

# Protonledende ultra- og pyrofosfater

*Syntese, struktur, faseforhold og elektrisk ledningsevne*

Irina Zyuzina



Masteroppgave  
Materialer, Energi og Nanoteknologi  
60 studiepoeng

Kjemisk institutt  
Det matematisk-naturvitenskapelige fakultet

UNIVERSITETET I OSLO

Mai 2018



Protonledende ultra- og pyrofosfater.

Syntese, struktur, faseforhold og elektrisk ledningsevne

Skrevet av Irina Zyuzina

Veileder Truls Norby

Masteroppgave  
Materialer, Energi og Nanoteknologi  
60 studiepoeng

Kjemisk institutt  
Det matematisk-naturvitenskapelige fakultet

UNIVERSITETET I OSLO

mai 2018

© Forfatter

År

Tittel

Forfatter

<http://www.duo.uio.no/>

Trykk: Reprosentralen, Universitetet i Oslo

IV

# Sammendrag

I henhold til nyere forskning er fosfater lovende protonledningsmaterialer med høy protonledningsevne innen intermediate-temperaturområdet mellom 200 og 400 °C, som representerer et teknologisk "temperaturgap" også kalt "Norby-gapet". Rapportert ledningsevne i litteraturen varierer med flere ordensstørrelse til en og samme stoffet.

Det ser ut at  $\text{SnP}_2\text{O}_7$  og  $\text{CeP}_2\text{O}_7$  er mest omdiskuterte stoffer i «fosfat verden», da rapporterte verdiene til ledningsevne varierer fra  $\sim 10^{-3} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$  til  $\sim 10^{-7} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ , både fosforinnhold, sintringstemperaturer til studerte prøver og mangel på  $\text{P}_2\text{O}_7$ -grupper i strukturen brukes som argumenter i forklaring av variasjonene i ledningsevne. Grotthus mekanisme og transport via ledende syre diskuteres som proton transport mekanismer for fosfater. Det ble også rapportert høy ledningsevne til  $\text{CeP}_5\text{O}_{14}$  ( $\sim 10^{-2} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ ) (Anfimova, 2014). Forskning på fosfater med nettverksstruktur kunne blant annet gi svar til spørsmålene relatert til  $\text{P}_2\text{O}_7$ -grupper og dens innvirkning til proton mekanisme i fosfater.

I denne oppgaven ble krystallstruktur, faseforhold og elektrisk ledningsevne til pyrofosfat- og ultrafosfat-prøver studert. Fosfater med forskjellige struktur og metal-kationer ble valgt til denne formål. Faserenhet for fosfat-prøvene ble kontrollert med Røntgendiffraksjon (XRD) og «Refinements analyse» ved bruk av Rietveltmetoden. Beregnede gitterparametere stemmer godt med referanser. Skanningselektronmikroskop (SEM) utstyrt med energispredende røntgenspektrometer (EDS) ble benyttet for å gjøre elementanalysen og studere de morfologiske egenskapene til prøvene. Ledningsevne som funksjon av temperatur ble målt ved bruk av ProboStat™ målecelle og Impedansspektroskopi ble benyttet, med varierende resultat, til å bestemme bidrag til total ledningsevne.

$\text{CeP}_5\text{O}_{14}$  – prøver ble framstilt med keramikk metode, mens  $\text{CeP}_2\text{O}_7$  - og  $\text{SnP}_2\text{O}_7$ -prøver med våtkjemiske metode. Det er vist at flere faktorer er veldig viktig i framstilling av ultrafosfat.  $\text{CeP}_2\text{O}_7$  – prøver ble sintret ved tre forskjellige temperaturer for å se om det er noen sammenheng mellom ledningsevne og sintring temperatur til prøve. Ledningsevne til en ren  $\text{CeP}_2\text{O}_7$  prøve sintret ved 650 °C ble målt i forskjellige atmosfærer, det har ikke blitt gjort før av andre forskere, så vel som ledningsevnen til  $\text{SnP}_2\text{O}_7$  målinger i bredt temperaturintervall. Fra elektriske karakteristikk som aktiveringsenergi og pre-eksponentiell av prøvene, ble mekanismer for proton transport i pyrofosfater avhengig av sitrings temperatur foreslått.

En av  $\text{CeP}_5\text{O}_{14}$  prøvene viser veldig høy ledningsevne  $\sim 10^{-1} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ , mens ledningsevne til to andre prøver er  $\sim 10^{-3} - 10^{-4} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ . Ledningsevne er høy, antagelig på grunn av bidrag fra fosforsyre fra resten av framstillings prosess.

$\text{CeP}_2\text{O}_7$  - prøver sintret ved lav temperatur (under 600 °C) viser høy ledningsevne ( $\sim 10^{-2} - 10^{-4} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ ) og har antakelig ledningsmekanisme for protoner via ledende syre og «core-shell»-struktur. Derimot prøven sintret ved høy temperatur over 600 °C har lav ledningsevne ( $\sim 10^{-7} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ ) og antakelig Grotthuss mekanisme for proton transport. Det er vist at

ledningsevnen og proton transport er avhenging av sitrings temperatur til pyrofosfater, prøver sintret ved lavere temperatur har mer protonisk ledningsevne.

$\text{SnP}_2\text{O}_7$  viser lav ledningsevne ( $\sim 10^{-7} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ ) både i tørr og fuktig atmosfærer og total ledningsevne har antakelig bidrag fra bulk og korngrensene.

I denne oppgaven ble defektmodell foreslått for  $\text{SnP}_2\text{O}_7$ - og  $\text{CeP}_2\text{O}_7$ -prøver sintret ved høyere temperatur.

Ut fra resultatene for pyrofosfat prøver studert i denne oppgaven, har faseforholdt, overskudd av syre i fosfat-prøven mer å si for verdien av ledningsevne enn forskjell i kation eller struktur til prøven, siden bidrag fra syre til ledningsevne er stor. Generelle prosedyrer for å lage rene fosfater og fosfater med lende syre er foreslått i denne oppgaven.

Målet med dette prosjektet var å sammenligne de forskjellige fosfatene, men det trenges mer dypere forskning på hvert stoff presentert i oppgaven. Det er flere spørsmål som forble ubesvarte og nye spørsmål har oppstått som et resultat av denne oppgaven. Ved videre forskning av fosfater er det grunn til å tro at en fullstendig forståelse av defektstrukturen og proton mekanisme i fosfater kan oppnås.

# Forord

Denne avhandlingen representerer mitt arbeid utført i løpet av mastergradstudiet på programmet Materialer, Energi og Nanoteknologi (MENA) ved Kjemisk institutt, Universitetet i Oslo (UiO). Arbeidet er utført ved Senter for Materialvitenskap og Nanoteknologi (SMN) i Forskningsparken ved forskningsgruppe Solid State Electrochemistry (FASE).

Først av alt vil jeg takke alle medlemmer av FASE forskningsgruppe for hyggelig arbeidsmiljø og all faglig kunnskap og ferdigheter som jeg har lært i løpet av min studietid.

Jeg vil takke min veileder, Professor Truls Norby, for veiledning, tålmodighet og støtte gjennom hele prosjektet. For hans entusiasme, inspirasjon og friheten han ga meg i min forskning.

Jeg er spesielt takknemlig til Ragnar Strandbakke (Postdoktor ved UiO) for alltid å ta seg tid til hjelp og veiledning i en travel hverdag, for inspirerende og interessante samtaler og gode forslag, både eksperimentelt og teoretisk.

Deretter ønsker jeg å takke Tor Svendsen Bjørheim (Forsker ved UiO), Ida Hasle og Linn Katinka Emhjellen for faglig innspill til min oppgave og hjelp med det språklige. Tusen takk går også til Xinwei Sun for støtte og hyggelig arbeidsmiljø på kontoret. Signe Lin Kuei Vehusheia vil jeg takke for innspill ved oppstart av dette prosjektet.

Til slutt vil jeg takke mine foreldre, familie, søster og venner som alltid støttet meg, uansett hvilke veier jeg velger. Takk til min «jente gjeng» for vårt veddemål og deres støtte. Takk til min lille sønn for at jeg lærte å vare mamma parallelt med studiene og til min mann Arkadii Mitrofanov for hverdagene og kjærligheten.

Irina Zyuzina

Universitetet i Oslo, mai 2018.





# Innholdsfortegnelse

Sammendrag.....	V
Forord.....	VII
Innholdsfortegnelse.....	IX
List over forkortelser.....	XI
<b>1 Introduksjon.....</b>	<b>1</b>
<b>1.1 Motivasjon.....</b>	<b>1</b>
1.1.1 Typer av brenselceller.....	2
1.1.2 Prinsipp av brenselcelle.....	3
1.1.3 Metallfosfater som protonledende elektrolytt i brenselceller.....	4
<b>2 Teori.....</b>	<b>7</b>
<b>2.1 Defektkjemi.....</b>	<b>7</b>
2.1.1 Typer av defekter.....	7
2.1.2 Kröger-Vink nomenklatur.....	9
2.1.3 Defektstruktur av protonledende pyrofosfater.....	10
2.1.4 Protoner i oksider: defekter og transport.....	10
2.1.5 Mobilitet av protoner.....	11
2.1.6 Defektlikevekt og Termodynamikk.....	11
2.2 Diffusjon og ledningsevne.....	13
2.3 Isotopeffekt.....	15
2.4 Teori bak eksperimentelle metoder.....	16
2.4.1 Framstillings metoder.....	16
2.4.2 Relativ tetthet.....	19
2.4.3 Impedans spektroskopi.....	20
<b>3 Litteratur.....</b>	<b>25</b>
3.1 Ionisk ledningsevne i fosfater.....	25
3.2 Aktiveringsenergi og pre-eksponentiell.....	26
3.3 Strukturen av pyrofosfater $\text{SnP}_2\text{O}_7$ og $\text{CeP}_2\text{O}_7$ .....	28
3.4 Ledningsevne og protontransportmekanisme i pyrofosfater.....	31
3.4.1 $\text{SnP}_2\text{O}_7$ .....	31
3.4.2 $\text{CeP}_2\text{O}_7$ .....	35
3.5 Strukturen og protonledningsevne i $\text{CeP}_5\text{O}_{14}$ .....	37

<b>4 Eksperimentelt</b> .....	43
<b>4.1 Prøvepreparering</b> .....	43
4.1.1 Framstilling av $\text{CeP}_5\text{O}_{14}$ .....	43
4.1.2 Framstilling av pyrofosfater.....	44
4.1.3 Sintring.....	45
4.1.4 Kjemikaler .....	46
4.1.5 Massetetthetsmålinger .....	46
4.1.6 Elektroder .....	47
<b>4.2 Strukturell karakterisering</b> .....	47
4.2.1 XRD .....	47
4.2.2 SEM .....	48
<b>4.3 Apparater</b> .....	48
4.3.1 Målecelle.....	48
4.3.2 Gassmikser .....	49
<b>4.4 Elektriske målinger</b> .....	50
<b>4.5 Feilkilder og usikkerhet</b> .....	52
<b>5 Resultater</b> .....	55
5.1 Framstilling av ultrafosfat.....	55
5.2 Karakterisering av prøver.....	56
5.2.1 Karakterisering av krystallstruktur (XRD) .....	56
5.2.2 Karakterisering av mikrostruktur (SEM) .....	60
5.3 Total ledningsevnen som funksjon av temperatur .....	64
5.4 Impedansspektroskopi.....	70
<b>6 Diskusjon</b> .....	71
6.1 Ledningsevne til cerium pyrofosfat og sitrings temperatur. ....	71
6.2 Ledningsevne til cerium-ultrafosfat. ....	77
6.3 Ledningsevne til tinn-pyrofosfat.....	78
6.4 Defektmodell og proton transport i $\text{CeP}_2\text{O}_7$ og $\text{SnP}_2\text{O}_7$ .....	79
<b>7 Konklusjon</b> .....	81
<b>Videre arbeid</b> .....	82
<b>Litteraturliste</b> .....	83
<b>Vedlegg</b> .....	89

## List over forkortelser

KM keramisk metode

VM våtskjemisk metode

SEM Skanningelektronmikroskop

XRD Røntgendiffraksjon

EDS energispredende røntgenspektrometer

SOFC Fast oksid brenselcelle

MCFC Flytende karbonat brenselceller

PAFC fosforsyrebrenselceller

AFC alkaliske brenselceller

PEMFC Protonutvekslende membran brenselcelle

PCFC Protonutvekslings brenselcelle

FEG «field emission gun»

HV høyvakuummodus

LV lavvakuummodus

ESEM environmental Skanningelektronmikroskop

LFD Large-field detektor

ETD Everhart-Thornley-detektor for sekundærelektroner

SSD detektor for tilbakespredte elektroner

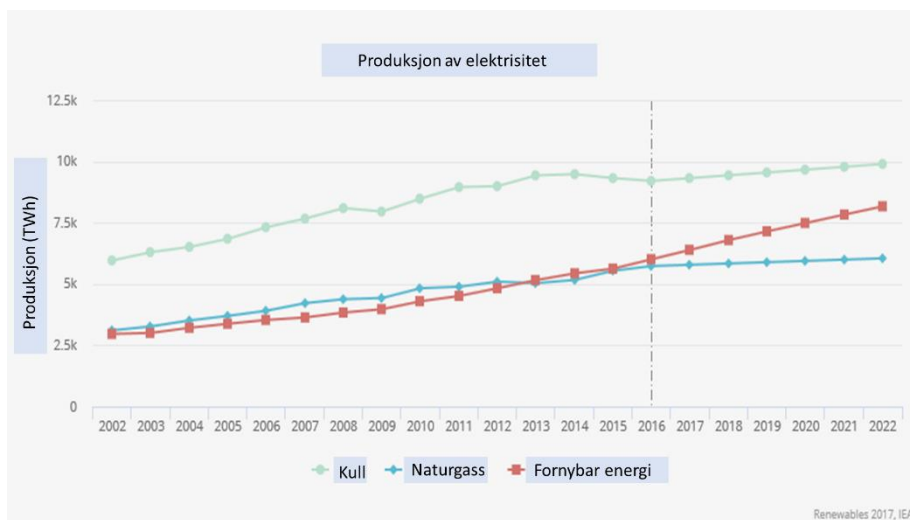
EDS energispredende røntgenspektrometer



# 1 Introduksjon

## 1.1 Motivasjon

En verdensøkonomi som vokser i gjennomsnitt på 3,4 % per år, en befolkning som utvides fra 7,4 milliarder i dag til over 9 milliarder i 2040, setter nye krav til progress og utvikling av teknologi (C. L. IEA, 2018). Med økning i befolkningen øker energiforbruk dramatisk. Fortsatt kommer mer enn 80 % av energi fra fossilkilder som olje, gas og kull (IEA, 2017). Fossilenergikilder er ikke fornybare og bruk av dem fører til store miljøproblemer og som følge av det redusert livskvalitet i regioner med store miljøutfordringer. For å spare på miljø må fornybare miljøvennlig energikilde brukes. I følge International Energy Agency (IEA) forventes det en økning i andelen til fornybar energikilder i kraftproduksjon, fra 24 % i 2014 til 30 % i 2022 (IEA, 2017). Figur 1 illustrerer økning av andel av ren energi i produksjon av elektrisitet i forholdt til kull og naturgass (IEA, 2017).



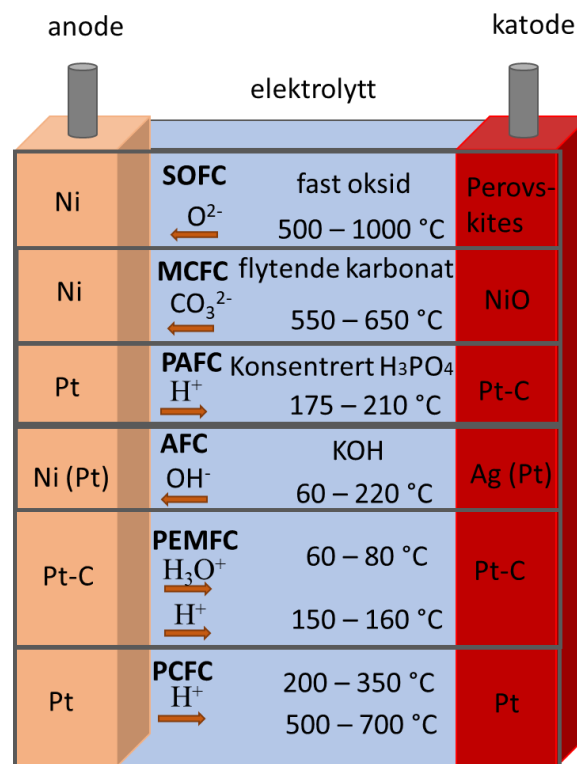
Figur 1 Andel av fornybar energi i produksjon av elektrisitet (IEA, 2017).

Trendene innen energibruk har snudd til «den rette veien», men det er bare begynnelse og det er mye som må til for å redusere bruk av fossilenergikilder. Overgangen til ren energi kommer ikke til å skje av seg selv, det er svært viktig å utvikle nye miljøvennlige teknologi. Det er også fortsatt mange teknologier innen fornybarenergi som finnes i dag men blir ikke brukt på markedet på grunn av høy pris. Den høye prisen er delvis knyttet til materiale kostnader, produksjonskostnader og effektivitet i arbeidet. Da spiller materialvitenskap en sentral rolle i utvikling av miljøvennlig teknologier.

Brenselcelle og elektrolyser er miljøvennlig teknologier som vil spille sentral rolle i fremtiden. Brenselceller konverterer effektivt kjemisk energi fra hydrogenbrensel direkte til strøm og varme. Elektrolyser fungerer på motsatt måte, omformer strøm og vann (eller damp) til hydrogengass (Atkinson et al., 2004).

### 1.1.1 Typer av brenselceller

Brenselcellen er en miljøvennlig enhet som effektivt genererer en konstant strøm gjennom den elektrokjemiske reaksjonen. Det er ikke noe bevegelig del i brenselcelle, så det er pålitelig og sikker system, selv den kan bli utsatt for material degradering. Utvikling av brenselceller er svært viktig for å øke bruken av grønn energi. Brenselceller i sin enkleste konfigurasjon består av tre hoveddeler: en anode, katoden og en elektrolytt mellom dem. Det er forskjellige typer brenselceller (Figur 2), avhengig av driftsmekanisme, elektrolytt og brukt brensel. De fleste konstruksjons og drifts egenskaper av brenselcelle avhending av elektrolytt, derfor de forskjellige typer brenselcelle er nevnt etter elektrolytt som brukes i dem.



Figur 2 Forskjellige typer brenselceller

Fast oksid brenselcelle (SOFC) er utviklet allerede i 1930-årene. Cellene opererer ved 700-900 °C, har Ni-anode og perovskites katode. Faste oksider brukes som elektrolytt og  $O^{2-}$ -ladningsbærere. SOFC har langsom oppstart, men raskere kinetikk. Utvalget av strukturmateriale er kritisk, men cellene har toleranse for drivstoff urenheter. Bruk av ikke-edelmetallkatalysator, intern drivstoffreforming og høye varmeverdier kan også nevnes blant positive egenskaper til SOFC (J.M., 2009).

Flytende karbonat brenselceller (MCFC) har samme fordeler: raskere kinetikk, høye varmeverdier, toleranse for drivstoff urenheter, intern drivstoffreforming og ikke-

edelmetallkatalysator. MCFC virker på lavere temperatur intervall fra 550 til 650 °C, Ni og NiO brukt som anode og katode og elektrolytten er smeltet karbonat med CO<sup>3-</sup> ladningsbærere. MCFC brenselcellene er utsatt for metallkorrosjon og derfor har holdbarhetsutfordringer. På grunn av CO<sub>2</sub> sirkulasjon er cellene ikke så miljøvennlige (J.M., 2009).

I 1960-årene ble det startet forskning på fosforsyrebrenselceller (PAFC). Cellen har fleksibel drivstoff, ingen vannforvaltning og opererer ved middels temperaturer i intervall fra 175 til 210 °C. Edelmetall brukes i cellen på anode, konsentrert fosforsyre brukes som protonledende elektrolytt. Cellen har også andre ulemper som langsom kinetikk, lav volumetrisk effekttetthet og kort levetid på grunn av materiell korrosjon (J.M., 2009).

Konsentrert eller smeltet KOH er elektrolytt i alkaliske brenselceller (AFC). Ni (Pt) og Ag (Pt) brukes som anode og katode. Cellene opererer ved lave temperaturer i intervall fra 60 til 220 °C, har høy volumetrisk effekttetthet, men er ekstremt intolerant mot CO<sub>2</sub> og har kort levetid (J.M., 2009).

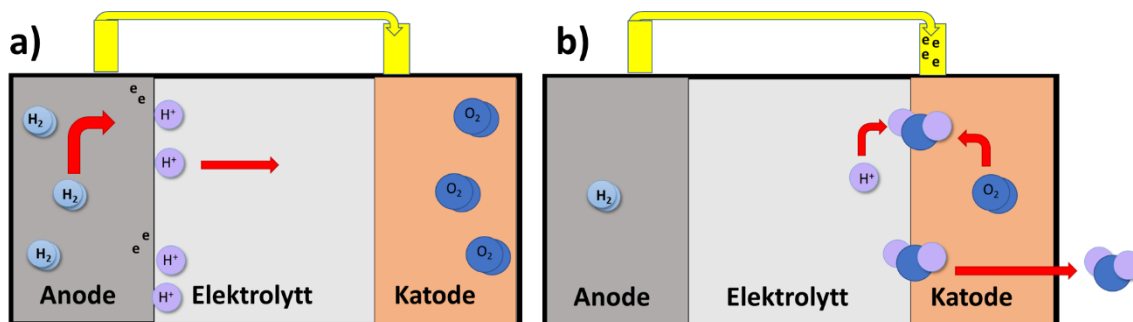
Semipermeable membraner brukes som elektrolytt i Protonutvekslende membran brenselcelle (PEMFC). Platinum anode og karbon katode gir edelmetallkatalysator (Stone C., 2002). Driftstemperaturer og tekniske egenskaper til PEMFC er avhengig av elektrolyttmateriale (Wee, 2007).

Protonutvekslings brenselcelle (PCFC) gir mulighet for bredt utvalg av strukturmaterialer. Protonledende perovskitt, pyroklorer, fosfater og andre familier kan brukes som elektrolytt. Platina brukes i anode og katode. Med fosfater som protonlednings elektrolytt, opererer cellen i temperaturintervall mellom 200 °C og 350 °C, da har den potensiell bruk av ikke-edelmetall katalysator (Chisholm C.R.I., 2007). Med andre elektrolytter er drivstemperaturen til cellen ble 500-700 °C. Cellen har lavere kostnader enn SOFC. Forskning på PCFC har startet i 2009, så den er relativt ny devise som er ennå under utvikling (Reijers R., 2008).

### **1.1.2 Prinsipp av brenselcelle**

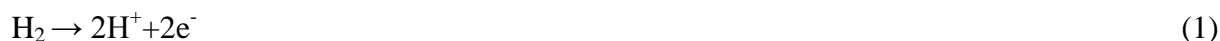
I dette avsnittet ble prinsipp av hvordan en brenselcelle virker presentert med PEMFC som eksempel. PEMFC med basiske komponenter er vist skjematisk i Figur 3. Brenselcelle i sin mest enkelte konfigurasjon består av anode, katode og elektrolytt mellom dem. Hydrogen brukes som brensel, som blir oksydert til protoner og elektroner på anoden. Elektrolytten er proton leder og leder ikke elektroner, så elektroner flyter fra anode til katode via ekstern krets og protoner passerer gjennom elektrolytt til katode (Figur 3 (a)).

## PEMFC



Figur 3 Prinsipp av brenselcelle: a) hydrogen oksyderes på anoden og flytter gjennom elektrolytt til katode b) Oksygen reagerer med protoner og elektroner på katoden og vann dannes.

På katoden brukes oksygen som brensel (Figur 3 (b)). Oksygen reagerer med innkommende protoner og elektroner og vann produseres. Kjemikal reaksjonen på anoden og katoden kan forholdsvis skrives som:



Total reaksjonen blir da:



Vanndamp utvikles ved katoden hvor den blandes med overskudd av luft. Derfor forårsaker ikke vanndamp signifikant reduksjon av spenning til cellen (Bonanos, 2010).

For videreutvikling av brenselceller er det svært viktig å finne et materiale som er protonleder ved middels driftstemperatur (200-400 °C). Det kan gi muligheter for bruk av ikke-edelmetallkatalysator og muliggjøre bruk av brenselceller i produksjonsskala.

### 1.1.3 Metallfosfater som protonledende elektrolytt i brenselceller

Elektrolytt er et nøkkelmateriale til brenselcelle. Tekniske egenskaper, konstruksjon og drift av brenselceller så vel som driftstemperatur, type av kjemiske reaksjonen og ladning i brenselcellene er avhenging av elektrolyttmateriale (Anfimova, 2014). Oppfinnelse av nye elektrolyttmaterialer vil forbedre brenselcellens egenskaper, minimere driftstemperaturen. Elektrolytt må effektivt isolere katode og anode og må være stabil i oksygen, hydrogen og vanndamp. Fettstoff elektrolytt er sterk, slitesterk, elastisk, lett å håndtere, og den er veldig kompakt (Anfimova, 2014). En reduksjon i tykkelsen av elektrolytten kan øke celleytelsen (Sun et al., 2008).



Det ser ut at metallfosfater kan brukes som protonledende elektrolytt i brenselceller. En brenselcelle basert på protonledende fosfat opererer ved et temperaturintervall mellom 200 og 300 °C (Anfimova, 2014). Høy ledningsevne er rapportert for flere metallfosfater (se kapittel 3). Forskjellen mellom ledningsevne til pyrofosfater rapportert av forskjellige forsknings grupper er flere ordenstørrelse. Det rapporteres både veldig høy ( $\sim 10^{-3} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ ) og veldig lav ( $\sim 10^{-7} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ ) ledningsevnen til pyrofosfater som  $\text{CeP}_2\text{O}_7$  og  $\text{SnP}_2\text{O}_7$ . Det pågår fortsatt store diskusjoner omgående proton transport mekanisme i pyrofosfater.  $\text{P}_2\text{O}_7$ -grupper mangel i prøvene, fosforinnhold så vel som sintringstemperaturer til studerte prøver trekkes fram som mulig forklaring på de store variasjonene i målt ledningsevnen i pyrofosfater. Det er også store uenigheter om proton transport i pyrofosfater, både Grotthus mekanisme og transport via «core-shell» struktur diskuteres.

I 2014 ble ledningsevne til  $\text{CeP}_5\text{O}_{14}$  rapportert til å være så høyt som  $\sim 10^{-2} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$  (Anfimova, 2014) og det ble vist at ledningsevnen forblir stabil i flere timer. Muligens er  $\text{CeP}_5\text{O}_{14}$  en lovende protonleder for intermediate-temperatur område, men enten proton transport mekanisme eller defekt kjemi ble diskutert for denne stoffet. Mer forskning er nødvendig både for pyrofosfater og ultrafosfat-materialer.

## 1.2 Avhandlingens formål

Måle med denne oppgave er å finne ut om strukturelle faktorer i fosfater påvirker ledningsevne, defekter og defekttransport. Fosfater med forskjellige støkiometri ble valgt,  $\text{CeP}_2\text{O}_7$  og  $\text{CeP}_5\text{O}_{14}$ , for å vurdere hvordan forskjellen i nettverk av  $\text{PO}_4$  påvirker ledningsevne.

Fosfater med samme stereometri, men med forskjellige metal-kationer ble også studert  $\text{CeP}_2\text{O}_7$  og  $\text{SnP}_2\text{O}_7$  for å se om kation har innvirkningen. For å se på sammenheng mellom sintrings temperatur og ledningsevne i fosfater og vurdere mulighet for syre-ledende mekanisme for proton transport via "Core-Shell" struktur, ble cerium pyrofosfat-prøver sintret ved 400, 500 og 650 °C studert.

Prøve å finne felles trekk og trender mellom valgte fosfater i forhold til ledningsevner, defekter og defekt transport. Finne ut generelle prosedyrer for å lage rene fosfater og fosfater med ledende syre.



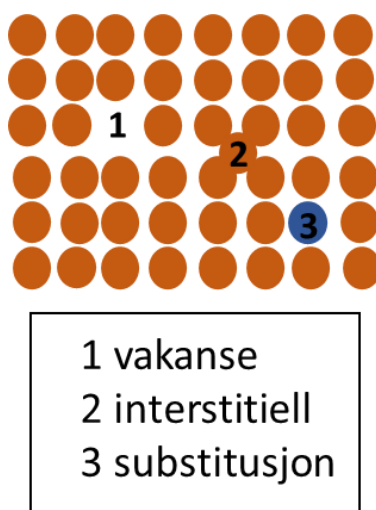
## 2 Teori

### 2.1 Defektkjemi

Krystaller er faste stoffer med regelmessig atoms arrangement i tre dimensjoner. I en ideal krystall er atomene arrangert på samme måte gjennom hele krystallen og atomarrangementet i en del er helt lik med atomarrangementet i hvilken som helst annen del av krystallen (Tilley, 2004). Ingen krystallstrukturer er perfekte ved temperatur på over 0 K (West, 1984). Forandring i temperaturen og forskjellige prosesser i krystallen fører til ufullkommenheter og uorden i strukturen – defekter. Selv små mengder av defekter kan påvirke de kjemiske og fysiske egenskapene til et materiale (Rao, Gopalakrishnan, & Editors, 1997), som for eksempel elektrisk ledningsevne. Det finnes forskjellige typer defekter som klassifiseres etter deres dimensjonalitet. Defektene kan også kvalifiseres i to klasser avhengig av om de dannes i støkiometrisk eller ikke-støkiometrisk forbindelse (Kofstad P., 2012). Dannelse av defekter kan beskrives med hjelp av kjemiske ligninger. Konsentrasjon av defekter avhenger av temperatur og partialtrykk av forskjellige gaser. Defektlikevekter og konsentrasjon av defekter kan beskrives ved hjelp av termodynamikk.

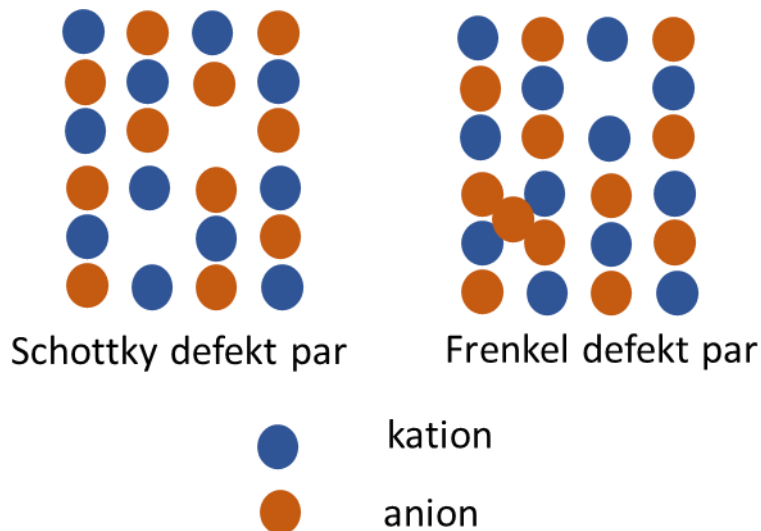
#### 2.1.1 Typer av defekter

Defekter klassifiseres etter deres utstrekning; 0-dimensjonale defekter, eller punktdefekter, slik som vakanser, interstitielle eller substitusjoner. Vakanser oppstår når det mangler et atom i strukturen, mens en interstitiell defekt er et ekstra atom på en plass som normalt ikke skulle vært okkupert. Substitusjoner er fremmedatomer som substituerer kationer eller anioner i krystallen (Tilley, 2004). Punktdefekter er skjematisk vist i Figur 4. Selv om punktdefekter er referert til bare en plass i strukturen, fører de ofte til forvrengning av strukturen rundt dem (Rao et al., 1997). 1-dimensjonale defekter omfatter for eksempel dislokasjoner og andre lineære defekter, mens korngrenser, stablefeil og overflater er eksempler på planare, 2-dimensjonale defekter. 3-dimensjonale defekter omfatter defekter som strekker seg over hele volumet i krystallen, som cluster og sekundære faser.



Figur 4 Forskjellige typer av punktdefekter.

I støkiometriske ioniske uorganiske forbindelser finnes det to typer defekter: Schottky- og Frenkel-defekter (Figur 5). Schottky-defekter oppstår når motsatt ladete ioner forlater sin plass i krystallgitteret og vakanser dannes. Kationvakanser kompenseres med anion-vakanser slik at krystallen forblir elektrisk nøytral. Schottky-defekter oppstår på overflater eller korngrenser, siden atomer fra forlatte plasser må flykte. Krystaller med like i størrelse kationer og anioner er favorisert for Schottky-defekt. Tetthet av krystallen avtar vanligvis når Schottky-defekt er tilstedet.



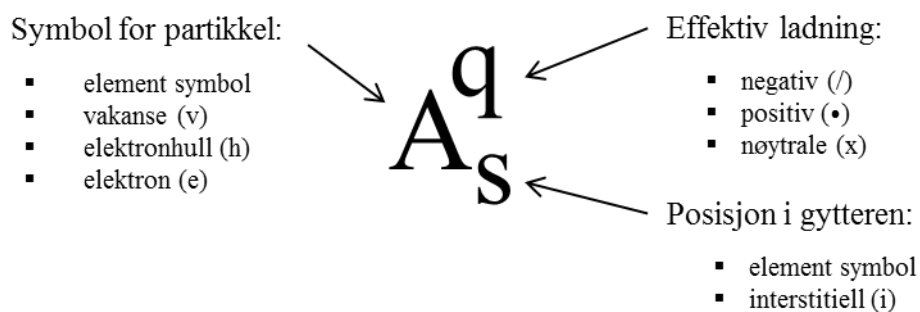
*Figur 5 Schottky og Frenkel defekter.*

Frenkel-defekter oppstår når et ion forlater sin plass i gitteret og setter seg på en plass som ikke skulle vært okkupert. Vakanser og en interstitiales med motsatte ladninger dannes, slik at ladningsbalansen i krystallen beholdes. Det kreves altså ingen langtrekkende diffusjon, så Frenkel-defekter kan oppstå direkte inne i krystallen. Frenkel-defekter finner sted hovedsakelig i materialer med ulik størrelse på kationer og anioner. Defekter som består av anion-vakanser og anion-interstitieller kalles anti-Frenkel-defekter. Defekter som oppstår i rene støkiometriske forbindelser kalles intrinsiske defekter.

