$$

Den geometriske faktoren har positiv og negativ verdi når kontaktvinkelen er henholdsvis mindre og større enn 45° . Formel 6.37 kan løses med hensyn på kurvaturradiusen r og substitueres inn i Kelvins likning (formel 6.22):

$$[\text{ladningsbærer}] = \pm \frac{\omega'}{N_A l} \left(\frac{\gamma V_m}{RT} \right)^{-1} \left(\ln \frac{p}{p_0} \right) \quad 6.38$$

6.6.2. Spesifikk ledningsevne for protoner i vann

En relasjon mellom spesifikk ledningsevne (σ) til protoner i vann og vanndamptrykk ($p_{\text{H}_2\text{O}}$) kan nå oppnås ved å anta at konsentrasjonen av ladningsbærere er bestemt av antall steder der en dissosiering av et vannmolekyl fører til frigjøringen av en ladningsbærer. Formel 6.38 kan innsettes i formel 6.31 for å oppnå følgende uttrykk for ledningsevnenes $p_{\text{H}_2\text{O}}$ -avhengighet:

$$\sigma = \mu \cdot q \cdot \frac{8x}{A_w N_A l} \quad 6.39$$

$$\sigma = \mu \cdot q \cdot \pm \frac{\omega'}{N_A l} \left(\frac{\gamma V_m}{RT} \right)^{-1} \left(\ln \frac{p}{p_0} \right) \quad 6.40$$

Både A_w og x skal multipliseres med antall porer for å oppnå et uttrykk for ledningsevnen gjennom hele prøvens fuktete porer, og faller derfor bort i Formel 6.40.

Enheten for ledningsevnen σ blir som følger:

$$\sigma = \frac{\text{m}^2}{\text{V} \cdot \text{s}} \cdot \frac{\text{C}}{\text{mol}} \cdot \frac{\text{mol}}{\text{m}^2} \cdot \frac{\text{J} \cdot \text{K} \cdot \text{m} \cdot \text{mol}}{\text{K} \cdot \text{mol} \cdot \text{N} \cdot \text{m}^3} = \frac{\text{C}}{\text{A} \cdot \Omega \cdot \text{s}} \cdot \frac{\text{J}}{\text{N} \cdot \text{m}} = \frac{\text{S}}{\text{cm}} \quad 6.41$$

6.6.3. Ledningsevne til en prøve

Impedansspektroskopi brukes til å måle konduktansen (G) gjennom et materiale, som vanligvis blir korrigert for geometrien til prøven for å gi spesifikk ledningsevne (σ). Dette er gyldig dersom det er bulk-ledningsevne som undersøkes. I denne seksjonen er det derimot ledningsevnen gjennom vannet kondensert i porene til et materiale som

undersøkes og det er vannet som er transportmediet for ladningsbærerne og ikke materialets bulk. Dette fører med seg en viktig forskjell; konduktansen må i dette tilfellet korrigeres for geometrien til vannet i materialet, mer spesifikt arealet og tykkelsen til vannet, hvis en vil oppnå et uttrykk for den spesifikke ledningsevnen. Når det antas gjennomgående kvadratiske porer er tykkelsen til vannet den samme som tykkelsen til prøven, mens arealet til vannet varierer med temperatur og vanndamptrykk. Arealet til vannet vil derfor endres i løpet av for eksempel en måling som undersøker ledningsevners temperaturavhengighet. Det er av interesse å kunne sammenlikne eksperimentelle ledningsevneresultater med den teoretiske poremodellen som utvikles i dette kapitlet. Dette kan gjøres ved å bruke eksperimentelle konduktansdata og sammenlikne disse med teoretisk konduktans (G_T). Et uttrykk for den teoretiske konduktansen til en prøve vil i dette avsnittet utledes ved en korrigerende av uttrykket for den teoretiske spesifikke ledningsevnen (σ_T) oppnådd i forrige seksjon ved bruk av følgende relasjon:

$$\sigma = G \frac{t}{A} \tag{6.42}$$

der t og A er henholdsvis tykkelse og areal til prøven. I poremodellens tilfelle blir relasjonen:

$$G_T = \sigma_T \frac{A_w \cdot \text{antall porer}}{t} \tag{6.43}$$

Ved å innsette 6.39 i likningen for ledningsevnen vist i 6.31 og innsette dette for den teoretiske ledningsevnen i likningen over oppnås følgende uttrykk for ledningsevnen (konduktansen) til en prøve:

$$G_T = \mu \cdot q \cdot \frac{8x}{A_w N_{Al}} \frac{A_w \cdot \text{antall porer}}{t} = \mu \cdot q \cdot \frac{8x}{N_{Al}} \cdot \frac{\text{antall porer}}{t} \tag{6.44}$$

x kan substitueres med $r \cdot \omega''$, der ω'' inneholder avhengigheten av kontaktvinkel som vist i formel 6.4 og 1.8:

$$G_T = r \cdot \omega'' \cdot \frac{\mu \cdot q \cdot \text{antall porer}}{N_A \cdot l \cdot t} \quad 6.45$$

Løses formel 6.45 med hensyn på r , kan dette substitueres inn i Kelvins likning (formel 6.22) og følgende uttrykk oppnås for den teoretiske konduktansen:

$$G_T = \frac{\omega'' \cdot \mu \cdot q \cdot \text{antall porer}}{N_A \cdot l \cdot t} \left(\frac{\gamma V_m}{RT} \right) \left(\ln \frac{p}{p_0} \right)^{-1} \quad 6.46$$

Det er viktig å ha i bakhodet at poremodellen gir generelle trender der flere antagelser ligger til grunn. En oppsummering av alle antagelser er listet opp i Tabell 9.

Tabell 9 Oppsummering av poremodellens antagelser

Geometriske antagelser	Poreformen er et kvadratisk prisme
	Lik porestørrelse og jevn fordeling av porer i hele prøven
	Porene er gjennomgående
	Vanndråpen har en eneste kurvaturradius r . (Den uendelig kurvaturradiusen langs poren gir $r_2=0$)
	Antall korn = antall porer
Fysiske antagelser	Når hele indre poreoverflate er fuktet fylles poren øyeblikkelig fullstendig med vann
	Ladningsbærere er frie til å bevege seg i vannet, ikke påvirket av eventuelle lag med fysisk/kjemisk adsorbent vann
	Mobiliteten til ladningsbærere er uavhengig T
	Fullstendig syre-base-reaksjon ved alle fuktete titanplasser på overflaten

7. Resultater fra poremodell

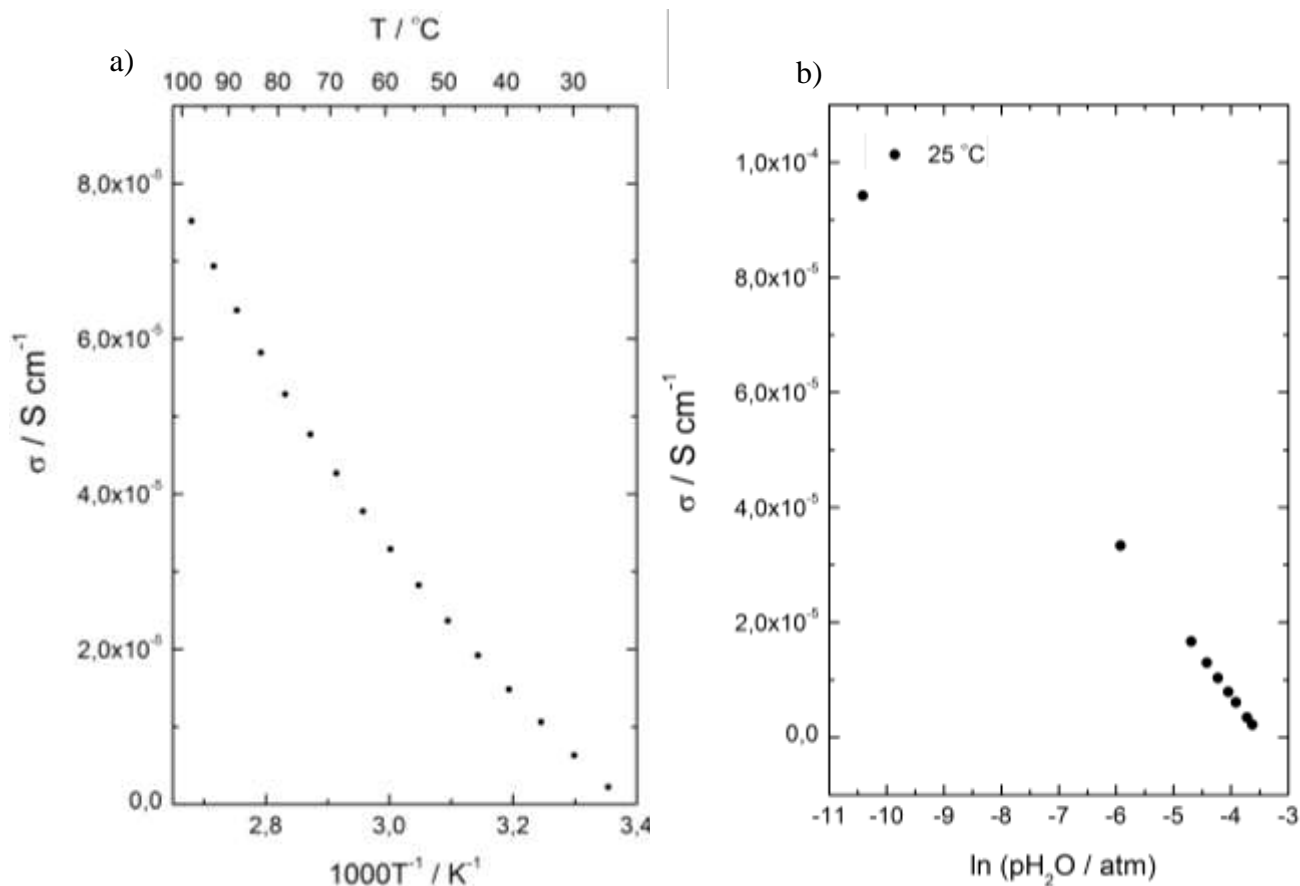
7.1. Antagelser om verdier

I dette kapitlet vil den teoretiske poremodellens generelle trender presenteres. Mobiliteten til protoner i vann utsatt for et elektrisk felt er $3,6 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ved $25 \text{ }^\circ\text{C}$ [60]. Mobiliteten vil endre seg med temperatur, men det ble ikke funnet mobilitetsdata til protoner i vann over romtemperatur i litteraturen. Det ble forsøkt å bestemme protonmobiliteten fra diffusjonskoeffisienten der parameterne ble satt til konstante med varierende temperatur. Dette ble derimot funnet å gi stor usikkerhet til mobilitetsverdiene fordi diffusjonskoeffisienten er avhengig av hoppfrekvens som også er antatt å være betydelig avhengig av temperatur. Det ble ikke funnet NMR data over romtemperatur som kan gi informasjon om hoppfrekvensen, og denne tilnærmingen ble derfor forkastet. Ved generering av data fra poremodellen ble det derfor valgt å sette mobiliteten til protoner i vann til konstant lik verdien ved $25 \text{ }^\circ\text{C}$ i temperaturområdet fra $100 \text{ }^\circ\text{C}$ til $25 \text{ }^\circ\text{C}$. TiO_2 ble brukt som eksempel for å beregne de generelle trendene. Det ble derfor brukt kontaktvinkelen (θ) til TiO_2 som er 72° . Lengden mellom hver atomplass der det foregår en fullstendig syre-base-reaksjon og frigjøring av en ladningsbærer ble estimert fra enhetscelleparametere. TiO_2 (rutil) har en primitiv tetragonal enhetscelle med $a = b = 0,458 \text{ nm}$. Lengden mellom hver atomplass ble derfor satt til $0,46 \text{ nm}$. Overflatespenningen (γ) til vann og likevektsverdien til vanndamptrykket (p_0) ble variert med T (se Vedlegg C) Det molare volumet til vann (V_m) ble antatt å ikke variere betydelig med temperatur og ble satt konstant til $V_m(25 \text{ }^\circ\text{C}) = 1,1 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$. For å kunne sammenlikne med eksperimentelle verdier ble det ved generering av poremodelldata brukt samme eller liknende temperatur- og pH_2O -verdier som det ble brukt ved utføring av tilsvarende eksperimentelle målinger. Verdiene som er brukt er spesifisert for hvert resultat.

7.2. Ledningsevnen pH_2O - og temperaturavhengighet

Basert på poremodellen ble teoretiske verdier beregnet for temperaturavhengigheten (vist i Figur 7.1 a) og pH_2O -avhengigheten (vist i Figur 7.1 b) til den spesifikke ledningsevnen til protoner i vann. I Figur 7.1 er den spesifikke ledningsevnen beregnet for eksempelvis TiO_2 (rutil). Den naturlige logaritmen til vanndamptrykket ble variert fra -10 atm til $-3,6 \text{ atm}$ ($3,0 \cdot 10^{-5} \text{ atm} \leq \text{pH}_2\text{O} \leq 2,7 \cdot 10^{-2} \text{ atm}$) og temperaturavhengigheten ble

undersøkt i temperaturområde fra 25 °C til 100 °C. Konsentrasjonen av ladningsbærer per arealenhet vann minsker med økende vannareal (A_w) i poretverrsnittet fordi vannarealet



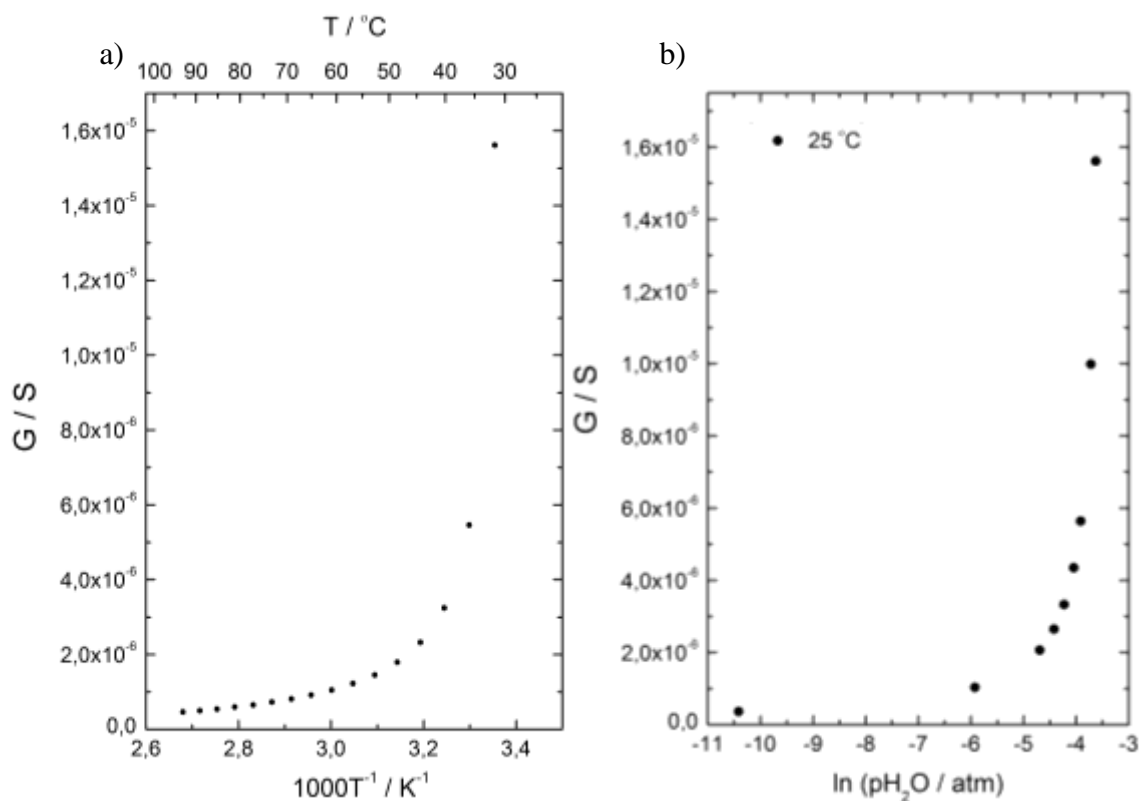
Figur 7.1 Den spesifikke ledningsevnen til protoner i vann som funksjon av a) invers temperatur og b) den naturlige logaritmen til vanndamptrykket.

øker raskere enn antall plasser for syre-base-reaksjoner (bestemt av x), se seksjon 6.6.2. Når vannarealet øker raskere med minkende temperatur enn antall ladningsbærere som frigjøres vil ledningsevnen minke med økende temperatur som vist i Figur 7.1 a). $p_{\text{H}_2\text{O}}$ -avhengigheten til vannarealet er større enn $p_{\text{H}_2\text{O}}$ -avhengigheten til x , og x/A_w vil også minke med økende vanndamptrykk. Dermed minsker den spesifikke ledningsevnen til ladningsbærere gjennom vannet i en pore med økende $p_{\text{H}_2\text{O}}$, som vist i Figur 7.1 b).

7.3. Konduktansens $p_{\text{H}_2\text{O}}$ - og temperaturavhengighet

Ved modellering av den spesifikke ledningsevnen så vi at konsentrasjonen av ladningsbærer per vannareal minket, eller med andre ord ble ”fortynnet”, ettersom mengden av vann økte. Ved elektriske målinger der ladningstransport foregår gjennom prøvens bulk eller korngrenser vil ikke volumet til prøven endres med temperatur eller $p_{\text{H}_2\text{O}}$. I dette tilfellet der vann kondenserer i porer er transportmediet for ladningsbærerne

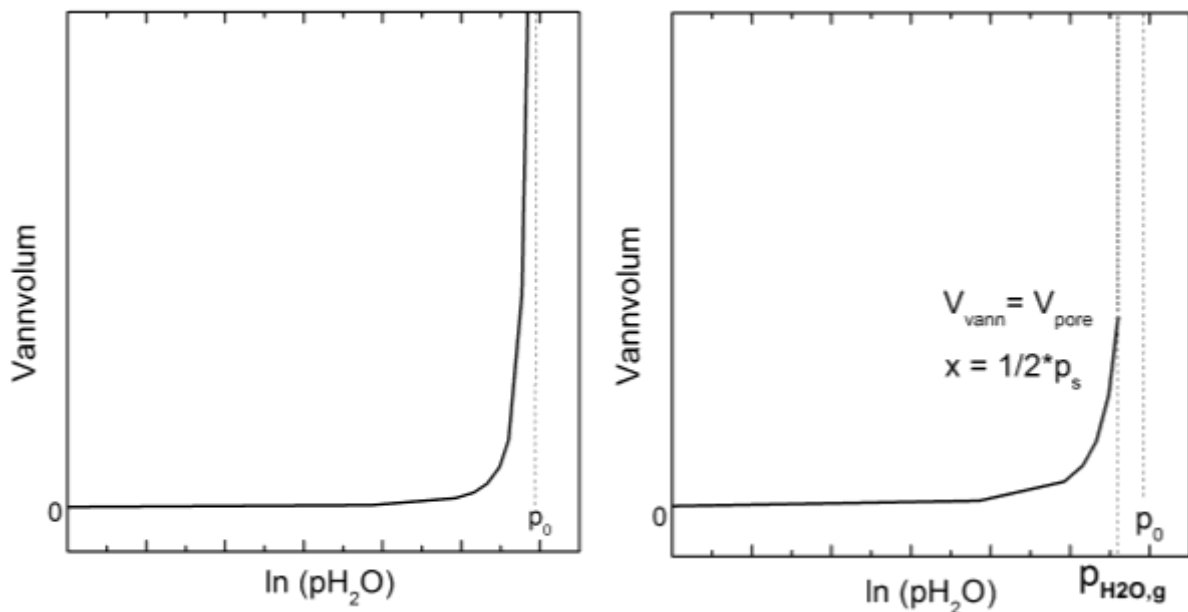
vannvolumet og dette er derimot avhengig av temperatur og p_{H_2O} . Eksperimentelle ledningsevneverdier korrigeres ofte for prøvens dimensjoner, men i dette tilfellet må den korrigeres for dimensjonene til vannet i prøven istedenfor for å oppnå spesifikk ledningsevne. Ved modellering av konduktansen tas det hensyn til at vannvolumet endres med temperatur og p_{H_2O} . Derfor er det i denne avhandlingen valgt å heller sammenlikne eksperimentell konduktans med teoretisk konduktans til en tablettprøve der protonene beveger seg gjennom prøven via vann i porer. Det ble valgt en prøvetablett med kornstørrelse lik 800 nm, tykkelse lik 2 mm og diameter lik 20 mm. Basert på poremodellen ble teoretiske verdier beregnet for temperaturavhengigheten vist i Figur 7.2 a) og p_{H_2O} -avhengigheten vist i Figur 7.2 b) til konduktansen til en prøvetablett. Den naturlige logaritmen til vanndamptrykket ble variert fra -10 atm til -3,6 atm ($3,0 \cdot 10^{-5} \text{ atm} \leq p_{H_2O} \leq 2,7 \cdot 10^{-2} \text{ atm}$) og temperaturavhengigheten ble undersøkt i temperaturområde fra 25 °C til 100 °C. Av figuren fremgår det at konduktansen øker med minkende temperatur og økende p_{H_2O} som følge av at den er proporsjonal med $1/T$ og $\ln(p)$ (se seksjon 6.6.3).



Figur 7.2 Konduktansen til en prøve som funksjon av a) invers temperatur og b) den naturlige logaritmen til vanndamptrykket.

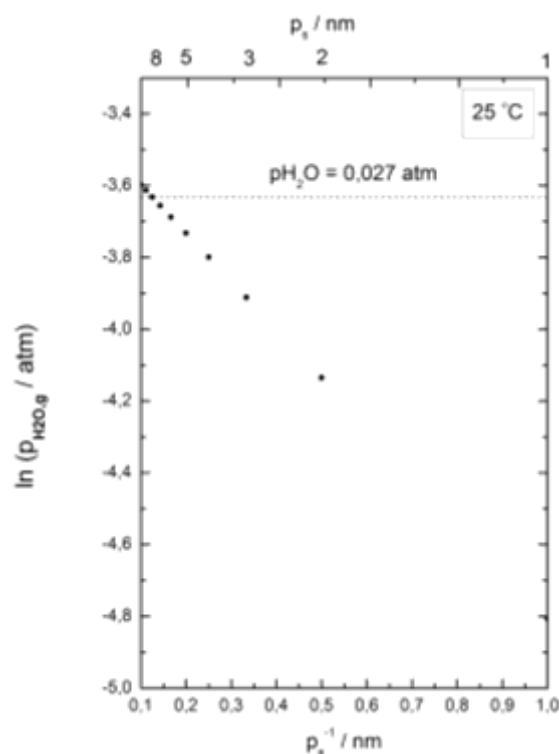
7.4. Vannvolumets p_{H_2O} -avhengighet

Vannvolumet (se seksjon 6.4) som funksjon av p_{H_2O} er vist i Figur 7.3. Formålet med denne modelleringen var å sammenlikne den med resultater fra termogravimetrisk analyse der det ble målt vektendring som følge av vannopptak ved varierende p_{H_2O} . Formålet var også å studere begrensninger ved modellen ved høye p_{H_2O} . Figur 7.3 a) viser at vannvolumet øker raskt når vanndamptrykket nærmer seg likevektsverdien (p_0). Når x er lik halve porestørrelsen (p_s) vil hele porens indre overflate dekket med vann og fysikken tilsier da at det ikke er noe som begrenser videre fylling av poren og det antas at når $x = \frac{1}{2} p_s$ fylles poren øyeblikkelig helt opp. Figur 7.3 a) vil nå ha en øvre grense, illustrert i Figur 7.3 b), der poren fylles fullstendig med vann uavhengig av p_{H_2O} . Dersom porestørrelse er kjent kan grenseverdien for vannpartialtrykket ($p_{H_2O,g}$) der $x = \frac{1}{2} p_s$ leses ut fra grafen i Figur 7.3 a) eller beregnes fra formel 6.29 og 6.30.



Figur 7.3 Vannvolum som funksjon av $\ln(p_{H_2O})$. a) Generell trend og b) med inntegnet grenseverdi til vannpartialtrykket ($p_{H_2O,g}$) der poren fylles fullstendig med vann.

Figur 7.4 viser $p_{H_2O,g}$ som funksjon av porestørrelse (p_s). Det maksimale vannpartialtrykket som er brukt ved elektriske målinger i denne oppgaven er tegnet inn som stiplet linje. Ved lave temperaturer og tilstrekkelig små porer kan grenseverdien for vanndamptrykket nås. Figuren er også her basert på prøvekaraktistikkene til en TiO₂-prøvetablett med $\theta = 72^\circ$. For et slikt materiale kreves en porestørrelse på ≤ 8 nm hvis porene skal fylles fullstendig med vann når vanndamptrykket er lik maksimal verdi som



Figur 7.4 Grenseverdien til vannpartialtrykket der poren fylles fullstendig med vann som funksjon av porestørrelse. $p_{H_2O} = 0,027$ som er det maksimale vandamptrykket brukt under elektriske målinger er tegnet inn som stiplet linje.

ble brukt under eksperimentelle målinger i denne oppgaven ($p_{H_2O} = 0,027$ atm) (Figur 7.4.)

For å undersøke om prøvene i denne oppgaven forventes å bli fylt fullstendig med vann ved p_{H_2O} brukt ved eksperimentelle målinger i dette arbeidet, er det av interesse å estimere porestørrelsen til prøvene. Poremodellen antar lik porestørrelse jevnt fordelt i materialet og det antas at det finnes én pore per korn. Volumet til én pore (V_{po}) kan da estimeres følgende:

$$V_{po} = \frac{p_a V_{pr}}{\text{antall korn/porer}} \quad 7.1$$

der p_a er åpen porøsitet og V_{pr} er volumet til prøven. Antas poren å være kvadratisk vil porestørrelsen være gitt ved tredjeroten av V_{po} .

Tabell 10 viser estimerte porestørrelser og grenseverdien til vanndamptrykket ($p_{H_2O,g}$) regnet ut fra 6.29 og 6.30.

Tabell 10 Oversikt over estimert porestørrelse og grenseverdien til vanndamptrykket, $p_{H_2O,g}$, til prøvene som er elektrisk karakterisert i dette arbeidet.