Ikke-støkiometriske forbindelser er forbindelser som bryter loven om bestemte proporsjoner og sammensetning av elementene i disse forbindelser kan ikke bli representert med naturlige tall. Disse forbindelser inneholder ofte punktdefekter som gir overskudd eller mangler av et element. Ikke-støkiometriske stoffer kan bli laget med hjelp av doping. Defekter som involverer nye kjemiske species kalles ekstrinsiske defekter. Ingen forbindelser er perfekte og rent støkiometriske. Det er ofte vanskelig å skille mellom støkiometri og ikke-støkiometri, selv ved bruk av de mest avanserte metoder for materialanalyse som er tilgjengelig nå (Kofstad P., 2012). I tillegg til strukturelle defekter, som er nevnt ovenfor, kan krystaller inneholde elektronisk defekter som elektroner og huller.

### 2.1.2 Kröger-Vink nomenklatur

Kröger-Vink-notasjon er den mest brukte notasjonen for å beskrive defekter. Punkdefekter og strukturelle enheter er beskrevet som  $A_s^q$  i Kröger-Vink-nomenklatur, hvor  $A$  er symbol for partikkel,  $s$  beskriver posisjon i gytteren og  $q$  er effektiv ladning (Figur 6). For ioniske forbindelser, er effektiv ladning gitt ved den reelle ladningen til defekten minus ladningen den samme posisjonen har i den perfekte strukturen (Norby, 2015).



Figur 6 Kröger-Vink notasjonen.

Tabell 1 viser notasjon for noen av defekter som er relatert til denne oppgaven.

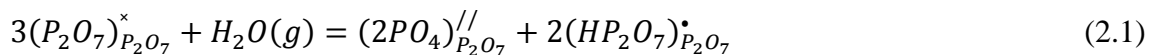
Tabell 1: Notasjonen av defekter som er relatert til denne oppgaven

Defekt	Notasjon
Elektron	$e'$
Elektronhull	$h^\bullet$
Oksygen vakanse	$v_O^{\bullet\bullet}$
Substitusjon av akseptor atom	$A_M'$
Hydroksid ion	$OH_O^\bullet$

Kröger-Vink-notasjon er enkelt, kort og konsekvent. Den gjør det mulig å inkludere defekter i kjemiske ligninger, sette opp likevektsuttrykk, beskrive defekter kvantitativt, og sørge for at regler for kjemiske ligninger blir bevart. Reglene for defektreaksjonene er like med generelle regler for skriving av kjemiske reaksjoner. Betingelse for massebalanse: total antall av atomer må være lik på begge sidene av ligninger. Regel for balanse mellom strukturelle plassene: andel av kation- og anion-plasser må være riktig. Firkantede parenteser rundt defektsymbolet angir konsentrasjonen av denne defekten.  $p$  og  $n$  betegner henholdsvis konsentrasjon av elektroner og elektronhuller (Norby, 2015).

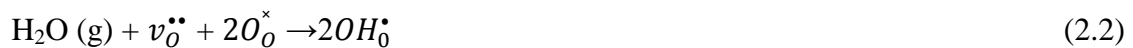
### 2.1.3 Defektstruktur av protonledende pyrofosfater

Pyrofosfater består av isolerte pyrofosfat-grupper,  $P_2O_7^{4-}$ , som kan hydratiseres ved dannelse av hydrogenpyrofosfat-defekt på pyrofosfatets plass  $HP_2O_7^{\bullet}_{P_2O_7}$ . Vajeeston har også vist at interstitielle oksygen ioner bidrar til defektstrukturen i pyrofosfater i likhet med ikke-dopet  $Y_2O_3$  (ligningen (14) i vedlegg) (Nalini, 2010). I pyrofosfater kan interstitial oksygen betegnes som to fosfat ioner på pyrofosfat plass  $2PO_4^{//}_{P_2O_7}$ . Hydratisering ved dannelse av denne defekten kan derfor skrives som:



ved høy  $p_{O_2}$ .

Ved lav  $p_{O_2}$  kan hydratisering foregå ved dannelse av oksygen vakanser:



### 2.1.4 Protoner i oksider: defekter og transport

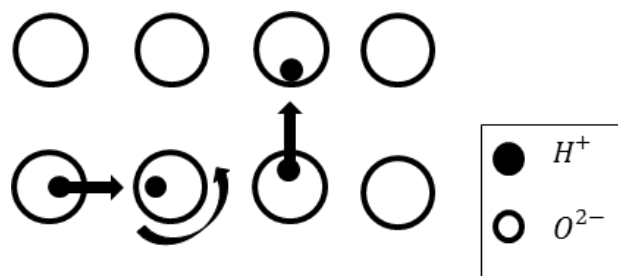
Protonet er en liten positiv ladet elementærpartikkel. I et kjemisk miljø blir protoner tiltrukket av elektronskyer, så i oksider vil det i stor grad eksistere som et hydroksidion,  $OH^-$ , og kan bli sett på som defekt. På grunn av sin størrelse kan protoner ikke innta noe bestemt gitterplass. I Kröger-Vink notasjon kan protonet beskrives som interstitial proton  $H_i^{\bullet}$  sterkt forskjøvet mot et bestemt oksygenion. For termodynamisk beskrivelse ble proton presentert som hydroksid-ion  $OH^-$ , substitusjonelt med oksid-ion  $O^{2-}$  med notasjon  $OH_o^{\bullet}$  (Norby, 2015).

Protoner er ofte mobile i oksider, og kan diffundere via ulike mekanismer. Protoner kan for eksempel transporteres som passasjerer på andre mobile ioner, via såkalt vehicle-mekanisme. Transportpartikler er forholdsvis store, for eksempel  $H_3O^+$ ,  $OH^-$  og trenger mer plass under transport. Vehicle-mekanisme for protontransport er vanlig i vandige løsninger, væsker og smelter, men også i enkelte faste stoffer. Åpen struktur, for eksempel struktur med kanaler eller lagsstruktur, er en forutsetning for vehicle-transportmekanisme i faste stoffer (Norby, 2015).

Ved vehicle-mekanisme fester protoner seg til vann og diffunderer i stoffet som for eksempel  $H_3O^+$  ioner. Det begrenser driftstemperatur for bruk av disse materialer til dehydrerings temperatur på rundt 100 °C. Vannfritt proton transport kan løse dette problemet (Nagao et al., 2006).

I tettpakkede oksider og fosfater skjer protontransport via Grotthuss-mekanisme. Protonet hopper fra et oksygen-ion til et annet nærliggende oksygen-ion, så det skjer rotasjon og reorientering av hydroksid-ion slik at protonet får mulighet til å hoppe til et annen nærliggende oksygen-ion. Grotthuss-mekanismen er vist skjematisk i Figur 7. Oksygen-ionet forblir lokalisert i krystallgitteret, så det er bare protonet som er den mobile partikkelen i denne mekanismen. Vanligvis, involverer rotasjon og reorientering av hydroksid-ion lite

energi, men aktiveringsenergi for hopp av proton er forholdsvis høy, så relativt høy temperatur er nødvendig for denne mekanismen (Nalini, 2010).



Figur 7 Skjematisk illustrasjon av Grotthuss mekanisme for proton transport.

### 2.1.5 Mobilitet av protoner

Mobilitet av protoner avhenger av mange faktorer. Elektronegativiteten, vakante plasser i gitteret, host-anioner og strukturelle trekk av prøven som tunneler og barrierer kan påvirke mobiliteten av protoner. Protoner kan kollidere med andre protoner om det er alt for mange av dem for eksempel i noen hydroksider og dette kan føre til reduksjon av mobiliteten.

Det er vist at flere strukturelle faktorer kan påvirke mobilitet av protoner. Avvik fra ideell kubikkstruktur kan føre til reduksjon av konsentrasjon og mobilitet av protoniske defekter i kubiske perovskitter (Kreuer, 1999). Reduksjon i krystallografisk symmetri påvirker posisjonen av oksygen-ioner i krystallgitteret og kjemisk interaksjon mellom oksygen-ioner og kationer. Selv små forandringer i lokal struktur kan føre til ulik elektrontetthet til oksygen-atomer. Hvis protontransporten skjer via Grotthuss-mekanisme vil enkelte oksygen-ioner være mer attraktive for protoner enn andre oksygen-ioner; protoner er ofte mest stabile på mer basiske oksygen-ioner. Dette vil føre til at aktiveringsbarrieren for protontransport mellom mest og minst basiske oksygen-ioner vil øke, mens aktiveringsbarrieren mellom basiske oksygen-ioner vil avta. Dermed kan protontransport i en retning bli mer attraktiv enn i andre retninger (Kreuer, 2003).

Forandringene i strukturen kan også føre til titling av oktaedre og det kan påvirke mobilitet av protoner. Protontransport kan skje mellom oktaedra eller inne i oktaedra, avhengig av posisjon av mest basiske oksygen-ioner, da proton transport vil bli mer attraktivt mellom dem (Kreuer, 2009).

Host- og dopant-ioner bør være ikke bare aliovalente med matchende ioniske radier, men også elektronegativitet av kation og korresponderte syre/base-egenskaper må matche (Kreuer et al., 2001).

### 2.1.6 Defektlikevekt og Termodynamikk

Termodynamikk for defektdannelse og defektreaksjoner kan beskrives ved hjelp av den mest enkelte tilfelle – dannelse av isolerte ikke-interagerende vakanser i en krystall. Defektreaksjoner har mye til felles med vanlig kjemiske reaksjonene, så statistisk

termodynamisk tilnærming kan brukes til å beskrive dette systemet (Karen, 2006). Gibbs fri energi  $\Delta G$  av kjemiske reaksjon avhending av temperatur  $T$ , entalpi  $\Delta H$  og entropi  $\Delta S$  endringer:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (2.3)$$

Total Gibbs-energi for vakansedannelse avhenger av antall vakanser  $n$  og har både lineær og ikke-lineær del:

$$\Delta G = \Delta G_{lin} + \Delta G_{ikke\ lin} \quad (2.4)$$

Lineær del av Gibbs energi består av endringen i entalpi av vakanse dannelse  $\Delta_f H_{vac}$  og økningen i vibrasjonentropi under vakanse dannelse  $\Delta S_v$ :

$$\Delta G_{lin} = n(\Delta_f H_{vac} - T\Delta S_v) \quad (2.5)$$

Ikke lineært del av Gibbs energi består av en konfigurasjonellentropidel fra fordeling av  $n$  vakanser over total antall av plasser i gitteret  $N + n$ . Konfigurasjonentropi i en krystall kan beskrives med Boltzmanns entropi:

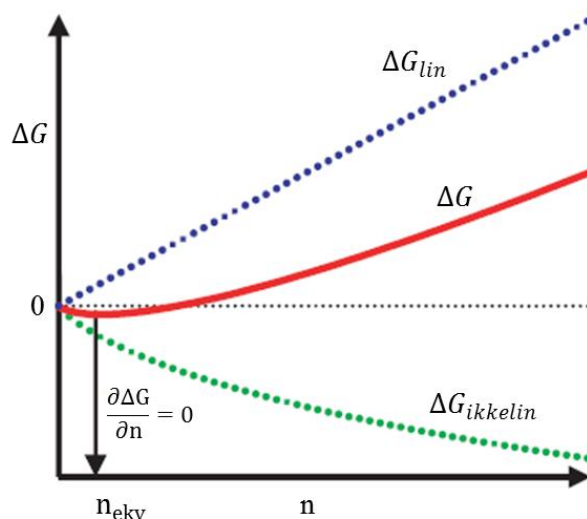
$$\Delta S_{konf} = RT \ln \left( \frac{(N+n)!}{N!n!} \right) \quad (2.6)$$

hvor  $R$ -Boltzmanns konstant (Karen, 2006).

Total Gibbs energi for det defekte systemet kan derfor skrives som:

$$\Delta G = n(\Delta_f H_{vac} - T\Delta S_v) - RT \ln \left( \frac{(N+n)!}{N!n!} \right) \quad (2.7)$$

Gibbs energi for dannelse av  $n$  vakanser i en krystall med  $N$  plasser er vist på Figur 8.



Figur 8 Gibbs energi for dannelse av  $n$  vakanser i en ideal krystall (Karen, 2006)



Likevektskonsentrasjonen av vakanser  $n_{ekv}$  tilsvare minimum i  $\Delta G$  og kan bli funnet ved differensiering med hensyn på  $n$ :

$$\frac{\partial}{\partial n} \left( n(\Delta_f H_{vac} - T\Delta S_v) - RT \ln \left( \frac{(N+n)!}{N!n!} \right) \right) = 0 \quad (2.8)$$

I reelle krystaller er  $N$  og  $n$  veldig store og Stirlings tilnærming ( $\ln(x!) \approx x \ln x - x$ ) kan brukes:

$$\frac{\partial}{\partial n} \left( n(\Delta_f H_{vac} - T\Delta S_v) - RT \ln \left( N \ln \left( \frac{N+n}{N} \right) + n \ln \left( \frac{N+n}{n} \right) \right) \right) \quad (2.9)$$

Differensiering i henhold til  $n$  gir:

$$\Delta_f H_{vac} - T\Delta S_v + RT \ln \left( \frac{n_{ekv}}{N+n_{ekv}} \right) = 0 \quad (2.10)$$

Fra ligningen (2.10) følger at:

$$\frac{n_{ekv}}{N+n_{ekv}} = \exp \frac{\Delta S_v}{R} \exp \frac{-\Delta_f H_{vac}}{RT} \quad (2.11)$$

I følge av massevirkningsloven kan denne konsentrasjon bli uttrykt med hjelp av likevektskoeffisienten. Med standardtilstander som referanser kan det skrives som:

$$K = \frac{n_{ekv}}{N+n_{ekv}} = \exp \frac{\Delta S^0}{R} \exp \frac{-\Delta H^0}{RT} \quad (2.12)$$

## 2.2 Diffusjon og ledningsevne

Diffusjon skyldes i stor grad punktdefekter i materialet. Teorien bak elektrisk ledningsevne kan forklares ved hjelp av langt- rekkende vilkårlig-diffusjonsmekanisme (Atkins P., 2009). Den elektriske kraften  $F$ , som virker på en ladet partikkel som beveger seg i solid gjennom elektrisk potensiell gradient, er gitt med:

$$F = -z_i e \frac{d\Phi}{dx} = z_i e E \quad (2.13)$$

hvor  $z_i e$  er ladning til  $i$ -partikkel og  $E$  er elektriske felt.

Elektrisk eller kjemisk drivkraft gir opphav til flukstetthet,  $j_i$ . Flukstettheten,  $j_i$ , av en partikkel med konsentrasjon  $c_i$  og ladningsmobilitet  $\mu_i$ , i et elektrisk felt,  $E$ , er gitt ved:

$$j_i = c_i \mu_i E \quad (2.14)$$

Multiplikasjon av flukstettheten og ladning til partikkel gir en netto strømtetthet:

$$i_i = j_i z_i e = z_i e c_i \mu_i E \quad (2.15)$$

Netto strømtettheten kan også uttrykkes ved hjelp av elektrisk ledningsevner,  $\sigma_i$ :

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

Fra uttrykkerne (2.15) og (2.16), kan den spesifikke ledningsevne bli skrevet som:

$$\sigma_i = z_i e c_i \mu_i \quad (2.17)$$

Når flere forskjellige partikler bidrar til ledningsevnen, er den totale elektriske ledningsevnen summen av bidraget fra alle ladede specier

$$\sigma_{tot} = \sum_i \sigma_i = \sigma_{an} + \sigma_{cat} + \sigma_n + \sigma_p \quad (2.18)$$

hvor  $\sigma_{an}$ ,  $\sigma_{cat}$ ,  $\sigma_n$ ,  $\sigma_p$  henholdsvis er bidragene fra anioner, kationer, elektroner og hull.

Ioner og ioniske defekter, inkludert protoner, er diffunderende partikler. «Random walk»-diffusjonen antar at partiklene diffunderer i et fast stoff via en rekke tilfeldige hopp. Hvert hopp er diskret, av samme avstand,  $\lambda$  og uavhengig av alle de forrige trinnene. Et hopp til høyre er like sannsynlig som et hopp til venstre. Etter  $n$  hopper er gjennomsnittlige kvadrat av forskyvninger lik summen av kvadrater av de enkelte hoppvektorer:

$$\langle R_n^2 \rangle = n \lambda^2 \quad (2.19)$$

Partikler diffunderer i retning av fluksen med progresjonshastighet som er gitt med:

$$r_{progression} = f_c p_{avail} p_{dir} \nu p_B \quad (2.20)$$

hvor  $f_c$  er en korrelasjonsfaktor,  $p_{avail}$  er sanselighet for tilgjengelig plasser,  $p_{dir}$  er sanselighet for at partikkel vil hoppe i bestemt retning,  $\nu$  er frekvensen av termal vibrasjonen av atom,  $p_B$  er sanselighet for at partikkel vil hoppe fra en posisjon av minimum energi til en nærliggende posisjon (Karen, 2015).

Alle tre faktorer:  $p_{avail}$ ,  $p_{dir}$  and  $f_c$ , i ligningen (2.20) er nær knyttet til krystallstruktur og diffusjonsmekanisme. For eksempel, påvirkes diffusjonen av linje- og plandefekter, kornrensene og klaster (Karen, 2015).

De migrerende ioner har minimum av fri energi, når de sitter på sine vanlige plasser i krystallen. For å få et vellykket hopp til de nærliggende ledige plassene, må ioner passere Gibbs-energibarrieren. Den termiske vibrasjonen av atomer gir sitt bidrag til et vellykket hopp av ioner. Sannsynligheten for at partikkel vil hoppe fra en posisjon av minimum energi til en nærliggende posisjon kan bli beskrevet med Boltzmann-fordeling:

$$p_B = \exp\left(-\frac{\Delta G_m}{RT}\right) \quad (2.21)$$

hvor  $\Delta G_m$  er molar Gibbs energi av migrasjon,  $R$  er Boltzmann-konstant og temperatur. Frekvensen av en termisk vibrasjon til atom vil påvirke sannsynligheten for å passere Gibbs-energibarriere og få et vellykket hopp.

I et elektrisk felt blir energibarrieren redusert med  $\frac{1}{2} z_i e \lambda E$  i feltretningen, og den øker med samme verdi i motsatt retning til feltet. Den totale hastigheten av ionene i feltretning vil avhenge av energetisk bidrag i feltretning og avstanden til hvert hopp (Karen, 2015).

Ligningen for den totale hastigheten kan skrives som:

$$v_i = \nu \lambda \exp\left(-\frac{\Delta G - \frac{1}{2} z_i e \lambda E}{RT}\right) - \exp\left(-\frac{\Delta G + \frac{1}{2} z_i e \lambda E}{RT}\right) \quad (2.22)$$

Ved bruk av tilnærming at  $z_i e \lambda E$  er mye mindre enn  $RT$  ligningen (2.22) er gitt med:

$$\vartheta_i = \nu \lambda^2 \left( \frac{z_i e E}{RT} \right) \exp \left( -\frac{\Delta G}{RT} \right) \quad (2.23)$$

$M$  er lik hastigheten ved  $E = 1$ .

Ved definisjon, er mobiliteten av ioner  $\mu_i$  lik med  $E=1$ . Geometrisk faktor,  $\alpha$  må inkluderes i ligningen for mobilitet for å ta hensyn til forskjellige strukturer i krystaller. Så er mobiliteten av ioner gitt med:

$$\mu_i = \nu \lambda^2 \alpha \left( \frac{z_i e}{RT} \right) \exp \left( -\frac{\Delta G}{RT} \right) \quad (2.24)$$

Kombinasjon av ligninger (2.17) og (2.24) gir uttrykk for ledningsevne:

$$\sigma_i = \left( \frac{\nu \lambda^2 \alpha (z_i e) c_i^2}{RT} \right) \exp \left( -\frac{\Delta G}{RT} \right) \quad (2.25)$$

Endringen i Gibbs energi,  $\Delta G$ , oppstår fra endringen i entalpi,  $\Delta H_m$ , og entropi  $\Delta S_m$ :

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T \Delta S_m \quad (2.26)$$

Ligningen (2.26) kan skrives som:

$$\exp \left( -\frac{\Delta G_m}{RT} \right) = \exp \left( -\frac{\Delta H_m}{RT} \right) \exp \left( \frac{\Delta S_m}{R} \right) \quad (2.27)$$

Kombinasjon av ligninger (2.25) og (2.27) vil føre til ligningen:

$$\sigma_i = \left( \frac{\nu \lambda^2 \alpha (z_i e) c_i^2}{RT} \right) \exp \left( -\frac{\Delta H_m}{RT} \right) \exp \left( \frac{\Delta S_m}{R} \right) \quad (2.28)$$

Alle faktorer som er uavhengige av temperaturen kan erstattes med en pre-eksponentiell,  $\sigma_0$ . Entalpi av migrasjon  $\Delta H_m$  er identisk med aktiveringsenergi  $E_a$ , så ligning (2.28) kan skrives som:

$$\sigma = \frac{\sigma_0}{T} \exp \left( -\frac{E_a}{RT} \right) \quad (2.29)$$

Få deretter logaritmen av ligningen (2.29):

$$\ln(\sigma T) = \ln \sigma_0 - \frac{E_a}{RT} \quad (2.30)$$

Ligningen (2.30) er Arrhenius-type oppførsel, og verdien for Arrhenius - parameterne for reaksjonen kan bli funnet ut fra et plot  $\ln(\sigma T)$  versus  $\left(\frac{1}{T}\right)$ . Y-skjæringspunktet av dette plottet vil være lik med  $\ln \sigma_0$  og  $-\frac{E_a}{R}$  er presentert med stigningstall (Karen, 2015).

### 2.3 Isotopeffekt

Isotopeffekt kan brukes som et verktøy for indentifisere mekanismen i reaksjoner med involvert hydrogen. Det er stor forskjell i masseforhold mellom hydrogenisotopene protium

og deuterium. Dersom protonmekanisme i materiale skjer via Grotthus mekanisme, blir total ledningsevne i deuteriumholdig atmosfære mindre enn ledningsevnen i hydrogenhold atmosfære (Nowick & Vaysleyb, 1997).

Progresjonshastighet for protonhopping  $r_{progression} = f_c p_{avail} p_{dir} v p_B$  i ligningen 2.20 avhenger av frekvensen av termiske vibrasjoner,  $v$ . For protonhopping via Grotthuss mekanisme gjelder frekvensen for streking av OH bånd, som kan uttrykkes som:

$$N = \frac{\alpha}{a} \sqrt{\frac{\Delta H_m}{m}} \quad (2.31)$$

hvor  $a$  er cellparameter,  $\alpha$  er strukturell faktor,  $\Delta H_m$  er entalpi for migrasjon,  $m$  er massen til hydrogen eller deuterium (Nowick & Vaysleyb, 1997). Stor forskjell i massen til hydrogen (1.00794 u) og deuterium (2.0141 u) påvirker frekvensen og derfor ledningsevne (ligningen 2.29) (Nowick & Vaysleyb, 1997). Forhold mellom protonets ledningsevne  $\sigma_{OH}$  og deuteriums ledningsevne  $\sigma_{OD}$  blir i følge den klassiske teorien:

$$\frac{\sigma_{OH}}{\sigma_{OD}} = \sqrt{2} \quad (2.32)$$

Andre teorier om isotopeffekt er mer kompliserte og tar i betraktning også andre faktorer som påvirker ledningsevnen ved å erstatte hydrogen med deuterium. Så det er mulig å finne isotopeffekt både ved lavere og høyere forskjeller i ledningsevne enn klassisk verdi  $\sqrt{2}$  (Nowick & Vaysleyb, 1997)

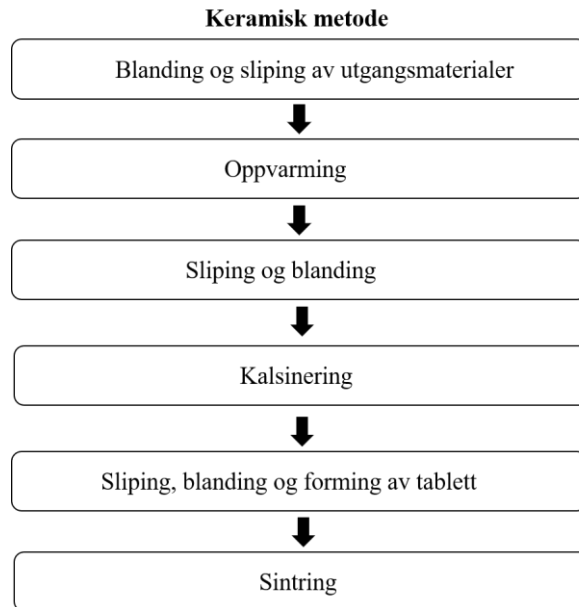
## 2.4 Teori bak eksperimentelle metoder

### 2.4.1 Framstillings metoder.

Faststoffmaterialene har stor vitenskapelig interesse på grunn av sine ulike egenskaper. Metoden som brukes for framstilling av faste stoffer kan kraftig påvirke struktur, termodynamisk stabilitet, porøsitet, form og andre egenskaper av materiale. Dette må bli tatt i betraktning ved valg av syntesemetode. En av de eldste og enkleste metodene, som er mye brukt både i industrien og i laboratorier er keramisk metode.

#### 2.4.1.1 Keramisk metode

Keramisk metode er basert på direkte reaksjon av faste stoffer ved høy temperatur, men høyt trykk eller påføring av mekaniske krefter kan også benyttes. Denne metoden består av en mekanisk knusing og blanding av pulver fra utgangsmaterialene i passende proporsjoner, komprimering og gjentatte sykluser av firing og sliping for å sikre fullstendig interaksjon mellom faste faser (Schubert & Husing, 2012). Stegene i keramisk metode er vist i Figur 9.

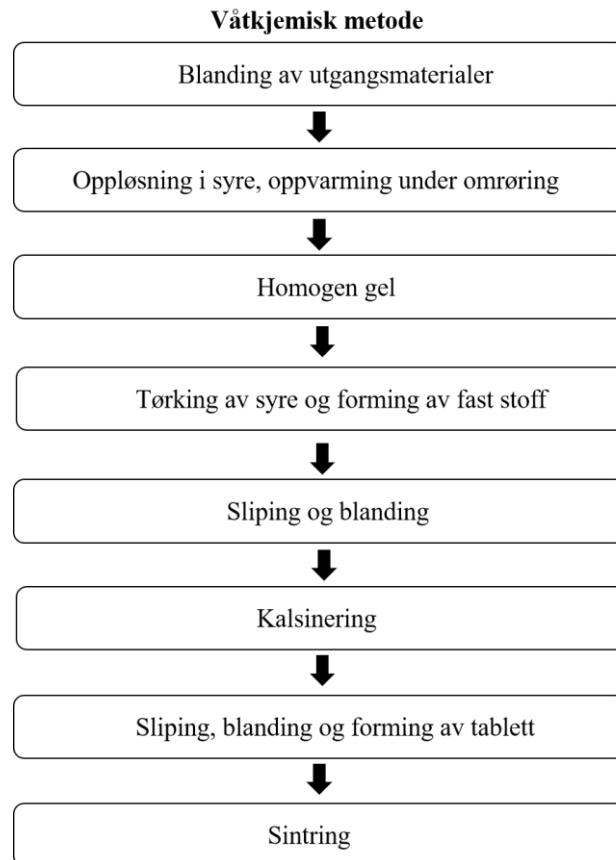


*Figur 9 Trinnene i keramisk metode.*

Den keramiske metoden er langsom, men enkel å bruke. Oksider og karbonater blir ofte brukt som utgangsmateriale, som er relativt billige og allment tilgjengelige. Reaksjonene involverer ikke andre kjemiske elementer, og dette forenkler prosessen. Reaksjonen mellom reaktantene er en diffusjonsbegrenset prosess. Det trengs mye energi for å overvinne gitterenergi, derfor er det nødvendig å varme opp blandingen til høy temperatur (Nalini, 2010). Ulemper forbundet med bruk av høy temperatur i keramisk metode inkluderer: mulig reaksjon mellom prøve og smeltedigel, dekomponering av prøve og fordamping av flyktige forbindelser under avfyring. Begrenset kontroll av reaksjonsmekanisme og dannelse av uønskede faser kan også nevnes som store ulemper ved den keramiske metoden. Derfor er det ofte nødvendig med sliping og blanding flere ganger for å få en homogen prøve (Schubert & Husing, 2012).

#### **2.4.1.2 Våtkjemisk metode**

Våtkjemisk metode er en lavtemperatur-metode som kan brukes til framstilling av homogene prøver. Utgangsmaterialer oppløses i syre og deretter oppvarmes ved lav temperatur og konstant omrøring. Dette fører til dannelse av en homogen gel. Gelen tørkes ved lav temperatur i flere timer. Tørking av syre resulterer i dannelse av fast stoff. Trinnene i våtkjemisk metode er vist i Figur 10.



*Figur 10 Trinnene i våtkjemisk metode.*

Reaktantene blandes på atomnivå og ønsket materiale kan oppnås ved lav temperatur. Utfelling av kjemiske forbindelser før dannelse av gel, rester av syre og fordamping av flyktige forbindelser under kalsinering kan føre til mislykket syntese.

Utgangsmaterialer  $\text{H}_3\text{PO}_4$  og kalsinasjonstemperatur som brukes i våtkjemisk metode kan spille viktig rolle for protonledende egenskaper i framstilt pyrofosfater (Tao, 2009). (Ge, Li, Zhu, & Yang, 2016) har også vist at kalsineringstemperaturen påvirker protonets ledningsevne i fosfater. Kalsinasjon på  $450\text{--}650\text{ }^\circ\text{C}$  gir høyere ledningsevne enn kalsinasjon på  $1000\text{--}1400\text{ }^\circ\text{C}$ . Det forklares med ekstra syre i pyrofosfater som fører til «core-shell»-mekanisme av protontransport (Ge et al., 2016).  $\text{CeP}_2\text{O}_7$  og  $\text{SnP}_2\text{O}_7$  har relativt lave dekomponeringstemperaturer, så høytemperaturkalsinasjon er uaktuelt her. I denne oppgaven var kalsineringstemperatur valgt med tanke på å unngå dekomponering og eliminere innhold av ekstra syre i pyrofosfater.

### **2.4.1.3 Sintring**

Synteseprosessen av faste stoffer inkluderer ofte sintring. Mål med sintringen er å redusere porøsiteten og øke tettheten til prøven. Pulver av prøven presses i ønsket form, partikler i prøven kommer i kontakt med hverandre, men porøsiteten er fortsatt høy. Deretter oppvarmes prøven til en temperatur som er under smeltetemperaturen. For å oppnå vellykkede sintring,

må materialet oppvarmes til minst 2/3 av smeltepunktet. Oppvarmingsprosessen fører til at det ytre laget av hver partikkel mykner, og atomer i partiklene kan diffundere over korn grensene. Partiklene agglomererer med naboene og danner halsar. Halsen har en lav overflateenergi, og flere atomer vil diffusere til nakkeområdene. Porene endrer form og reduseres i størrelse. Prøven blir tettere og sterkere (Tilley, 2004).

Det er svært viktig å velge optimal temperatur og tid for sintring, ellers er det fare for at dekomponeringen av prøven vil oppstå under sintring. Pyrofosfater kan dekomponere under sintring med frigjøring av fosforsyre, fosforoksid og andre dekomponeringsprodukter som påvirker ledningsevne i materiale (W. Li, Bose, & Rusakova, 2016).

Noen protonledende fosfater dekomponerer ved temperaturer under 1000 °C, derfor er langtidssintring ved høy temperatur ikke mulig for denne gruppen materiale.

#### 2.4.2 Relativ tetthet

Tettheten av prøve,  $\rho$ , kan bli funnet ut av masse,  $m$  og volum,  $V$ , til prøven:

$$\rho = \frac{m}{V} \quad (2.33)$$

Volum av prøven i tablettform er gitt med:

$$V = \frac{1}{4}\pi d^2 h \quad (2.34)$$

hvor  $d$  er diameter og  $h$  er tykkelse av tablett.

Målt tetthet til en tablettprøve kan skrives som:

$$\rho_{meas} = \frac{4m}{\pi d^2 h} \quad (2.35)$$

Den ideelle tettheten til et materiale,  $\rho_{teor}$ , beregnes ut fra strukturelle parametere og kan bli funnet i litteraturen. Forholdet mellom den målte tettheten og den teoretiske tettheten av et materiale er definert som relativ tetthet:

$$\rho_{relativ} = \frac{\rho_{meas}}{\rho_{teor}} 100\% \quad (2.36)$$

Både målt tetthet og teoretisk tetthet har enheter  $g/cm^2$ , så den relative tettheten uttrykkes i prosent. Prøver med verdi av relativ tetthet mer enn 93% anses å være tette (T., 2007).

Relativt tette prøver er viktig for å oppnå pålitelige elektriske målinger. På grunn av strukturelle egenskaper og tendens til å dekomponere ved ganske lave temperaturer, er det vanskelig å lage tette prøver av fosfatbaserte protonledende materialer. Den typiske verdien av relativ tetthet til fosfater som er rapportert, er under 90% (Onoda, Nariai, Maki, & Motooka, 1999).

### 2.4.3 Impedans spektroskopi.

Impedansspektroskopi er en kraftig metode for å analysere egenskapene til et materiale. Polykrystallinske materialer er faste stoffer som består av mange krystallitter av varierende størrelse og orientering. Mikrostruktur i prøven påvirker elektrisk strøm gjennom et polykrystallinsk materiale, transporten av ladningsbærende partikler vil bli hindret og ladningspartikler vil bli akkumulert. Dette fører til resistans og kapasitive effekter (Young, 2012).

Kapasitansen til kondensatoren er gitt ved:

$$C = \frac{Q}{V} \quad (2.37)$$

hvor  $C$  er kapasitans (F),  $V$  er spenning (V) og  $Q$  er ladning (C).