Prøve	Estimert porestørrelse (nm)	$p_{H_2O,g}$ (atm) ved 25 °C
mYSZ	240	0,031
YSZ100	13	0,029
YSZ400	50	0,030
TiO ₂	100	0,031

Fra verdiene i

Tabell 10 kan man se at i følge poremodellen er porene til samtlige elektrisk karakteriserte prøver ikke fullstendig fylt med vann ved noen av vanndamptrykkene brukt i dette arbeidet. Dersom prøvenes porer hadde vært fylt med vann ville vannarealet, konsentrasjonen av ladningsbærere og derfor også ledningsevnen vært uavhengig av p_{H_2O} . At $p_{H_2O,g}$ ikke er nådd for prøvene støttes derfor ved at ledningsevne målingene viser sterk vanndampavhengighet (se Figur 5.4). Når $p_{H_2O,g}$ nås vil ledningsevnenes temperaturavhengighet bare påvirkes av mobilitetsendringer og de fysiske parameternes temperaturavhengighet.

8. Diskusjon

8.1. Tolkning av ledningsevnedata

Elektrisk ledningsevnedata for materialer i denne oppgaven kan deles opp i to temperaturregimer: (i) Temperaturer over 100 °C og (ii) temperaturer fra 100 °C til romtemperatur.

(i) *Temperaturer over 100 °C*

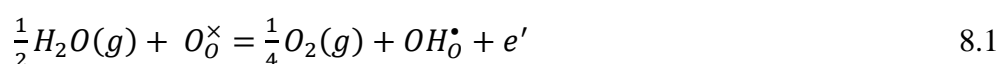
For YSZ prøvene er den elektriske ledningsevnen uavhengig av fuktighet i dette temperaturregimet. Aktiveringsenergien på 88 kJmol⁻¹ er i samsvarer med litteraturdata på 94 kJmol⁻¹ [42-44] der ledningsevnen tilskrives transport av oksygenioner. For TiO₂-prøven indikerer ledningsevneresultater at det er flere forskjellige defektsituasjoner i dette temperaturregimet. Denne oppgaven fokuserer på å forstå transportmekanismen ved lavere temperaturer. For å forstå defektsituasjonen ved slike høye temperaturer vil det derfor være av interesse å studere dette området grundigere enn det som er gjort her. Det vil allikevel fremlegges forslag på defektsituasjonen basert på indikasjoner fra elektriske ledningsevne målinger (Figur 5.2).

For det første var den elektriske ledningsevnen høyere i fuktig atmosfære sammenliknet med tørr atmosfære i temperaturområdet fra 100 °C til 300 °C. Basert på dette er det naturlig å anta at protoniske defekter er tilstede under våte forhold og fører til en økning i ledningsevne i våt sammenliknet med tørr atmosfære. Det ble derimot ikke observert noen vandampavhengighet ved 150 °C. Dette kan skyldes at TiO₂ hydratiseres lett, mens dehydratisering krever lengre tid og at prøven ikke ble tilstrekkelig tørket før ledningsevne målingene som funksjon av temperatur ble utført. Ledningsevne målinger som funksjon av temperatur i tørr oksygen ble gjennomført etter tørking i ekstern ovn ved 750 °C i 8 timer. Deretter ble prøven umiddelbart installert i målecelle for å minimere tiden prøven utsettes for luftfuktighet. Tørking ble deretter gjentatt ved 450 °C i ett døgn med bruk av varmemantel montert rundt prøvekompartimentet. Før p_{H₂O}-avhengighetsmålingene ble derimot prøven kun tørket i ett døgn ved 450 °C etter å ha vært utsatt for luftfuktighet over lang tid. Det foreslås derfor at tørking ved 450 °C ikke er tilstrekkelig for dehydratisering av TiO₂ og at det derfor ikke ble observert noen p_{H₂O}-avhengighet. Det ble heller ikke observert noen isotopeffekt ved 150 °C eller 450 °C. D/H

utvekslingen kan være en treng prosess ved lave temperaturer og kan føre til at det tar såpass lang tid å nå likevekt at det er vanskelig å gjennomføre isotopstudie. Basert på at det ble observert høyere ledningsevne i våt argon og oksygen enn tørr oksygen vil det allikevel foreslås en mulighet der protondefekter i bulk bidrar til den totale ledningsevnen ved temperaturer fra 100 °C til 300 °C.

Ledningsevnen viste under våte inerte og våte oksiderende betingelser en meget svak temperaturavhengighet fra 100 °C til 300 °C med aktiveringsenergi på tilnærmet 4 kJmol⁻¹. Oppvarmings- og avkjølingshastigheten brukt ved ledningsevne målingene er relativt høy (2,5 °C min⁻¹) og det kan være at defektreaksjoner er langt fra likevekt og at defektkonsentrasjon og type ladningsbærer er tilnærmet den samme i dette temperaturområdet (defektene er såkalt "frozen-in").

I dette området ble det også observert høyere ledningsevne i fuktet inertgass sammenliknet med fuktet oksygen-gass. Det blir derfor foreslått at dette skyldes at under inerte betingelser får ledningsevnen bidrag fra elektronledning (n-type) etter følgende defektlikning:



Som følge av at titandioksid er et oksid med oksygenunderskudd vil det være oksygenvakanser tilstede i strukturen. Det vil også dannes oksygenvakanser hvis urenheter i form av atomer med lavere valens kontaminerer materialet. I fuktet oksiderende atmosfære vil oksygenvakanser kunne forbrukes ved inkorporering av protoner i strukturen:



Under oksiderende betingelser vil derfor en økning i protonkonsentrasjon når vanddamp tilføres redusere konsentrasjonen av elektronhull som dominerer under tørre forhold og derfor redusere elektronhull-ledningsevnen. Dette kan forklare at ledningsevnen i våt oksygen er lavere enn i våt argon som får bidrag fra elektroner ved kompensering av protoniske defekter. Det er også en mulighet at det dannes titanvakanser. Men dette

innebærer transport av titanatomer til overflaten og er derfor en treg prosess. Titanvakanser er derfor antatt å ikke bidra til ledningsevnen siden temperaturavhengigheten er utført med en relativ rask endring i temperatur ($2,5\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$) og at slike likevekter ikke er oppnådd i dette temperaturregimet.

Ved temperaturer fra ca. $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ til $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ er pO_2 - og pH_2O -avhengighetene usikre og forskjellen mellom ledningsevnen i våt argon og oksygen er relativt små. Det observeres allikevel en ledningsevneøkning under oksiderende betingelser og ledningsevnen kan her få bidrag fra p-type-ledningsevne. Følgende defektlikning foreslås, der energien antas å være høy nok ved slike temperaturer for dannelse av titanvakanser og kompensierende hull:



Det støttes av at det er rapportert i litteraturen at oksidering av TiO_2 kan føre til metallunderskudd i strukturen[18]. Når temperaturen reduseres øker bidraget fra protoniske defekter. Det kan tyde på at når temperaturen er redusert til $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ er det protoner som er den dominerende positive defekten, mens ved høyere temperaturer er det elektronhull som dominerer. Fra ca. $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ til $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ under våte inerte betingelser kan ledningsevnen få bidrag også fra elektronledning etter følgende defektreaksjon:



Under tørre betingelser er det antatt p-type-ledningsevne i hele temperaturregimet.

(ii) Temperaturer fra $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ til romtemperatur

I litteraturen er det rapportert forbedret ledningsevne ved romtemperatur i våt atmosfære for en rekke binære oksider, se litteraturreseksjon 3.3. En slik effekt ble bekreftet i denne oppgaven der det ble observert en økning i ledningsevne for samtlige prøver med minkende temperatur. Betydelig pH_2O -avhengighet, forbedret ledningsevne i våt sammenliknet med tørr atmosfære, endring i impedansspektre fra tørr til våt oksyngass og reproducerbar isotopeffekt bekrefter protonledningsevne under ca. $100\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Ledningsevnmåling med sperre-elektrode ved 25 °C i fuktet atmosfære viste en reduksjon med 80 % av ledningsevnen målt uten sperre-elektrode. Dette indikerer et betydningsfullt bidrag til den totale målte ledningsevnen fra ladningstransport via vannet på prøveoverflaten. Ved å utføre elektriske målinger med sperre-elektrode ble det forsikret om at måledata kan tilskrives ladningstransport gjennom prøvevolumet og ikke overflateledning. Selv om ledningsevnen observert ved romtemperatur reduseres med 80 %, er det allikevel en forbedring i ledningsevne på rundt en størrelsesorden fra tørr til våt atmosfære for samtlige prøver. Det må også tas i betraktning at dersom en har ladningstransport via vann i gjennomgående porer vil porekanaler lokalisert under eller i nærheten av sperre-elektroden også være koblet til jord og bidraget deres til den totale ledningsevnen vil sammen med overflateledning også elimineres.

Ledningsevnenes temperaturavhengighet hadde en aktiveringsenergi i dette temperaturområdet på $-70 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ for YSZ og $-35 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ for TiO_2 . Aktiveringsenergien kan trolig relateres til barrieren for H^+ -transport via vannmolekyler. I tilfeller der man har bulk-ledningsevne i et materiale kan ofte aktiveringsenergien for ladningstransport bestemmes fra stigningstallet til den lineære tilpassingen av punktene i et Arrhenius-plott. Da er ledningsevnen korrigert for prøvegeometri. I dette tilfellet der den totale målte ledningsevnen domineres av ladningstransport i vann vil ikke denne fremgangsmåten være riktig. Hvis det er aktiveringsenergien til den spesifikke ledningsevne i et vandig transportmedium som ønskes å studeres må den målte konduktansen (G_E) korrigeres for tykkelsen (t) og arealet til vannet (A_w) etter følgende relasjon:

$$\sigma_E = G_E \cdot \frac{t}{A_w} \quad 8.5$$

der σ_E er den spesifikke ledningsevnen for protoner i vann korrigert fra eksperimentell verdi for konduktans.

Ledningsevnen viser tydelig pH_2O -avhengighet (med sperre-elektrode) ved 25 °C der den nærmer seg ved høye pH_2O en avhengighet på pH_2O^2 , $\text{pH}_2\text{O}^{1,3}$, pH_2O^2 og pH_2O^1 for henholdsvis mYSZ, YSZ100, YSZ400 og TiO_2 . Denne sterke pH_2O -avhengighet er derimot ikke i samsvar med pH_2O -avhengighet med stigningstall 0,5 som er forventet ved

dannelse og transport av OH_O^* langs korn grenser. Bratt pH_2O -avhengighet støtter heller opp om den alternative forklaringen, foreslått av blant annet Shirpour et al. [12] og Sherrer et al., der transport av protoner finner sted via vann adsorbert/kondensert på de indre overflatene til et materiale, her kalt poremodellen.

8.2. Isotopeffekt

En reproducerbar isotopeffekt er observert for samtlige prøver ved 25 °C der $\sigma_D/\sigma_H \approx 1,1$ for YSZ100, YSZ400 og TiO_2 , og $\sigma_D/\sigma_H \approx 1,26$ for mYSZ. Dette gir en kvalitativ indikasjon på at protoner er den dominerende ladningsbæreren i våt atmosfære ved romtemperatur. Videre i denne seksjonen vil en mer kvantitativ tilnærming til isotopeffekten diskuteres med formål å kunne forstå transportmekanismen til protoner i porers vannkanaler bedre. Dette inkluderer mulige årsaker til observert isotopeffekt, og faktorer som kan påvirke effekten.

8.2.1. Eksperimentelle faktorer

Observert isotopeffekt kan påvirkes av ledningsevnenes temperaturavhengighet dersom temperaturen til måleoppsettet fluktuerer. Ledningsevnefluktuasjoner som følge av temperaturvariasjoner og ikke isotopbytte ble korrigert for ved beregning av isotopeffekt og effekten ble vist å være reproducerbar. Det er allikevel tydelig at usikkerheten ved lave temperaturer knyttet til temperaturavlesning, temperaturkontrollering og termoelement fører til en usikkerhet i verdiene for forholdet mellom σ_H og σ_D , se seksjon 4.9.1.

H_2O og D_2O har forskjellig likevektsverdi for vannpartialtrykk p_0 . Ved 25 °C er $p_0(D_2O) = 0,027$ atm sammenliknet med $p_0(H_2O) = 0,031$ atm. Gassen som føres gjennom D_2O vil derfor ha et lavere partialtrykk enn den som føres gjennom H_2O -leddet i gassblanderen. Hvis en antar at oksyngassens p_{D_2O} reduseres til 80 % av relativ fuktighet oppnås $p_{D_2O} = 0,022$ atm, 19% mindre enn p_{H_2O} under tilsvarende forhold (0,02662 atm). Grenseverdien til trykket, se seksjon 6.5, der poren fylles fullstendig med vann vil finne sted ved noe lavere vannpartialtrykk i D_2O -fuktet enn H_2O -fuktet oksygen. Gjennomsnittlig porestørrelse estimert for prøvene i denne oppgaven er allikevel så store at porene ikke vil fylles fullstendig med vann når prøvene er utsatt for noen de to hydrogenisotopenes vannpartialtrykk.

8.2.2. Fysiske faktorer

Isotopeffekten er et resultat av forskjellen mellom eksperimentell ledningsevne i D₂O og H₂O-fuktet atmosfære. Gjennomføring av vanlige isotopstudier innebærer antagelser om at bare mobiliteten påvirkes av isotoputveksling, og ikke konsentrasjonen av ladningsbærere. Dette er ikke tilfelle i følge poremodellen, der konsentrasjonen av ladningsbærere vil endres dersom kondensert væske i porene er D₂O eller H₂O som følge av forskjellige vannpartialtrykk (p) og fysiske parametere. Når p er 80 % av relativ fuktighet er $p/p_0(D_2O) < p/p_0(H_2O)$ med en verdi på 0,050 mindre for. Det betyr at konsentrasjonen av ladningsbærere vil være lavere under D₂O-fuktete enn H₂O-fuktete betingelser ved maksimalt vanndamptrykk brukt ved elektriske målinger. Konsentrasjonen av ladningsbærere er også avhengig av overflatespenningen (γ) til væsken og det molare volum (V_m) til væsken som vil være forskjellig ved bruk av de to hydrogenisotopene, mens kontaktvinkelen er antatt å være lik. Ved 25 °C er γ_{H_2O} $1,1 \cdot 10^{-4} \text{ N}\cdot\text{m}^{-1}$ større enn γ_{D_2O} og V_m er $3,0 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3\cdot\text{mol}^{-1}$ større for D₂O på grunn av svakere hydrogenbindinger.

I følge poremodellen vil derfor fysiske parametere påvirke konsentrasjonen av ladningsbærere og derfor ledningsevnen, i tillegg til forskjeller i vibrasjonsfrekvens. Isotopeffekten vil da være gitt av:

$$\frac{G_H}{G_D} = \sqrt{\frac{M_D}{M_H} \cdot \frac{\gamma_H V_{m,H}}{\gamma_D V_{m,D}} \cdot \frac{\ln(p_D/p_{0,D})}{\ln(p_H/p_{0,H})}} \quad 8.6$$

Konduktansen (G) er brukt for å muliggjøre hensiktsmessig sammenlikning med eksperimentelle data. For H/D-transport i henhold til Grotthuss-mekanismen gir formel 8.6 en isotopeffekt på 1,9. En isotopeffekt på 1,9 stemmer dårlig med eksperimentelle verdier oppnådd i denne oppgaven og isotopeffektverdier for protonmobilitet fra litteraturen.

Siden det hastighetsbestemmende steget er regnet for å være det samme for proton- og hydroksidtransport vil en isotopeffekt på tilnærmet lik 1,9 være forventet i følge poremodellen også hvis ladningsbærer er OH^- .

8.2.3. Type ladningsbærer

Ledningsevnen til samtlige prøver viser en klar pH₂O-avhengighet og ladningsbæreren må derfor ha opprinnelse i et vannmolekyl. Forskjellen i vibrasjonsfrekvens bestemt av forskjell i effektiv masse (M) er vist i Tabell 11 for ladningsbærerne vurdert for transport ved lave temperaturer i denne oppgaven.

Tabell 11 Forskjell i vibrasjonsfrekvens for utvalgte ladningsbærere.

Ladningsbærer	$v_H/v_D = \sqrt{M_D/M_H}$
H^+ og D^+	1,37 \approx 1,4
OH^- og OD^-	1,03 \approx 1,0
H_3O^+ og D_3O^+	1,07 \approx 1,1
$H_5O_2^+$ og $D_5O_2^+$	1,04 \approx 1,0

Antas protoner eller hydroksidioner som typen ladningsbærer og transportmekanismen av typen Grotthuss er det rotasjon av et vannmolekyl i det sekundære skallet og bryting av hydrogenbinding som er det hastighetsbegrensende steget og det er forventet en H/D-isotopeffekt på 1,4. Denne verdien er betydelig høyere enn observert isotopeffekt.

Kjøretøymekanismen er en mekanisme for protontransport i vann som må vurderes i forhold til at lav isotopeffekt er observert. Kjøretøymekanismen innebærer at protonet beveger seg som passasjer på en annen forbindelse og hele speciet beveger seg gjennom nettverket av vann og bidrar til protonledningsevne. I denne oppgaven er det naturlig å vurdere først og fremst transport av hydroniumion eller Zundel-komplekset på grunn av at de er vist å være stabile i vann (se seksjon 2.3). Siden vannmolekyler ikke er frie til å rotere, men interakterer med hverandre via hydrogenbindinger, kan det være at også forbindelser som hydroniumionet og Zundel-komplekset danner hydrogenbindinger med naboliggende vannmolekyl. Bevegelse av et hydroniumion eller Zundel-forbindelse som helhet vil derfor innebære bryting av hydrogenbindinger som følge av molekylrotasjon. Transport av hydroniumion vil eksempelvis innebære rotasjon av H_3O^+ rundt et naboliggende vannmolekyl i dets første skall som fører til at et H-binding brytes. Det hastighetsbestemmende steget vil da være vibrasjonsfrekvensen mellom oksygenatomet og hydroniumionet som gir en isotopeffekt på \approx 1,1 (se Tabell 11). Denne verdien

sammenfaller godt med observert isotopeffekt for prøvene YSZ100, YSZ400 og TiO₂. Det kan også tenkes at et protonert vann-kompleks vil dra med seg vannmolekyler det er bundet til og at forskjellen i masse ved isotoputveksling til ladningsbærer-komplekset vil være minimal.

Hydrogenbindingene mellom H₃O⁺ og naboliggende vannmolekyl er mye sterkere enn mellom bulk-vannmolekyler der avstanden mellom hydronium og et vannmolekyl er 2,55 Å sammenliknet med 2,8 Å mellom to vannmolekyler[24]. Bryting av bare en av disse bindingene vil føre til en aktiveringsenergi som overstiger eksperimentell aktiveringsenergi for protontransport i henhold til Grotthuss-mekanismen rapportert i litteraturen og Grotthuss-mekanismen virker derfor som en mer energigunstig prosess. Derfor er det naturlig at kjøretøymekanismen ikke innebærer at hydrogenbånd lokalisert i det primære skallet brytes. Et alternativ er at kjøretøymekanismen følger et annerledes konsept enn Grotthuss-mekanismen der hydroniumioner diffuserer nesten uten å interagere med omgivelsene. Hydrogenbindinger vil i dette tilfellet hindre diffusjon. Diffusjonen av hydroniumioner ledsages av tilsvarende og motvirkende diffusjon av H₂O og prosessen krever derfor ikke at gitterplasser er uokkuperte siden H₃O⁺ og H₂O bytter plass [61]. Med bakgrunn i at bevegelse av protoner i henhold til Grotthussmekanismen krever rotasjon foreslås det at kjøretøymekanismen også innebærer rotasjon, men denne gangen ved at hele H₃O⁺ roterer rundt et vannmolekyl. Forventet isotopeffekt kan da være gitt av forholdet mellom vibrasjonsfrekvensen til bindingen mellom vannmolekylet og henholdsvis D₃O⁺ og H₃O⁺ som er avhengig av effektiv masse. Forventet isotopeffekt er da 1,1 som vist i Tabell 11.

Et annet alternativ som foreslås er at ladningsbærerene transporteres både ved Grotthuss- og kjøretøymekanismen. Hvis isotopeffekten antas å være et resultat av forskjeller i vibrasjonsfrekvens alene kan forventet isotopeffekt beregnes følgende:

$$\frac{G_H + G_{H_3O^+}}{G_D + G_{D_3O^+}} = \frac{\frac{1}{\sqrt{M_H}} + \frac{1}{\sqrt{M_{H_3O^+}}}}{\frac{1}{\sqrt{M_D}} + \frac{1}{\sqrt{M_{D_3O^+}}}} \quad 8.7$$

Formel 8.7 gir en forventet isotopeffekt på $1,29 \approx 1,3$. Forskjellene i mobilitetsentalpiene

antas å være ubetydelige. Denne verdien samsvarer godt med observert isotopeffekt for mYSZ-prøven.

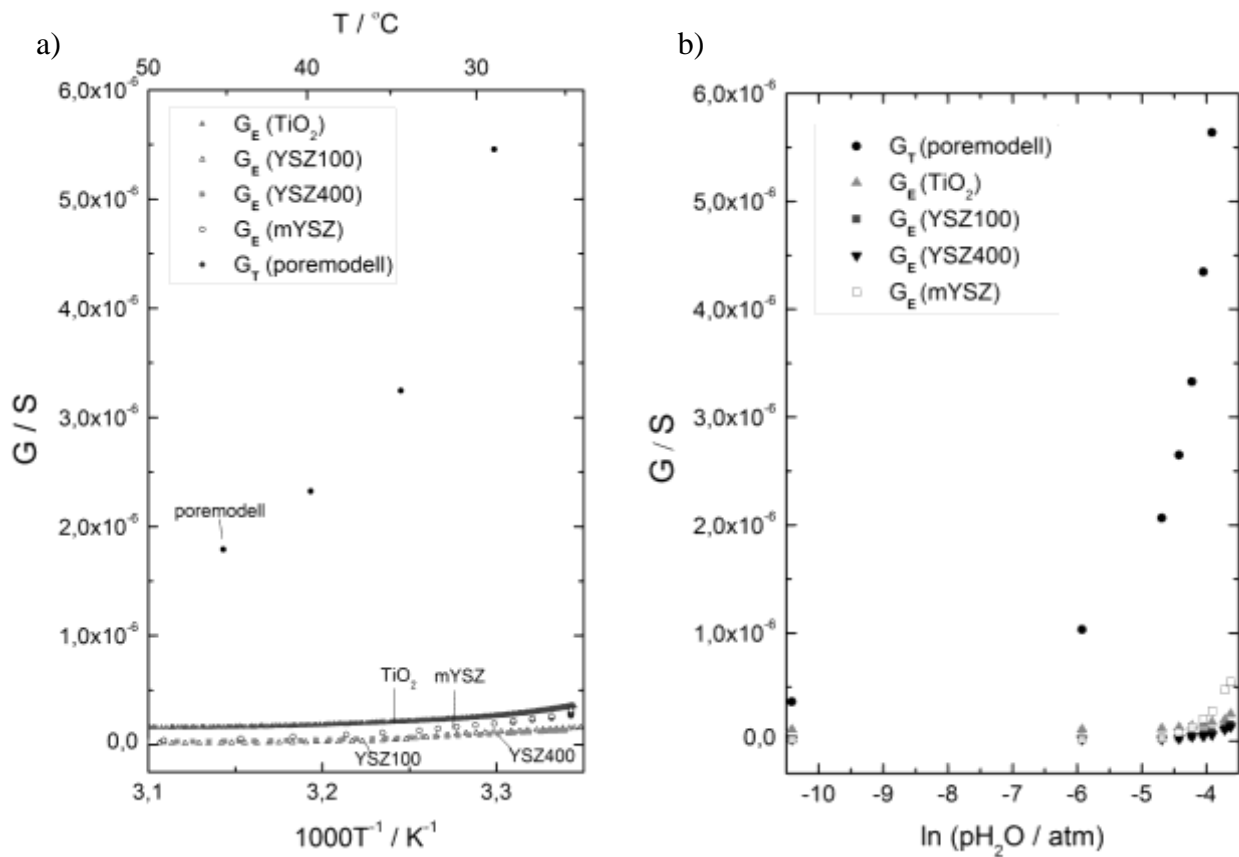
8.3. Sammenlikning av resultater fra poremodell og eksperimentelle målinger

I denne seksjonen vil resultater fra poremodellen sammenliknes med resultatene fra eksperimentelle ledningsevne målinger og termogravimetrisk analyse. Det vil også diskuteres hvordan endringer i parametere påvirker trendene generert fra poremodellen og hva som kan skyldes eventuelle avvik mellom eksperimentelle og teoretiske verdier.

8.3.1. Ledningsevne målinger

Figur 8.1 a) viser temperaturavhengigheten til TiO_2 -prøvens ledningsevne der eksperimentelle konduktans (G_E) sammenliknes med teoretisk konduktans (G_T) fra poremodellen. Poremodellen tar ikke hensyn til overgangen fra protonledningsevne ved lave temperaturer til området der en annen defektsituasjon dominerer ved høyere temperaturer. Poremodellen er derfor bare gyldig og sammenliknbar med G_E fra 25 °C til temperaturområde der en annen defektsituasjon tar over, i dette tilfellet ca. 50 °C. Her flater temperaturavhengigheten til G_E ut og konduktansen får bidrag fra andre ladningsbærere enn protoner i vann. Siden modellen er basert på forenklinger er det naturlig at teoretisk konduktansverier ikke sammenfaller eksakt med eksperimentelle verdier og det er her derfor valgt å sammenlikne med en generell teoretisk konduktanstrend. I poremodellen vil et større antall porer flytte trenden mot høyere konduktansverdier. I poremodellen antas det likt antall porer og korn. Det betyr at mindre kornstørrelse vil gi flere korn og høyere konduktans. Dette er i samsvar med litteraturen der det er observert økt ledningsevne med minkende kornstørrelse ved romtemperatur i våt atmosfære [9]. Dette samsvarer ikke med ledningsevneresultater for YSZ-prøvene i denne oppgaven. Ledningsevnen målt på YSZ-prøven med gjennomsnittlig kornstørrelse på 1500 nm er høyere enn YSZ-prøven med 100 nm korn. Dopingnivået er forskjellig mellom de to prøvene, men konsentrasjonen av dopant vil bare påvirke ledningen av oksidioner og ikke protonledningsevnen som dominerer under ca. 100 °C. At protonledningsevne ved romtemperatur er uavhengig av dopantkonsentrasjon er også bekreftet i litteraturen [8]. Andel åpen porøsitet er derimot høyere for den

mikrokrystallinske enn den nanokrystallinske prøven. Dannelsen av ladningsbærere skjer i følge poremodellen ved fukting av porevegger. Basert på dette vil størrelsen til poreoverflatearealet, istedenfor kornstørrelse, ha størst innvirkning på hvor høy ledningsevne som kan oppnås. Andelen åpen porøsitet er direkte proporsjonal med hvor stort poreoverflateareal som er tilgjengelig for vannadsorpsjon. Verdiene for åpen porøsitet samsvarer derfor med størrelsen på målt konduktans for YSZ-prøvene i motsetning til kornstørrelse.