Kondensatoren er en av de passive elektriske kretselementene. Den er konstruert av to ledere som er skilt av en isolator, og kapasitansen viser hvor mye ladning en kondensator kan akkumulere. Hvis et dielektrisk materiale brukes som isolator, vil det polariseres av det elektriske feltet og kapasitansen øker:

$$C = \epsilon_0 \epsilon_r \frac{A}{d} \quad (2.38)$$

hvor  $\epsilon_0$  er permittivitet i vakuum (F/m),  $\epsilon_r$  er relative permittivitet av mediet (F/m<sup>-1</sup>),  $A$  er areal av platene i kondensatoren (m<sup>2</sup>) og  $d$  er avstanden mellom dem (m).

Et annet passivt elektrisk kretselement er en motstand. Ladningsbærere i en motstand gir opphav til resistans. Nesten alle materialer følger Ohms lov, som kan skrives som:

$$U = IR \quad (2.39)$$

hvor  $U$  er spenning (V),  $I$  er den resulterende strømmen (A) og  $R$  er resistansen ( $\Omega$ ) (Tilley, 2004).

For en tablett med uniformt tverrsnitt er resistansen proporsjonal med tverrsnittsareal og materialets tykkelse. Konstanten i denne proporsjonaliteten er resistivitet. Resistiviteten kan uttrykkes med Pouilletts lov:

$$R = \rho \left( \frac{d}{A} \right) \quad (2.40)$$

Hvor  $\rho$  er resistiviteten ( $\Omega\text{m}$ ),  $d$  er tykkelse av material (m) og  $A$  er tverrsnitts areal (m<sup>2</sup>) (Tilley, 2004).

Den inverse av resistiviteten er ledningsevne:

$$\sigma = \frac{1}{\rho} \quad (2.41)$$

Enhetene for ledningsevne er Siemens per meter (S m<sup>-1</sup>). Det tilsvarer ( $\Omega^{-1}\text{m}^{-1}$ ).

Ledningsevne er et mål på materialets evne til å passere en elektrisk strøm (Anfimova, 2014).



Målingene av ledningsevne med hjelp av likestrøm utelukker dielektriske tap forbundet med begrenset eller lokalisert vibrasjon av ioner i bur, men løser ikke problemet med polarisasjons effekter i grensen mellom elektrode og bulk. Dette problemet kan unngås ved å bruke vekselstrøm (Nalini, 2010).

Det siste relevante passive elektriske kretselementet er spole som består av en ledende spole uten resistans. Når vekselstrømmen går gjennom en spole, oppstår det et magnetisk felt rundt den som induserer en spenning. Induktansen til spolen er gitt med symbolet  $L$  og har enheten Henry (H).

Vekselstrøm og spenning er tidsavhengige, og kan uttrykkes som:

$$U = U_0 \sin(\omega t) \quad (2.42)$$

hvor  $U_0$  er maksimum amplitude,  $\omega$  er vinkelfrekvens,  $\omega = 2\pi f$  og  $\omega t$  er faseendringer.

Tilsvarende sinusoidal strøm:

$$I = I_0(\omega t + \theta) \quad (2.43)$$

hvor  $I_0$  er maksimum amplitude og  $\theta$  er vinkelen av faseskift, som skyldes kapasitive (ikke-ohmiske) elementer i kretsen. I en ideell motstand er vekselstrøm og spenning i fase (T., 2007).

Fra Ohms lov kan vi se at resistans ved vekselstrøm, avhenger av to parametere: forholdet  $\frac{U_0}{I_0}$  og forskjellen i fasevinkelen. Det kan uttrykkes ved hjelp av impedans. Impedansen er en kompleks variabel og kan representeres med en reell og en imaginær komponent:

$$Z = \text{Re}Z + i \text{Im}Z = R + iX \quad (2.44)$$

hvor den reelle delen,  $R$ , er resistansen ( $\Omega$ ), den imaginære delen,  $X$ , er reaktansen til prøven ( $\Omega$ ) (T., 2007).

Reaktans kan skrives inn i to komponenter: induktiv reaktansen og kapasitiv reaktansen:

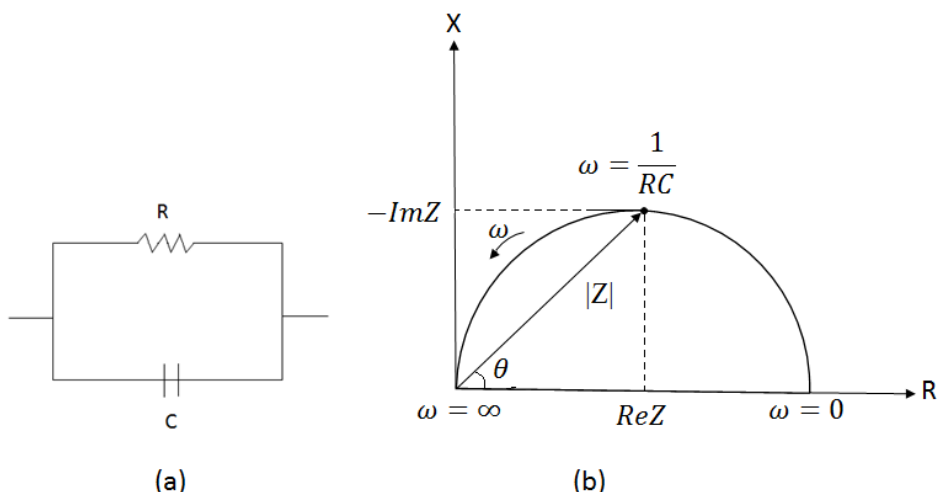
$$X = X_L - X_C = \omega L - \frac{1}{\omega C} \quad (2.45)$$

Når en motstand, en kondensator og en spole er koblet til serie kan impedansen uttrykkes som:

$$Z = R - \frac{i}{\omega C} + i\omega L \quad (2.46)$$

Den vanligste presentasjonen av komplekse impedansdata er med et Nyquist-plott. Impedansvektoren  $Z$  representeres som funksjon av den imaginære versus den reale impedansen. Den parallelle kretsen av resistans og kondensator er en typisk representasjon av en keramisk prøve med ikke alt for høy ledningsevne (T., 2007).

Figur 11 viser et impedansspekter av en elektrisk krets med motstanden og kondensatoren koblet parallelt.



Figur 11 Kompleks impedans av polykrystallinsk materiale: (a) ekvivalent krets til en komponent, (b) Nyquist-plot av ekvivalent krets i (a) (T., 2007).

Ved nullfrekvens (punkt  $\omega = 0$  på plottet Figur 11 (b)), tilsvarer likestrømspunktet, kondensatoren blir til en isolator og impedansen er presentert bare med en reell del, resistansen  $R$  til motstanden.

Ved frekvensøkning (frekvensen øker fra høyre til venstre på plottet i Figur 11 (b)), starter kondensatoren å lede strømmen og impedansen får en imaginær komponent (T., 2007).

På toppen av halvsirkelen er frekvensen gitt med  $\omega = \frac{1}{RC}$  og komponentene har like bidrag. Ved uendelig høy frekvens (punkt  $= \infty$  på plottet i Figur 11 (b)), leder kondensatoren strømmen og impedansen er null (kortslutning). Det er viktig å måle impedansen til et materiale over en rekke frekvenser for å oppnå en halvsirkel, som kalles en impedansspekter (T., 2007).

Et virkelig faststoff-elektrolytt-system er mer komplekst og ikke godt beskrevet av impedansen til en elektrisk krets med ideelle motstander og kondensatorer.

Flere prosesser i bulk, korngrenser og elektroder påvirker impedans målinger (T., 2007).

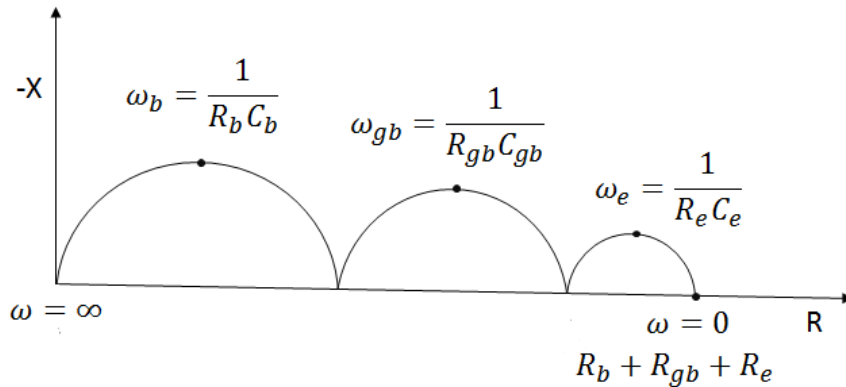
Bidrag til ledningsevne fra bulk, eller den strukturelle bidrag, kan forårsakes av kation- og anion-forskyvningen, rotasjon av elektron-kjerne dipoler og dipoler som er relatert til defekter presentert i materiale. Bulk-impedansen til en ideell faststoff-prøve kan representeres som parallellkrets av ohmsk motstand og en kondensator (RC-parallellkrets) (T., 2007).

I polykrystallinske prøver kan korngrensene ha høyere eller lavere ledningsevne av bulk. Eller så kan korngrensene til og med bestå av kjerner og lag med forskjellige ledningsevner.

Forskjellige kornstørrelser og orientering av kornene er et eksempel på årsaker til at resistans og kapasitans av de enkelte korngrensene varierer. Disse parameterne vil påvirke totalimpedansen og resultere i avvik fra perfekt halvsirkel i Nyquist-plottet (T., 2007).

For å simulere avvik fra perfekt halvsirkel, brukes et konstant-faseelement koblet parallelt med en motstand.

En kjemisk polarisasjon, ladningsoverføring og dannelse av dobbeltlag på en elektrode påvirker også målinger, og kan representeres av et konstant-fase-element i en ekvivalent krets. Bidraget fra bulk, korn grensene og elektrodene er presentert av ulike halvsirkelbue i Nyquist-plottet som er vist i Figur 12 (T., 2007).



Figur 12 Nyquist-plott av typisk keramisk prøve med hver halvsirkel som tilsvare bulk, korn grenser og elektroder impedans (T., 2007).

Toppunktet i hver halvsirkel refererer til resistans og kapasitans som stammer direkte fra bulk ( $R_b C_b$ ), korn grensene ( $R_{gb} C_{gb}$ ) eller elektroder ( $R_e C_e$ ). Frekvensen i maksimumpunktet kalles den karakteristiske frekvensen til bidraget og er gitt ved:

$$\omega_0 = \frac{1}{RC} \quad (2.47)$$

Den karakteristiske frekvensen er uavhengig av prøvenes geometri, som kan vises ved å bruke ligningene (2.37) og (2.39):

$$\omega_0 = \frac{1}{RC} = \frac{A}{\rho d} \frac{d}{\epsilon_0 \epsilon_r A} = \frac{\sigma}{\epsilon_0 \epsilon_r} \quad (2.48)$$

Den dielektriske konstanten er uavhengig av temperatur. Ligninger (2.48) viser at temperaturavhengighet til den karakteristiske frekvensen kun stammer fra den spesifikke ledningsevnen til prøven. Derfor vil temperaturøkninger ved målinger av ledningsevnen med konstant frekvens, føre til at den konstante frekvensen gradvis beveger seg fra halvsirkelen til halvsirkelen.

Den invers av impedans kalles admittens:

$$Y = \frac{1}{Z} \quad (2.49)$$

Admittens er også en kompleks variabel og kan bli presentert med reale og imaginære komponenter:

$$Y = ReY + i ImY = G + iB \quad (2.50)$$

hvor den reelle delen  $G$  er konduktans (S), den imaginære delen  $B$  er susceptans (S) og  $i$  er imaginær operator (T., 2007).

For en krets av parallelt koblet motstand, kondensator og spole er admittens gitt ved:

$$Y = G + i\omega C - \frac{i}{\omega L} \quad (2.51)$$

Ved å kombinere ligningene (2.44) og (2.49) kan admittens representeres som:

$$Y = \frac{1}{Z} = \frac{1}{R+iX} \quad (2.52)$$

Ved å kombinere ligningene (2.43) og (2.49) får vi følgende uttrykk for impedans (T., 2007):

$$Z = \frac{1}{Y} = \frac{1}{G+iB} \quad (2.53)$$

## 3 Litteratur

### 3.1 Ionisk ledningsevne i fosfater

Det intermediate-temperaturområdet mellom 200 og 400 °C representerer et teknologisk "temperaturgap", som ofte kalles "Norby-gapet" (Anfimova, 2014). For både brenselceller og elektrolysører skal ladningsbærerne i elektrolytten være enten produkter eller reaktanter i reaksjonene på elektroden, dvs. protoner ( $H^+$ ), oksidioner eller karbonationer ( $O^{2-}$ ,  $CO_3^{2-}$ ) eller ioner som inneholder protoner ( $OH^-$ ,  $H_3O^+$ ), for å unngå polarisasjon ved elektrodene (Anfimova, 2014). Det ser ut at protonledende materialer er passende kandidater til å operere i det intermediate temperaturområdet mellom 200 og 400 °C (Norby, 2001).

En god protonledende elektrolytt må være kjemisk og termisk stabil i oksygen, hydrogen og vanddamp, må effektivt separere anoden og katoden for å unngå kortslutning i cellen. Elektrolytten må også ha gode protonledende egenskaper (Bork, Bonanos, Rossmeisl, & Vegge, 2010). En god protonleder kan karakteriseres med protonledningsevne høyere enn  $10^{-2} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$  i fuktig atmosfære (Anfimova, 2014). I forbindelse med forskning på nye elektrolyttmaterialer, har faststoffelektrolytter stor oppmerksomhet. En faststoffelektrolytt oppfyller alle disse tekniske funksjonene og enda mer. Faststoffelektrolytten er slitesterk, elastisk, lett å håndtere, og den er veldig kompakt siden den kan formes til tynnfilm (Anfimova, 2014). En reduksjon i tykkelsen av elektrolytten kan øke ytelsen til elektrokjemisk celle drastisk (Sun et al., 2008). Det er bare få grupper av materialer som kan tilsvare de egenskapene som er nevnt ovenfor, og fosfater er en av dem.

Protonledende materialer basert på fosfater er stabile i driftstemperaturer opp til 200 °C og enda høyere (Nagao et al., 2006).

En rekke akseptordopete metalfosfater  $MPO_4$  ( $M=La,Ce, Pr, Nb, Sm$ ) var rapportert til å ha betydelig protonledningsevne på  $10^{-5}$ - $10^{-3} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$  (500-900 °C i fuktig luft) (Amezawa, Maekawa, Tomii, & Yamamoto, 2001; Amezawa, Nishikawa, Tomii, & Yamamoto, 2005; Kitamura et al., 2006; Norby & Christiansen, 1995).

Høy ledningsevne var rapportert for pyrofosfater.  $ZrP_2O_7$  dopet med Y viser protonledningsevnen på  $1,5\cdot 10^{-4} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$  (340 °C) i følge (Y. Li, Kunitake, Aoki, & Muto, 2008) og  $7,3\cdot 10^{-5} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$  rapportert av (Nalini, 2010). Ledningsevnen for Sc-dopet  $ZrP_2O_7$  er  $5,5\cdot 10^{-5} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$  (Nalini, 2010).

Ledningsevnen på  $4,6\cdot 10^{-2} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$  er rapportert for  $SiP_2O_7$ . Høy protonledningsevnen på over  $10^{-1} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$  til og med i tørr luft ved 150 – 300 °C er rapportert for  $Sn_{1-x}In_xP_2O_7$  ( $x=0.1$ ) (Nagao et al., 2006), ledningsevne for  $Sn_{0,9}In_{0,1}(P_2O_7)_{0,85}$  er to størrelsesordrer lavere. Resultatene ble ikke gjentatt av andre forskere.

Høy protonledningsevnen  $1,7\cdot 10^{-3} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$  er rapportert for  $TiP_2O_7$  av (Nagao et al., 2006) og lavere ledningsevnen på  $1,5\cdot 10^{-5}$  og  $2,5\cdot 10^{-6} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$  i fuktig og tørr oksygen ved 500 °C er rapportert av (Nalini, Haugrud, & Norby, 2010). Aktiveringsenergi på 0,70 eV ved 500 – 674 °C og 0,47 eV ved 692 - 1000 °C rapportert for  $TiP_2O_7$  (Tao, 2009). Ved hjelp av isotopeffekt ble det vist at protoner transporteres i  $TiP_2O_7$  via Grotthus mekanismen. Det er

vist at ledningsevnen til  $\text{TiP}_2\text{O}_7$  minker med økt sitringstemperatur (Lapina, Chatzichristodoulou, Hallinder, Holtappels, & Mogensen, 2014; Nalini, Haugrud, et al., 2010). Samme trender ble funnet for ren og Sc, Y, La-dopet  $\text{ZrP}_2\text{O}_7$  (Nalini, Amezawa, Xing, & Norby, 2010).

Det ble rapportert ledningsevnen på  $5,2 \cdot 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$  og  $1,3 \cdot 10^{-2} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$  for henholdsvis Sc- og Fe-dopet i reduserende atmosfærer ved  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ . I fuktig atmosfære  $8 \cdot 10^{-4}$  og  $7 \cdot 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$  henholdsvis for Sc- og Fe-dopet  $\text{TiP}_2\text{O}_7$  (Nalini, 2010). Det er også vist høy proton ledningsevnen på  $10^{-1}$ - $10^{-2} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$  ved  $100 - 200 \text{ }^\circ\text{C}$  i  $\text{TiO}_2$ - $\text{In}_2\text{O}_3$ - $\text{P}_2\text{O}_5$  system. Det var vist at materialet har «core-shell»-struktur med protonledende  $\text{P}_2\text{O}_5$ - $\text{TiO}_2$ -«shell» og ikke-ledende  $\text{TiP}_2\text{O}_7$ -«core» (Shirai, Satou, Saito, Kuwano, & Shiroishi, 2009). Høy protonledningsevnen i  $\text{Fe}_{0,4}\text{Nb}_{0,5}\text{P}_2\text{O}_7$  var også forklart med «core-shell»-struktur.

(Nalini, 2010) rapporterer at totalledningsevne i pyrofosfater er i følgende rekkefølge:



Ledningsevnen til  $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$ - $\text{H}_3\text{PO}_4$ -kompositt har også blitt testet. Ren  $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$  viser ledningsevnen på  $10^{-6}$ - $10^{-7} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$  ved  $100$ - $200 \text{ }^\circ\text{C}$ , mens prøver med  $\text{H}_3\text{PO}_4$ -overskudd viser mye høyere ledningsevne. Det trekkes fram at ekstra syre spiller en hovedrolle i økning av ledningsevne og protontransport skjer via «core-shell»-struktur (Xu, Tao, & Irvine, 2009).

God ledningsevne har også blitt rapportert i metafosfater. Orthorhombisk  $\text{LaP}_3\text{O}_9$  dopet med Sr viser høy ledningsevnen på  $5 \cdot 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$  ( $700 \text{ }^\circ\text{C}$ , tørr luft) (Anfimova, 2014). Sr-dopet  $\text{LaP}_3\text{O}_9$  har ledningsevnen på  $1,7 \cdot 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$  ved  $700 \text{ }^\circ\text{C}$  (Nalini, 2010).  $\text{CsH}_2\text{PO}_4$  er også veldig lovende material med høy protonledningsevnen på  $2 \cdot 10^{-2} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$  ved  $235 \text{ }^\circ\text{C}$  og  $p_{\text{H}_2\text{O}} = 0,3$  (Anfimova, 2014). Materialer basert på  $\text{CsH}_2\text{PO}_4$  viser høy ledningsevne opptil  $10^{-1} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$  ved temperaturer  $120$ - $300 \text{ }^\circ\text{C}$  (Singh, Kim, Parkash, & Song, 2016) med superprotonisk fase ved  $230 \text{ }^\circ\text{C}$  (Baranov, 1988).

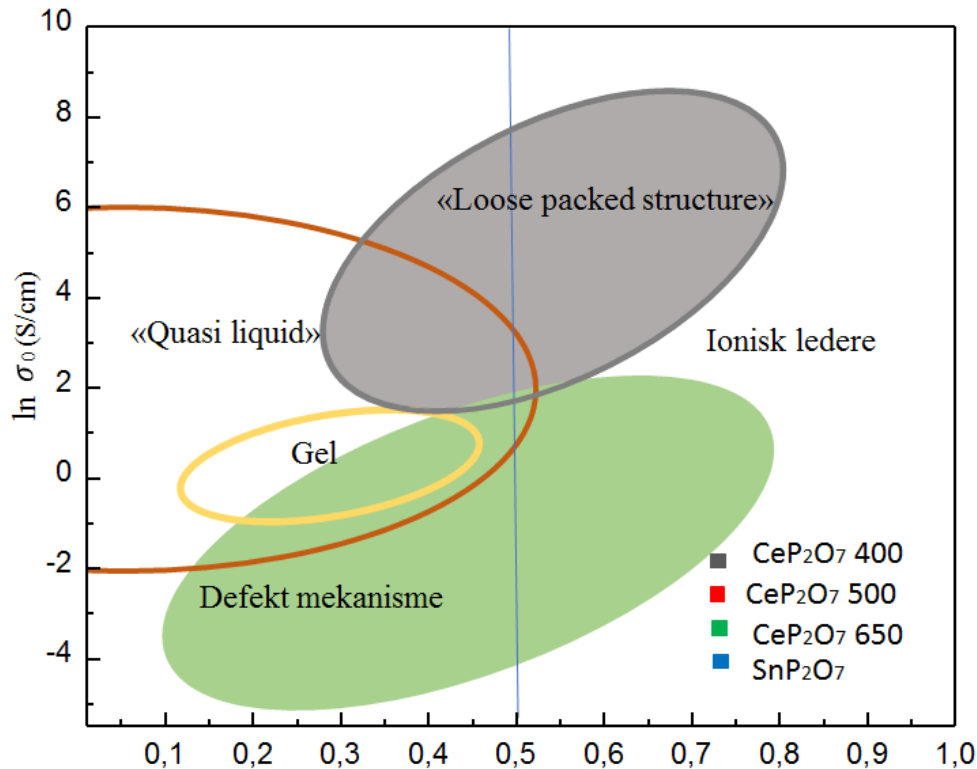
Høy ledningsevnen på  $2,5 \cdot 10^{-2} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$  ( $210 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $P_{\text{H}_2\text{O}} = 0,15 \text{ atm}$ ) er rapportert for ultrafosfat  $\text{CeP}_5\text{O}_{14}$  (Anfimova, 2014), men mulige ladningsbærere nevnes ikke. Det er rapportert ledningsevne på  $4,7 \cdot 10^{-5} - 2,2 \cdot 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$  for dopet ultrafosfat  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{P}_5\text{O}_{14-\delta}$  i temperaturintervallet mellom  $250$  og  $400 \text{ }^\circ\text{C}$  (Unemoto, Amezawa, & Kawada, 2012).

Det ser ut at pyrofosfater av tetravalente elementer  $\text{MP}_2\text{O}_7$  ( $M=\text{Zr}, \text{Sn}, \text{Ti}, \text{Ce}$ ) er mest lovende protonledende elektrolyttmaterialer for intermediate-temperatur (W. Li et al., 2016).

### 3.2 Aktiveringsenergi og pre-eksponentiell

En defekt må overkomme en energi, for å kunne bevege seg i materiale. Verdi av aktiveringsenergi kan gi ledetråd til mulig proton transport mekanisme i materiale. En pre-eksponentiell er strukturell faktor, som viser «hvor mye» mulig plasser i strukturen har defekt til å bevege seg.

Figur 13 viser forhold mellom aktiveringsenergi ( $E_a$ ) og pre-eksponentiell ( $\sigma_0$ ) basert på rapportert verdier til forskjellige grupper proton ledere (Anfimova, 2014).



Figur 13 Forhold mellom aktiveringsenergi og pre-eksponentiell i forskjellige grupper proton ledende materialer.

Proton transport for eksempel i  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  stammer fra transport av defekter.

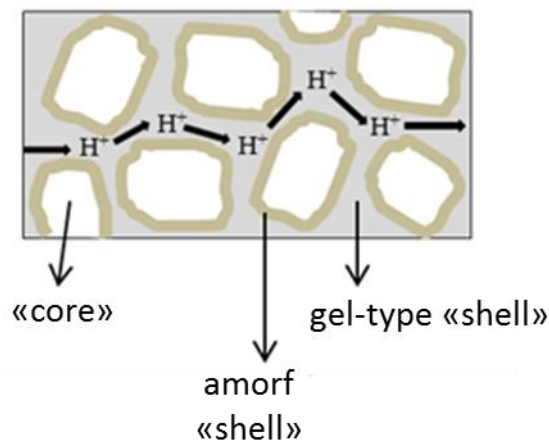
Ionisk ledere har høy aktiveringsenergi og har proton ledningsevne som stammer fra forskjellige typer defekter i materiale.

«Loosely packed lattice» har også høy konsentrasjon av mobile partikler. Aktiverings energi og total ledningsevne er høye og med temperatur økning minker aktiverings energi på grunn av konsentrasjon av ladningsbærere  $\text{H}_3\text{O}^+$  går ned (Anfimova, 2014).

«Quasi liquid» er veldig komplisert proton transport mekanisme. Denne tilstanden kan eksistere både inne og på overflaten av strukturen. Forskjellige ladningsbærere kan transporteres i stoffet. Det kan være hydrerte komplekser som for eksempel  $\text{Ce}(\text{HPO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  i  $\text{Ce}(\text{HPO}_4)_2 \cdot 3.8\text{H}_2\text{O}$ , men også proton hopping via Grotthuss mekanisme er mulig i «Quasi liquid».

Protoner transporteres via gel mekanisme i  $\text{HSbO}_3 \cdot 1-2\text{H}_2\text{O}$ .

I pyrofosfater med ekstra syre kan stigning i ledningsevne forklares med «core-shell»-mekanisme av protontransport (Shirai et al., 2009; Xu et al., 2009). Krystallinsk pyrofosfat «core» ble omgitt med amorf fosfat-«shell» i midten og gel-type-«shell» av amorf fosforforbindelser på utsiden. Protontransport skjer hovedsakelig gjennom gel-type-«shell», mens krystalliske «core» og amorf fosfat-«shell» har dårlig protonledningsevner (Ge et al., 2016). «Core-shell»-mekanismen er vist skjematisk i Figur 14.



Figur 14 «Core-shell»-mekanisme for protontransport, inspirert av (Ge et al., 2016).

Det er forresten ikke alltid mulig å skille mellom to eller flere typer mekanismer ved bruk av aktiverings energi. For eksempel flere proton transport mekanismer kan foregå ved aktiverings energi 0,4-0,6 eV. Forandres transport mekanisme med temperaturen, kan det også være utfordrende å tolke den ved bruk av aktiverings energi.

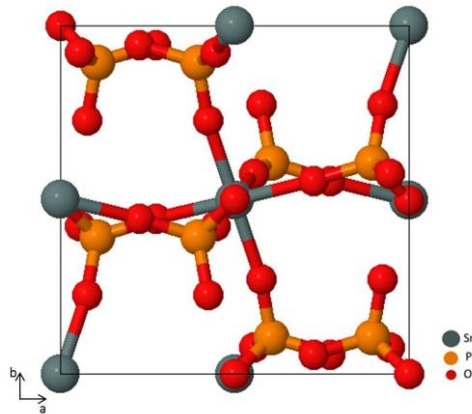
### 3.3 Strukturen av pyrofosfater $\text{SnP}_2\text{O}_7$ og $\text{CeP}_2\text{O}_7$

$\text{SnP}_2\text{O}_7$  er et medlem av  $\text{ZrP}_2\text{O}_7$ -familien av materialer. Flere materialer i denne gruppa viser uvanlig stor termisk utvidelse i et bredt temperaturområde og flere faseoverganger ved avkjøling fra høy temperatur (Anfimova, 2014). Det er rapportert at  $\text{SnP}_2\text{O}_7$  undergår flere faseoverganger ved oppvarming og avkjøling, og har annerledes struktur enn andre medlemmer av  $\text{ZrP}_2\text{O}_7$ -familien (Gover, Withers, Allen, Withers, & Evans, 2002).

Det er vist at  $\text{SnP}_2\text{O}_7$  har kubisk-superstruktur (Gover et al., 2002) eller monoklinstruktur (Fayon et al., 2003) avhengig av framstillings historie av prøven.

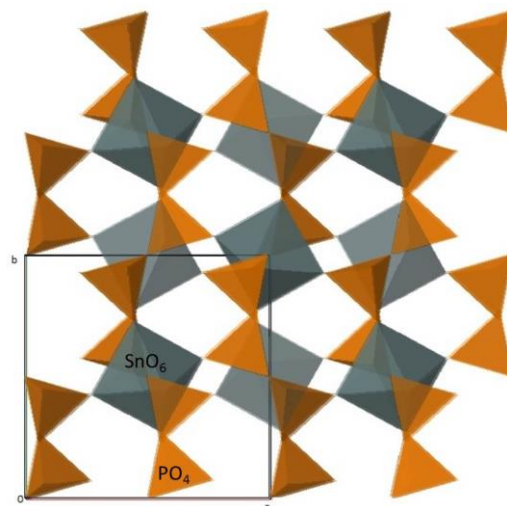
(Gover et al., 2002) har vist at ved romtemperatur har tinn pyrofosfat kubisk-superstruktur med gitterparameter  $a=7.9444\text{\AA}$  og symmetri  $P2_13$ . Ideal kubisk-krystallstruktur til  $\text{SnP}_2\text{O}_7$  er vist i Figur 15 ("Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials," 1977).





Figur 15 Ideell kubiskstruktur av  $\text{SnP}_2\text{O}_7$  ("Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials," 1977)

Kubiskstrukturen til  $\text{SnP}_2\text{O}_7$  kan beskrives på følgende måte:  $\text{SnO}_6$ -oktaedra og  $\text{PO}_4$ -tetraedra deler hjørner og  $\text{PO}_4$ -tetraedre deler et hjørne mellom seg til å danne  $\text{P}_2\text{O}_7$ -enheter som er vist i Figur 16 (Gover et al., 2002).



Figur 16 Ideell kubiskstruktur av  $\text{SnP}_2\text{O}_7$  vist som  $\text{SnO}_6$ -oktaedre og  $\text{PO}_4$ -oktaedre (Gover et al., 2002).

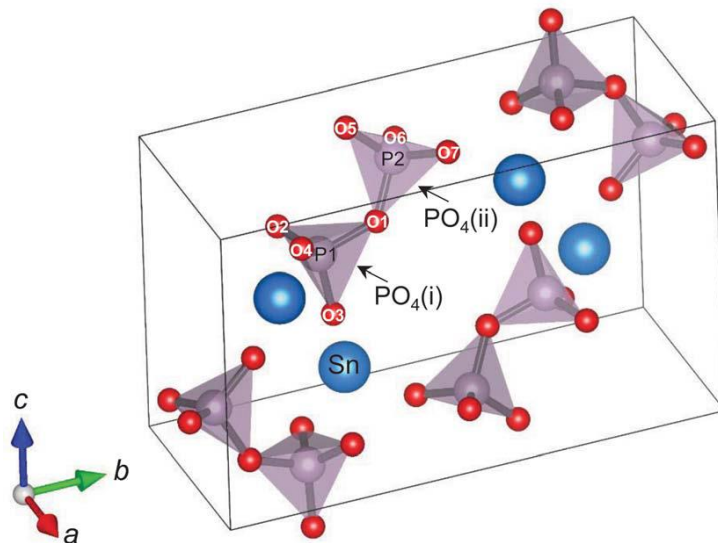
I en ideell kubiskstruktur ligger  $\text{P}_2\text{O}_7$  grupper på tre-fold akser med oksygen i P-O-P-bruer som er inversjon senteret. Bindingsvinkeler i P-O-P-bruer er bestemt av symmetri og skal bli  $180^\circ$  (Fayon et al., 2003). Derimot er P-O-P-bruer i pyrofosfatanioner ikke lineære (C.-H. Huang, Knop, Othen, Woodhams, & Howie, 1975). Energetisk foretrukket vinkel til bindingene i  $\text{P}_2\text{O}_7$  er  $130$ - $160^\circ$ . Ved lav temperatur blir vinkelen enda mindre, og det fører til forvrengning av kubiskstrukturen i  $\text{SnP}_2\text{O}_7$  (Fayon et al., 2003). Ved tilstrekkelig høy temperatur er  $\text{P}_2\text{O}_7$ -enhetene veldig tettpakket, og de kan danne mange plasser som lett kan binde protoner (Jin, Lee, & Hibino, 2010).

$\text{SnP}_2\text{O}_7$  viser to faseoverganger i temperaturområdene mellom 100 og 1243 K. Ved romtemperatur har materialet kubisk-superstruktur og ved oppvarming gjennomgår materialet to faseoverganger. Ved  $287^\circ\text{C}$  har  $\text{SnP}_2\text{O}_7$  triklin undercelle med cellparameter

$a=7,9804\text{\AA}$ ,  $b=7,9708\text{\AA}$ ,  $c=8,003\text{\AA}$ ,  $\alpha = 90,08^\circ$ ,  $\beta = 90,38^\circ$ ,  $\gamma = 90,10^\circ$ . Ved oppvarming til  $557\text{ }^\circ\text{C}$  får tinn pyrofosfat rhombohedrisk-forvringing i undercellen med  $a=8,0132\text{\AA}$ ,  $\alpha = 90,18^\circ$ . Det er vist at materialen har samme struktur opp til  $800\text{ }^\circ\text{C}$ . Ved avkjøling gjennomgår pyrofosfat de samme faseovergangene. Cellevolum per formelenhet er de samme i forhold til temperaturen ved oppvarming og avkjøling. Men faseovergangen tilbake til kubisk-superstruktur ved romtemperatur er mindre brå ved avkjøling. Celleparameter ved romtemperatur forblir uforandret etter oppvarming- og avkjølingsyklusen. Faseovergangene involverer bøyning av P-O-P bindinger i pyrofosfat  $\text{P}_2\text{O}_7$ -gruppe og folding av  $\text{SnO}_6$ -oktaedra (Gover et al., 2002).

Ved tilstrekkelig høy temperatur skulle det forventes at  $\text{SnP}_2\text{O}_7$  får samme kubiskstruktur med  $a \approx 8\text{\AA}$  som andre medlemmer i  $\text{ZrP}_2\text{O}_7$ -familien. Imidlertid, dekomponerer tinn pyrofosfat før denne temperaturgrensen nås.  $\text{SnP}_2\text{O}_7$  har relativt lav dekomponeringstemperatur på  $1100\text{ }^\circ\text{C}$  og porøsitet 28 % (Gover et al., 2002).