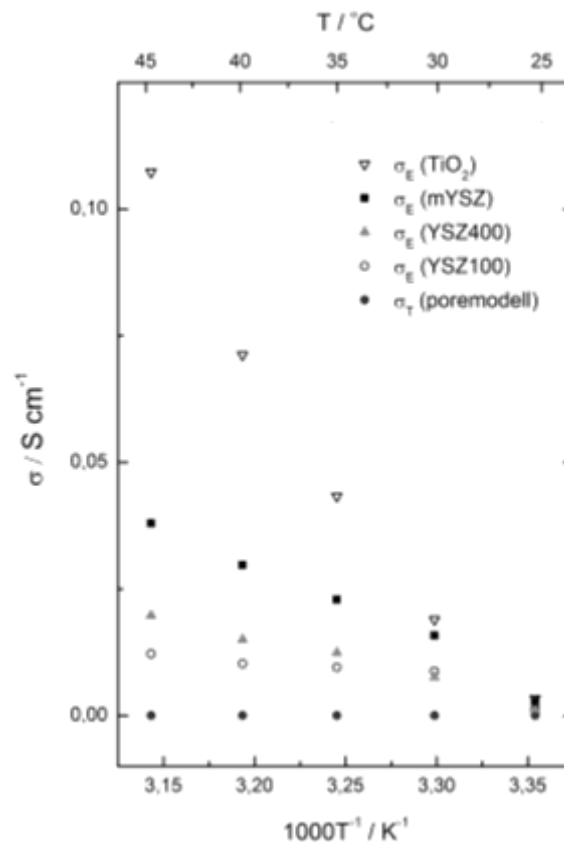
Figur 8.1 Sammenlikning av eksperimentell konduktans (G_E) og teoretisk konduktans (G_T) til en prøve som funksjon av a) invers temperatur og b) den naturlige logaritmen til vannpartialtrykket.

Poremodellering av konduktansen til en prøve ved $25^\circ C$ som funksjon av p_{H_2O} er sammenliknet med tilsvarende eksperimentell konduktans i Figur 8.1 b). Den teoretiske konduktansen er proporsjonal med $\ln(p_{H_2O})^{-1}$, og denne trenden samsvarer godt med eksperimentelle trender for samtlige prøver. Verdiene samsvarer derimot ikke der den

teoretiske konduktansen er rundt en størrelsesorden høyere enn eksperimentelle konduktansverdier ved høye pH₂O.

Prøvenes konduktans viste en noe mindre bratt pH₂O-avhengighet enn forventet fra poremodellen. Grunnen til dette kan være at de ikke er fullstendig tørket og at det er vann tilstede i prøven og det kan være at lave pH₂O ikke er oppnådd under målingene. For TiO₂ prøven indikerer temperaturavhengigheten at protoniske defekter i bulk bidrar også kan bidra til ledningsevnen ved lave temperaturer (se seksjon 8.1).

Korrigeres eksperimentelle konduktansverdier for tykkelse og areal av vannet i prøvene fås den eksperimentelle spesifikke ledningsevnen til protonene i vann (σ_E). I Figur 8.2 er denne spesifikke ledningsevnen sammenliknet med teoretiske spesifikke ledningsevnedata (σ_T) generert fra poremodellen i temperaturområde fra 25 °C til 45 °C.



Figur 8.2 Sammenlikning av eksperimentell spesifikk ledningsevne (σ_E) og teoretisk spesifikk ledningsevne (σ_T) til protoner i vann som funksjon av invers temperatur.

Dette temperaturområdet er valgt fordi her antas protonledning som følge av vann å dominere og poremodellen er gyldig. Basert på poremodellen er den spesifikke

ledningsevnen proporsjonal med T , og figuren viser at eksperimentell ledningsevne også viser tilnærmet lineær avhengighet med T . Verdiene til σ_T er derimot lavere enn σ_E . Den spesifikke ledningsevnen er i følge poremodellen ikke avhengig av antall porer og derfor heller ikke av størrelsen på kornene. Dette er en følge av at både vannarealet og x som bestemmer konsentrasjonen av ladningsbærere multipliseres med antall porer og faller derfor bort, se formel 6.40. Det betyr at parameterne som påvirker ledningsevnen er like for samtlige prøver, bortsett for kontaktvinkel og lengden mellom hver atomplass der det skjer en dissosiering av vann. Større kontaktvinkel for $\theta < 45^\circ$, mindre kontaktvinkel for $\theta > 45^\circ$ og kortere lengde mellom hver atomplass vil flytte trenden mot høyere ledningsevneverdier. Hvis poren har en annen poregeometri, som for eksempel sprekker eller porer med små vinkler som illustrert i Figur 8.3, vil lengden av x og antall atomplasser der det foregår en frigjøring av ladningsbærer øke raskere i forhold til vannarealet enn det som er tilfellet i poremodellen. Dette vil øke konsentrasjonen av ladningsbærere og gi bedre ledningsevne.

Generelt er den teoretiske konduktansen sin pH_2O - og temperaturavhengigheten generert fra poremodellen høyere enn eksperimentelle verdier. Siden det er antatt å foregå en dissosiering av vann på hver eneste atomplass er det naturlig å tro at avstanden mellom atomplasser der det frigjøres en ladningsbærer i virkeligheten er større. Større avstand mellom atomplasser der frigjøring av ladningsbærer finner sted vil flytte den teoretiske trenden mot lavere verdier. Poremodellen tar ikke hensyn til at prøvene består av forskjellige kornstørrelser. Større porer i prøvene enn antatt kan føre til et lavere antall porer enn antatt i modellen, mens et høyere antall porer vil gi bedre ledningsevne.

En grunn for til at teoretiske og eksperimentelle ledningsevnedata ikke samsvarer i større grad kan også være at modellens poregeometri gir et for enkelt bilde av forholdet mellom lengden porevegg som dekkes av vann (x) og vannareal (A_w). Tabell 12 viser en oversikt over hvordan forskjellige parametere påvirker ledningsevnen.



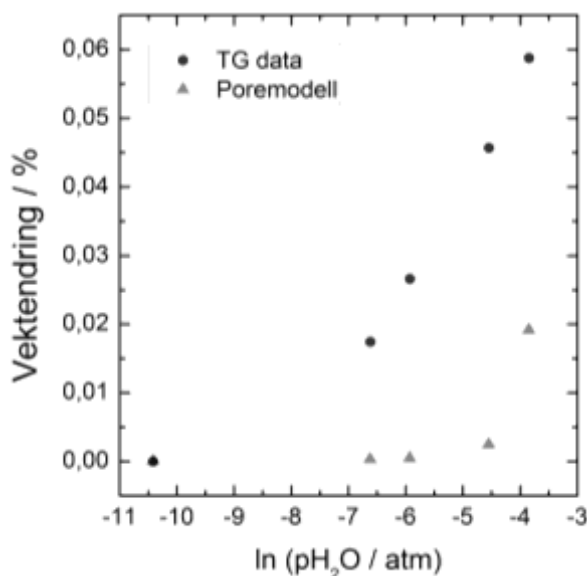
Figur 8.3 Eksempler på poregeometrier som vil gi en raskere økning i x per A_w enn i poremodellen som antar kvadratisk pore.

Tabell 12 Oversikt over hvordan endring i parametere påvirker ledningsevne

Parametere	Påvirkning på ledningsevne
Kontaktvinkel $\theta < 45^\circ$	Mindre $\theta \rightarrow$ lavere σ_T og høyere G_T
Kontaktvinkel $\theta > 45^\circ$	Større $\theta \rightarrow$ lavere σ_T og høyere G_T
Prøvegeometri	En annen prøvegeometri med mindre vinkler mellom poreveggene vil føre til at antall frigjorte ladningsbærere øker raskere per vannareal som fører til høyere σ_T og G_T
Fordeling av ulike kornstørrelser	Vann i små porer vil kondensere ved lavere p_{H_2O} enn store og bidra til ledningsevnen ved lave p_{H_2O} .
Protonmobilitet i vann	Variasjon av mobilitet med T vil endre ledningsevnetrenden. Mobiliteten til protoner i vann øker med økende temperatur og vil derfor bidra til bedre ledningsevne ved temperaturer høyere enn 25 °C.
Likevektsverdien til vandamptrykket	Varierer med T i modellen og er derfor tatt hensyn til
Overflatespenningen til vann	Varierer med T i modellen og er derfor tatt hensyn til
Variasjoner i p_{H_2O} med T	T til fukteleddet kan være høyere enn antatt og p_{H_2O} kan derfor være høyere enn antatt under eksperimentelle målinger. Dette fører til høyere målt ledningsevne sammenliknet med modellverdi
Lengden mellom atomplasser der det foregår en frigjøring av ladningsbærer	Reduseres denne lengden vil det frigjøres flere ladningsbærere og ledningsevnen vil bli bedre. Derfor kan et surere / mer basisk materiale gi bedre ledningsevne enn et mer nøytralt materiale. I poremodellen er det antatt at det foregår en dissosiering av vannmolekyl på hver eneste atomplass som kommer i kontakt med vann. Dette gir et høyere antall ladningsbærere, som bidrar til høyere ledningsevne, enn det som er realistisk for prøvene i dette arbeidet.

8.3.2. Termogravimetri (TG)

Resultatet fra termogravimetrisk analyse av en TiO_2 -prøve med 80 % porøsitet sammenliknet med teoretiske data fra poremodellen er vist i Figur 8.4. Både



Figur 8.4 Eksperimentelle data fra termogravimetrisk analyse av en porøs TiO_2 -prøvetablett sammenliknet med teoretiske data fra poremodellen.

modellverdier og eksperimentelle verdier viser en økning i vannopptak med økende $p_{\text{H}_2\text{O}}$. Verdiene samsvarer derimot ikke. Den eksperimentelle masseendringen er relativt jevn, mens modellen viser en mer eksponentiell vektøkning. Modellen tar ikke hensyn til overflateadsorpsjon av vann. Vann på overflaten ble estimert å bidra til et vannopptak på $1,4 \cdot 10^{-4}$ mg som tilsvarer en masseendring på 0,00015 promille. Estimaten gjelder egentlig bare når $\ln(p_{\text{H}_2\text{O}}) = \ln(p_0) = -3,5$ atm (tilsvarer $p_{\text{H}_2\text{O}} = 0,031$ atm), men ujevnheter og små sprekker på overflaten vil føre til at vann kondenserer ved lavere $p_{\text{H}_2\text{O}}$ enn p_0 . Masseendringen som skyldes overflateadsorpsjon er så liten at det fører til en ubetydelig korrigering av det totale vannopptak i prøvens indre volum.

Det vil være et bredt utvalg av forskjellige porestørrelser fordelt i prøven. Dette tar ikke poremodellen hensyn til og kan føre til avvik mellom eksperimentelle og teoretiske verdier. Ved lave vannpartialtrykk vil vann kondensere i små sprekker og nanoporer der det er høy kurvatur, og ettersom $p_{\text{H}_2\text{O}}$ øker vil det kondensere vann i gradvis større porer.

Dersom kornene til prøven er store vil det føre til et lite antall korn og derfor et lite antall porer. Et lite antall porer vil i følge modellen tilsvare et lite vannvolum kondensert i prøven. Dersom en prøve har høy andel åpen porøsitet, men store korn kan prøven ta opp mer vann enn det poremodellen tilsier som følge av et lite antall korn / porer. TiO₂-prøven undersøkt ved termogravimetrisk analyse har nettopp store korn og lav relativ tetthet på 80 % som kan indikere stor åpen porøsitet. Dette kan gi en logisk forklaring på at observert vannopptak er større enn vannopptaket som er teoretisk forventet fra poremodell.

8.3.1. Poremodellens gyldighet

Faktumet at poremodellens trender er sammenliknbare med eksperimentelle trender er en sterk indikasjon på at transportmekanismen ved romtemperatur i våt atmosfære kan tilskrives protontransport via vann i porer. Noen generelle aspekter ved poremodellens gyldighet vil omtales videre i denne seksjonen.

Poremodellen er bare gyldig innenfor visse avgrensede verdier. Ved høye p_{H₂O} vil poremodellen avgrenses ved trykkets grenseverdi (p_{H₂O,g}) der porene fylles fullstendig med vann. Poremodellen er gyldig opp til en viss temperatur avhengig av når andre defektsituasjoner i materialet vil kreve dominans. Ved lave temperaturer der en økning i ledningsevne med minkende temperatur er observert, vil protonledningsevne dominere. Ved høyere temperaturer vil det være et vendepunkt der en annen defektsituasjon overtar selv om total konduktans fortsatt kan ha bidrag fra protonledningsevnen:

$$G_E = G_p + G_d$$

der G_E er eksperimentell konduktans, G_p og G_d er henholdsvis konduktans tilskrevet transport av protoner og en annen defekttype som dominerer ved høyere temperaturer i et materiale. Poremodellen er ikke gyldig under 22 °C fordi p₀ er mindre enn vannpartialtrykket valgt for eksperimentelle målinger og konduktansen får negativ verdi. Konstant mobilitet uavhengig av temperatur er antatt i poremodellen. Dette vil også være en faktor som fører til ugyldighet ved temperaturer ned mot frysepunktet til vann der

mobiliteten vil ha betydelig innvirkning på konduktansen. I praksis vil ledningsevnen kunne øke med minkende temperatur helt til alle porer er fylt fullstendig med vann. Da vil konsentrasjonen av ladningsbærere være konstant og det er bare mobiliteten som er temperaturavhengig.