Ved bruk av NMR-spektroskopi er det også vist monoklin romtemperaturstruktur i  $\text{SnP}_2\text{O}_7$  med romgruppe  $\text{P}2_1/c$  (Fayon et al., 2003). Beregnet celleparameter er  $a=5,11\text{\AA}$ ,  $b=12,92\text{\AA}$ ,  $c=8,21\text{\AA}$  og  $\beta = 91,32^\circ$  (Terasaka, Toyoura, Nakamura, & Matsunaga, 2015). Det er en Sn-plass, to fosforplasser og syv oksygenplasser.  $\text{PO}_4$ -tetraedra deler et hjørne og former  $\text{P}_2\text{O}_7$ -enheter som vist i Figur 17 (Terasaka et al., 2015).

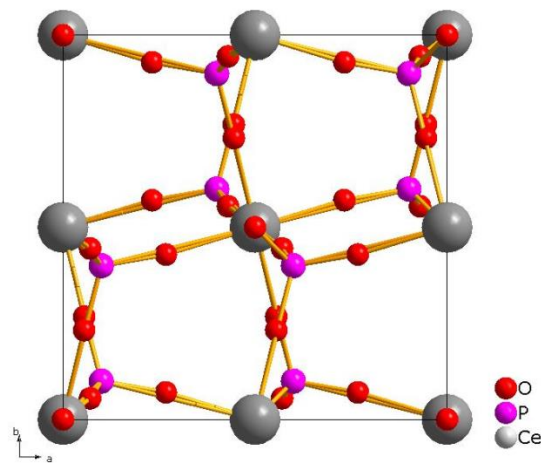


Figur 17 Monoklin-struktur av  $\text{SnP}_2\text{O}_7$ . (Terasaka et al., 2015)

NMR-spektroskopi viser at asymmetriske enheter i  $\text{SnP}_2\text{O}_7$  inneholder minst 49 forskjellige  $\text{P}_2\text{O}_7$ -grupper som korresponderer til 98 uavhengige P-plasser (Fayon et al., 2003).

$\text{CeP}_2\text{O}_7$  er ustabil ved høy temperatur og strukturen var aldri godt karakterisert (White et al., 2008). Det er vist at cerium pyrofosfat har lik struktur med  $\text{SnP}_2\text{O}_7$  og også tilhører en stor gruppe av  $\text{AX}_2\text{O}_7$ -materialer ( $\text{A}=\text{Si}, \text{Zr}, \text{Ce}, \text{Pb}, \text{Th}, \text{U}, \text{Pu}, \text{Ge}, \text{Hf}$  og  $\text{X}=\text{P}, \text{V}$  eller  $\text{As}$ ) (White et al., 2008). Struktur av disse materialene er relatert til  $\text{NaCl}$ -struktur med sentralt arrangert  $\text{AO}_6$ -oktaedre som deler hjørne med  $\text{P}_2\text{O}_7$ . For  $\text{CeP}_2\text{O}_7$  er det rapportert både enkel

kubiskstruktur (Figur 18) (Voellenkle, Wittmann, & Nowotny, 1963) og kubisk-superstruktur med romgruppe  $\text{Pa}\bar{3}$  (Botto & Baran, 1977).



Figur 18  $\text{CeP}_2\text{O}_7$  kubiskstruktur (White et al., 2008)

Triklinikstruktur var også rapportert for  $\text{CeP}_2\text{O}_7$  ved romtemperatur (White et al., 2008). Avvik fra kubisk struktur ved romtemperatur kommer muligens av at P-O-P-bindinger er ikke helt lineære (White et al., 2008).  $\text{CeP}_2\text{O}_7$  undergår en faseovergang mellom 115 °C og 175 °C. Ved 300 °C og opp til 450 °C får  $\text{CeP}_2\text{O}_7$  kubisk-superstruktur med romgruppe  $\text{Pa}\bar{3}$  og celleparameter  $a=8,59259\text{\AA}$  (White et al., 2008). Ceriumpyrofosfat er relativt termisk ustabil og kan dekomponere til flere fosfatfaser ved oppvarming over 400 °C (Singh et al., 2016).

Ceriumpyrofosfat dekomponerer ved høy temperatur. Det fører til dannelse av ceriumoksid og  $\text{P}_2\text{O}_5$ , som kan bli beskrevet med ligningen 3.1:



Dekomponeringsprodukter i form av Ce(III)-fosfater ble observert ved 775 °C og 805 °C (White et al., 2008). Dekomponering av ceriumpyrofosfat til ceriumortofosfat og metafosfat ble observert av (Hiroaki Onodaa & Tanakab, 2010) ved 825 °C. Dekomponering kan beskrives med ligningen:

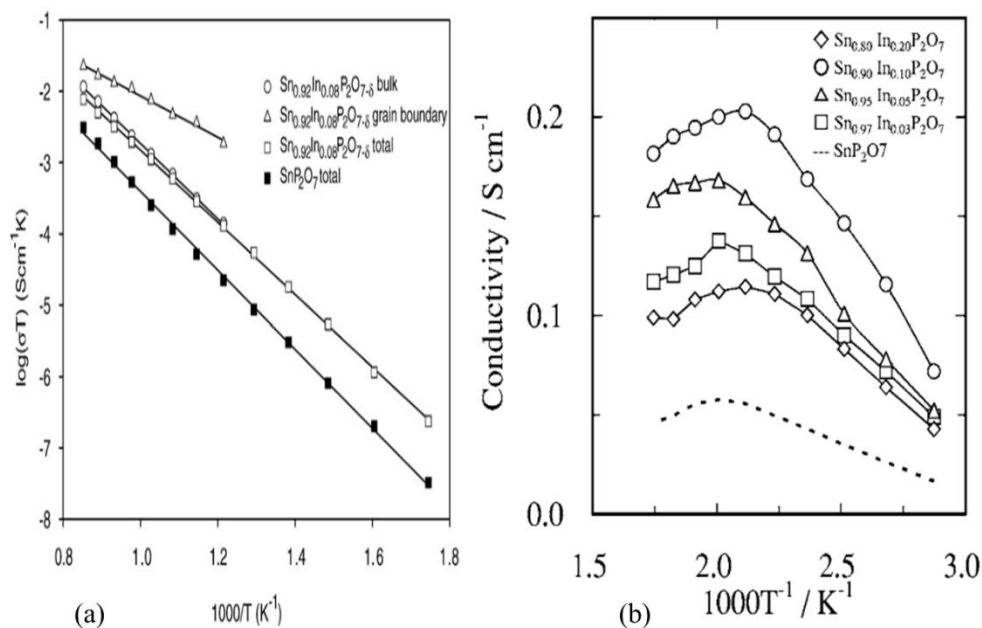


### 3.4 Ledningsevne og protontransportmekanisme i pyrofosfater

#### 3.4.1 $\text{SnP}_2\text{O}_7$

Det er rapportert forskjellige verdier av ledningsevner for tinn pyrofosfat. Lav protonledningsevne på  $6,59 \cdot 10^{-7} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$  ved 750 °C var rapportert av (Singh, Im, Park, & Song, 2012).  $3,3 \cdot 10^{-6} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$  i fuktig atmosfære ved 900 °C er rapportert av (Nalini, 2010) og  $10^{-11} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$  ved 250 °C av (Tao, 2009). Høy ledningsevne på  $4,7 \cdot 10^{-1} \text{ S cm}^{-1}$  ved 250 °C (Nagao et al., 2006). Forklaringer for store variasjoner i rapporterte verdier for ledningsevne for  $\text{SnP}_2\text{O}_7$  kommer senere i avsnittet.

(Nalini, 2010) rapporterer at ledningsevne øker veldig sakte med økende temperatur ved høyere temperaturer i temperatur intervall mellom 500 og 1000 °C og aktiverings energi ble på 0,8 eV. Lignende resultater er rapportert av (Phadke, Bowers, Wachsmann, & Nino, 2011) i temperaturintervall mellom 350 og 600 °C og (Tao, 2009) mellom 280 og 1000 °C (Figur 19 (a)). (Tomita, Kajiyama, Kamiya, Nagao, & Hibino, 2007) rapporterer at ved temperatur 50-350 °C øker ledningsevnen raskt opp til 230 C, så minker den (Figur 19 (b)).



Figur 19 Temperaturavhengighet av ledningsevne for SnP<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (a) rapportert av (Tao, 2009), (b) rapportert av (Tomita et al., 2007)

Det trekkes fram forskjellige forklaringer for store variasjoner i rapporterte verdier for ledningsevne for SnP<sub>2</sub>O<sub>7</sub>. Ekstremt lav protonledningsevne kan muligens bli forårsaket av P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>-grupper mangel i prøvene. Da øker energi bareier for proton transport på grunn av delvis brudd av tilkoblinger i P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>-nettverk (Nagao et al., 2006). Innhold av P<sub>x</sub>O<sub>y</sub>-grupper på overflater og korngrenser i prøven påvirker også protonledningsevnen i SnP<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, da transport skjer via «core-shell» struktur (Jin et al., 2010).

Fosforinnhold er en av faktorene som kan forklare den store forskjellen i ledningsevnen til pyrofosfater (Ge et al., 2016). Overskudd av fosfat øker ledningsevne via dannelse av P<sub>x</sub>O<sub>y</sub>-lager på utsiden av krystallen som danner ekstra transportveier for protoner (Tomita et al., 2007), på den andre siden kan fosfatmangel føre til P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>-mangel og redusere ledningsevnen (Jin et al., 2010).

Stor forskjell i partiklenes størrelse og morfologi i de studerte prøvene kan være en annen forklaring, siden ledningsevnen til SnP<sub>2</sub>O<sub>7</sub>-prøver er veldig følsomme til framstillingshistorie (Tao, 2009).

Ved dekomponering av SnP<sub>2</sub>O<sub>7</sub> dannes det fosforsyre, fosforoksid og SnO<sub>2</sub>. Det kan føre til reduksjon av protonledningsevne i følge (W. Li et al., 2016). På den andre siden fører

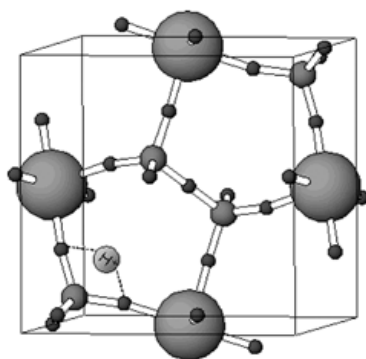
overskudd av syre til at protontransport skjer via «core-shell»-mekanisme og ledningsevnen øker (Nalini, 2010).

Det er vist at innføring av  $H_3PO_4$  i dekomponerte  $SnP_2O_7$ -membraner fører til konvertering av  $SnO_2$  og øking av protonledningsevne fra  $9,7 \cdot 10^{-4} S cm^{-1}$  til  $6,1 \cdot 10^{-2} S cm^{-1}$ . Gjenopprettet  $SnP_2O_7$ -membraner har de samme celleparametere som dekomponerte membraner, men de er amorfe. Det kan være en av grunnene til økningen av ledningsevne. Mangelen av  $P_2O_7^{4-}$  i dekomponerte membraner eller overskudd av fosforsyre i gjenopprettete membraner kan være en annen forklaring på dette (W. Li et al., 2016).

$SnP_2O_7$  viser stor økning i ledningsevne ved  $p_{O_2}$ -økning under oksiderende forhold, så det er en p-type-leder ved tørr atmosfære ( $p_{H_2O}=0,0008 atm$ ) (Nagao et al., 2006; Nalini, 2010). Ved veldig høy temperatur i reduserende atmosfærer øker ledningsevne veldig sakte med økende temperatur. Det forklares med at forskjellige ladningsbærere med høyere aktiveringsenergi begynner å bidra, og n-type-ledningsevne spiller inn ved disse temperaturene. Det skjer muligens på grunn av reduksjon fra  $Sn^{4+}$  til  $Sn^{3+}$  (Nalini, 2010).

Det er store uenigheter angående protontransportmekanismen i  $SnP_2O_7$ . (Tao, 2009) rapporterer at ledningsevnen til  $SnP_2O_7$ -prøver sintret ved lav temperatur under  $650 ^\circ C$  er flere størrelsesordener høyere enn for prøver sintret ved høy temperatur  $1000 ^\circ C$ . Reduksjon av ledningsevne ved økning av siringstemperatur forklares med tap av noen protonledende vannabsorberende komponenter i korngrenser eller i porene til materialet (Tao, 2009).

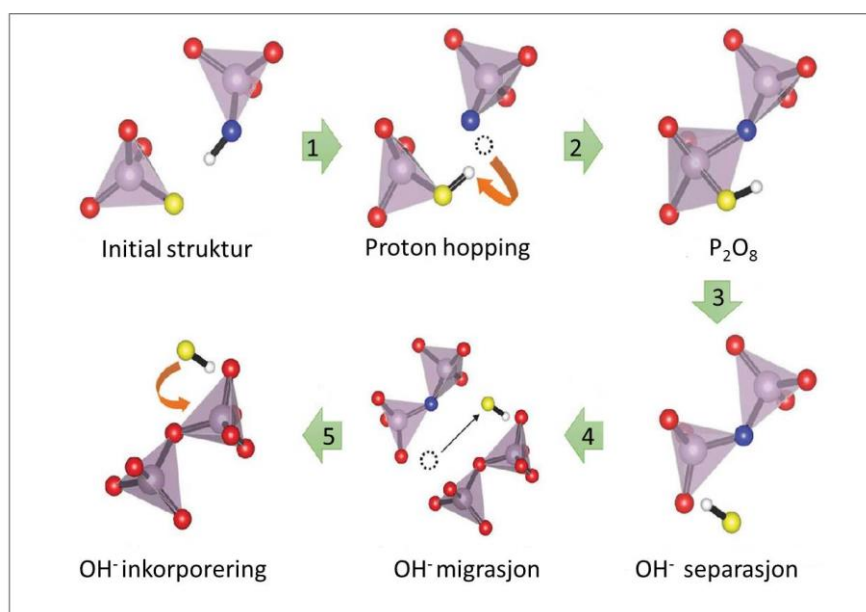
$SnP_2O_7$  viser 1,06-1,44 ganger høyere ledningsevne i våt atmosfære enn i atmosfære med  $D_2O$  (Nagao et al., 2006). Derfor forklarer (Jin et al., 2010) protontransportmekanisme i pyrofosfatet med ikke-klassisk isotopeffekt.  $SnP_2O_7$  har i utgangspunkt ikke noen protoner i bulk. I atmosfære som inneholder hydrogengaser inkorporeres protoner i bulk ved interaksjon mellom vanddamp og elektronhull. Protoner interagerer med oksidioner i gitteret, former hydrogenbindinger og transporteres langs kanaler som er dannet av  $SnO_6$ -oktaedra og  $PO_4$ -tetraedra (Jin et al., 2010). Plassering av proton i  $SnP_2O_7$  foreslått av (Jin et al., 2010) er vist i Figur 20. Lignende mekanisme for protontransport var rapportert for  $LaPO_4$  dopet med Ca eller Sr. Protonledningsevnen er mye mindre for lantanpyrofosfat enn for tinnpyrofosfat, muligens på grunn av forskjellen i sammensetning av oksydanioner  $P_2O_7^{4-}$  og  $PO_4^{3-}$  (Nagao et al., 2006).



Figur 20 Plassering av proton i  $SnP_2O_7$  (Jin et al., 2010)

Isotopeffekt i  $\text{SnP}_2\text{O}_7$  var også observert av (Nalini, 2010). Forholdet mellom protonledningsevne  $\sigma_{\text{H}_2\text{O}}$  og deuteriumledningsevne  $\sigma_{\text{D}_2\text{O}}$  er rapportert til å være 1,26-1,35 ved 1000-500°C. Isotopeffekten viser at protoner er dominerende ladningsbærere i materialet og dominerer ved lav temperatur, og at protontransporten skjer via Grotthuss mekanismen (Nalini, 2010).

Ledningsmekanismen for hydroksidioner i tinnpyrofosfat er modellert ved bruk av første-prinsipp-beregninger (Terasaka et al., 2015). Beregningene var gjort for  $\text{SnP}_2\text{O}_7$  med monoklin-krystallstruktur. I følge disse beregningene er interstitial protoner og hydroksidioner dominerende defekter i  $\text{SnP}_2\text{O}_7$ . Tre kjemiske enheter for hydroksidioner er stabile ifølge beregninger:  $\text{P}_2\text{O}_7$ -enheter dissosiert til to  $\text{PO}_4$  (mest stabil), isolerte hydroksidioner og  $\text{P}_2\text{O}_8$ -enheter bestående av  $\text{PO}_4$  og  $\text{PO}_5$ . Simulasjon ved 1000 K og 1500 K viser protonhopping mellom to  $\text{PO}_4$ -ioner formet via dissosiasjon av  $\text{P}_2\text{O}_7$ , men hydroksidion transporteres aldri til nabo- $\text{P}_2\text{O}_7$ . Migrasjonen av hydroksidioner mellom  $\text{P}_2\text{O}_7$ -enhetene var observert bare ved høy temperatur over 200 K. Langt- rekkende transport skjer gjennom flere metastabile strukturer. Migrasjonen kan beskrives med fem trinn som er skjematisk vist i Figur 21 (Terasaka et al., 2015).



Figur 21 Migrasjon av hydroksidion mellom  $\text{P}_2\text{O}_7$  (Terasaka et al., 2015)

Hver  $\text{P}_2\text{O}_7$ -enhet dissosierer til to  $\text{PO}_4^{4-}$ -ioner. I første trinn hopper protonet fra et  $\text{PO}_4^{4-}$  ion til en annen  $\text{PO}_4^{4-}$  ion (Figur 21 (1)). I andre trinn formes  $\text{P}_2\text{O}_8$ -enhet fra to pyrofosfationer (Figur 21 (2)). Hydroksidionet separeres fra  $\text{P}_2\text{O}_8$  (Figur 21 (3)), migrerer (Figur 21 (4)) og inkorporerer i et annet  $\text{P}_2\text{O}_7$ -ion (Figur 21 (5)). Så gjentar denne prosessen seg. Det er vist at

migrasjonen av hydroksidioner skjer i liten grad. Bulkledningsevne i  $\text{SnP}_2\text{O}_7$  beregnet av (Terasaka et al., 2015) ble mye lavere enn rapportert eksperimentelt av (Nagao et al., 2006).

I følge teoretiske beregninger kunne dannelse av dominerende defekter i  $\text{SnP}_2\text{O}_7$  være kontrollert med doping (Terasaka et al., 2015). Protonledningsevnen i pyrofosfater skulle øke med økning av oksygen og  $\text{P}_2\text{O}_7$ -vakanser, som kan oppnås ved substitusjon av  $\text{Sn}^{4+}$  med akseptordoping (Jin et al., 2010). Derimot er det rapportert forskjellige resultater for akseptordopet  $\text{SnP}_2\text{O}_7$ .  $\text{SnP}_2\text{O}_7$  dopet med In, Al, Mg viser minst en størrelsesorden høyere ledningsevne enn ikke-dopet pyrofosfat rapporterer (Jin et al., 2010). Ledningsevnen på  $1.9 \cdot 10^{-1} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$  ved  $300 \text{ }^\circ\text{C}$  er rapportert for  $\text{Sn}_{1-x}\text{Al}_x\text{P}_2\text{O}_7$  ( $x=0,05$ ) (Tomita et al., 2007). Derimot ved fosfatmangel får Al-dopet  $\text{SnP}_2\text{O}_7$  ekstrem lav ledningsevne, forårsaket av brudd i protontransportveiene (Tomita et al., 2007). Substitusjon med  $\text{In}^{3+}$  for  $\text{Sn}^{4+}$  viser økning i protonledningsevnen til  $1,95 \cdot 10^{-1} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$  ved  $250 \text{ }^\circ\text{C}$  (Nagao et al., 2006). Sc-dopet pyrofosfat viser en størrelsesorden høyere ledningsevnen enn ren  $\text{SnP}_2\text{O}_7$  (Vajeeston Nalini, 2010). Høy ledningsevne ble også rapportert for Mo-dopet  $\text{SnP}_2\text{O}_7$  (Hibino & Kobayashi, 2013).

Defekt strukturen til  $\text{SnP}_2\text{O}_7$  blir ikke påvirket av akseptordoping. Forskjellen mellom ledningsevnen til akseptordopet  $\text{SnP}_2\text{O}_7$  i  $\text{H}_2\text{O}$  og  $\text{D}_2\text{O}$  atmosfærer indikerer at protoner transporteres via Grotthusmekanisme. Protoner transporteres ved dissosiasjon av hydrogenbindinger med oksidioner i  $\text{P}_2\text{O}_7$  (Nagao et al., 2006; Vajeeston Nalini, 2010). Lav ledningsevnen  $\approx 10^{-6} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$  er rapportert for  $\text{SnP}_2\text{O}_7$  dopet med In, Ga, Mg, Zn og Sc av (Phadke et al., 2011). Overskudd av fosforsyre trekkes også fram som mulig forklaring for høy ledningsevne i dopet  $\text{SnP}_2\text{O}_7$  (Phadke et al., 2011). Aktiveringsenergi for In-dopet  $\text{SnP}_2\text{O}_7$  på  $1,05 \text{ eV}$  rapportert av (Tao, 2009).

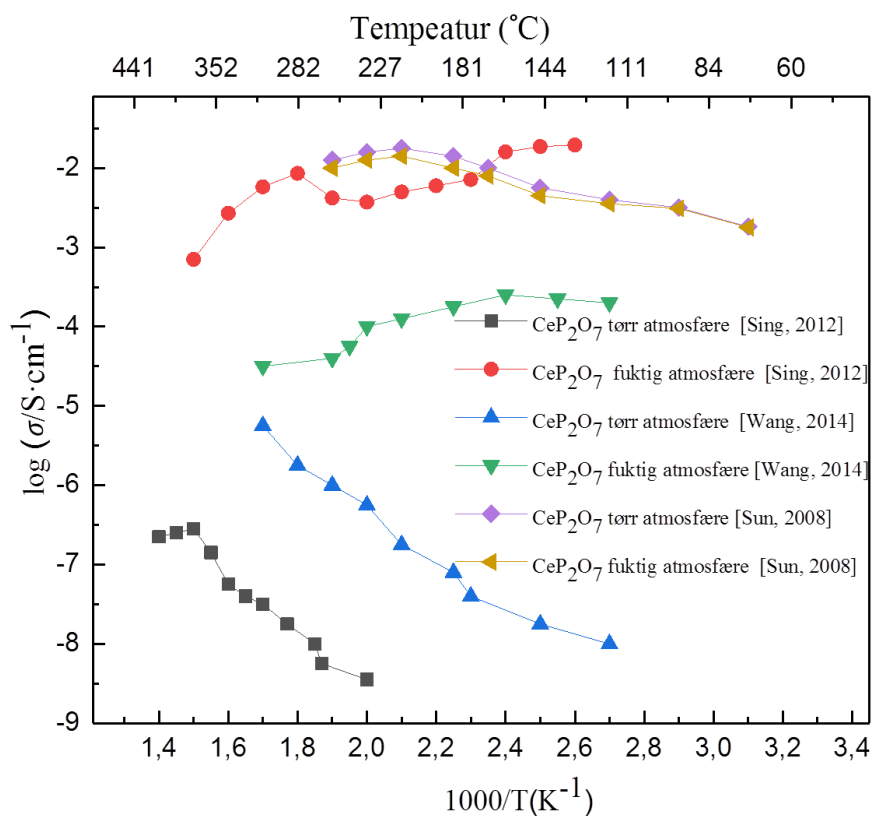
$\text{SnP}_2\text{O}_7$  har blitt karakterisert ved bruk av Impedansspektroskopi (Nalini, 2010). Det er rapportert at bare en halvsirkel i et Nyquistplot ble observert ved  $600$  og  $800 \text{ }^\circ\text{C}$  i fuktig atmosfære ( $5 \cdot 10^6 \text{ Hz}$ ). Ledningsevne reflekterer bidrag fra bulk og mulig fra korn grensene (Nalini, 2010).

### 3.4.2 $\text{CeP}_2\text{O}_7$

Rapporterte verdier av ledningsevne til  $\text{CeP}_2\text{O}_7$  varierer mye. En av forklaringene på det kan være at studerte prøver var sintret ved forskjellige temperatur. (Singh et al., 2012) rapporterer ledningsevne på  $2,1 \cdot 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$  ved  $175 \text{ }^\circ\text{C}$  og  $p_{\text{H}_2\text{O}} = 0,06$  for prøver sintret ved  $400 \text{ }^\circ\text{C}$  (Figur 22). I tørr atmosfære ved temperatur lavere enn  $200 \text{ }^\circ\text{C}$  har  $\text{CeP}_2\text{O}_7$  veldig lav ledningsevne og over  $200 \text{ }^\circ\text{C}$  øker ledningsevne med temperatur øking i tørr atmosfære. Det er vist at  $\text{CeP}_2\text{O}_7$ -ledningsevne er veldig avhengig av fuktighet. Det forklares med at i fuktig atmosfære blir vann til en ladningsbærer og antall tilgjengelige plasser for proton hopping øker (Singh et al., 2012).

Ledningsevne til  $\text{CeP}_2\text{O}_7$  på  $4,2 \cdot 10^{-6} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$  ved  $300 \text{ }^\circ\text{C}$  og  $2,6 \cdot 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$  ved  $150 \text{ }^\circ\text{C}$  henholdsvis i tørr og fuktig atmosfære rapportert av (Wang, Chen, Luo, & Qiao, 2014). Sampler var sintret ved  $350 \text{ }^\circ\text{C}$  i 4 timer.

(Sun et al., 2008) rapporterer høy ledningsevne  $1,8 \cdot 10^{-2} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$  ved  $200 \text{ }^\circ\text{C}$  i tørr luft for sampler sintret ved  $300 \text{ }^\circ\text{C}$  (Figur 22). Bulk-ledningsevne i tørr luft ble observert til å være høyere enn i fuktig luft. Kombinasjon av protoner med elektronhull trekkes fram som mulig forklaring. I tørr atmosfære er elektronhuller dominerende ladningsbærere, mens i fuktig atmosfære blir noe av elektronhull konsumert av kombinasjonen av  $\text{H}^+$  (Sun et al., 2008).



Figur 22 Temperaturavhengighet av ledningsevne for  $\text{CeP}_2\text{O}_7$  (Singh et al., 2012; Sun et al., 2008; Wang et al., 2014)

(Le, Tsai, Yang, Chung, & Lee, 2011) rapporterer veldig høy ledningsevne for  $\text{CeP}_2\text{O}_7$ -prøver sintret ved forskjellige temperaturer. Ledningsevnen er rapportert til å være  $\sim 10^{-2} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$  for prøver sintret ved  $300, 450$  og  $600 \text{ }^\circ\text{C}$  (Le et al., 2011). Ledningsevnen til prøver sintret ved  $750$  og  $900 \text{ }^\circ\text{C}$  er rapportert til henholdsvis  $4,2 \cdot 10^{-4}$  og  $7,8 \cdot 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$  (Le et al., 2011). Det var funnet  $\text{CeP}_3\text{O}_9$ -,  $\text{CePO}_4$ - og  $\text{Ce}(\text{PO}_3)_4$ -faser i prøver sintret ved  $450, 650, 750 \text{ }^\circ\text{C}$  og i prøver sintret ved  $900 \text{ }^\circ\text{C}$  var disse fasene dominerende (Le et al., 2011).

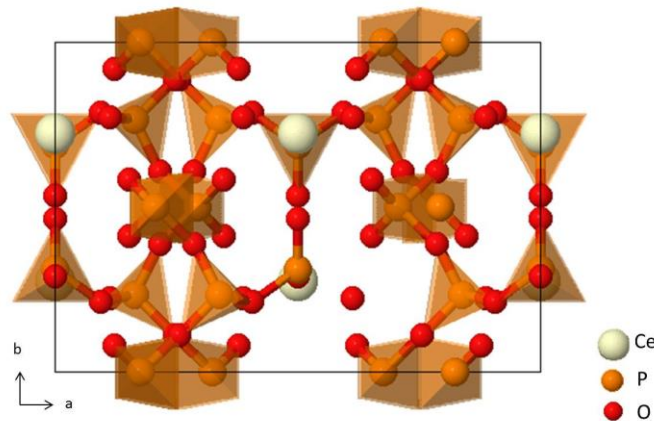
(Wang et al., 2014) rapporterer ledningsevnen for Yb dopet  $\text{CeP}_2\text{O}_7$  på  $9,6 \cdot 10^{-5} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$  ved  $300 \text{ }^\circ\text{C}$  i tørr atmosfære og  $3,3 \cdot 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$  i fuktig atmosfære ved  $150 \text{ }^\circ\text{C}$ . Ledningsevne i Mg-dopet  $\text{CeP}_2\text{O}_7$  er  $4,0 \cdot 10^{-2} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$  (Le et al., 2011). MnO-dopet  $\text{CeP}_2\text{O}_7$  har lav porøsitet og ledningsevnen på  $1,15 \cdot 10^{-6} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$  i fuktig atmosfære. Sn- og Zr-dopet ceriumpyrofosfat har ledningsevnen henholdsvis  $2,15 \cdot 10^{-5} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$  og  $9,09 \cdot 10^{-5} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$  ved  $750 \text{ }^\circ\text{C}$  (Singh et al., 2016). Komposittmaterialer basert på  $\text{CeP}_2\text{O}_7/\text{BPO}_4$  viser veldig høy protonledningsevnen  $12 \cdot 10^{-2} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$  (X. Huang et al., 2016).



### 3.5 Strukturen og protonledningsevne i $\text{CeP}_5\text{O}_{14}$

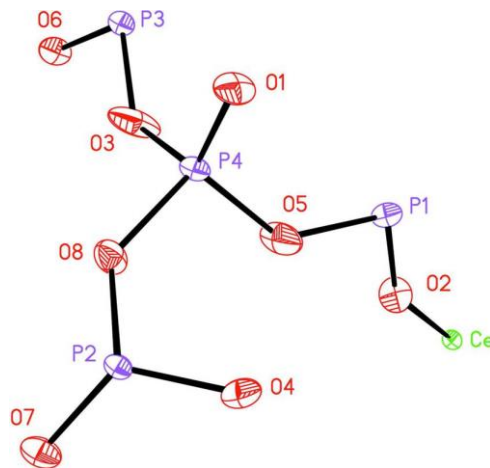
En av egenskapene til metallfosfater er å forme spesifikke krystallstrukturer. Ultrafosfater har nettverksstruktur som er representert med anioner  $[\text{P}_{n+2}\text{O}_{(3n+5)}]^{n-}$ , hvor  $n = 2, 3, 4, 6$  (Hiroaki Onodaa & Tanakab, 2010; Zhu, Cheng, & Zhang, 2008). Anioner inneholder mange P-O-P-bindinger, så det er bare få salter av ultrafosfater som er stabile, unntatt salter av sjeldne jordartsmetaller (Onoda et al., 1999). Sjeldne jordartsmetall ultrafosfater kan bli klassifisert i fire strukturelle typer: monoklin ( $P2_1/a$ ), monoklinik ( $C2/c$ ), ortorombisk ( $Pnma$ ) og triklin (P1) (Zhu et al., 2008).

Det er rapportert orthorombisk-krystallstruktur med romgruppe  $Pnma$  for  $\text{CeP}_5\text{O}_{14}$  og celleparameter  $a=13,1252\text{\AA}$ ,  $b=8,7991\text{\AA}$  og  $c=9,0741\text{\AA}$  for  $\text{CeP}_5\text{O}_{14}$ . Orthorombisk-strukturen til ceriumultrafosfat er skjematisk vist på Figur 23 (Zhu et al., 2008).



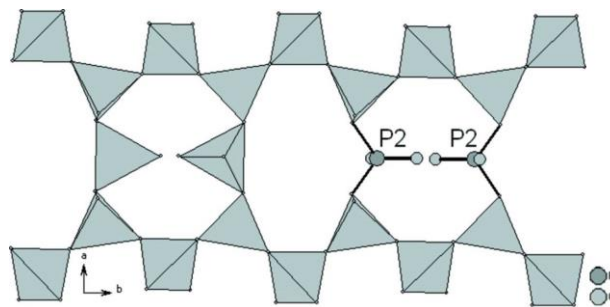
Figur 23  $\text{CeP}_5\text{O}_{14}$  ortorombisk struktur (Zhu et al., 2008)

Hovedelementet i dette atomarrangementet består av et cerium, fire fosfor og åtte oksygen atomer i en enhetscelle (Figur 24) (Zhu et al., 2008).



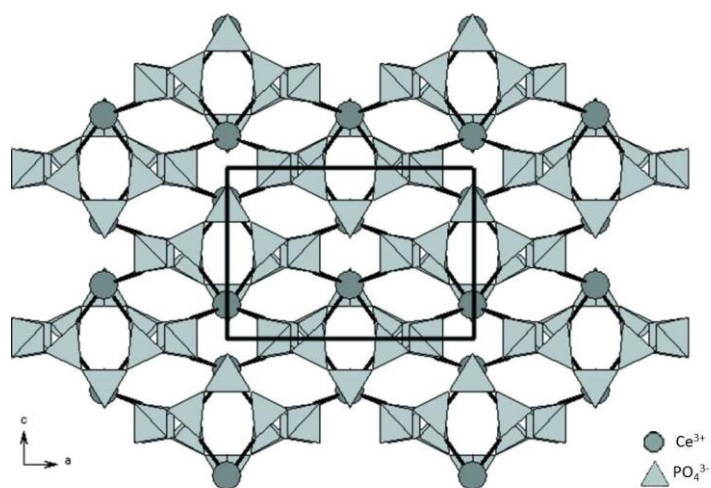
Figur 24 Asymmetrisk enhet presentert i  $CeP_5O_{14}$  med ortorombisk struktur (Zhu et al., 2008)

Strukturen til ceriumultrafosfat kan bli beskrevet på følgende måte. Nærliggende  $(P_5O_{14})^{3-}$  anioner er koblet sammen via et  $Ce^{3+}$ -kation.  $CeO_8$ -polyedre deler hjørner med åtte  $PO_4$ -tetraedre med varierende Ce-O-distanser (fra 2,436 Å til 2,534 Å). Den korteste Ce-Ce-avstanden er 5,2271Å (Zhu et al., 2008).  $(P_5O_{14})^{3-}$ -anioner kan bli beskrevet som to  $PO_4$  uendelig kjeder linket med  $P(2)O_4$ -tetraedra, som er vist i Figur 25 (Zhu et al., 2008).



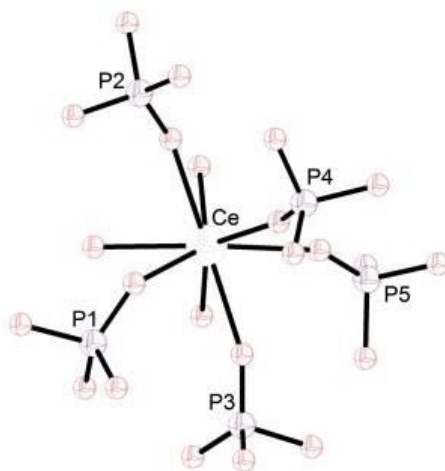
Figur 25  $CeP_5O_{14}$  orthorombisk struktur representert som  $(P_5O_{14})^{3-}$  anioner (Zhu et al., 2008)

$P(1)O_4$ -,  $P(3)O_4$ - og  $P(4)O_4$ -tetraedra deler hjørner og former uendelig skråkjeder langs  $b$ -aksen. Langs  $a$ -aksen deler  $P(2)O_4$ -tetraedra hjørner med to nærliggende  $PO_4$  uendelig kjeder. Sløyfer av  $(P_5O_{14})^{3-}$ -anioner er observert parallelt til  $b$  aksen (Zhu et al., 2008). Strukturen til  $CeP_5O_{14}$  prosjektert på  $b$ -akse, er vist skjematisk i Figur 26 (Zhu et al., 2008).



Figur 26 Strukturen av orthorombisk  $CeP_5O_{14}$  projisert langs  $b$  aksen (Zhu et al., 2008)

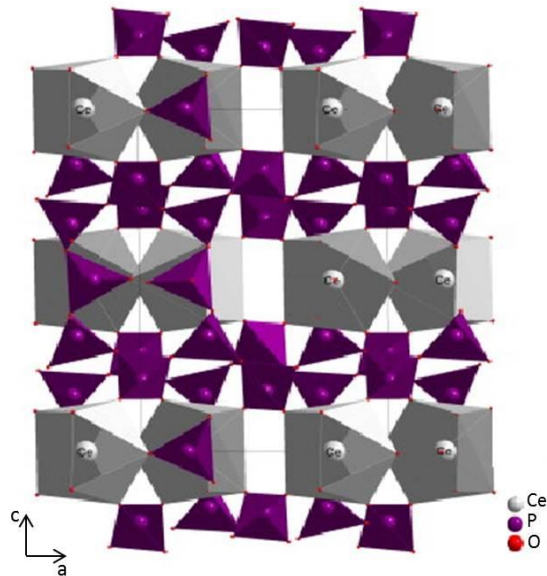
Det er også rapportert monoklin-struktur for  $CeP_5O_{14}$  framstilt med fluks-metode. Monoklin  $CeP_5O_{14}$  har  $P2_1/c$  romgruppe med celleparameter  $a=8,80 \text{ \AA}$ ,  $b=9,07 \text{ \AA}$ ,  $c=13,11 \text{ \AA}$  og  $\beta = 90,47^\circ$ . Det er ett cerium, fem fosfor og fjorten oksygenatomer i en enhetscelle (Figur 27). De fem fosforatomene har ikke ekvivalent posisjon, og hvert fosforatom med fire nabo-oksygenatomer former  $PO_4$ -tetraeder. Koordinasjon av  $PO_4$ -tetraedrene er ikke helt symmetrisk. P-O-avstanden i  $PO_4$ -tetraedre varierer fra  $1,459 \text{ \AA}$  til  $1,618 \text{ \AA}$  og P-O-P-vinkel varierer fra  $98,968^\circ$  til  $123,044^\circ$  (Mesfar, Abdelhedi, Dammak, & Ferid, 2012).



Figur 27 Asymmetrisk enhet presentert i  $CeP_5O_{14}$  med monoklinikk-strukturen (Mesfar et al., 2012).

Monoklin-strukturen i ceriumultrafosfat kan bli beskrevet med  $PO_4$ - og  $CeO_8$ -grupper, som deler et oksygenatom og former nettverk i tre dimensjoner. Nettverket har avgrensede

kryssende tunneler. Strukturen av monoklin  $\text{CeP}_5\text{O}_{14}$  prosjektert langs  $ac$  plan er vist skjematisk i Figur 28 (Mesfar et al., 2012).

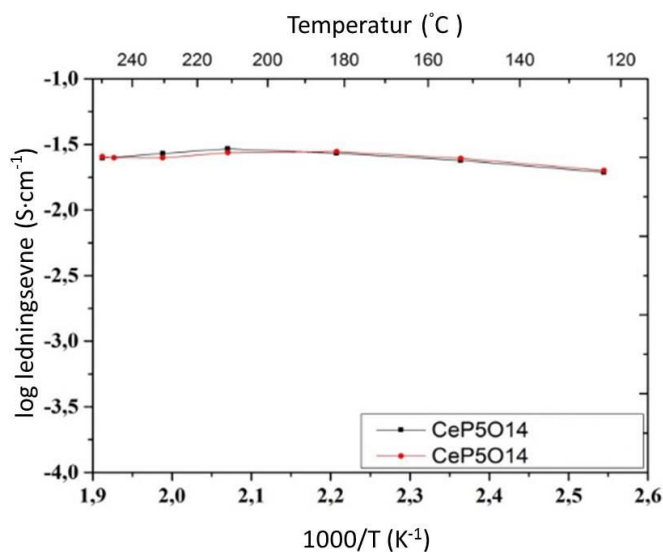


Figur 28 Strukturen av monoklin  $\text{CeP}_5\text{O}_{14}$  prosjektert langs  $ac$  plan (Mesfar et al., 2012)

Det er rapportert mekaniske effekter i ceriumultrafosfat. Ved knusing av ultrafosfat omstruktureres P-O-P-bindinger til P-O-H-bindinger (Onoda et al., 1999).

Det er rapportert at  $\text{CeP}_5\text{O}_{14}$  dekomponeres ved  $\sim 900$  °C med frigjørelse av  $\text{P}_4\text{O}_{10}$ . Ved 1100 °C forandres ceriumultrafosfat til en glassaktig tilstand (Krasnikov, Vaivada, & Konstants, 1988).

(Anfimova, 2014) rapporterer høy protonledningsevne på  $2.5 \cdot 10^{-2} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$  (210 °C,  $\text{P}_{\text{H}_2\text{O}} = 0.15$  atm) i ortorombisk ultrafosfat  $\text{CeP}_5\text{O}_{14}$  (Figur 29)



Figur 29 Ledningsevne av to separert framstilte  $CeP_5O_{14}$ -prøver ved  $p_{H_2O} = 0,15 \text{ atm}$ . (Anfimova, 2014)

Det er vist at ledningsevnen øker fra  $0,02 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$  ved  $120 \text{ }^\circ\text{C}$  til  $0,025 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$  ved  $210 \text{ }^\circ\text{C}$ . I temperaturintervallet  $210 - 250 \text{ }^\circ\text{C}$  minket ledningsevnen. Etter 6 timer ved  $250 \text{ }^\circ\text{C}$  og  $p_{H_2O} = 0,15 \text{ atm}$  ble maksimum ledningsevnen  $0,0033 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ . Ledningsevnen forble stabil selv etter 18 timer ved samme forhold. Cerium ultrafosfat viste termisk stabilitet opp til  $650 \text{ }^\circ\text{C}$ .  $CeP_5O_{14}$  er en lovende protonleder for intermediate-temperatur (Anfimova, 2014).



## 4 Eksperimentelt

Denne kapitel beskriver eksperimentelt metoder brukt i oppgaven. Først ble prøvepreparering dekket. Framstilling av cerium ultrafosfat ble etterfulgt av framstilling av pyrofosfater, tablett preparering og massetetthetsmålinger. Deretter ble karakterisering av struktur med Røntgendiffraksjon (XRD) beskrevet. Analyse av mikrostruktur og morfologi utført med skanningselektronmikroskopi (SEM) og energispredende røntgenspektroskopi (EDS) ble beskrevet her. Det ble også gitt detaljert beskrivelse av instrumentene brukt i denne oppgaven, som ProboStat<sup>TM</sup> målecelle for elektriske målinger og gassmikseren. Elektriske målingene i denne oppgaven ble tatt ved likevekt som funksjon av temperaturen. Mulige feilkilder og usikkerheter knyttet til eksperimentene ble diskutert. Det ble også nevnt noen forslag til å redusere og eliminere feilkilder.

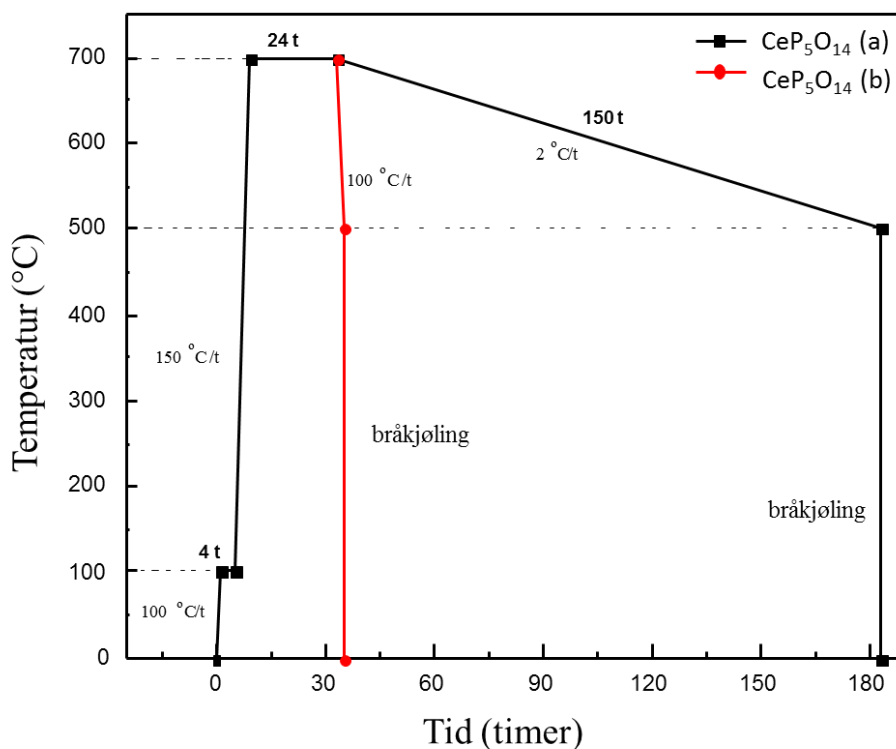
### 4.1 Prøvepreparering

I dette arbeidet ble  $\text{CeP}_5\text{O}_{14}$ -prøver framstilt med keramisk metode (KM), mens prøvene av pyrofosfater  $\text{CeP}_2\text{O}_7$  og  $\text{SnP}_2\text{O}_7$  ble preparert med våtkjemisk metode (VM).

#### 4.1.1 Framstilling av $\text{CeP}_5\text{O}_{14}$

Ultrafosfateprøver av  $\text{CeP}_5\text{O}_{14}$  ble framstilt med keramisk metode ved bruk av prosedyren som beskrevet av (Zhu et al., 2008) og (Anfimova, 2014).  $\text{CeO}_2$  og  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  ble brukt som utgangsmaterialer, deres karakteristikk er presentert i Tabell 2.

Den nødvendige mengden av utgangsmaterialene ble veid nøyaktig i henhold til det støkiometriske forholdet i fosfatet på Sartorius ED224S analytiske vekt. Tre forskjellige molarforhold Ce/P: 1:5, 1:7, 1:12 ble brukt. Reaktantene ble blandet grundig og malt i en agatmortel i en time ved bruk av isopropanol for å gjøre blandingen mer homogen. Bruk av tradisjonell mortel og pistill var foretrukket istedenfor mekanisk kulemølle for å unngå forurensning. Den homogene reaktantblandingen ble deretter plassert i en digel og komprimert. Både platina- og karbondigeler ble brukt i dette arbeidet. Digelen ble varmet i en varmeovn på 100 °C i 4 timer. Deretter ble miksturen malt til fint pulver i en agatmortel ved bruk av isopropanol, før den ble plassert i digelen igjen. Digelene ble lukket, karbondigelen ble dekket med platinafolie og platinadigelen ble lukket ved å klemme sammen dens øverste kanter. Den lukkede digelen var plassert i en kammerovn med ohmisk oppvarming. Blandingen ble varmet forsiktig opp til 700 °C og kalsinert ved denne temperaturen i 24 timer. Deretter ble blandingen sakte avkjølt til 500 °C med en hastighet på 2 °C per time, til sammen ble det brukt 150 timer bare til denne avkjølingen. Det polykrystallinske pulveret oppnådd etter kalsinering ble bråkjølt til romtemperatur Figur 30 (a).



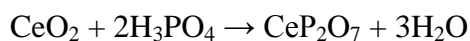
Figur 30 Temperaturprogramprofilen for framstilling av  $CeP_5O_{14}$ : (a) framstilling beskrevet av (Zhu et al., 2008), (b) forkortet avkjølingsprosess.

Framstillingen av  $CeP_5O_{14}$  tar veldig langt tid, mer enn en uke. Derfor ble det i dette arbeidet gjort forsøk på å forkorte framstillingstiden ved å gjøre avkjølingsprosessen etter kalsinering kortere (Figur 30 (b)). Framstillingsprosessen var den samme, den eneste forskjellen var at det ble brukt bare 2 timer på å avkjøle prøven fra 700 °C til 500 °C. Temperaturprofil for framstilling av  $CeP_2O_7$  beskrevet av (Zhu et al., 2008) er vist i Figur 30 (a), mens Figur 30 (b) viser prosessen med forkortet avkjølingstid.

#### 4.1.2 Framstilling av pyrofosfater

Pyrofosfater  $CeP_2O_7$  og  $SnP_2O_7$  var framstilt ved våtkjemisk metode som beskrevet av (Singh et al., 2012; Sun et al., 2008; Wang et al., 2014) og (Nalini, 2010).

For framstilling av ceriumpyrofosfat, ble  $CeO_2$  mikset med 80 vektprosent  $H_3PO_4$  til en homogen blanding i romtemperatur. Blandingen ble varmet på en varmeplate på 150 °C med magnetrører i 3 timer, deretter plassert i en aluminadigel som ble lukket med en aluminaplate og kalsinert på 500 °C i 3 timer. Dannelse av ceriumpyrofosfat kan bli beskrevet med ligningen 4.1 (Hiroaki Onodaa & Tanakab, 2010):

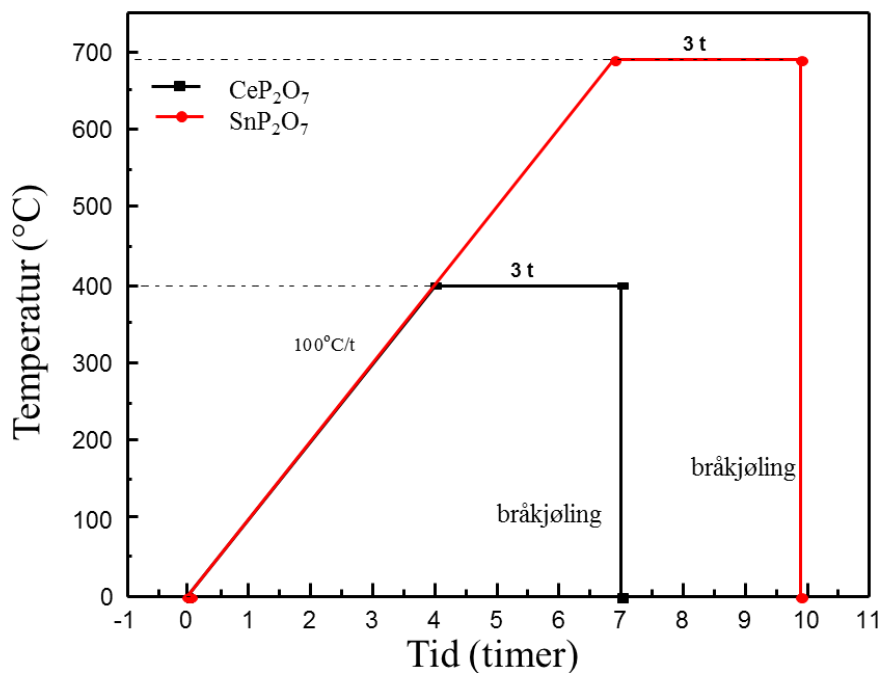


4.1



Tinnoksid ble brukt som startmateriale for framstilling av  $\text{SnP}_2\text{O}_7$ . Oksidet ble mikset med 80 vektprosent  $\text{H}_3\text{PO}_4$  i romtemperatur til en homogen blanding ble oppnådd. Molarforholdet for Sn/P var 1:2,3. Blandingen ble varmet under opprøring på  $200\text{ }^\circ\text{C}$  i 3 timer inntil den ble til en pasta. Pastaen ble tørket på  $100\text{ }^\circ\text{C}$  i 24 timer, malt i en agatmortel, deretter kalsinert i en lukket aluminadigel på  $690\text{ }^\circ\text{C}$  i 3 timer.

Temperaturprofiler for kalsinering av pyrofosfater er vist i Figur 31.



Figur 31 Temperaturprogramprofilen for kalsinering av  $\text{CeP}_2\text{O}_7$  og  $\text{SnP}_2\text{O}_7$

Fosfor/metal-forhold i fosfater og startkemikaler ved syntese kan påvirke ledningsevnen i de syntetiserte materialene. For å unngå tap av fosfor under syntesen ble et molarforhold mellom startmaterialene Ce/P og Sn/P på 1/2,3 brukt istedenfor 1/2 som er det teoretisk nødvendige forholdet.

#### 4.1.3 Sintring

Etter kalsinering ble alle prøvene malt i alkohol til fint pulver i en agatmortel og tørket i varmeskapet. Pulveret ble mikset med organisk «binder» som inneholder B-60 polymerer oppløst i etyl acetat. Det ble brukt 5-20 dråper av binder per gram av pulver. Prøvene ble kaldpresset til 10 mm tabletter ved bruk av Specac GS15011 hydrauliskspresse og med et enakset trykk på 100 MPa for  $\text{CeP}_2\text{O}_7$ ,  $\text{CeP}_5\text{O}_{14}$  og 200 MPa for  $\text{SnP}_2\text{O}_7$ . Dette ble gjort for å maksimere tettheten av prøven. Deretter ble alle prøvene sintret for å bli kvitt overskudd av syre.  $\text{CeP}_5\text{O}_{14}$  var sintret på  $650\text{ }^\circ\text{C}$  i 6 timer. Pyrofosfate  $\text{CeP}_2\text{O}_7$  - prøver ble sintret på  $400\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $500\text{ }^\circ\text{C}$  og  $650\text{ }^\circ\text{C}$  i 6 timer.  $\text{SnP}_2\text{O}_7$  ble sintret på  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  i 3 timer. Etter sintring ble

prøvene som ble brukt til elektriske målinger oppbevart i eksikator for å unngå hydrering og dekomponering.

#### 4.1.4 Kjemikaler

Startkjemikaler brukt i KM- og VM-syntesene er angitt henholdsvis i Tabell 2 og Tabell 3.

Tabell 2: Kjemikaler brukt i KM-syntese av  $CeP_5O_{14}$

IUPAC navn	Kjemisk formel	Renhet	Produsent
Cerium(IV) oxide	$CeO_2$	99,5%	Alfa Aesar
Ammonium dihydrogen phosphate	$NH_4H_2PO_4$	99%	Fluka

Tabell 3: Kjemikaler brukt i VM syntese of  $CeP_2O_7$  og  $SnP_2O_7$

IUPAC navn	Kjemisk formel	Renhet	Produsent
Cerium(IV) oxide	$CeO_2$	99,5%	Alfa Aesar
Tin (IV) Oxide	$SnO_2$	99,9%	Alfa Aesar
Fosforsyre	$H_3PO_4$	80% wt.	Protia

#### 4.1.5 Massetetthetsmålinger

Massetettheten av hver prøve ble estimert fra diameter, tykkelse og vekt til tablett. Tykkelsen av tablett ble målt med et digitalt mikrometer og tablett ble veid på en analytisk vekt. Den relative massetettheten av hver pellet ble deretter beregnet ved bruk av den teoretiske massetettheten som var blitt rapportert i litteraturen. Det ble gjort målinger både på relativt tette prøver (over 80% relativ tetthet) og porøse prøver (under 80% relativ tetthet) i dette arbeidet.

En oversikt over alle prøvene studert i dette prosjektet med syntesemetode, sintringstemperatur og massetetthet er vist i Tabell 4.

Tabell 4: Oversikt over alle prøvene studert i dette prosjektet.

Nominell sammensetning	Framstillingsmetode	Sintrings-temperatur (°C)	Relativ massetetthet $\rho_{rel}$ [%]	Prøvens farge	Forkortet navn
CeP <sub>5</sub> O <sub>14</sub>	KM	650	88	grå	CeP <sub>5</sub> O <sub>14</sub> 88
CeP <sub>5</sub> O <sub>14</sub>	KM	650	82	grå	CeP <sub>5</sub> O <sub>14</sub> 82
CeP <sub>5</sub> O <sub>14</sub>	KM	650	61	lysgrå	CeP <sub>5</sub> O <sub>14</sub> 61
CeP <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	VM	400	75	gull	CeP <sub>2</sub> O <sub>7</sub> 400
CeP <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	VM	500	83	grå-gull	CeP <sub>2</sub> O <sub>7</sub> 500
CeP <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	VM	650	82	grå	CeP <sub>2</sub> O <sub>7</sub> 650
SnP <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	VM	1000	98	hvit	SnP <sub>2</sub> O <sub>7</sub>

#### 4.1.6 Elektroder

Sirkulære platinaelektroder med en diameter på ca. 0,7 cm ble malt på hver side av SnP<sub>2</sub>O<sub>7</sub>-prøvene med platinamaling (Pt Ink, Metalor M-001511), deretter ble prøvene tørket i 30 min i varmeskapet ved 100 °C. Prosessen ble gjentatt tre ganger, deretter ble prøven varmet ved 1000 °C i 1 time for å brenne elektroder.

Det ble malt sirkulære sølvelektroder (sølv Degussa) med en diameter på ca. 0,5 cm på hver side av CeP<sub>5</sub>O<sub>14</sub>- og CeP<sub>2</sub>O<sub>7</sub>-prøvene. Disse ble tørket i varmeskap i 10 min ved 100 °C. Prosessen ble gjentatt tre ganger. For å brenne elektroder ble prøvene varmet opp til sin respektive sintringstemperatur.

## 4.2 Strukturell karakterisering

### 4.2.1 XRD

Røntgendiffraksjon er en utbredt og effektiv teknikk for materialkarakterisering. De kjemiske forbindelsene kan identifiseres utfra deres krystallinske struktur og faser. Røntgendiffraksjonens prinsipp kan forklares på følgende måte: En monokromatisk røntgenstråle sendes gjennom en krystallinsk prøve. Strålen reflekteres fra gitterplanet i krystallen og gir et diffraksjonsmønster som er unikt for hver substans (Leng, 2008).

Strukturen og faserenheten av alle prøvene ble systematisk kontrollert med røntgendiffraksjon.

Målingene ble utført av to diffraktometre: Siemens Bruker D5000 og Rigaku MiniFlex600. MiniFlex600 XRD diffraktometer ble kjørt i  $\theta$ - $2\theta$  geometri uten monokromator, med et diffraksjonsintervall på 15–120° (2 $\theta$ ) og skannehastighet på 1°/min. Bruker XRD diffraktometer ble kjørt i Bragg-Brentano geometri med MoK $\alpha$  stråling ( $\lambda = 0.7107 \text{ \AA}$ ).

XRD ble utført både før og etter sintring og etter elektriske målinger. Resultatene ble analysert med software DIFFRAC.EVA v4.0 (Mfr. Bruker AXS) og sammenlignet med Crystallography Open database (COD).

Røngendiffraksjon-«refinement analyse» var brukt for å finne de strukturelle parameterne for de ulike prøvene.

Rietveltmetoden ble brukt ved hjelp av programmet TOPAS v4.0 (Mfr. Bruker AXS). Enhetscelleparametere, five-order Chebyshev polynomial, bakgrunnsfunksjon, prøveforskyving, toppformer og posisjoner, skallfaktor, plassbesettelse (occupancies) og krystallstørrelse ble brukt i analysen. Strukturelle parameterne rapportert av (Zhu et al., 2008), (White et al., 2008) og (Mesfar et al., 2012) ble brukt som startstrukturmodell for henholdsvis  $\text{CeP}_5\text{O}_{14}$ ,  $\text{CeP}_2\text{O}_7$  og  $\text{SnP}_2\text{O}_7$ .

#### **4.2.2 SEM**

Mikrostruktur og morfologisk analyse i denne oppgaven ble utført ved hjelp av en EI Quanta 200 mikroskop med en «field emission gun» (FEG).

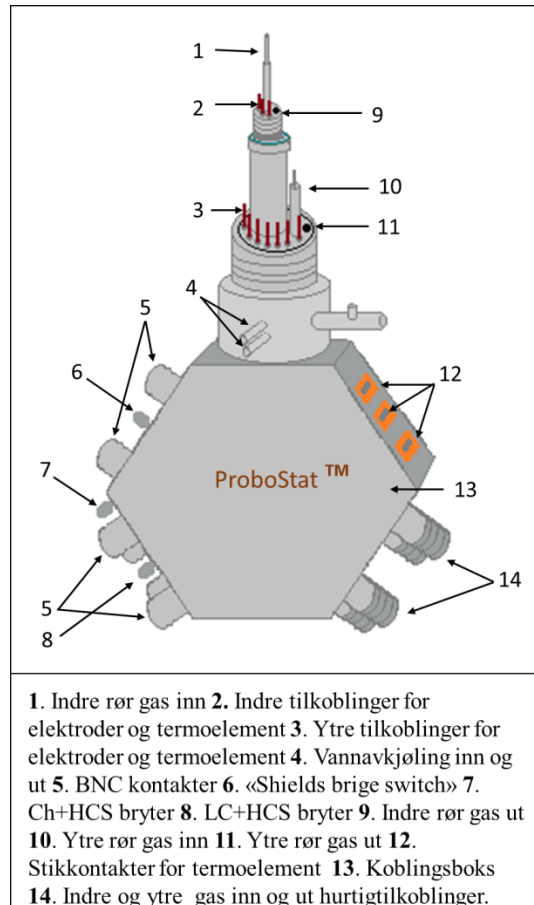
Det er tre vakuummoduser som kan brukes på instrumentet: høyvakuummodus (HV), lavvakuum (LV) og environmental SEM (ESEM). Lavvakuum-modus (40 Pa) ble brukt i dette arbeidet.

Quanta SEM er utstyrt med tre standarddetektorer: Large-field detektor (LFD), Everhart-Thornley-detektor for sekundærelektroner (ETD) og en detektor for tilbakespredte elektroner (SSD). I dette arbeidet ble bare ETD- og SSD-detektorene brukt. For å eliminere eventuelle bildeforvrengning for eksempel kanteffekter ble MIX-bilder tatt ved å legge signaler fra ETD- og SSD-detektorene over hverandre. Kvalitative og kvantitative kjemisk analyser av prøvene ble gjort med energispredende røntgenspektrometer (EDS) ved hjelp av en EDAX Pegasus 2200 detektor. Analysene ble utført med akselerasjonsspenninger fra 10 til 20 kV.

### **4.3 Apparater**

#### **4.3.1 Målecelle**

Målinger av ledningsevne ble gjort ved bruk av ProboStat<sup>TM</sup> målecelle (NorECs AS, Norway). Målecellen kan ha forskjellige konfigurasjoner, slik at den kan brukes for flere anvendelser som å teste brenselceller, måle van der Pauw-ledningsevne, Seebeck-koeffisient og andre tester av uorganisk materialer og keramer. Målecellen kan benyttes i en rekke atmosfærer og temperaturer (opp til 1600 °C) og kan anvendes til prøver med forskjellig geometri. En ProboStat med basiskomponenter er vist skjematisk i Figur 32 (NorECs AS, 2017).



Figur 32 ProboStaten med basiskomponenter

Hoveddelen av ProboStat<sup>TM</sup> målecelle er laget av Ni-belagt messing og består av gassgjennomstrømnings system, en vannkjølesylinder og en koblingsboks. Målcellen har også indre og ytre aluminarør og ytre høytrykksflens. Forskjellige elektroder, termoelementer og fjærer kan benyttes avhenging av anvendelse (NorECs AS, 2017).

#### 4.3.2 Gassmikser

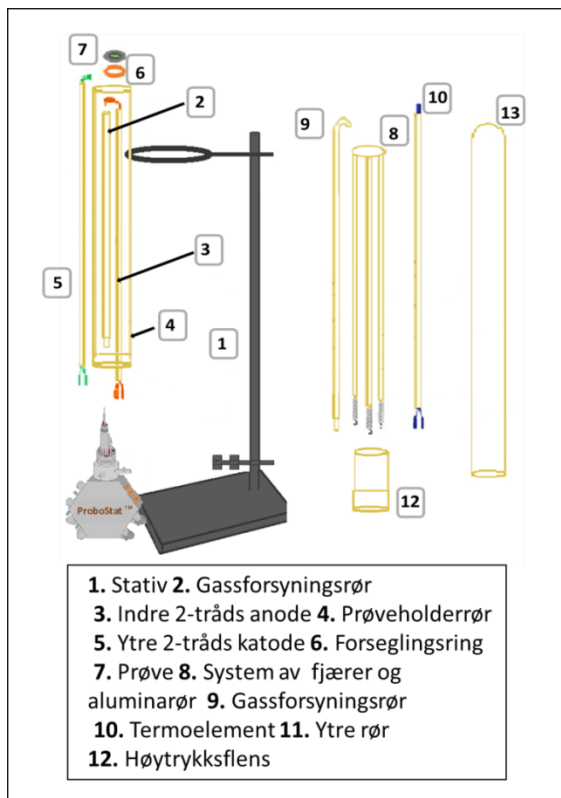
Atmosfære i målcellen ble kontrollert ved bruk av en gassmikser bygd av forskningsgruppa. Gassmikseren er vist skjematisk i Figur 34. Gassmikseren består av serier av gasslinjer og flowmetrer (Sho-Rate 1355, Brooks Instruments) (A-I i Figur 34), som er delt i fire fortytningstrinn og en flowmeter som er koblet direkte til målcellen. Det er mulig å velge forskjellige gaser for gas 1 (G1 i Figur 34) og gas 2 (G2 i Figur 34). De første tre fortytningstrinnene (M1-M3 i Figur 34) brukes til å fortytne gassen.

Alt overskudd av gass fra hvert fortytningstrinn bobles over kolonner med synkende høyde av dibutylftalat (B1-B4 i Figur 34) for å sikre konstant overtrykk gjennom systemet. Det fjerde paret av gasslinjer og flowmetrer (G-H i Figur 34) brukes til å kontrollere vandampens

partialtrykk av gassblandingen. Den oppnådde gassmiksen (M4 i Figur 34) kan bli fuktet eller tørket. Det er to steg i fuktprosessen, hvor gassen sendes gjennom to flasker. Den første flasken er fylt med H<sub>2</sub>O eller D<sub>2</sub>O og i den andre flasken er det en mettet løsning av KBr. Løsning av KBr sikrer at partialtrykket av vanddamp er på rundt 0,025 atm. ved romtemperatur. Ved tørkeprosessen sendes gassen gjennom en kolonne fylt med hygroskopisk P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Det gir et partialtrykk av vanddamp på minimum  $3 \cdot 10^{-5}$  atm. i den beste tilfelle, pga. gaslekasje i gassmikseren. Etter fukte- eller tørkettrinnet går blandingen inn i et flowmeter som regulerer gasstrømmen før den går inn i målecellen. Gassmikseren var koblet til ProboStaten ved hjelp av hurtigtilkoblingene (14 i Figur 32)

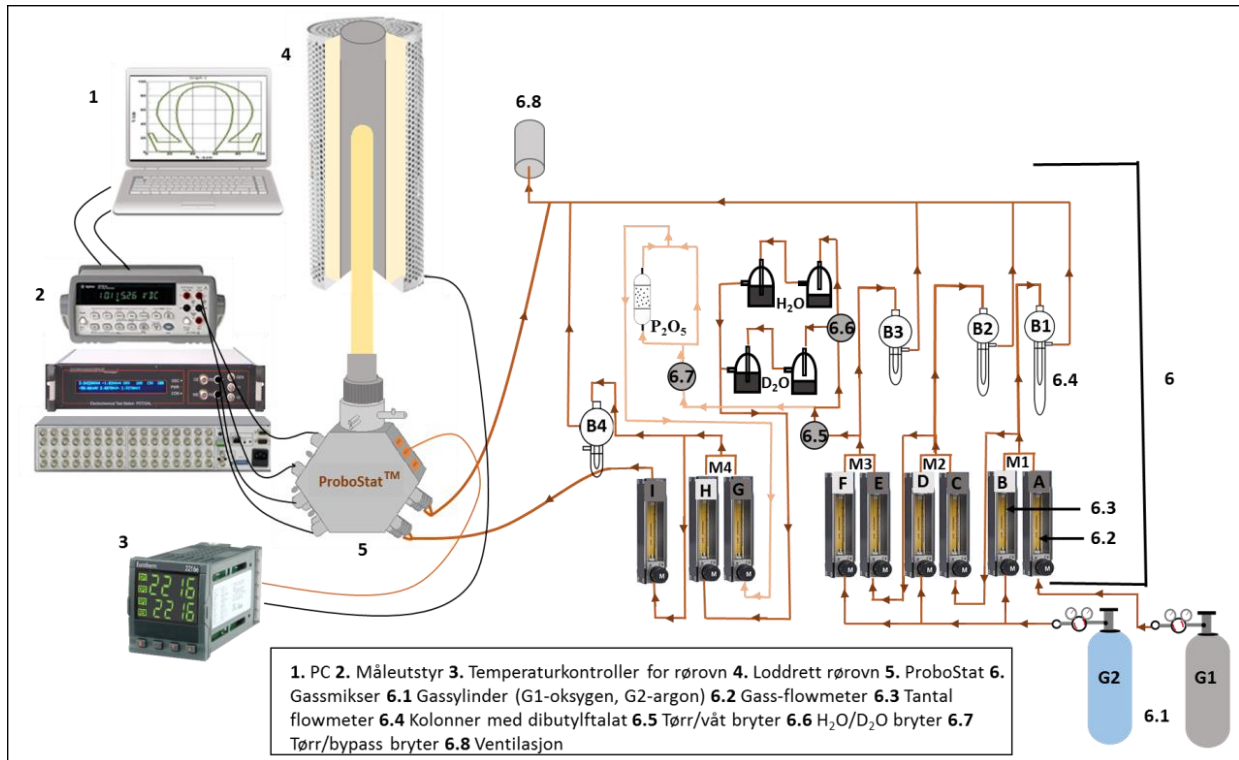
#### 4.4 Elektriske målinger

Elektriske malinger ble utført ved hjelp av en 2-elektrode 4-ledning-oppsett. Prøven i form av tablett var støttet av en aluminaplate og plassert i det indre røret (4 i Figur 33) i ProboStat™. To Pt-elektroder med platinanett (3 og 5 i Figur 33) ble mekanisk presset under og oppå prøven. Elektrodene fungerer som prober for strøm og spenning i van der Pauws 2-probe metode. For å oppnå god kontakt mellom elektrodene og prøven, ble et system av fjærer og aluminarør (8 i Figur 33) brukt. Andre tilbehør til ProboStat™ som ble brukt til elektriske målinger i denne oppgaven er vist skjematisk i Figur 33. Målecellen ble forseglet med et utvendig rør, gummi O-ring og høytrykksflens.