Endring i kontaktvinkel har liten betydning på mengden vann kondensert i poren og konduktansen. I realiteten vil en lav kontaktvinkel føre til økt fuktningsevne til et materiale. I modellen vil derimot en økning i kontaktvinkel ved $\theta > 45^\circ$ føre til en økning i vannareal og derfor høyere konduktans. Dette er en følge av at modellen matematisk sett er ugyldig for $\theta > 45^\circ$ fordi kurvaturen i dette tilfellet har positiv verdi. En positiv kurvatur er ikke mulig i følge Kelvins likning der kurvaturen må ha negativ verdi fordi $\ln p_0/p$ alltid er negativ (se formel 6.22). En mer realistisk og forbedret antagelse av geometrien til pore og vannareal for materialer med kontaktvinkel større enn 45° er ønskelig. Dette er også nevnt som forslag til videre arbeid i seksjon 9.1.

9. Konklusjon

Fra elektriske målinger på TiO_2 og YSZ ble det observert en økning i ledningsevne med minkende temperatur i temperaturområdet fra 100 °C til romtemperatur under våte betingelser, som rapportert i litteraturen for liknende materialer. Ledningsevnen ble tilskrevet protoner som følge av sterk pH_2O -avhengighet og observert isotopeffekt. Over 100 °C kunne ledningsevnen til YSZ tilskrives transport av oksidioner. For TiO_2 indikerte ledningsevneresultatene at over 100 °C under tørre og våte oksiderende betingelser dominerer p-type-ledningsevne mens i inerte våte forhold kan n-type-ledningsevne dominere som følge av at e' dannes som kompenserende defekt for OH_0^\bullet .

Transport av protoner via vann i porer ble beskrevet ved en matematisk modell, kalt poremodellen der det ble utledet uttrykk for protoners ledningsevne i vann og konduktansen til en prøve som funksjon av pH_2O , temperatur og porøsitet. Først ble lengden av poreveggen til en kvadratisk pore dekket med vann (x) funnet som funksjon av en vandråpes kurvatur og kontaktvinkelen til et materiale. Kelvins likning ble brukt til å relatere kurvatur til forskjellige fysiske parametere; relativ fuktighet og temperatur samt overflatespenning og molart volum til væsken. Arealet til vannet kondensert i poren ble vist å kunne beskrives av en geometrisk faktor avhengig av kontaktvinkelen og de fysiske parameterne nevnt ovenfor. Arealet av vann ble funnet å være proporsjonal med $\ln(\text{pH}_2\text{O})^{-2}$. Mengden av det totale vannet i en prøve ble funnet ved å multiplisere vannarealet med tykkelse av prøven og antall porer. Slik ble porøsitet introdusert i modellen og det ble antatt at antall porer er lik antall korn. Antall korn / porer ble vist å være proporsjonal med ledningsevne.

Det ble oppnådd et uttrykk for den spesifikke ledningsevnen til protoner i vann som funksjon av temperatur og vannpartialtrykk. Den ble funnet å være uavhengig porøsitet, og avhengig av kontaktvinkelen til materialet og lengden mellom atomplasser der det forgår en frigjøring av ladningsbærer. Det ble også vist at den spesifikke ledningsevnen er proporsjonal med $\ln(\text{pH}_2\text{O})$ og T, og øker derfor med minkende vannpartialtrykk og økende temperatur. Ved å korrigere eksperimentell konduktans for arealet og tykkelsen til vannet i prøven ble eksperimentell spesifikk ledningsevnen oppnådd. Det ble også utledet et uttrykk for ledningsevnen til en prøve (konduktans) som funksjon av temperatur og

vannpartialtrykk ved å korrigere den spesifikke ledningsevnen for vannareal, tykkelsen til vannet som tilsvarer tykkelsen til prøven, og antall porer. Ledningsevnen til prøven ble vist å være avhengig av porøsitet og være proporsjonal med $\ln(p_{\text{H}_2\text{O}})^{-1}$ og $1/T$. Den ble derfor vist å øke med økende vannpartialtrykk og minkende temperatur. Eksperimentelle ledningsevnetrender som funksjon av $p_{\text{H}_2\text{O}}$ og temperatur ble sammenliknet med tilsvarende teoretiske ledningsevnetrender og trendene viste samsvar mens verdiene viste noe avvik.

Det ble funnet et uttrykk for grenseverdien til vandamptrykket når poren fylles som funksjon av porestørrelse. Da er vannarealet, konsentrasjonen av ladningsbærere og derfor også ledningsevnen uavhengig av $p_{\text{H}_2\text{O}}$. I følge poremodellen og basert på estimerte porestørrelser var ingen av samtlige porøse keramer fullstendig fylt med vann ved noen av vandamptrykkene brukt under elektriske målinger i dette arbeidet.

På bakgrunn av det observerte samsvaret mellom teoretiske og eksperimentelle trender blir det foreslått at observert protonledningsevne under 100 °C kan tilskrives protontransport via kondensert vann i porer og ikke protontransport langs korngrenser. Dannelsen av ladningsbærer ble beskrevet ved frigjøringen av H^+ eller OH^- som følge av dissosieringen av et vannmolekyl i kontakt med den svakt sure eller basiske oksidoverflaten. På bakgrunn av at isotopeffektene observert for materialene undersøkt i denne avhandlingen var lavere enn 1,4 som er forventet for protontransport av typen Grotthuss blir det foreslått en mulighet der protonet transporteres ved kjøretøymekanismen eller i en kombinasjon av både denne og Grotthussmekanismen.

Materialene undersøkt i denne oppgaven er stabile i CO_2 og H_2O , som er et krav hvis de skal kunne brukes i protonledende fastoksid-brenselceller. Men for at materialene skal ha potensiale som elektrolytter må ledningsevnen være betydelig høyere enn den som er observert ved elektriske målinger på TiO_2 og YSZ i fuktig atmosfære ved romtemperatur. Med bakgrunn i poremodellen er det flere parametere som kan endres for å oppnå høyere ledningsevne. Materialer som viser sterkere basisk eller sur aktivitet enn materialene studert i denne oppgaven vil kunne ha høyere ledningsevne i våt atmosfære dersom det fører til at det er flere atomplasser der det foregår en syre-base-reaksjon og frigjøring av en ladningsbærer. Kontaktvinkelen til et materiale påvirker den spesifikke ledningsevnen

til protoner i vann og ledningsevnen til prøven forskjellig. For kontaktvinkler over 45° vil en større kontaktvinkel gi lavere spesifikk ledningsevne og høyere ledningsevne til prøven. Den viktigste endringen som kan påvirke ledningsevnen er porøsitet. Et stort antall porer og en stor andel åpen porøsitet vil føre til bedre protonledningsevne. En poregeometri med mindre vinkler mellom poreveggene vil føre til at x øker raskere per vannareal og derfor vil også konsentrasjonen av ladningsbærere øke og ledningsevnen blir bedre.

9.1. Videre arbeid

Det ble observert at verdiene for spesifikk ledningsevne til protoner i vann og konduktans til prøven generert fra poremodellen var noe lavere enn tilsvarende eksperimentelle verdier fra elektriske målinger. I poremodellen er det antatt kvadratisk poregeometri, men en geometri der det er mindre vinkler mellom poreveggene, som for eksempel en sprekk, vil føre til en økning i konsentrasjonen av ladningsbærere og bedre ledningsevne. En modifisering av poregeometrien i modellen vil kunne gi mer realistiske ledningsevneverdier og alternative poregeometrier burde derfor studeres. Faktumet at modellen ikke er gyldig for kontaktvinkler større enn 45° kan også løses ved å studere andre poregeometrier der kurvaturen til vanndråpen alltid er negativ for relevante kontaktvinkler til materialet. En positiv kurvatur er nemlig ikke matematisk mulig fordi i følge Kelvins likning må kurvaturen ha negativ verdi som følge av at $\ln p_0/p$ alltid er negativ. Modellen burde også videreutvikles for å ta hensyn til at ulike porestørrelser er fordelt i et materiale.

Isotopeffekten burde også studeres nærmere for å gi en bedre innsikt i typen transportmekanisme. For å minimere usikkerhet og for å kunne studere effekten kvantitativt vil det være av interesse å bruke et bedre måleoppsett der en kan måle et stort antall prøver. Hvilken type protonisk ladningsbærer som er tilstede under våte betingelser ved romtemperatur, H^+ , OH^- eller et annet protonert vannkompleks, kan undersøkes med for eksempel Raman- eller NMR-analyse.

Påvirkningen av kontaktvinkel på ledningsevnen kan studeres ved å bestråle TiO_2 med UV-lys siden TiO_2 viser superhydrofile egenskaper. Dette endrer kontaktvinkelen til null og en kan måle ledningsevneresponsen ved romtemperatur under våte betingelser.

Ledningsevnen i lavtemperaturområdet kan studeres mer systematisk som funksjon av åpen porøsitet for å finne ut hvilke parametere som gir størst mulig økning i ledningsevne ved romtemperatur. Det er også av interesse å studere tilfellet der porene fylles fullstendig med vann nærmere og se hvordan fullstendig fylling påvirker ledningsevnen.

10. Referanser

1. Haile, S.M., D.L. West, and J. Campbell, *The role of microstructure and processing on the proton conducting properties of gadolinium-doped barium cerate*. Journal of Materials Research, 1998. **13**(06): p. 1576-1595.
2. Solomon, S., et al., *IPCC, Climate Change 2007: The Physical Science Basis*. Cambridge University Press, 2007: p. 996.
3. Ballantyne, A.P., et al., *Increase in observed net carbon dioxide uptake by land and oceans during the past 50 years*. Nature, 2012/08/02/print. **488**(7409).
4. Yokokawa, H., et al., *Electrolytes for solid-oxide fuel cells*. MRS bulletin, 2005. **30**(08): p. 591.
5. Kilner, J.A. and C.D. Waters, *The effects of dopant cation-oxygen vacancy complexes on the anion transport properties of non-stoichiometric fluorite oxides*. Solid State Ionics, 1982. **6**(3): p. 253-259.
6. Bauerle, J.E. and J. Hrizo, *Interpretation of the resistivity temperature dependence of high purity (ZrO₂)_{0.90}(Y₂O₃)_{0.10}*. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 1969. **30**(3): p. 565-570.
7. Avila-Paredes, H.J., et al., *Room-temperature protonic conduction in nanocrystalline films of yttria-stabilized zirconia*. J. Mater. Chem., 2010. **20**(30).
8. Avila-Paredes, H.J., et al., *Grain boundaries in dense nanocrystalline ceria ceramics: exclusive pathways for proton conduction at room temperature*. J. Mater. Chem., 2010. **20**(45): p. 10110-10112.
9. Avila-Paredes, H.J., et al., *Protonic conductivity of nano-structured yttria-stabilized zirconia: dependence on grain size*. J. Mater. Chem., 2010. **20**(5).
10. Kim, S., et al., *On the conduction pathway for protons in nanocrystalline yttria-stabilized zirconia*. Physical Chemistry Chemical Physics, 2009. **11**(17): p. 3035-3038.
11. Scherrer, B., et al., *On Proton Conductivity in Porous and Dense Yttria Stabilized Zirconia at Low Temperature*. Advanced Functional Materials, 2012: p. n/a-n/a.
12. Shirpour, M., et al., *On the proton conductivity in pure and gadolinium doped nanocrystalline cerium oxide*. Physical Chemistry Chemical Physics, 2011. **13**(3).
13. Chiodelli, G., et al., *Characterization of low temperature protonic conductivity in bulk nanocrystalline fully stabilized zirconia*. Solid State Ionics, 2009. **180**(4-5): p. 297-301.
14. Tande, C., D. Perez-Coll, and G.C. Mather, *Surface proton conductivity of dense nanocrystalline YSZ*. Journal of Materials Chemistry, 2012. **22**(22): p. 11208-11213.