Figur 33 ProboStat™ med tilbehøret.

Øverste del av målecellen ble plassert i en oppvarmingszone i en vertikal rørformet ovn (4 i Figur 34) med PID-regulator (Eurotherm 2216e) (3 i Figur 34). Agilent 34401A multimeter og LF Impedance Analyzer ble brukt til å gjøre elektriske målinger. LF Impedance Analyzer kan brukes i frekvensområde 5 Hz-13 MHz og vekselsspennning fra 0 til 1,1 V. Oppsettet som ble brukt for elektriske målinger i denne oppgaven er vist skjematisk i Figur 34. Omega 2-program ble brukt til å gjøre målinger.



Figur 34 Oppsett for elektriske målinger.

Oversikt over prøver med karakteriseringer og målinger som ble gjort i denne oppgaven er vist i Tabell 10 (se Vedlegg).

Total ledningsevne ble målt ved konstant frekvens 10 kHz og vekselspennning 1 V. Målingene ble gjort ved forskjellige temperaturer, først i tørr ( $p_{O_2} = 0,21 \text{ atm}$ ), så i fuktig ( $p_{H_2O} = 0,21 \text{ atm}$ ) atmosfære. For å se på isotopeffekt ble det for noen av prøvene gjort målinger i D<sub>2</sub>O-atmosfære.

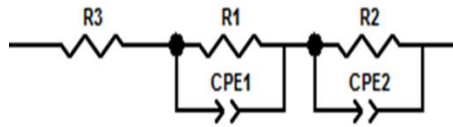
Temperatur ramp i forskjellige atmosfærer ble gjort fra 250 °C for alle CeP<sub>5</sub>O<sub>14</sub>-prøvene, fra 500 °C for CeP<sub>2</sub>O<sub>7</sub>-650- og CeP<sub>2</sub>O<sub>7</sub>-500-prøvene, og fra 1000 °C for SnP<sub>2</sub>O<sub>7</sub>-prøvene til romtemperatur med reduksjon i temperaturen på 0,1 °C/min.

For CeP<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 400-prøven ble målingene i tørr atmosfære gjort fra 400 °C. Målingene i fuktig atmosfære ble gjort i to sykluser: første syklus ble kjørt fra 400 °C og andre syklus ble kjørt fra 500 °C. Alle målingene av total ledningsevne ble gjort etter likevekt var oppnådd.

For å estimere bidraget fra bulk, korn grensene og elektroder til målt ledningsevne, ble det gjort impedans spektroskopi på noen av prøvene. Impedans spektroskopi ble gjort ved

forskjellige temperaturer ved likevekt i et bredt frekvensområde ( $10\text{-}10^6$  Hz) og med oscillasjonsspenning på 1,1 V.

Det oppnådde impedansspekteret ble analysert ved hjelp av ZView program (Scribner Associates) og spekteret ble tilpasset til en ekvivalent krets som er vist i Figur 35.



Figur 35 Ekvivalent krets.

Målt ledningsevnen ble korrigert for porøsitet og geometri av prøven:

$$\sigma_m = G \frac{h}{A} \quad (4.2)$$

$$\sigma_s = \frac{\sigma_m}{\rho^2} \quad (4.3)$$

hvor  $\sigma_m$  er målt ledningsevnen ( $\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ ),  $G$  er konduktans (S),  $h$  er tykkelse av prøven (cm),  $A$  er elektrodens areal (cm),  $\sigma_s$  er spesifikk ledningsevnen ( $\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ ),  $\rho$  er tettheten til prøven ( $\text{g}/\text{cm}^3$ ) (T., 2007).

#### 4.5 Feilkilder og usikkerhet

Resultater av et eksperiment blir alltid påvirket av flere faktorer: presisjonen til instrumentene som blir brukt, usikkerheter og systematiske feil ved målinger og beregninger, ukontrollerte forandringer i omgivelsene og mye mer. Det er viktig å bli klar over disse feilene og usikkerhetene og minimalisere dem der det lar seg å gjøre.

Ved framstilling av prøvene kan feil i forholdet mellom startmaterialer komme av at den analytiske vekten som ble brukt har en usikkerhet på  $\pm 0.1$  mg. Renheten av prøvene kan også ha blitt påvirket fordi noe av startmaterialer er veldig hydrofile (for eks.  $\text{CeO}_2$ ). Denne feilkilden ble tatt i betraktning og hydrofile startmaterialer ble varmet i noen timer før veiing og alle prøvene ble oppbevart i lukket oppbevaringsbokser i eksikator. For å unngå forurensning av prøvene ble alt utstyr, brukt ved framstilling og behandling av prøver, vasket og tørket grundig. For å unngå påvirkning fra temperaturgradienten i muffel-ovnen som ble brukt, ble beholderen med prøvene alltid plassert i midten av ovnen. Termoelementet som ble brukt har en usikkerhet på  $\pm 1\text{-}2$  K og er blant annet avhending av temperaturgradienten i ovnen. Derfor var termoelement plassert så nær som mulig til prøven.

Et digitalt mikrometer ble brukt for å måle lengden og tykkelsen til prøvene. Usikkerheten til mikrometeret er  $\pm 0,01$  mm. Selv om det ble brukt sjablong for å male elektroder på prøvene, var det likevel vanskelig å male de sirkulære elektrodene helt nøyaktig. Derfor har diameterne av elektrodene en usikkerhet på  $\pm 0,1$  mm.



De systematiske feilene knyttet til XRD-teknikken kommer fra uregelmessige prøveoverflate, prøveforskyvning og feil i null  $2\theta$ -posisjon. Veldig små mengder av sekundære faser og urenheter kan ikke oppdages på grunn av XRD-instruments begrensninger.

Kvantifiseringen av sammensetningen av de forskjellige fasene i prøver, kan bli påvirket av elektronstrålens drift ved bruk av spotfunksjonen ved EDS-analyse. For å unngå dette, ble analysene utført flere ganger for forskjellige krystallitter i prøven for å oppnå økt statistikk for hvert resultat.

Det er flere faktorer knyttet til bruk av gasser som påvirker nøyaktighet av eksperimentene. Her kan det nevnes: renheten til de brukte gassene, lekkasje i gassmikseren, nøyaktigheten av flowmetre, bruk av for høy eller for lav gasstrømhastighet. Oppsettet ble sjekket for gasslekkasje før hvert eksperiment og for å kontrollere gasstrømningshastigheter ble verdier på mellom 20 og 130 mm ved flowmetre brukt. Bruk av veldig høye eller lave gasstrømningshastighetene kan føre til stor usikkerhet i målinger opp til 60% (Loken, 2011).

Instrumenter brukt for elektriske målinger har usikkerhet  $\pm 0,1\%$  på grunn av ikke-perfekt kalibrering. Det kan også oppstå parasittisk impedans som består av resistans og induktans i ledningene og gir typisk resistans rundt 1 ohm. I denne oppgaven ble det brukt 2-elektrode 4-ledning-oppsett til målingene, noe som eliminerer parasittisk impedans. Impedansspektrene ble tilpasset til samme ekvivalente krets ved bruk av samme parameter. En chi-squared verdi på  $10^{-5}$  ble brukt for å indikere en god tilpasning. Målt ledningsevnen ble korrigert for geometri og porøsitet av prøven.



## 5 Resultater

I dette kapittelet vil de eksperimentelle resultatene fra målingene av fosfater bli presentert. Den første delen presenterer resultatene fra prøvekarakteriseringen ved hjelp av XRD og SEM. Neste delen viser resultatene fra målingene av elektrisk ledningsevne ved forskjellige temperaturer og atmosfærer. Oversikt av alle fosfat-prøvene framstilt og studert i dette prosjektet, deres renhet og de eksperimentelle teknikkene som ble benyttet for karakterisering av disse forbindelsene, er oppsummert i tabell 1 i tillegg.

### 5.1 Framstilling av ultrafosfat.

Cerium ultrafosfat var framstilt med KM i denne oppgaven. For framstilling av  $CeP_5O_{14}$  ble brukt både platina- og karbondigeler. Prøvene framstilt i karbon digelen ble fullstendig forurenset med karbon på grunn av reaksjon med digelen i løpet av kalsinering. Disse prøvene ble ikke studert i denne oppgaven.

Syntese av  $CeP_5O_{14}$  er tidskrevende og ikke godt studert ennå, derfor ble det i denne oppgaven gjort noen forandringer i framstilling prosessen beskrevet av (Zhu et al., 2008). Tre forskjellige molarforhold mellom cerium og fosfor ble brukt (Ce/P=1:5; 1:7; 1:12). Prøver framstilt med lavere molarforholdet inneholdte  $CeP_3O_9$  fase, som ble påvist med SEM (Figur 45 og Tabell 7). Det er flere steg i framstillingsprosessen som påvirkes av molarforholdet mellom cerium og fosfor. Først reagerer utgangsmaterialer ( $CeO_2$  og  $NH_4H_2PO_4$ ) med hverandre og ved 240 °C ble  $Ce_3(NH_4)_2H(PO_4)_5$  krystallisert som reagerer med dekomponeringsprodukter av ammoniumfosfat (Krasnikov et al., 1988). Hvis molarforhold mellom cerium og fosfor ble mer enn fem, da dannes  $CeNH_4HP_3O_{10}$ . Ved molarforholdet fem, krystalliseres  $CeP_2O_7$ , som ved 600 °C dekomponerer til  $CeP_3O_9$  og andre faser (Krasnikov et al., 1988).  $CeNH_4HP_3O_{10}$  ble flyttende ved 400 °C, og avhending av molarforholdet mellom cerium og fosfor krystalliseres de forskjellige faser fra monofosfat. Ved molarforholdet mellom 5 og 8 oppnås det  $CeNH_4P_4O_{12}$  og  $Ce(PO_3)_4$  faser og ved molarforhold mer enn 10 oppnås  $Ce(NH_4)_2(PO_3)_5$ . Disse fasene resulterer i  $CeP_5O_{14}$  ved 600-700 °C (Krasnikov et al., 1988). Dessverre dominerte  $CeP_3O_9$  fase i prøven framstilt med Ce/P=7, muligens ble det underskudd av fosfor under framstillingsprosessen, allerede før oppvarming til 400 C. Framstillingen av  $CeP_5O_{14}$  er veldig langsomt, tidskrevende prosess. Derfor ble avkjølings tid etter kalsinering minimalisert for å se om det har innvirkning på slutt resultatene.  $CeP_3O_9$  fase var oppnådd ved framstilling med forkortet avkjølingstid. Mulig grunn til det kan være at ved framstillingsprosess med rask avkjøling er det ikke nok tid for krystallisering av  $CeP_3O_9$  og mer støkiometrisk fase ble dannet.

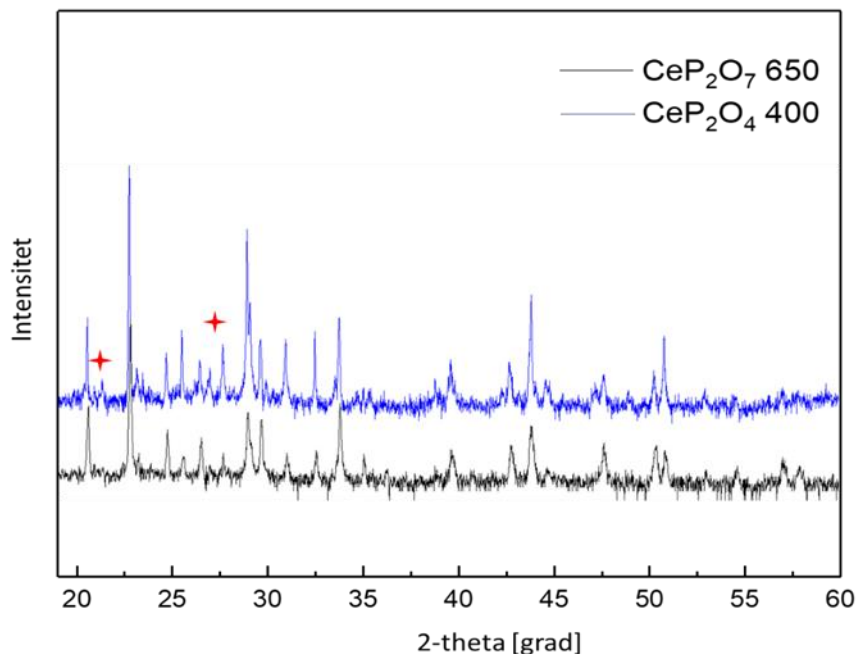
Det ble ikke gjort noen målinger på framstilte prøver med  $CeP_3O_9$  fase. Alle prøvene brukt for elektriske målinger i denne oppgaven, var framstilt i platinadigelen etter samme prosedyre som er beskrevet av (Zhu et al., 2008).

## 5.2 Karakterisering av prøver

### 5.2.1 Karakterisering av krystallstruktur (XRD)

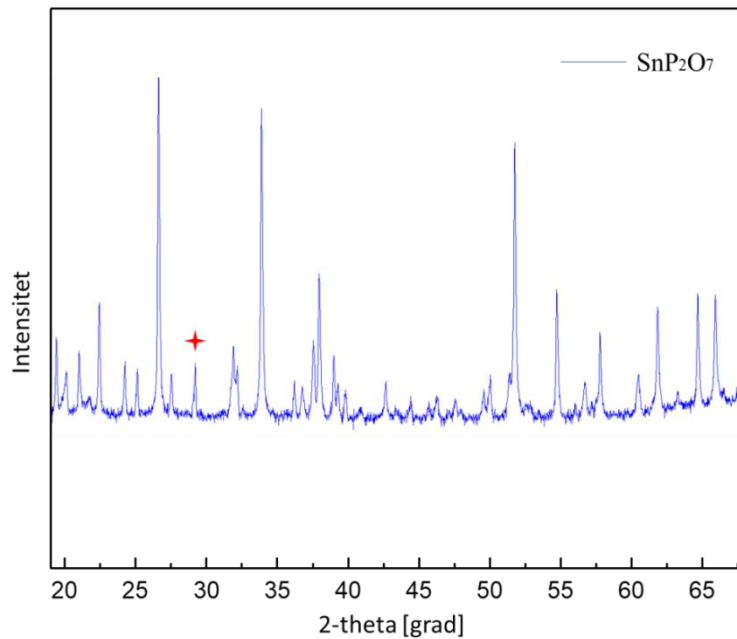
Røntgendiffraksjon ble benyttet for å kontrollere faserenhet og bestemme gitterparametre for fosfat-prøvene ved hjelp av Rietveld-forfining. Alle prøver ble undersøkt av XRD både etter kalsinering og etter sintring. Her presenteres det bare XRD-diffraktogrammer av de sintrede prøvene.  $\text{CeP}_2\text{O}_7$  400 og  $\text{CeP}_2\text{O}_7$  500-prøvene har lik diffraktogrammer, derfor ble det bare en av dem presentert her.

XRD-diffraktogrammet i Figur 36 viser at alle syntetiserte  $\text{CeP}_2\text{O}_7$ -forbindelser består av  $\text{CeP}_2\text{O}_7$ . Diffraktogrammet til ceriumpyrofosfat prøven sintret ved 650 °C viser ingen indikasjoner på sekundære faser. Derimot diffraktogrammet til prøvene sintret ved 400 og 500 °C har ekstra topper, vist som stjerner på figuren. De ekstra refleksene stammer fra  $\text{CeO}_2$  og  $\text{CePO}_4$ . Prøvene  $\text{CeP}_2\text{O}_7$  400 og  $\text{CeP}_2\text{O}_7$  500 inneholder sekundære faser.



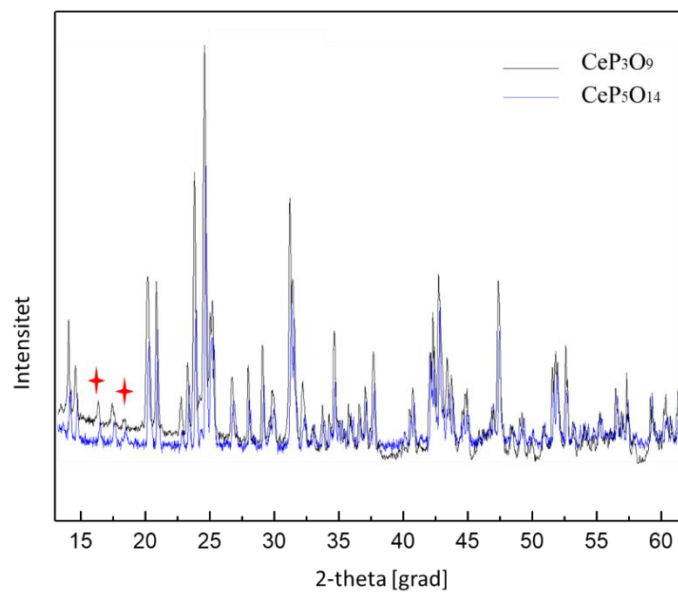
Figur 36 XRD -diffraktogrammet av  $\text{CeP}_2\text{O}_7$  650 og  $\text{CeP}_2\text{O}_7$  400-prøver.

XRD-diffraktogrammet av  $\text{SnP}_2\text{O}_7$ -prøve er vist i Figur 37. XRD-diffraktogrammet viser at framstilt prøve består av  $\text{SnP}_2\text{O}_7$ , men diffraktogrammet har ekstra reflekser som indikerer sekundær fase i prøven. Refleksene stammer fra  $\text{SnO}_2$  og er vist med stjerner i figur.  $\text{SnP}_2\text{O}_7$ -prøven inneholder  $\text{SnO}_2$  sekundær fasen.



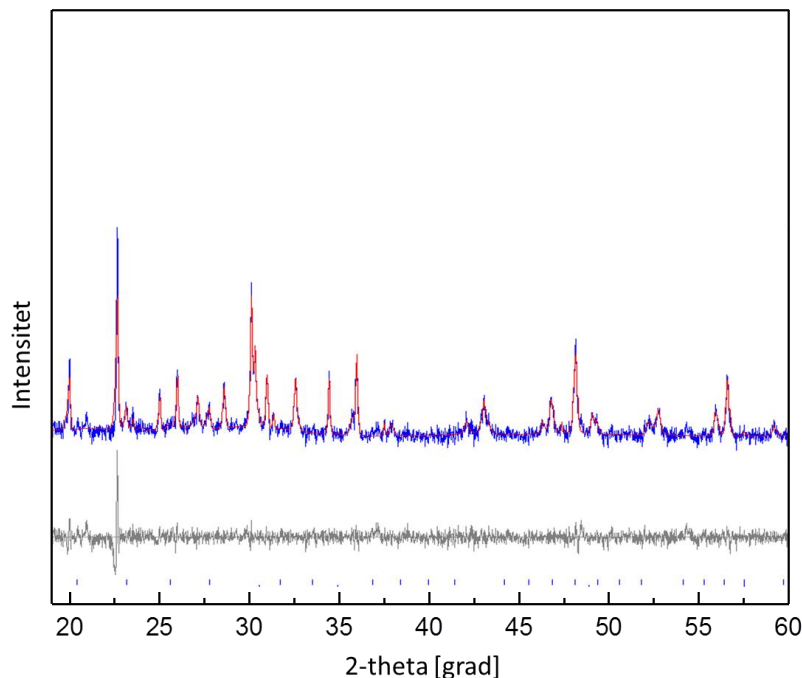
Figur 37 XRD -diffraktogrammet av  $\text{SnP}_2\text{O}_7$ -prøve.

XRD-diffraktogrammer til  $\text{CeP}_5\text{O}_{14}$  og  $\text{CeP}_3\text{O}_9$ -prøven framstilt med forkortet prosess er vist i Figur 38. Dessverre ble ikke  $\text{CeP}_3\text{O}_9$  fase oppdaget med XRD. XRD-diffraktogrammer til  $\text{CeP}_5\text{O}_{14}$ -prøven viser ingen indikasjoner på sekundære faser. Topper merket med stjerne ble ikke indentifisert.

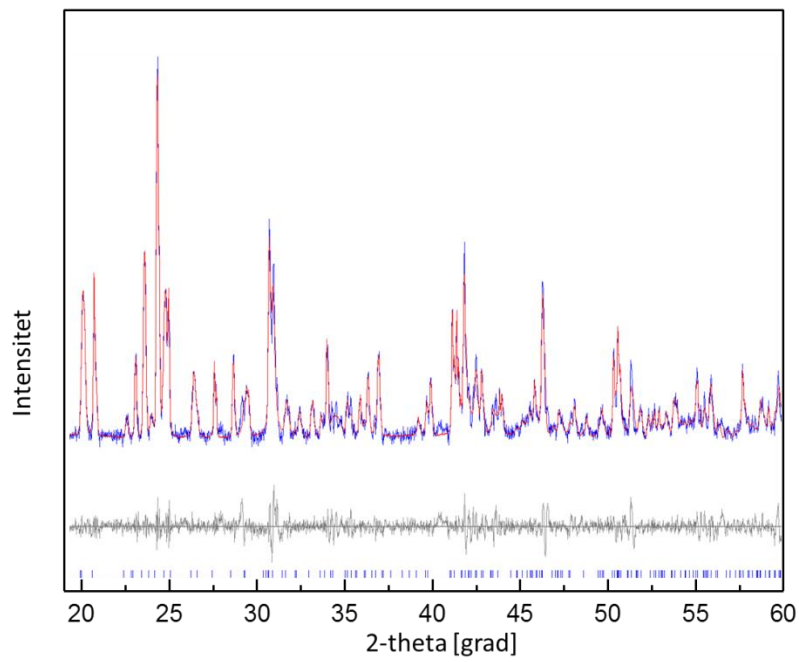


Figur 38 XRD -diffraktogrammet av  $\text{CeP}_5\text{O}_{14}$  og  $\text{CeP}_3\text{O}_9$ -prøver.

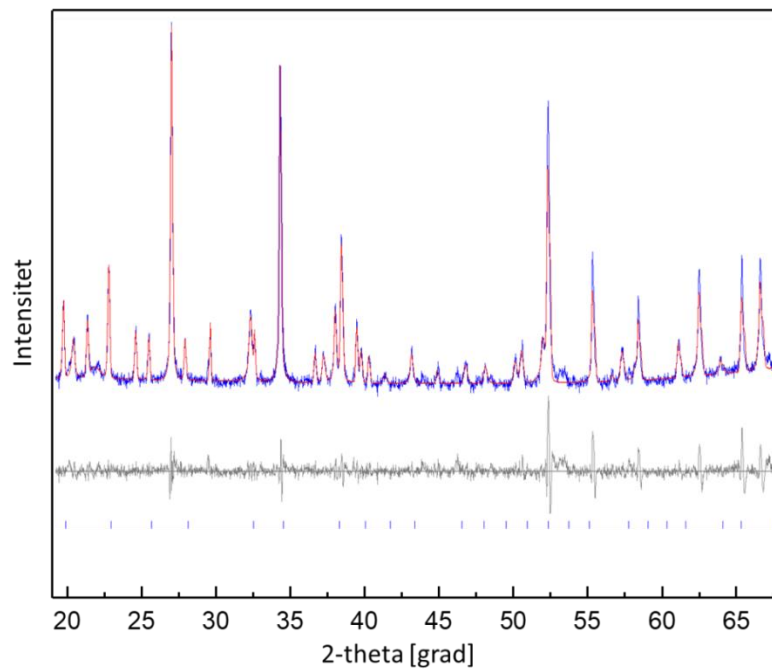
Forfining av røntgendiffraktogrammene ble gjort med Rietveld metode for noen av prøvene framstilt i denne oppgaven. Enhetscelleparametere, romgruppe og enhetcellevolum ble tatt fra (Zhu et al., 2008), (Wyckoff, 1963), (Ni, Hughes, & Mariano, 1995), (Bolzan, Fong, Kennedy, & Howard, 1997) og brukt som start struktur-modeller for hver fase. XRD-diffraktogrammer med forfining til  $\text{CeP}_5\text{O}_{14}$ ,  $\text{CeP}_2\text{O}_7$  400 og  $\text{SnP}_2\text{O}_7$ -prøver er vist henholdsvis på Figur 39, Figur 40 og Figur 41. XRD diffraktogrammer til  $\text{CeP}_2\text{O}_7$  400 og  $\text{CeP}_2\text{O}_7$  500-prøvene ble like, derfor presenteres bare en av dem her. I Figur 39, Figur 40 og Figur 41 ble observerte diffraktogrammene vist med blå, mens beregnede data vist i rød. Grå plott på figurene viser forskjellen mellom observerte og beregnede data og blå streker viser posisjon av Bragg-reflekser i tilsvarende romgruppe av hovedfasen. Liten forskjell mellom observerte og beregnede data indikerer godt nøyaktighet i beregninger.



Figur 39 Rietveld plot fra refinement av  $\text{CeP}_2\text{O}_7$  400,  $\text{CeP}_2\text{O}_7$  500.



Figur 40 Rietveld plot fra refinement av  $CeP_5O_{14}$ .



Figur 41 Rietveld plot fra refinement av  $SnP_2O_7$ .

Beregnet enhetscelleparametere, volum og kvalitetsparametere til alle prøvene er vist i Tabell 5. Kvalitetsparameterne som «Weighted profile R-factor», «Expected R-factor» og «Goodness-of-fit parameter» viser at beregningene og observert data til nesten alle prøver passer godt sammen. SnP<sub>2</sub>O<sub>7</sub> har litt dårlig kvalitetsparametre, men beregnede enhetscelleparametre til alle prøvene stemmer godt med data rapportert i litteraturen (Zhu et al., 2008), ("Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials," 1977), (White et al., 2008).

Tabell 5: Beregnet data fra «Rietveld refinements» for CeP<sub>5</sub>O<sub>14</sub>, CeP<sub>2</sub>O<sub>7</sub>400 og SnP<sub>2</sub>O<sub>7</sub>.

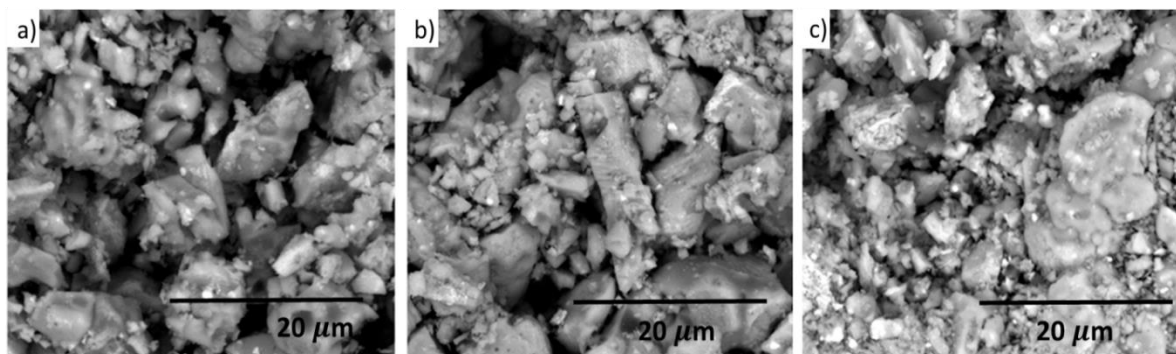
Fase	Romgruppe	Enhetscelle- parametere	Enhetscelle- volum	«Weighted profile R-factor» R <sub>wp</sub> [%]	«Expected R-factor» R <sub>E</sub> [%]	«Goodness- of-fit parameter» χ <sup>2</sup>
CeP <sub>5</sub> O <sub>14</sub>	Pmna	a=13,12 Å b=8,79 Å c=9,07 Å	1047,97	11,33	5,75	1,95
CeP <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	Pa-3	a=8,34 Å	580,09	13,4	8,91	1,47
CeO <sub>2</sub>	Fm-3m	a=5,32 Å	150,82	-	-	-
CePO <sub>4</sub>	P121/n1	a=6,00 Å b=7,01 Å c=6,46 Å γ= 103°	265,18	-	-	-
SnP <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	Pa-3	a=7,89 Å	491,17	26,73	11,84	2,27
SnO <sub>2</sub>	P42/mnm	a=4,73 Å c=3,18 Å	71,11	-	-	-

«Refinements analyse» bekrefter at CeP<sub>2</sub>O<sub>7</sub>-prøver sintret ved lavere temperatur inneholder sekundære faser CeO<sub>2</sub> og CePO<sub>4</sub>, mens SnP<sub>2</sub>O<sub>7</sub>-prøve inneholder SnO<sub>2</sub> og CeP<sub>5</sub>O<sub>14</sub>-prøve inneholder ikke sekundære faser.

### 5.2.2 Karakterisering av mikrostruktur (SEM)

De morfologiske egenskapene og elementanalysen ble studert ved hjelp av SEM utstyrt med EDS. For å eliminere bildeforvrengning for eksempel kanteffekter ble MIX-bilder tatt ved å legge signaler fra ETD- og SSD-detektorene over hverandre. Det ble observert at hvite områder på SEM bilder av CeP<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (Figur 42), SnP<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (Figur 46) og noe av lyse områder på bildene av CeP<sub>5</sub>O<sub>14</sub> (Figur 43) forårsaket av kanteffekten. Morfologien av overflaten til CeP<sub>2</sub>O<sub>7</sub> prøver sintret ved 400, 500 og 650 °C i 8 timer er vist i Figur 42.





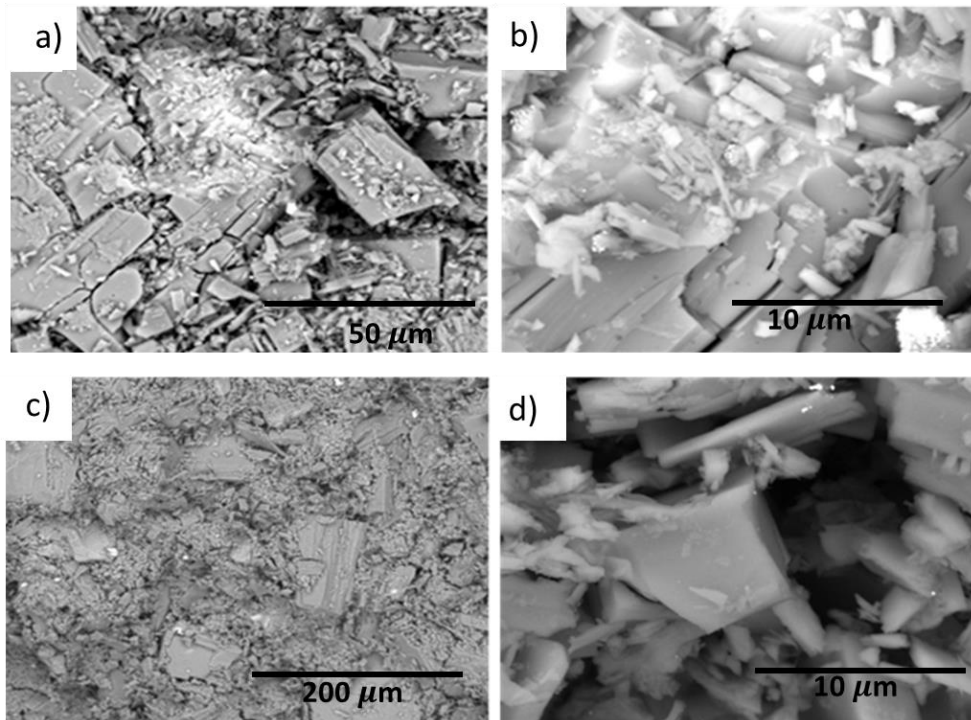
Figur 42 SEM bilde av  $CeP_2O_7$  prøvene sintret ved a) 400 °C b) 500 °C c) 650 °C i 8 timer. Bildet er tatt med Solid State Detektor (SSD) i lavvakuummodus.

Alle pyrofosfat-prøvene, uavhengig av sintrings temperatur har lik morfologi. Partiklene med skarpe kanter og nesten kvadratisk form ble observert. Partiklene har ikke homogen størrelse og mindre partikler ble observert på toppen av større partikler. SEM bilde viser også at alle prøvene har mikro porer. Kvantitativ kjemisk analyse ble gjort på flere steder for hver prøve (Tabell 6).

Tabell 6: Atomprosent fra punktanalyser fra Figur 42.

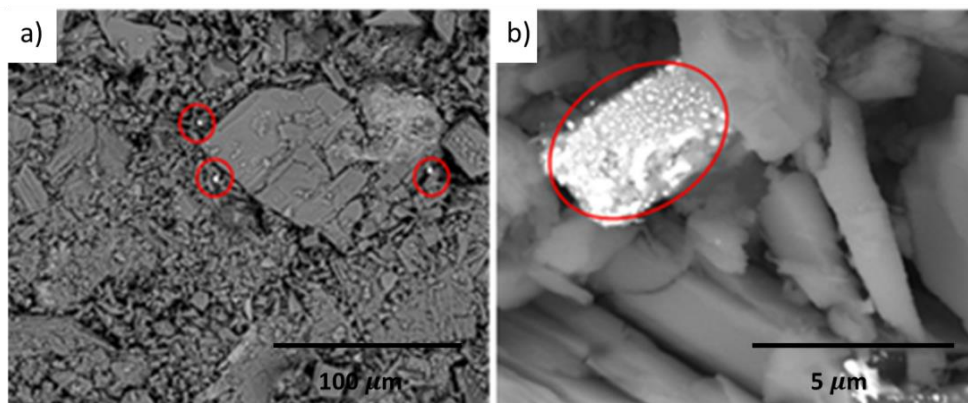
Element	$CeP_2O_7$ 400	$CeP_2O_7$ 500	$CeP_2O_7$ 650
P at%	63,62	64,36	64,69
Ce at%	36,38	35,64	35,31
P/Ce	1,75	1,81	1,83

Morfologien av overflaten til  $CeP_5O_{14}$  er vist i Figur 43. Krystaller i form av skrå prismer, som er ofte til å finne i orthorhombiske systemer (Anfimova, 2014), ble observert. Prøvene har mikro porer og ikke homogen størrelse på krystallene.



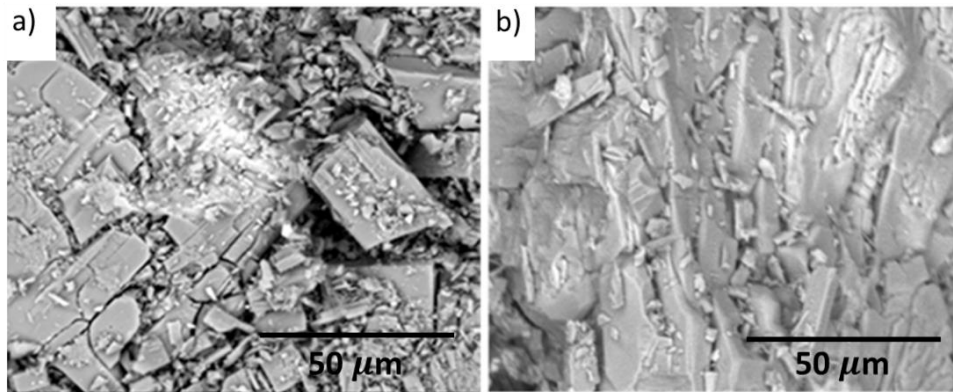
Figur 43 SEM bilder av  $CeP_5O_{14}$  prøve sintret ved  $650\text{ }^{\circ}C$  i 6 timer: a-b) overflate c-d) brudeflate. Bildene er tatt med Solid State Detektor (SSD) i lavvakuummodus.

Pt-urenheter ble observert i alle  $CeP_5O_{14}$  prøvene studert i denne oppgaven. Figur 44 viser SEM bilde av overflate og brudeflate til  $CeP_5O_{14}$  med Pt-urenhetene.



Figur 44 SEM bilder av  $CeP_5O_{14}$  prøve sintret ved  $650\text{ }^{\circ}C$  i 6 timer: a) overflate b) brudeflate. Bildene er tatt med Solid State Detektor (SSD) i lavvakuummodus. Pt-urenheter som ble observert i prøven er merket med røde sirkler på bildet.

Atomprosent fra punktanalyser for  $CeP_5O_{14}$  er presentert i Tabell 7. Analyse ble gjort på områder med og uten Pt-urenhetene. Punktanalyse av prøven framstilt med forkortet framstillingsprosess viser at det ble oppnådd  $CeP_3O_9$  fase (Tabell 7). Trefosfat har mer sammensveiset struktur enn ultrafosfat. SEM bilder av ultrafosfat og trifosfat er vist i Figur 45.

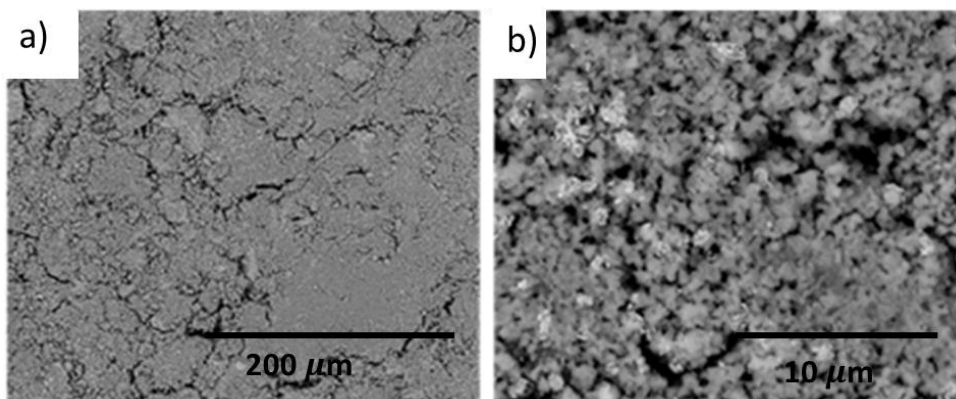


Figur 45 SEM bilder av a)  $CeP_5O_{14}$  prøve framstilt etter prosessen beskrevet av (Zhu et al., 2008) b)  $CeP_3O_9$  prøve framstilt med forkortet avkjølingsprosess. Bildene er tatt med Solid State Detektor (SSD) i lavvakuummodus.

Tabell 7: Atomprosent fra punktanalyser fra Figur 43, Figur 44, Figur 45.

Element	$CeP_5O_{14}$	$CeP_5O_{14}$ Pt-urenhetene	$CeP_3O_9$
P at%	81,70	60,69	74,97
Ce at%	18,30	11,07	25,03
Pt at%	-	28,24	
P/Ce	4,47	-	2,99

Morfologi av overflaten til  $SnP_2O_7$  prøve er vist i Figur 46. Prøven inneholder mange små partikler og mikroporer.



Figur 46 SEM bilder av  $SnP_2O_7$  prøvene sintret ved  $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$  i 3 timer. Bildet er tatt med Solid State Detektor (SSD) i lavvakuummodus.

Resultatene av spotanalyse for  $\text{SnP}_2\text{O}_7$  er vist i Tabell 8. Det ble ikke indikert sekundær fase med EDS analyse, men innhold av fosfor varierer mye i de forskjellige områdene.

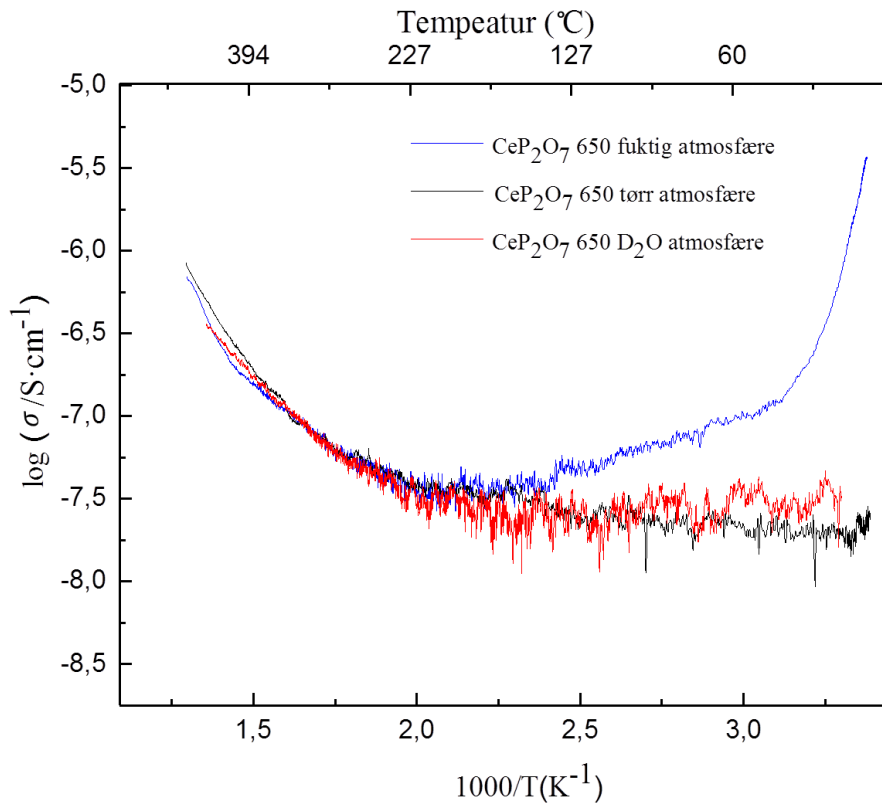
Tabell 8: Atomprosent fra punktanalyser fra figur 45.

Element	$\text{SnP}_2\text{O}_7$ 1. område	$\text{SnP}_2\text{O}_7$ 2. område
P at%	63,85	58,22
Sn at%	36,15	41,78
P/Sn	1,77	1,39

### 5.3 Total ledningsevnen som funksjon av temperatur

Ved å se på ledningsevne som funksjon av temperatur, kan vi få informasjon om dominerende ladningsbærere i materiale. Alle elektriske målinger ble gjennomført med en konstant frekvens på 10 kHz og korrigert for prøvens geometri og porøsitet (se ligninger 4.2 og 4.3). Ledningsevne til prøvene studert i denne oppgaven er vist i Figurer 46-50. I tørr atmosfære er ledningsevnen til alle fosfat-prøvene veldig lav. De flate partiene av ledningsevnen i Figur 48-51 i tørr atmosfære og ved lave temperaturer er muligens bare parasittisk (parasittisk ledning i cella eller ledningene osv.) og henviser bare til lav ledningsevnen i prøven. Det er ledningsevnen ved høy temperatur som er av interesse i tørr atmosfære. I fuktig atmosfære i temperatur under 100 °C er det mye vann i prøven, så ledningsevnen til overflatevann spiller mye inn. Økning av ledningsevnen til  $\text{CeP}_2\text{O}_7$  650- og  $\text{CeP}_2\text{O}_7$  500-prøver i fuktig atmosfære i lavt temperaturområde (Figur 47 og Figur 48) kan forklares på følgende måte. Ved lav temperatur øker fuktigheten i prøven med synkende temperatur, det blir mer vann i porene og på overflaten til prøven, som fører til økning av ledningsevnen. Målingene på lav temperaturer tas derfor ikke i betraktning ved beskrivelse og diskusjon av resultater.

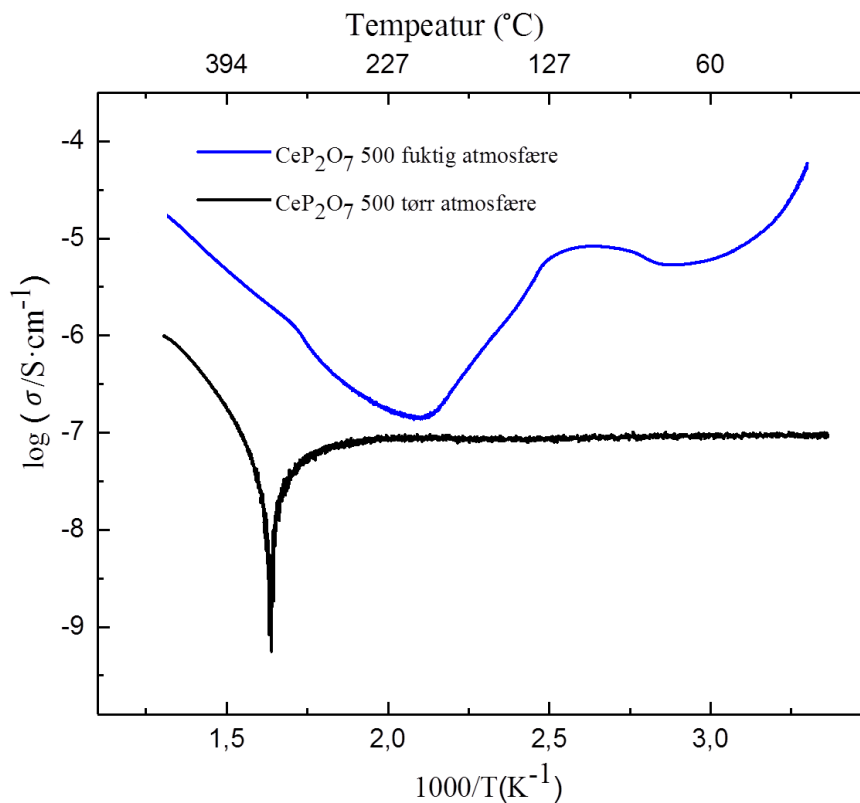
I denne oppgaven var ledningsevnen til  $\text{CeP}_2\text{O}_7$  prøven sintret ved høy temperatur (650 °C) og uten sekundære faser målt i bredt temperatur intervall for første gang. Figur 47 viser temperaturavhengigheten av elektrisk ledningsevnen for  $\text{CeP}_2\text{O}_7$  650-prøve i fuktig, tørr og  $\text{D}_2\text{O}$ -atmosfære.



Figur 47 Temperatur avhengighet av ledningsevnen for  $\text{CeP}_2\text{O}_7$  650 i fuktig, tørr og  $\text{D}_2\text{O}$ -atmosfære.

I tørr atmosfære avtar ledningsevnen til  $\text{CeP}_2\text{O}_7$  650 med synkende temperatur, og i fuktig atmosfære, minker ledningsevnen ned til 160 °C, før den øker igjen. Ledningsevnen i tørr atmosfærer er noe høyere enn i fuktig ved temperaturer over 300 °C, og ved temperaturer under 200 °C er ledningsevnen i fuktig atmosfære høyere enn i tørr. Ved høyere temperaturer viser  $\text{CeP}_2\text{O}_7$  650 ingen signifikant endring i ledningsevnen i fuktig luft sammenlignet med tørr luft, noe som tyder på at  $\text{CeP}_2\text{O}_7$  650 har en ubetydelig protonisk ledningsevnen ved de temperaturene.

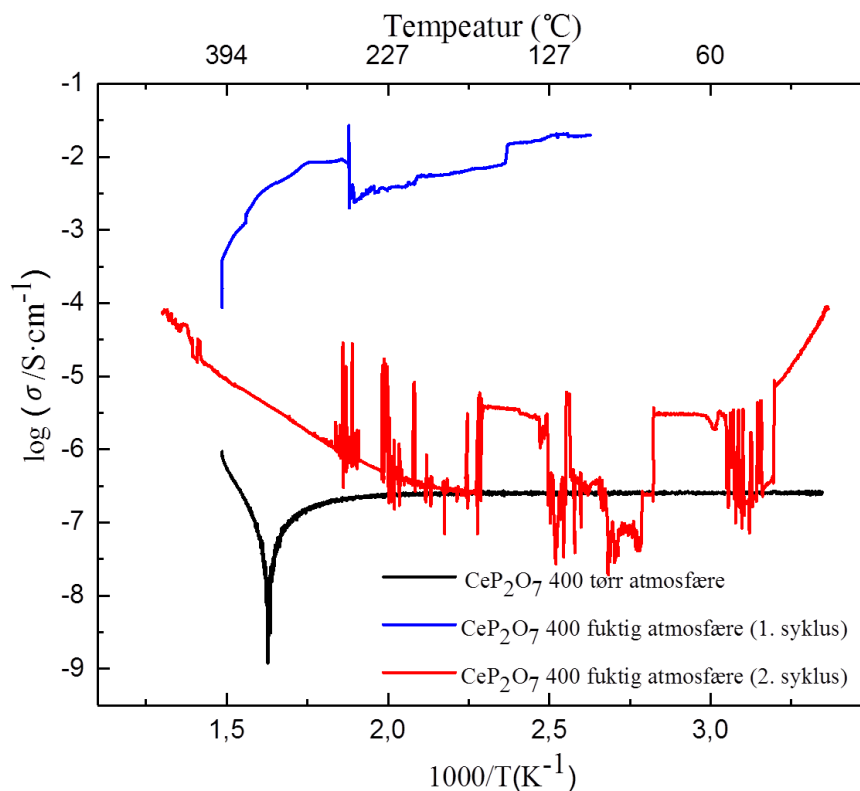
Temperaturavhengigheten av ledningsevnen for  $\text{CeP}_2\text{O}_7$  500-prøve i fuktig og tørr atmosfærer er vist i Figur 48.



Figur 48 Temperatur avhengighet av ledningsevnen for  $CeP_2O_7 500$  i fuktig og tørr atmosfære.

I tørr atmosfære går ledningsevnen til  $CeP_2O_7 500$  ned til ca. 350 °C og får sin laveste verdi ved denne temperaturen. Ved temperaturer over 350 °C øker ledningsevnen raskt til 120 °C, så blir den flat. I fuktig atmosfære, minker ledningsevnen med synkende temperatur til 200 °C, så begynner den å øke igjen. Ledningsevnen til  $CeP_2O_7 500$  er større i fuktig atmosfære enn i tørr. Det indikerer at  $CeP_2O_7 500$  er en protonleder.

Figur 49 viser temperaturavhengigheten av ledningsevnen for  $CeP_2O_7 400$  - prøven i fuktig og tørr atmosfære. Målingene i fuktig atmosfære ble gjort i to sykluser, først fra 400 °C, så fra 500 °C.



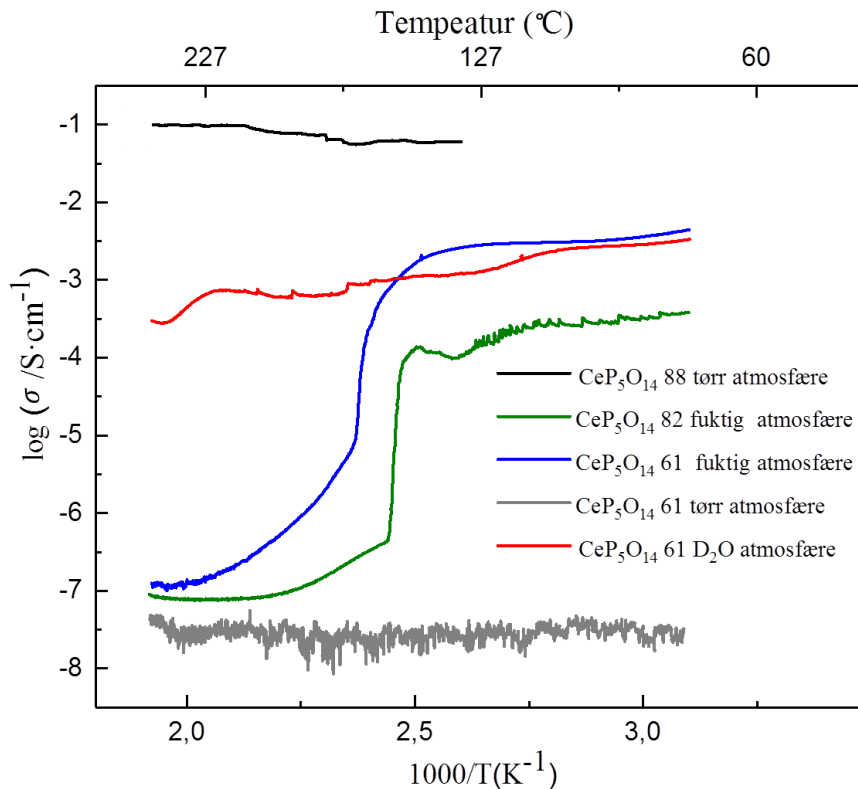
Figur 49 Temperatur avhengighet av ledningsevnen for  $CeP_2O_7 400$  i fuktig og tørr atmosfære.

Ledningsevnen til  $CeP_2O_7 400$  minker til  $350\text{ }^\circ\text{C}$  i tørr atmosfære, så øker den til  $250\text{ }^\circ\text{C}$  og blir flatt. I første syklusen i fuktig atmosfære, øker først ledningsevnen med synkende temperatur og rundt  $280\text{ }^\circ\text{C}$  avtar den, så begynner den å øke igjen. Ledningsevnen til  $CeP_2O_7 400$  er mye mindre i tørr atmosfære enn i fuktig, noe som tyder på protonisk ledningsevne.

Andre syklusen av målinger ble kjørt fra  $500\text{ }^\circ\text{C}$ . De målingene stemmer ikke med målingene gjort i første syklusen fra  $400\text{ }^\circ\text{C}$ , da ledningsevnen til  $CeP_2O_7 400$  målt i andre syklusen er ikke så høy som for  $CeP_2O_7 400$  målt i første syklusen. Altså først kommer prøven til likevekt ved  $400\text{ }^\circ\text{C}$  og temperaturen synkes til romtemperatur (1. syklus i Figur 49). Deretter økes temperaturen til  $500\text{ }^\circ\text{C}$  i tørr atmosfære, og prøven kommer til likevekt igjen. Altså ble prøven holdt ved  $500\text{ }^\circ\text{C}$  i 12 timer i ProboStaten, deretter ble det skrudd til fuktig atmosfære og nådd likevekt før temperaturen sinkes ned til romtemperatur (2. syklus i Figur 49).

Temperaturavhengigheten av ledningsevnen for cerium-ultrafosfat-prøver i fuktig, tørr og  $D_2O$ -atmosfærer er vist i Figur 50. Målingene ble gjort på tre prøver med relativ tetthet 61 %, 82 % og 88 %. Prøven med 88 % tetthet ble påvirket og fullstendig dekomponert under målinger i fuktig atmosfære, som ble ikke gjennomført på grunn av det. Målingene gjort på  $CeP_5O_{14}$  88-prøven ble beskrevet her detaljert for å gi innblikk til hvordan eksperimentet ble utført, siden prøven har høy ledningsevnen. Først ble temperaturen økt fra romtemperatur til

250 °C med 3 °C/min i tørr atmosfære, ledningsevnen til CeP<sub>5</sub>O<sub>14</sub> 88-prøven økte og ble maksimalt ved 250 °C. Ledningsevnen til CeP<sub>5</sub>O<sub>14</sub> 88 ble stabilt ved 250 °C i 7,5 timer i tørr atmosfære. Temperaturen ble sinket med 0,1 °C/min, målingene er vist i Figur 49. Så ble temperaturen økt igjen med 3 °C/min, ved oppnådd likevekt ble ledningsevnen til CeP<sub>5</sub>O<sub>14</sub> 88 på samme maksimalt nivå. Etter 2 timer ble det skrudd til fuktig atmosfære. Ledningsevnen gikk trappevis ned, så ble det kortslutning etter 1 time. Prøven ble fullstendig dekomponert.

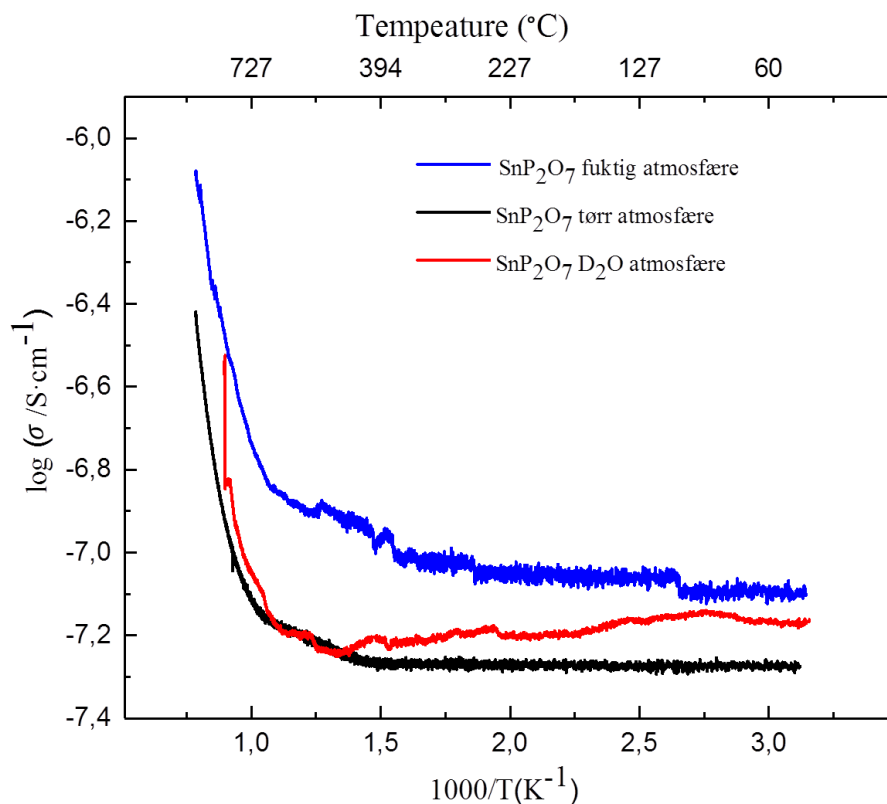


Figur 50 Temperatur avhengighet av ledningsevnen for CeP<sub>5</sub>O<sub>14</sub>prøver i fuktig, tørr, og D<sub>2</sub>O-atmosfærer.

I tørr atmosfære er ledningsevnen til CeP<sub>5</sub>O<sub>14</sub> 61 svært lav og ledningsevnen til CeP<sub>5</sub>O<sub>14</sub> 88 er flere størrelsesordener høyere. Ledningsevnen til CeP<sub>5</sub>O<sub>14</sub> 61 og CeP<sub>5</sub>O<sub>14</sub> 82 har nesten lik oppførsel i fuktig atmosfære, og øker raskt med synkende temperatur i temperaturintervall mellom 110 og 230 °C. CeP<sub>5</sub>O<sub>14</sub> 61 har høyere ledningsevnen enn CeP<sub>5</sub>O<sub>14</sub> 82 i fuktig atmosfære. Isotop effekt ble ikke observert i CeP<sub>5</sub>O<sub>14</sub> ved isoterme målingene i H<sub>2</sub>O og D<sub>2</sub>O atmosfæres.

I denne oppgaven ble ledningsevnen til SnP<sub>2</sub>O<sub>7</sub>-prøven målt i bredt temperatur intervall mellom 25 og 1000 °C. Det ble gjort for første gang i så bredt temperatur intervall. Figur 51 viser temperaturavhengigheten for ledningsevnen for SnP<sub>2</sub>O<sub>7</sub>-prøven i fuktig, tørr og D<sub>2</sub>O-atmosfærer.





Figur 51 Temperatur avhengighet av ledningsevne for  $\text{SnP}_2\text{O}_7$  i fuktig og tørr atmosfære.

Ledningsevnen til  $\text{SnP}_2\text{O}_7$  minker med synkende temperatur både i tørr og fuktig atmosfære. Ledningsevnen til  $\text{SnP}_2\text{O}_7$  er høyere i fuktig atmosfære enn i tørr atmosfære, det indikerer at tinn pyrofosfat er en protonleder.

Aktiverings energi og pre-eksponentiell for høyere temperaturer for pyrofosfat prøver studert i denne oppgaven er vist i Tabell 9.

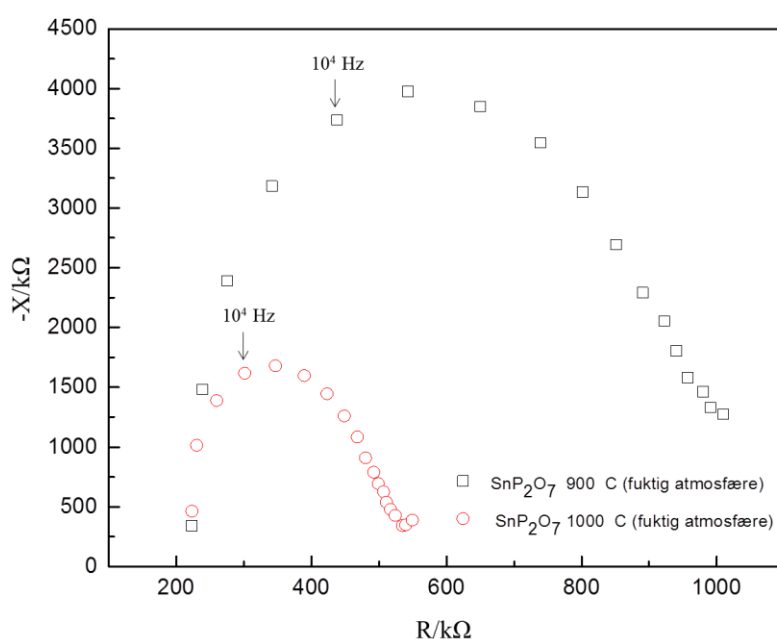
Tabell 9: Elektriske parameter for  $\text{CeP}_2\text{O}_7$  650-prøven

prøve	aktiverings energi eV		pre-eksponentiell $\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$		Temperaturintervall °C
	fuktig atmosfære	tørr atmosfære	fuktig atmosfære	tørr atmosfære	
$\text{CeP}_2\text{O}_7$ 400	0,19	-	0,3	-	400-350
$\text{CeP}_2\text{O}_7$ 500	0,16	0,16	1,3	2,2	350-500
$\text{CeP}_2\text{O}_7$ 650	0,11	0,14	0,03	0,07	290-500
$\text{SnP}_2\text{O}_7$ 650	0,18	0,23	0,03	0,04	800-1000

## 5.4 Impedansspektroskopi.

Elektrisk respons fra  $\text{CeP}_5\text{O}_{14}$  82- og  $\text{CeP}_5\text{O}_{14}$  61- prøver ble registrert ved hjelp av impedansspektroskopi ved frekvensintervall  $10\text{-}10^6$  Hz ved  $250^\circ\text{C}$  i fuktig atmosfære. Det ble dessverre ikke observert noen halvsirkler i impedansspektret til  $\text{CeP}_5\text{O}_{14}$  prøvene, mulig på grunn av lav ledningsevnen i prøvene.

Elektrisk respons fra  $\text{SnP}_2\text{O}_7$  ble registrert ved hjelp av impedansspektroskopi hver  $100^\circ\text{C}$  i temperatur intervall fra  $200^\circ\text{C}$  til  $1000^\circ\text{C}$  både i tørr og fuktig atmosfærer. Det ble brukt frekvensintervall  $10\text{-}10^6$  Hz. Halvsirkler ble observert bare ved  $900^\circ\text{C}$  og  $1000^\circ\text{C}$  i fuktig atmosfære ved frekvensintervall  $10^2\text{-}10^4$  Hz. Impedansspektrene til  $\text{SnP}_2\text{O}_7$  er vist i Figur 52.



Figur 52 Impedansspekteret av  $\text{SnP}_2\text{O}_7$  ved  $900$  og  $1000^\circ\text{C}$  i fuktig atmosfære.

Det oppnådde impedansspekteret ble analysert ved hjelp av ZView program (Scribner Associates). Det ble observert at  $10^4$  Hz-punkt beveger seg mot høyere frekvenser med redusert temperatur. Det kan forklares med at den karakteristiske frekvensen til de forskjellige ekvivalente kretsene er avhenging av temperaturen. Temperaturavhengighet til den karakteristiske frekvensen stammer fra den spesifikke ledningsevnen til prøven. Impedansspekteret ble tilpasset til  $R(RQ)(RQ)$  ekvivalent krets som svarer til bulk- og korngrenser med en spesifikk kapasitans på  $10^{-11}\text{F}$  -  $10^{-10}\text{F}$ . Det viser at total ledningsevnen til  $\text{SnP}_2\text{O}_7$  har bidrag fra ledningsevnen i bulk og korngrensene.

Elektrisk respons fra  $\text{CeP}_2\text{O}_7$  650-prøven ble registrert ved hjelp av impedansspektroskopi ved frekvensintervall  $10\text{-}10^6$  Hz hver  $20^\circ\text{C}$  i temperatur intervall fra  $100^\circ\text{C}$  til  $400^\circ\text{C}$  både i tørr og fuktig atmosfærer. Det ble dessverre ikke observert noen halvsirkler i impedansspektret til  $\text{CeP}_2\text{O}_7$  650 prøven, mulig på grunn av lav ledningsevnen i prøven.

## 6 Diskusjon

### 6.1 Ledningsevne til cerium pyrofosfat og sitrings temperatur.

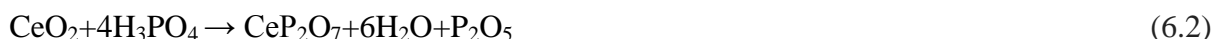
Tre ceriumpyrofosfat prøver ble framstilt med våtkjemisk metode og studert i denne oppgaven. XRD analyse viser at  $\text{CeP}_2\text{O}_7$  650-prøven inneholder ikke sekundære faser, mens  $\text{CeP}_2\text{O}_7$  400 og  $\text{CeP}_2\text{O}_7$  500 inneholder  $\text{CeO}_2$  og  $\text{CePO}_4$  faser som ble også påvist med Rietveldt forfining. Alle tre prøver har kubisk struktur, cellparameterene ble bestemt med «Refinements analyse» og er vist i Tabell 5. Ut fra innholdt av sekundære faser, er det mest mulig at  $\text{CeP}_2\text{O}_7$  400 og  $\text{CeP}_2\text{O}_7$  500 inneholder overskudd av  $\text{P}_2\text{O}_5$ .

$\text{P}_2\text{O}_5$  kan dannes i prøver i løpet av framstilling.