15. Pérez-Coll, D. and G.C. Mather, *Electrical transport at low temperatures in dense nanocrystalline Gd-doped ceria*. Solid State Ionics, 2010. **181**(1–2): p. 20-26.
16. Kofstad, P. and T. Norby, *Defects and transport in crystalline solids*. Vol. Compendium for the advanced level course; Defect Chemistry and reactions. 2012.
17. Kröger, F.A. and H.J. Vink, *Relations between the Concentrations of Imperfections in Crystalline Solids*, in *Solid State Physics*, S. Frederick and T. David, Editors. 1956, Academic Press. p. 307-435.
18. Nowotny, M.K., et al., *Defect Chemistry of Titanium Dioxide. Application of Defect Engineering in Processing of TiO₂-Based Photocatalysts†*. The Journal of Physical Chemistry C, 2008. **112**(14): p. 5275-5300.
19. Bjørheim, T.S., et al., *Defects at the (1 1 0) surface of rutile TiO₂ from ab initio calculations*. International Journal of Hydrogen Energy, 2012. **37**(9): p. 8110-8117.
20. Bjørheim, T.S., A. Kuwabara, and T. Norby, *Defect Chemistry of Rutile TiO₂ from First Principles Calculations*. The Journal of Physical Chemistry C, 2013. **117**(11): p. 5919-5930.
21. Bjørheim, T.S., S. Stølen, and T. Norby, *Ab initio studies of hydrogen and acceptor defects in rutile TiO₂*. PCCP. Physical chemistry chemical physics, 2010. **12**(25): p. 6817.
22. Guo, X. and R. Waser, *Electrical properties of the grain boundaries of oxygen ion conductors: Acceptor-doped zirconia and ceria*. Progress in Materials Science, 2006. **51**(2): p. 151.
23. Lei, Y., et al., *Analysis of the atomic-scale defect chemistry at interfaces in fluorite structured oxides by electron energy loss spectroscopy*. Materials Research Society symposia proceedings, 2002. **703**(Nanophase and Nanocomposite Materials IV): p. 489.
24. Agmon, N., *The Grotthuss mechanism*. Chemical Physics Letters, 1995. **244**(5–6): p. 456-462.
25. Agmon, N., *Mechanism of hydroxide mobility*. Chemical Physics Letters, 2000. **319**(3): p. 247-252.
26. Wicke, E., M. Eigen, and Z.T. Ackermann, *Über den Zustand des Protons (Hydroniumions) in wässriger Lösung*. Physical Chemistry (Munich), 1954. **1**(5): p. 340-364.
27. Zundel, G. and H. Metzger, *Energiebänder der tunnelnden Überschuss-Protonen in flüssigen Säuren. Eine IR-spektroskopische Untersuchung der Natur der Gruppierungen H₅O₂⁺*. Physical Chemistry (Munich), 1968. **58**(5): p. 225-245.

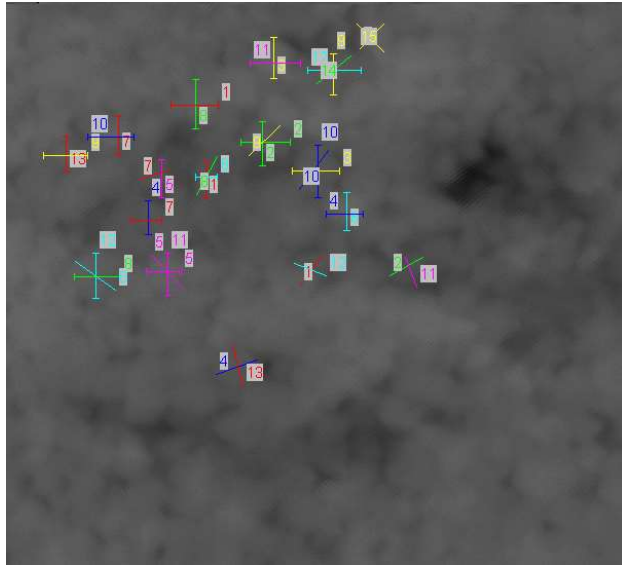
28. Mohammed, O.F., et al., *Sequential Proton Transfer through Water Bridges in Acid-Base Reactions*. Science, 2005. **310**(5745): p. 83-86.
29. Cavalleri, M., et al., *The local structure of protonated water from x-ray absorption and density functional theory*. Journal of Chemical Physics, J. Chem. Phys. 124, 194508 (2006). **124**(19): p. 194508.
30. Marx, D., et al., *The nature of the hydrated excess proton in water*. Nature, 1999. **397**(6720): p. 601-604.
31. Nowick, A.S. and A.V. Vaysleyb, *Isotope effect and proton hopping in high-temperature protonic conductors*. Solid State Ionics, 1997. **97**(1-4): p. 17-26.
32. Liang, K.C., I.Y. Lee, and A.S. Nowick, *Protonic Conduction in Y-, Yb- and Sc-Doped SrZrO₃ Ceramics*. MRS Online Proceedings Library, 1992. **293**: p. null-null.
33. Barnes, G.T. and I.R. Gentle, *Interfacial Science*. 2005, United States: Oxford University Press Inc., New York.
34. Tanabe, K., H.M. Misono, and Y. Hattori, *New Solid Acids and Bases: Their Catalytic Properties*. 1969, Nederland: Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam.
35. Balachandran, U. and N.G. Eror, *Raman spectra of titanium dioxide*. Journal of Solid State Chemistry, 1982. **42**(3): p. 276-282.
36. Le Bacq, O., et al., *First-principles structural stability in the strontium-titanium-oxygen system*. Philosophical Magazine, 2006. **86**(15): p. 2283-2292.
37. Sheppard, L.R., T. Bak, and J. Nowotny, *Electrical Properties of Niobium-Doped Titanium Dioxide. 3. Thermoelectric Power*. The Journal of Physical Chemistry C, 2007. **112**(2): p. 611-617.
38. Kofstad, P., *Thermogravimetric studies of the defect structure of rutile (TiO₂)*. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 1962. **23**(11): p. 1579-1586.
39. Baumard, J.F. and E. Tani, *Thermoelectric power in reduced pure and Nb-doped TiO₂ rutile at high temperature*. physica status solidi (a), 1977. **39**(2): p. 373-382.
40. Nowotny, J., M. Radecka, and M. Rekas, *Semiconducting properties of undoped TiO₂*. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 1997. **58**(6): p. 927-937.
41. McCullough, J.D. and K.N. Trueblood, *The crystal structure of baddeleyite (monoclinic ZrO₂)*. Acta Crystallographica, 1959. **12**(7): p. 507-511.
42. Schlupp, M.V.F., et al., *Influence of microstructure on the cross-plane oxygen ion conductivity of yttria stabilized zirconia thin films*. physica status solidi (a), 2012. **209**(8): p. 1414-1422.

43. Guo, X. and J. Maier, *Grain Boundary Blocking Effect in Zirconia: A Schottky Barrier Analysis*. Journal of the Electrochemical Society, 2001. **148**(3): p. 121-127.
44. Ghatee, M., M.H. Shariat, and J.T.S. Irvine, *Investigation of electrical and mechanical properties of 3YSZ/8YSZ composite electrolytes*. Solid State Ionics, 2009. **180**(1): p. 57-62.
45. Yokokawa, H. and N. Sakai, *Handbook of Fuel Cells*. 2003, United Kingdom: John Wiley & Sons, Chichester.
46. Yokokawa, H., et al., *Electrolytes for solid-oxide fuel cells*. Mrs Bulletin, 2005. **30**(1): p. 591.
47. Maskell, W.C., *Progress in the development of zirconia gas sensors*. Solid State Ionics, 2000. **134**(9): p. 43-50.
48. Riegel, J., H. Neumann, and H.M. Wiedenmann, *Exhaust gas sensors for automotive emission control*. Solid State Ionics, 2002. **152**(12): p. 783-800.
49. Pham, A.Q. and R.S. Glass, *Electrochemical oxygen pumps*. Electrochimica Acta, 1988. **43**(9): p. 2699-2703.
50. Wagner, C., *Die Löslichkeit von Wasserdampf in ZrO₂-Y₂O₃-Mischkristallen*. Physical Chemistry (Munich), 1968. **72**(7): p. 778-781.
51. Pietrowski, M., et al., *Dehydration kinetics of nano-YSZ ceramics monitored by in-situ Infrared Spectroscopy*. 2012.
52. Whittemore Jr, O.J. and J.J. Sipe, *Pore growth during the initial stages of sintering ceramics*. Powder Technology, 1974. **9**(4): p. 159-164.
53. Miyoshi, S., et al., *Water uptake and conduction property of nano-grained yttria-doped zirconia fabricated by ultra-high pressure compaction at room temperature*. Solid State Ionics, 2012. **207**(0): p. 21-28.
54. González-Martín, M.L., et al., *Wettability and surface free energy of zirconia ceramics and their constituents*. Journal of Materials Science, 1999. **34**(23): p. 5923-5926.
55. Rong, W., et al., *Light-induced amphiphilic surfaces*. Nature, 1997. **388**(6641): p. 431-432.
56. NorECs. *Webside*, <http://www.norecs.com/probostat.htm>. Juni 2013.
57. Boukamp, B.A. *Equivalent Circuit for Windows. Versjon 1.0*. 2003.
58. Thermocouple-Accuracy, *Webside*, <http://www.microlink.co.uk/tctable.html>. Microlink Engineering Solutions, Juni 2013.
59. NorECs, *ProboStatTM manual. Versjon A-6*. 2007, Norge.

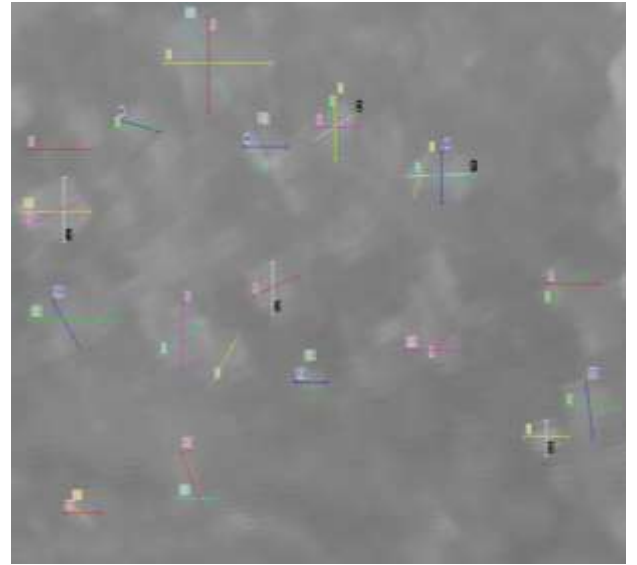
60. Atkins, P. and J. Paula, *Elements of Physical Chemistry*. 2009, United Kingdom: Oxford University Press.
61. Kreuer, K.D., et al., *Proton conductivity in the layer compound $H_3O_2AsO_4 \cdot 3H_2O$ (HU As)*. *Applied physics. A, Solids and surfaces*, 1983. **A32**(2): p. 45-53.

Vedlegg A

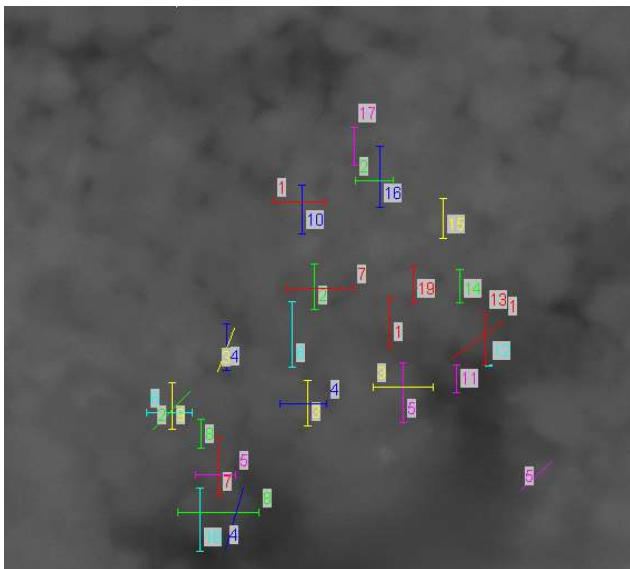
Bestemmelse av kornstørrelse til YSZ100. Dårlig bildekvalitet skyldes oppladningseffekter.



500

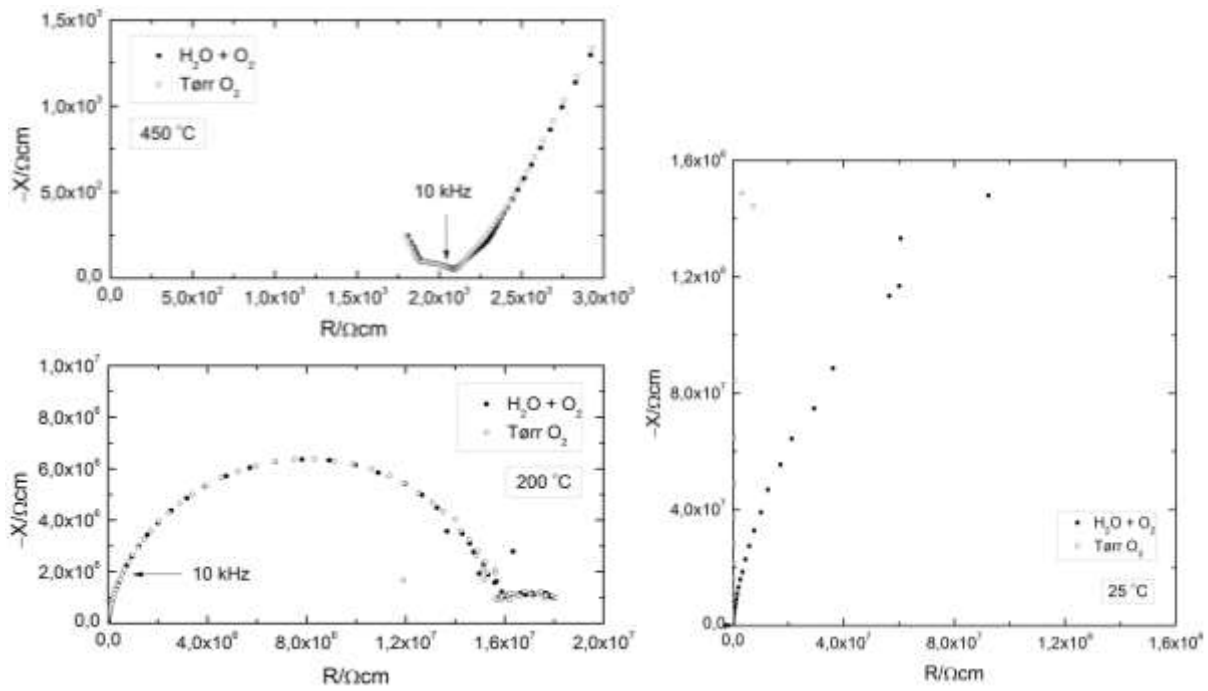


500 nm

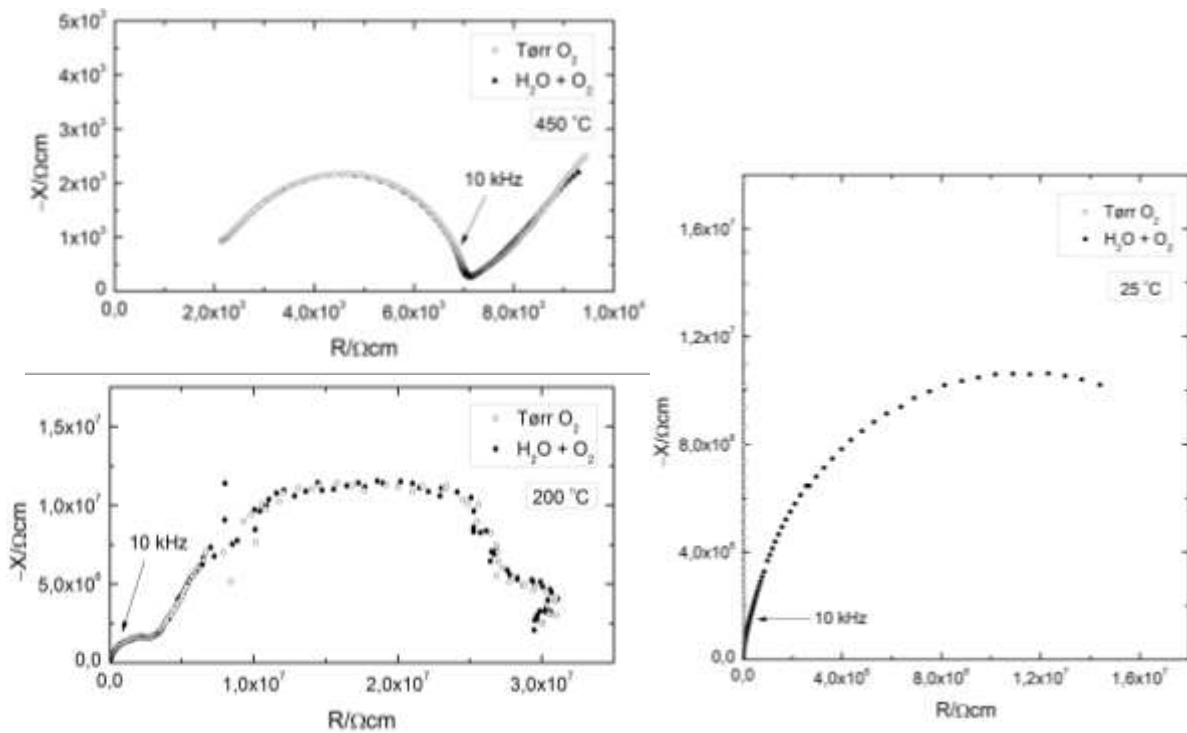


500 nm

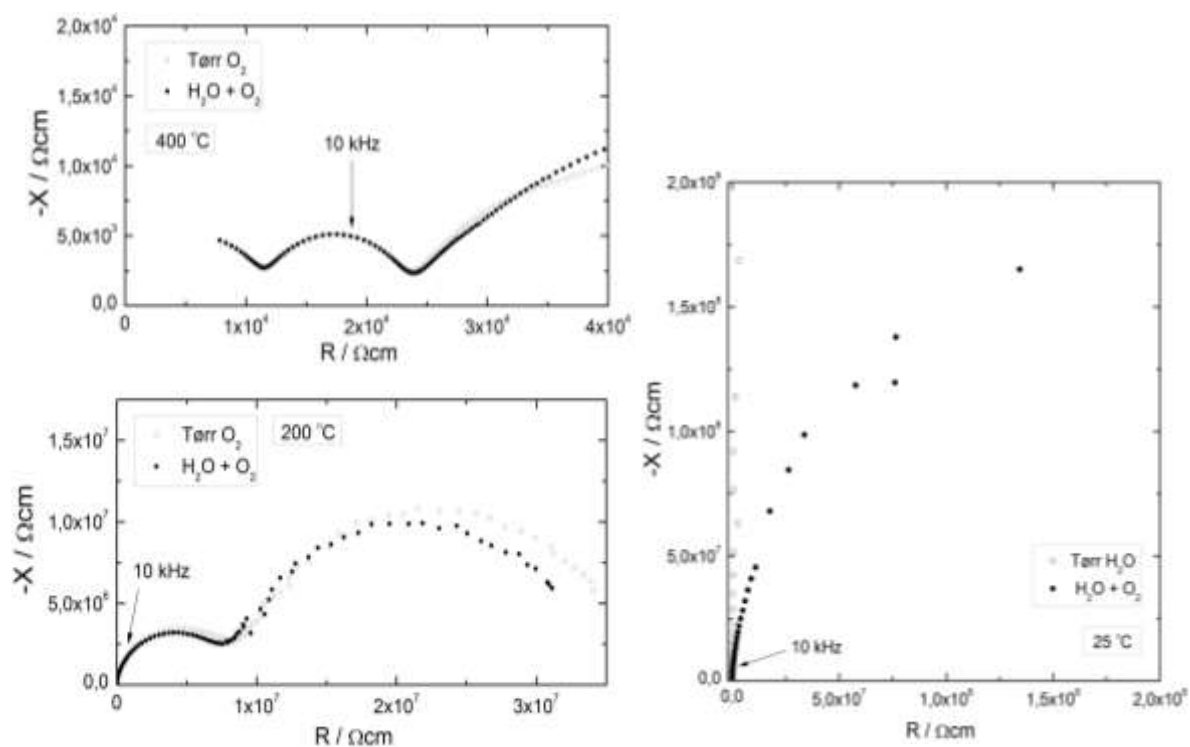
Vedlegg B



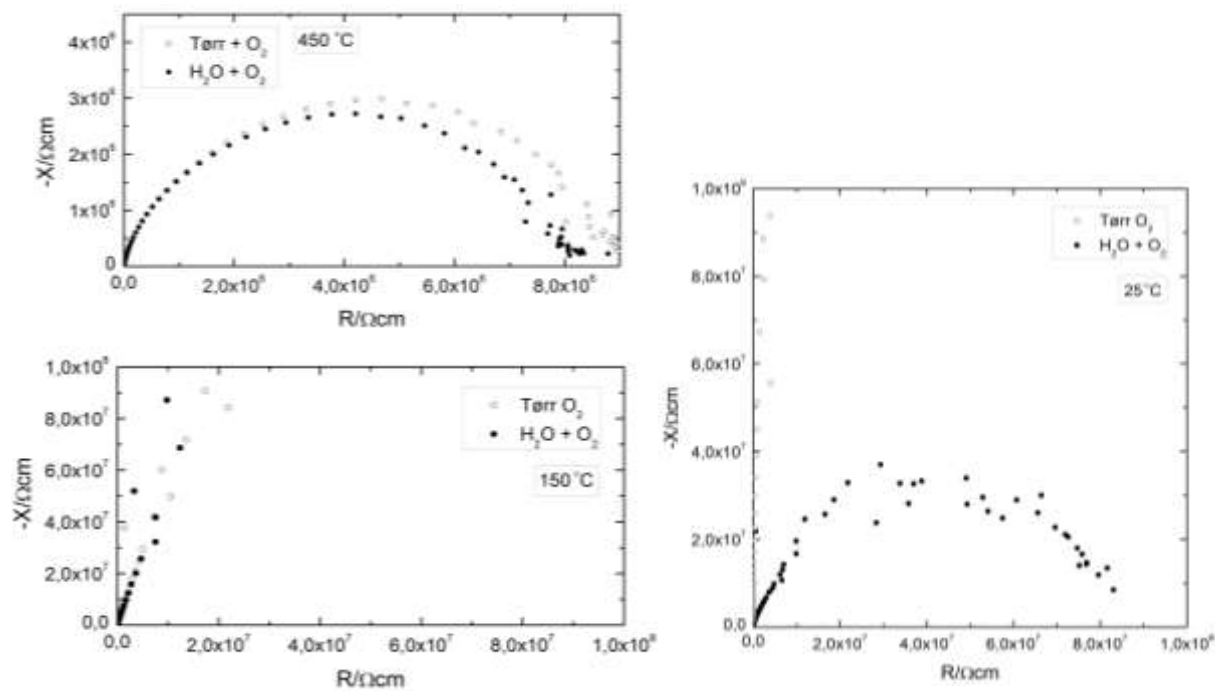
Figur 0.1 Impedansspektre målt i tørr og våt atmosfære for mYSZ ved utvalgte temperaturer.



Figur 0.2 Impedansspektre målt i tørr og våt atmosfære for YSZ100 ved utvalgte temperaturer.



Figur 0.3 Impedansspektre målt i tørr og våt atmosfære for YSZ400 ved udvalgte temperaturer.



Figur 0.4 Impedansspektre målt i tørr og våt atmosfære for TiO₂ ved udvalgte temperaturer.

Videre er tilpasningsdata av resultatene oppnådd ved impedansspektroskopi presentert. Tilpasningen er gjort i programmet EQC [57], og verdiene inkluderer prosentvis usikkerhet for enkelparameterne gitt i programmet.

Tabell 13 Verdier fra dekonvoluttering av impedanssveip for YSZ100 ved utvalgte temperaturer i våt O₂.

T / °C	450		200		25	
	R ₁ Q ₁	R ₂ Q ₂	R ₁ Q ₁	R ₂ Q ₂	R ₁ Q ₁	R ₂ Q ₂
R / Ω	-	5,2E+03±0,3	4,3E+06±0,8	2,7E+07±0,6	2,6E+07±1,5	-
Y ₀	-	2,2E-09±0,1	1,2E-09±0,3	5,7E-10±0,1	5,0E-11±12	-
n	-	0,85±0,02	0,48±0,01	0,89±0,01	0,71±2	-
C / F	-	2,8E-10	4,1E-12	3,5E-10	3,3E-12	-

Tabell 14 Verdier fra dekonvoluttering av impedanssveip for mYSZ ved utvalgte temperaturer i våt O₂.

T / °C	450		200		25	
	R ₁ Q ₁	R ₂ Q ₂	R ₁ Q ₁	R ₂ Q ₂	R ₁ Q ₁	R ₂ Q ₂
R / Ω	-	-	1,3E+06±1	1,5E+05±0,9	3,0E+09±1,1	-
Y ₀	-	-	3,3E-10±0,4	2,9E-08±0,3	2,3E-12±10	-
n	-	-	0,55±0,02	0,91±0,02	0,99±1	-
C / F	-	-	6,4E-13	1,7E-08	2,2E-12	-

Table 1 Verdier fra dekonvoluttering av impedanssveip for YSZ400 ved utvalgte temperaturer i våt O₂

T / °C	450		200		25	
	R ₁ Q ₁	R ₂ Q ₂	R ₁ Q ₁	R ₂ Q ₂	R ₁ Q ₁	R ₂ Q ₂
R / Ω	-	1,1E+03±8	7,4E+06±0,1	3,0E+07±0,2	2,6E-08±0,1	-
Y ₀	-	1,7E-09±0,8	1,3E-11±0,1	1,6E-09±0,7	6,8E-12±0,1	-
n	-	0,81±0,01	0,94±0,01	0,79±0,02	0,98±0,01	-
C / F	-	7,7E-11	6,4E-13	1,7E-08	6,2E-12	-

Table 2 Verdier fra dekonvoluttering av impedanssveip for TiO₂ ved utvalgte temperaturer i våt O₂

T / °C	450		25	
	R ₁ Q ₁	R ₂ Q ₂	R ₁ Q ₁	R ₂ Q ₂
R / Ω	7,8E+06±0,2	-	3,77E+08±0,8	-

Y ₀	9,1E-11±0,1	-	9,9E-12±0,2	-
n	0,38±0,02	-	0,75±0,02	-
C / F	2,2E-11	-	1,5E-12	-

Vedlegg C

Verdier for overflatespenning til vann og likevektstrykket til vanndamp som er brukt i poremodellen ved generering av data.

T (°C)	Overflatespenning til vann (*E-03 N/m)	T(°C)	Likevektstrykket til vanndamp, p ₀ (atm)
0,01	75,64	0	0,006053
5	74,95	5	0,008553
10	74,23	10	0,012105
15	73,5	15	0,016842
20	72,75	20	0,023026
25	71,99	25	0,031316
30	71,2	30	0,041842
35	70,41	35	0,055789
40	69,6	40	0,072763
45	68,78	45	0,094605
50	67,94	50	0,12171
55	67,1	55	0,155263
60	66,24	60	0,196053
65	65,36	65	0,247368
70	64,47	70	0,307895
75	63,58	75	0,380263
80	62,67	80	0,467105
85	61,75	85	0,571052
90	60,82	90	0,692105
95	59,87	95	0,83421
100	58,91	100	1