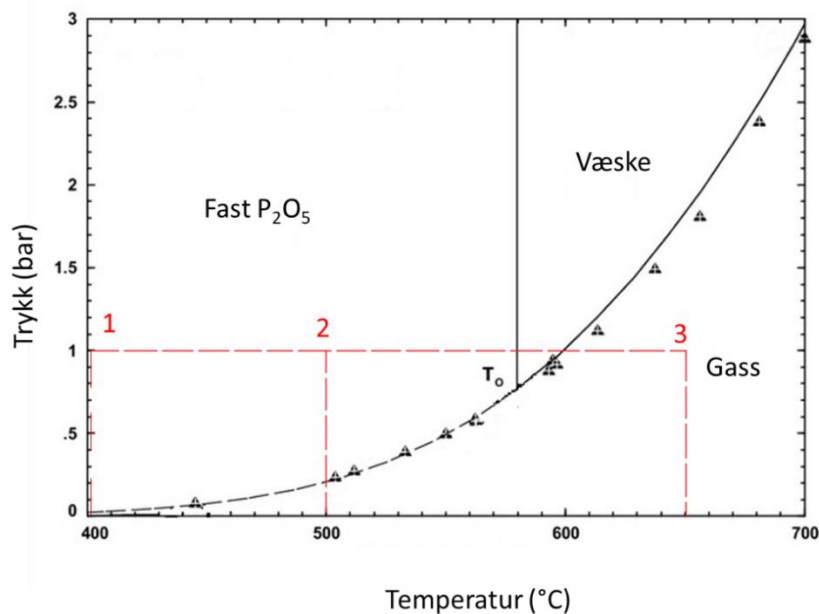
Dannelse av cerium-pyrofosfat kan bli beskrevet med ligningen 6.1 (Hiroaki Onodaa & Tanakab, 2010):



For å unngå tap av fosfor under framstilling, var det brukt overskudd av  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (molarforhold Ce/P i startmaterialet var 1/ 2,3 i stedet for 1/2 som er teoretisk nødvendig). Da kan reaksjonen skrives som:



Fasediagram for  $\text{P}_2\text{O}_5$  er vist i Figur 53. Ved sintringstemperatur  $650^\circ\text{C}$  blir fosforpentoksid til gass (punkt 3 i Figur 53), og fordampes fra prøven, derfor inneholder  $\text{CeP}_2\text{O}_7$  650 ikke  $\text{P}_2\text{O}_5$ . Ved lavere sintringstemperatur  $400$  og  $500^\circ\text{C}$  forblir fosforpenoksid i fast fase (punkter 1 og 2 i Figur 53), derfor inneholder  $\text{CeP}_2\text{O}_7$  400- og  $\text{CeP}_2\text{O}_7$  500-prøver  $\text{P}_2\text{O}_5$ .



Figur 53 Fasediagram for  $P_2O_5$ . Oversatt til norsk og tilpasset fra (Jung & Hudon, 2012), (Southard & Nelson, 1937).

Det er også en annen mulighet til dannelse av  $P_2O_5$  i prøver. Cerium-pyrofosfat er relativt termisk ustabil og (Singh et al., 2016) rapporterer at dekomponeringsprodukter kan forekomme allerede ved oppvarming over  $400\text{ }^\circ\text{C}$ . Dekomponering skjer med dannelse av cerium-oxid og fosforpenoxid (Singh et al., 2016):



Det er ikke mulig å spore  $P_2O_5$  ved bruk av EDS og XRD, men innhold av  $\text{CeO}_2$  i prøver kan tyde på at prøver også inneholder  $P_2O_5$  (ut fra ligningen 6.3). På den andre siden inneholder prøver sintret ved  $650\text{ }^\circ\text{C}$  ikke sekundære faser, som tyder på at dekomponering ikke skjer, selv om prøven var utsatt for høyere temperatur. Derfor er det mest sannsynlig at  $P_2O_5$  ble dannet i prøver under framstilling og fordampet fra prøver sintret ved  $650\text{ }^\circ\text{C}$ .

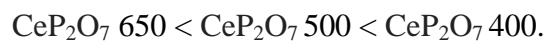
Ledningsevnen til cerium pyrofosfat avhengig av sitrings temperatur til prøven. Prøver sintret ved lavere temperatur har høye ledningsevne. Ledningsevnen til prøver sintret ved  $400$  og  $500\text{ }^\circ\text{C}$  avtar med synkende temperatur til ca.  $360\text{ }^\circ\text{C}$ , så begynner den å øke til ca.  $230\text{ }^\circ\text{C}$ . Mens ledningsevnen til  $\text{CeP}_2\text{O}_7$   $650$  minker i hele temperaturintervallet. Det er noe som skjer ved temperaturer rundt  $360\text{ }^\circ\text{C}$  i  $\text{CeP}_2\text{O}_7$   $400$  og  $\text{CeP}_2\text{O}_7$   $500$ . Prøver sintret ved lav temperatur inneholder mest sannsynlig  $P_2O_5$ . Fosforpentoxid sublimerer ved oppvarming til  $360\text{ }^\circ\text{C}$ . Det kan føre til økning av ledningsevnen til  $\text{CeP}_2\text{O}_7$   $400$  og  $\text{CeP}_2\text{O}_7$   $500$  ved  $360\text{ }^\circ\text{C}$ .

Pentoxid har sterk vanntiltrekkende evne (Haraldsen, 2009, 14. februar). I fuktig atmosfære reagerer fosforpentaoksid med vann og fosforsyre blir dannet (Silberberg, 2006):



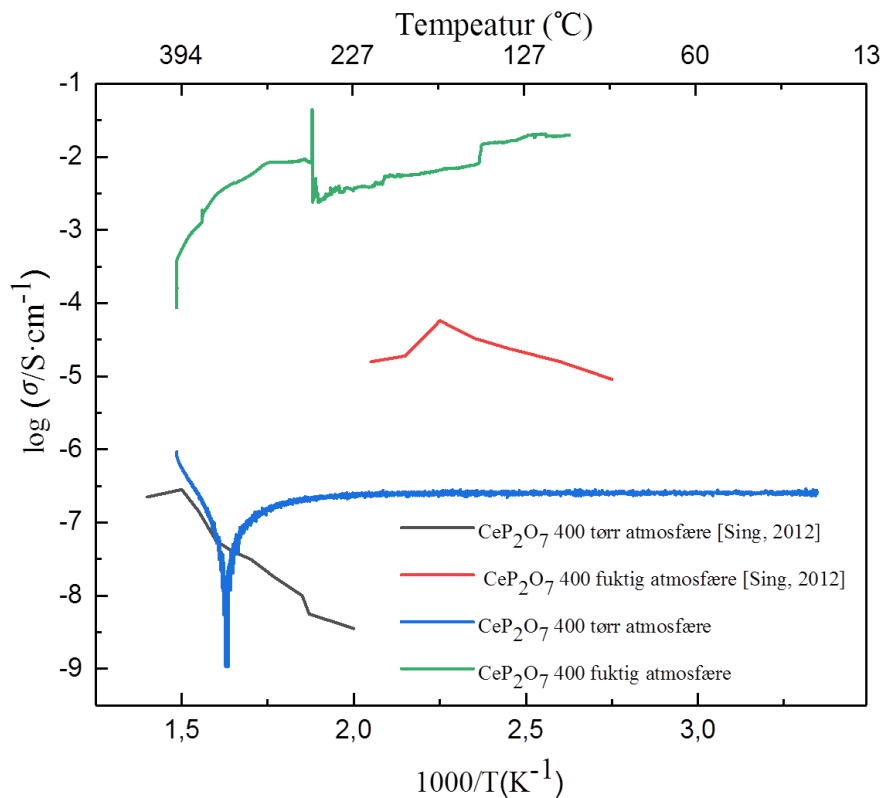
Fosforsyre har kokepunkt ved  $213\text{ }^\circ\text{C}$  ([https://en.wikipedia.org/wiki/Phosphoric\\_acid](https://en.wikipedia.org/wiki/Phosphoric_acid), 30 March 2018). Ledningsevnen til prøver sintret ved  $400$  og  $500\text{ }^\circ\text{C}$  øker rundt de

temperaturene i fuktig atmosfære (se Figur 48; Figur 49). Det indikerer også at  $\text{CeP}_2\text{O}_7$  400 og  $\text{CeP}_2\text{O}_7$  500 inneholder  $\text{P}_2\text{O}_5$ , som reagerte med vann med dannelse av fosforsyre. Det er uklart hvorfor ledningsevnen til  $\text{CeP}_2\text{O}_7$  400 øker over  $360^\circ\text{C}$  og ledningsevnen til  $\text{CeP}_2\text{O}_7$  500 ikke øker ved den temperaturen. Det kan muligens forklares med at prøver sintret ved  $400^\circ\text{C}$  inneholder veldig mye  $\text{P}_2\text{O}_5$ , som gir stor bidrag til ledningsevnen allerede over  $360^\circ\text{C}$ . Mens prøver sintret ved  $500^\circ\text{C}$  inneholder mindre  $\text{P}_2\text{O}_5$  og derfor har flere størrelsesordener lavere ledningsevnen enn  $\text{CeP}_2\text{O}_7$  400. Ledningsevnen til  $\text{CeP}_2\text{O}_7$  650 (Figur 47) er høyere i tørr atmosfære enn i fuktig ved temperaturer over  $300^\circ\text{C}$ , noe som tyder på at  $\text{CeP}_2\text{O}_7$  650 har en ubetydelig protonisk ledningsevne ved de temperaturene. Mens ledningsevne til cerium-pyrofosfater sintret ved  $500^\circ\text{C}$  og  $400^\circ\text{C}$  (Figur 48; Figur 49) er høyere i fuktig atmosfære enn i tørr atmosfære i hele temperaturintervallet. Forhold i ledningsevne i tørr og fuktig atmosfærer minker med økende sintringstemperaturen, noe som tyder på at prøver sintret ved høyere temperaturer blir mindre protonledende. I forhold til sintringstemperatur kan protonisk ledningsevne til prøvene rangeres i følgende rekkefølge:



Det er rapportert svært forskjellige verdier for ledningsevne til cerium-pyrofosfater i litteraturen (se kapittel 3.3). Målingene gjort i denne oppgaven stemmer noe med (Singh et al., 2012) i temperatur over  $350^\circ\text{C}$  i tørr atmosfære (Figur 54). Ledningsevnen øker med synkende temperatur fra  $360^\circ\text{C}$  etter målinger gjort i denne oppgaven, men ledningsevnen rapportert av (Singh et al., 2012) avtar i tørr atmosfære og fortsetter å avta også under  $360$  grader.

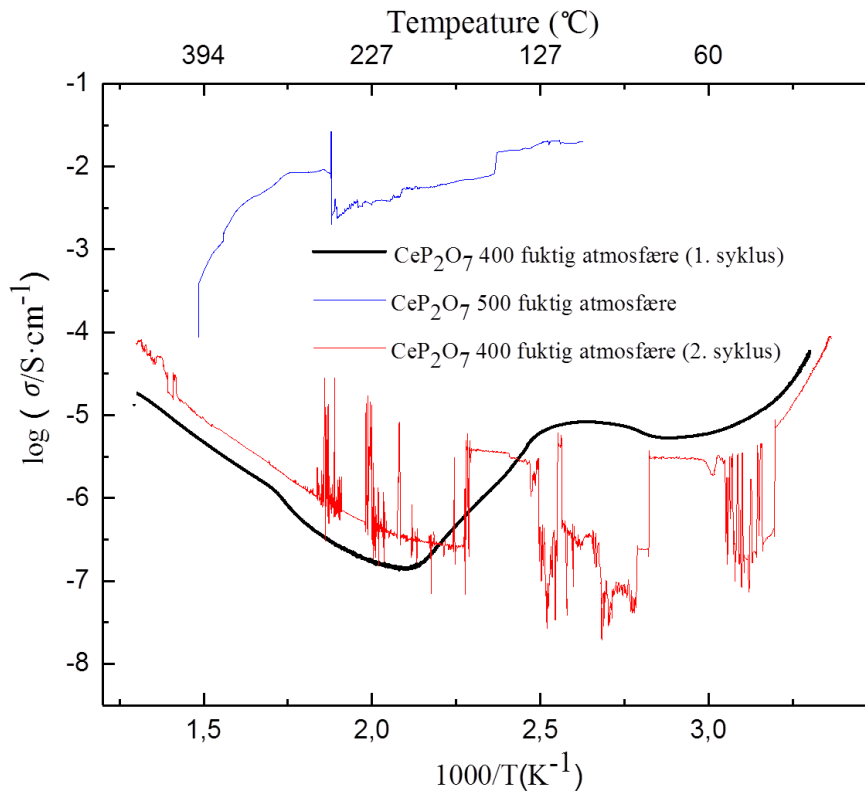
I våt atmosfære er ledningsevnen til  $\text{CeP}_2\text{O}_7$  sintret ved  $400^\circ\text{C}$  målt i denne oppgaven ( $6,2 \cdot 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) er høyere enn den som er rapportert av (Singh et al., 2012) ( $2,1 \cdot 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$  ved  $175^\circ\text{C}$ ). Ledningsevnen øker med fem størrelsesordener i våt atmosfære i forholdt til tørr atmosfære. Det indikerer at i fuktig atmosfære reagerer forspentaoksid med vann og fosforsyre blir dannet (ligning 6.4).



Figur 54 Temperatur avhengighet av ledningsevne for  $\text{CeP}_2\text{O}_7$  400-prøver med referanse (Singh et al., 2012)

En mulig forklaring for forskjellen mellom ledningsevnen målt i denne oppgaven og referanse kan være at prøver studert i denne oppgaven inneholder mer  $\text{P}_2\text{O}_5$  enn prøver studert av (Singh et al., 2012). Ledningsevnen både til prøven studert i denne oppgaven og referansene øker rundt  $213^\circ\text{C}$  (kokepunkt til  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) i fuktig atmosfære. Dette er muligens en indikasjon på at begge prøver inneholder  $\text{P}_2\text{O}_5$ .

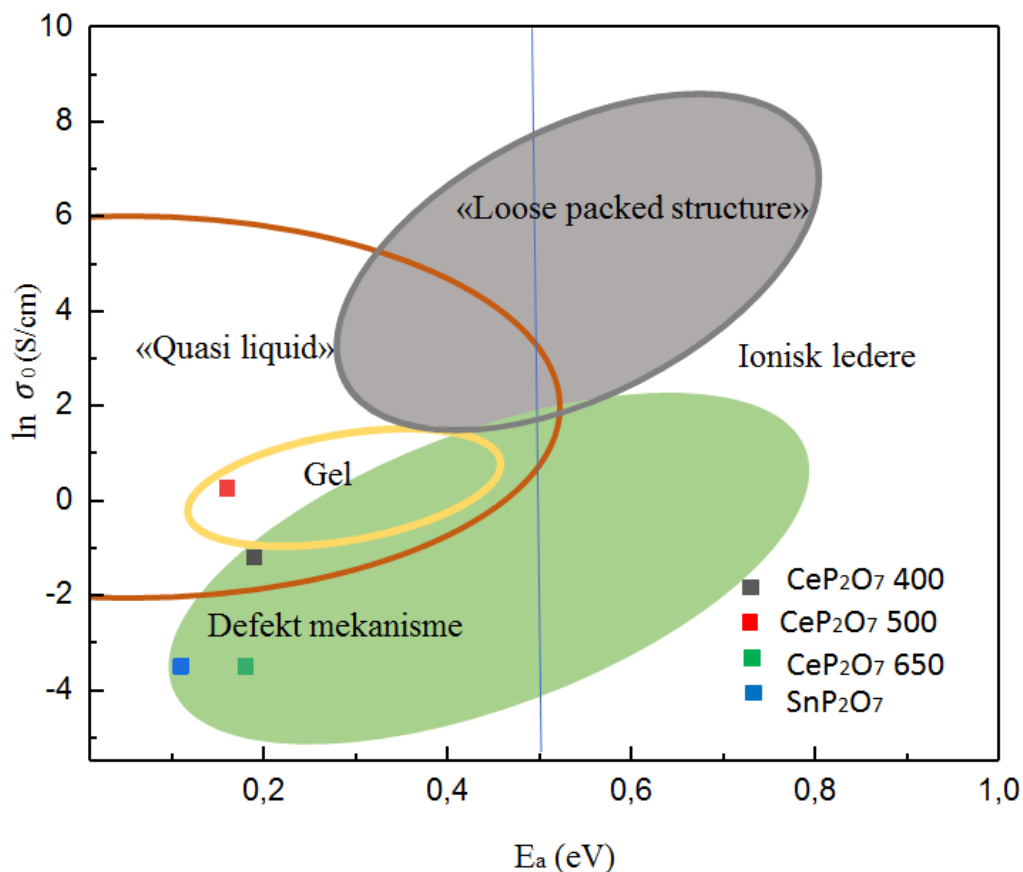
Målingene av ledningsevne som funksjon av temperaturen i fuktig atmosfære var gjort på  $\text{CeP}_2\text{O}_7$  400 prøven i to sykluser. Første syklus ble kjørt fra  $400^\circ\text{C}$ , som er sintringstemperaturen til prøven. Andre syklus ble kjørt fra  $500^\circ\text{C}$ . Resultatene fra de to syklusene ble helt forskjellige, og ledningsevnen til  $\text{CeP}_2\text{O}_7$  400 målt fra  $500^\circ\text{C}$  er ikke så høy som for  $\text{CeP}_2\text{O}_7$  400 målt fra  $400^\circ\text{C}$ . I den andre syklusen ble  $\text{CeP}_2\text{O}_7$  400-prøven holdt i ProboStaten ved  $500^\circ\text{C}$  i 12 timer før målingene ble tatt. Det førte til at prøven ble sintret ved  $500^\circ\text{C}$  og inneholder mindre  $\text{P}_2\text{O}_5$ , derfor ble ledningsevne lavere i 2. syklus. Resultatene fra de to syklusene for  $\text{CeP}_2\text{O}_7$  400-prøven og målingene av ledningsevnen for  $\text{CeP}_2\text{O}_7$  500 prøven i fuktig atmosfære er vist i Figur 55.



Figur 55 Temperatur avhengighet av ledningsevnen for  $\text{CeP}_2\text{O}_7$  400 - og  $\text{CeP}_2\text{O}_7$  500-prøvene i fuktig atmosfære.

Ledningsevnen til  $\text{CeP}_2\text{O}_7$  500 og  $\text{CeP}_2\text{O}_7$  400 i 2. syklus er veldig like. Det viser at ledningsevne av en og samme prøve er avhenging av sitringstemperaturen.

En defekt må overkomme en energi, for å kunne bevege seg i materiale.  $\text{CeP}_2\text{O}_7$  sintret ved  $650\text{ }^\circ\text{C}$  har aktiveringsenergi  $0,07\text{ eV}$  (se Tabell 9, kapitel 5.3). Aktiveringsenergi minker med økende sitringstemperatur. Prøven sintret ved lavere temperatur har nesten likt aktiveringsenergi i tørr og fuktig atmosfære. Aktiveringsenergien er avhengig av konsentrasjon av defekter og mobilitet. Hvis aktiveringsenergi forblir uforandret i forskjellige atmosfærer, det indikerer at defekter er de samme i forskjellige atmosfærer. En pre-eksponentiell er strukturell faktor, som viser hvor mange muligheter det er for ladningsbærerne til å bevege seg i gitteret, eller mikrostrukturen. Pre-eksponentiell pyrofosfat-prøven sintret ved høyere temperatur er mindre enn til prøver sintret ved lavere temperatur (se Tabell 9, kapitel 5.3). Mikrostrukturen til prøvene sintret ved lavere temperatur er slik at defekter har flere muligheter til transport, derfor muligens har de prøvene høye ledningsevne. Alt dette indikerer at  $\text{CeP}_2\text{O}_7$  400 og  $\text{CeP}_2\text{O}_7$  500 kan ha «Core-shell» struktur som gir mange «veier» til protontransport. Aktiverings energi for  $\text{CeP}_2\text{O}_7$  500-prøven ved temperaturer  $350\text{-}500\text{ }^\circ\text{C}$  er lik med aktiverings energi rapportert for  $\text{Ce}(\text{HPO}_4)_2 \cdot 3,8\text{H}_2\text{O}$  ved rom temperatur. Ledningsevnen for  $\text{Ce}(\text{HPO}_4)_2 \cdot 3,8\text{H}_2\text{O}$  er  $\sim 10^{-4}\text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$  og protoner transporteres via hydrerte partikler på overflater (Anfimova, 2014). Figur 56 viser forhold mellom aktiverings energi og pre-eksponentiell til prøvene studert i denne oppgaven i fuktig atmosfære og referanser (se kapitel 3.2).



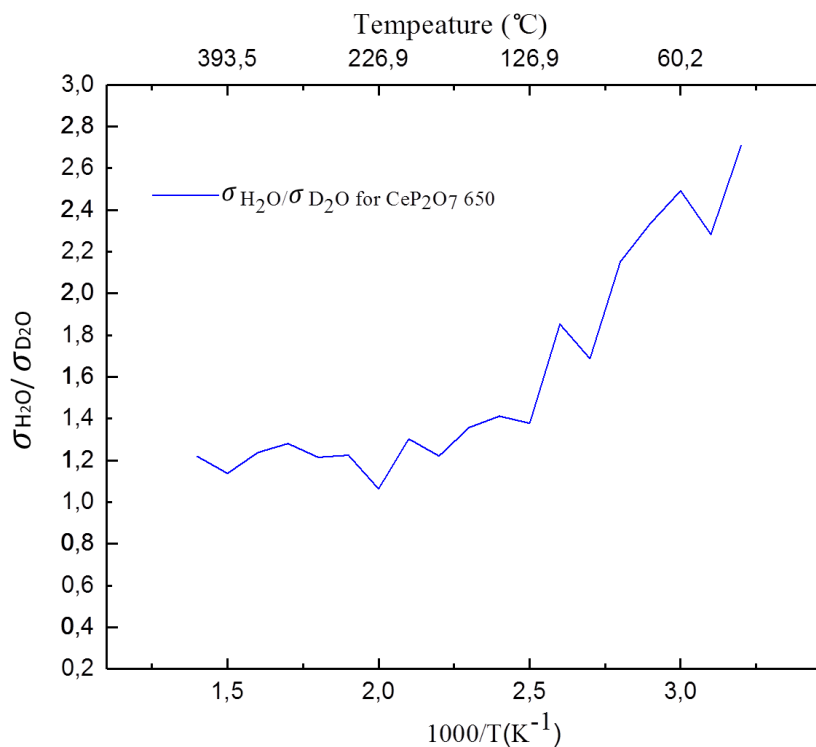
Figur 56 Forhold mellom aktiverings energi og pre-eksponentiell i forskjellige grupper proton ledende materialer og resultatene fra denne oppgaven.

Figur 56 viser at ut fra forhold mellom aktiverings energi og pre-eksponentiell rapportert for andre stoffer og prøver studert i denne oppgaven, transporteres protoner i  $\text{CeP}_2\text{O}_7$  500 på samme prinsipp som i gel.  $\text{CeP}_2\text{O}_7$  400-prøve i område med flere mulige mekanismer, men ut fra det som var diskutert tidligere, transporteres protoner via syre-ledende struktur.  $\text{CeP}_2\text{O}_7$  650 har defekt mekanisme for proton transport.

Mikrostruktur til prøven kan påvirke ledningsevne. Ved temperatur under  $100\text{ }^\circ\text{C}$  i fuktig atmosfære ble ledningsevne påvirket av vann absorbert på overflaten og i korn grensene til prøve, såkalt «physisorbed water». Da transporteres protoner via  $\text{H}_3\text{O}^+$  med vehicle mekanisme. Ved lave temperaturer øker ledningsevne for  $\text{CeP}_2\text{O}_7$  650-prøven med synkende temperaturer på grunn av absorbert vann. I mikroporer kan  $\text{P}_2\text{O}_5$  være absorbert som sure overflategrupper. Ved høyere temperaturer ble vann fordampet og da er ledningsevne til prøver uten absorbert  $\text{P}_2\text{O}_5$  har mest bidrag fra bulk, mens ledningsevnen til prøver med  $\text{P}_2\text{O}_5$  har bidrag fra syre.



Isotop-effekt ble observert for  $\text{CeP}_2\text{O}_7$  650-prøven. Figur 57 viser forholdt mellom ledningsevnen i  $\text{H}_2\text{O}$  og  $\text{D}_2\text{O}$  atmosfærer.



Figur 57 Forhold mellom ledningsevner i  $\text{H}_2\text{O}$  og  $\text{D}_2\text{O}$  atmosfærer for  $\text{CeP}_2\text{O}_7$  650.

I temperaturintervall under 120 °C ble forholdt mellom ledningsevne i  $\text{H}_2\text{O}$ -atmosfære og ledningsevne i  $\text{D}_2\text{O}$ -atmosfære noe større enn  $\sqrt{2}$ . Ved temperaturer over 180 °C ble forholdet noe mindre enn  $\sqrt{2}$ . Den alt for store isotopeffekten ved lavere temperatur er høyere enn forventet.

Ved høyere temperatur ble  $\text{H}_2\text{O}$  og  $\text{D}_2\text{O}$  fordampet og målingene påvirkes av det [15]. 1,44 ganger høyere ledningsevne i  $\text{H}_2\text{O}$ -atmosfære enn i  $\text{D}_2\text{O}$  atmosfære viser at protoner migrer via dissosiasjoner av O-H bindinger. Det tyder på at protontransport skjer via Grotthuss mekanisme i  $\text{CeP}_2\text{O}_7$  650.

## 6.2 Ledningsevne til cerium-ultrafosfat.

Det ble studert tre prøver av ultrafosfat i denne oppgaven. Alle prøvene ble framstilt i en omgang og har lik sammensetning, men prøvene har forskjellige tettheter. XRD viser at ultrafosfat-prøver ikke inneholder sekundære faser. Rietveldt forfining med gode kvalitetsparametere viser at ultrafosfat-prøver har ortorombisk ( $Pnma$ ) struktur.

I fuktig atmosfære oppfører ledningsevnen seg likt som i tett prøve 82% og porøs prøve 61%, ledningsevnen øker med synkende temperatur mellom 230 og 110 °C (Figur 50). Det kan tyde

på at fosforsyre har sin bidrag til ledningsevne i dette temperaturintervallet. Ledningsevnen til porøs prøve er høyere enn i tett prøve i fuktig atmosfære. Det kan forklares med at den porøse prøven har mer vann i porene, noe som øker ledningsevne. Det tyder også på at protontransport skjer via vehicle-mekanisme. Forholdet mellom ledningsevne i H<sub>2</sub>O- og D<sub>2</sub>O-atmosfærer avviker fra  $\sqrt{2}$  ved temperaturer over 130 °C og i temperaturintervall 95-110 °C (Figur 58 i vedlegg). Isotop effekt ble ikke observert i CeP<sub>5</sub>O<sub>14</sub>. Ledningsevne for CeP<sub>5</sub>O<sub>14</sub> 61 minker raskt med økende temperatur etter 110 °C i fuktig atmosfære, men det skjer ikke i D<sub>2</sub>O atmosfære. Målingene ble gjort først i tørr, så i fuktig atmosfære. Etter oppnådd likevekt ved fuktig atmosfære ble målingene i D<sub>2</sub>O atmosfære tatt. Så prøven har stått i fuktig atmosfære rundt 5 timer før det ble målt i D<sub>2</sub>O. Det kunne påvirke målinger i D<sub>2</sub>O atmosfære.

Maksimal ledningsevne målt i CeP<sub>5</sub>O<sub>14</sub> 88-prøven i tørr atmosfære er en størrelsesorden større enn ledningsevne rapportert av (Anfimova, 2014)  $2,5 \cdot 10^{-2} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$  ved 210 °C og 0,15 atm. I temperaturintervallet mellom 130 og 210 °C minker ledningsevne i prøven med synkende temperatur, som stemmer med det som er rapportert av (Anfimova, 2014). Ledningsevne i CeP<sub>5</sub>O<sub>14</sub> 88 avtar litt med synkende temperatur i temperaturintervallet 210-250 °C, men (Anfimova, 2014) rapporterer at ledningsevne øker i dette temperaturintervallet. Ledningsevnen i porøs prøve med tetthet 61 % er veldig lav i tørr atmosfære, ledningsevne ble stabilt i 18 timer ved 250 °C.

### 6.3 Ledningsevne til tinn-pyrofosfat.

Tinnpyrofosfat prøve ble framstilt med våtkjemisk metode og studert i denne oppgaven. Prøven inneholder SnO<sub>2</sub> sekundær fase i følge XRD og «Refinements analyse». Dessverre ble kvalitetsparametre til forfiningen beregninger for SnP<sub>2</sub>O<sub>7</sub> prøve dårlig, noe som viser at forskjell mellom beregningene og observert data passer ikke så godt sammen. Kvalitetsparametre beregnet for ren SnP<sub>2</sub>O<sub>7</sub> fase er nesten dobbelt så høy, så den sammensetningen er mindre sannsynlig. Beregninger med forskjellige kombinasjonene av faser som SnPO<sub>4</sub>, SnO og Sn stemmer enda verre med observert data. Så tinnpyrofosfat prøve inneholder mest sannsynlig bare SnO<sub>2</sub> fase, siden beregnede enhetscelleparametre stemmer godt med data rapportert i litteraturen.

SnP<sub>2</sub>O<sub>7</sub> viser lav ledningsevne som minker med synkende temperatur både i tørr og fuktig atmosfære (Figur 51). Ledningsevne er høyere i fuktig atmosfære enn i tørr, det indikerer at tinn pyrofosfat er en protonleder. Derimot øker temperaturavhengighet av ledningsevne i tørr atmosfære sakte ved høyere temperaturer mellom 350 °C og 1000 °C, aktiverings energi er nesten lik i fuktig og tørr atmosfærer ved disse temperaturene. Det kan være en indikasjon på at forskjellige ladningsbærere med høy aktiveringsenergi for ledningsevne begynner å bidra ved høyere temperaturer. Dette er også rapportert av (Nalini, 2010) i temperatur intervall mellom 500 °C og 1000 °C og (Phadke et al., 2011) i temperatur intervall mellom 350 °C og 600 °C.

Ledningsevnen for SnP<sub>2</sub>O<sub>7</sub> målt i denne oppgaven er en størrelsesorden lavere enn det som er rapportert av (Nalini, 2010) og tre størrelsesordener lavere enn det som rapporterer (Tao,

2009). SnP<sub>2</sub>O<sub>7</sub> prøve studert i denne oppgave er veldig tett. I temperaturer rundt sublimasjon punkt til P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (360 °C) og kokepunkt til H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (213 °C) er det ikke observert økning av ledningsevne med synkende temperatur. Det indikerer at ledningsevne har ikke bidrag fra syre. (Tomita et al., 2007) rapporterer veldig høy ledningsevnen for SnP<sub>2</sub>O<sub>7</sub> og den nådde et maksimum på verdi ved ~230 °C. Høy protonledningsevne i SnP<sub>2</sub>O<sub>7</sub> kan muligens forklares med overskudd fosfat, som fører til dannelse av P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> grupper på overflater og korngrenser i prøven danner ekstra transportveier for protoner og øker ledningsevne. I fuktig atmosfære reagerer P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> med vann og danner syre, da øker ledningsevne og proton transport skjer via «core-shell» mekanisme. Innhold av SnO<sub>2</sub> i prøven studert i denne oppgaven er en indikasjon på fosfor mangel. Det kan trekkes fram som en forklaring på ekstremt lav ledningsevnen for SnP<sub>2</sub>O<sub>7</sub> prøver studert i denne oppgaven. Isotop effekt ble ikke observert for SnP<sub>2</sub>O<sub>7</sub>. Ledningsevne i D<sub>2</sub>O atmosfære var lavere enn i H<sub>2</sub>O atmosfære. Forhold mellom proton ledningsevne  $\sigma_{H_2O}$  og deuterium ledningsevne  $\sigma_{D_2O}$  er 0,94-0,99 (Figur 59) i vedlegg), altså for lik til å kunne fastslå noen isotopeffekt, og dermed bulktransport av protoner. Spesifikk kapasitans beregnet for SnP<sub>2</sub>O<sub>7</sub> er på 10<sup>-11</sup>F -10<sup>-10</sup>F, så Impedansspektroskopi av SnP<sub>2</sub>O<sub>7</sub> viser at total ledningsevnen for SnP<sub>2</sub>O<sub>7</sub> har bidrag fra ledningsevne i bulk og korngrensene, det er i motsetning til den manglende isotopeffekten.

#### 6.4 Defektmodell og proton transport i CeP<sub>2</sub>O<sub>7</sub> og SnP<sub>2</sub>O<sub>7</sub>

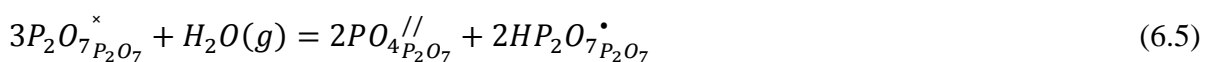
I dette avsnittet ble defektmodell for SnP<sub>2</sub>O<sub>7</sub> og CeP<sub>2</sub>O<sub>7</sub> sintret ved temperatur over 600 °C og uten overskudd av syre diskutert. SnP<sub>2</sub>O<sub>7</sub> og CeP<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 650 prøver studert i denne oppgaven, ble sintret ved høy temperatur henholdsvis 1000 °C og 650 °C. Begge prøver viser ekstremt lav ledningsevne (~10<sup>-7</sup> S·cm<sup>-1</sup>) i tørr og fuktig atmosfære.

Protoner kan transporteres i materiale via Grotthus mekanisme eller vehicle mekanisme. Vehicle mekanisme er typisk til materialer som inneholder intrinsik protoner i sin struktur. SnP<sub>2</sub>O<sub>7</sub> er støkiometrisk materiale, som har ikke protoner i bulk. I fuktig atmosfære som inneholder hydrogen, kan noen av tin ioner reduseres og protoner kan bli introdusert i bulk i form av tin hydrogenfosfat. Ledningsevnen til SnHPO<sub>4</sub> er 10<sup>-4</sup> S·cm<sup>-1</sup> (Nagao et al., 2006), som er flere størrelsesordener større enn ledningsevnen for SnP<sub>2</sub>O<sub>7</sub>. Derfor indikerer lav ledningsevnen til SnP<sub>2</sub>O<sub>7</sub> at protoner introdusert i bulk ikke i form av tin hydrogenfosfat.

Protoner også kan transporteres via Grotthus mekanisme (se kapitel 6.2).

SnP<sub>2</sub>O<sub>7</sub> og CeP<sub>2</sub>O<sub>7</sub> sintret ved høy temperatur, er støkiometriske materiale og har ikke protoner i bulk. Elektroner kan inkorporeres i bulk av materiale via hydrering. Oksygen vakanser og elektronhull er positivladet ladbærere i bulk.

Ved hydratisering, inkorporering av vann, ble det protoner i bulk. Ved høy  $p_{O_2}$  kan hydratisering skrives med dannelse av interstitial oksygen som betegnes som to fosfat ioner på pyrofosfat plass  $2PO_4^{//}_{P_2O_7}$  (Nalini, 2010):



Ved lav  $p_{O_2}$  kan hydrogenering av pyrofosfater generelt beskrives med ligning (6.6):



eller vann opptak kan foregå i henholdt til ligningen (6.7):



Veldig lav ledningsevne til pyrofosfater i tørr atmosfære i ( $\sim 10^{-7} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ ) viser at konsentrasjon av hverken av hul eller oksygenvakanser presentert i  $\text{SnP}_2\text{O}_7$  og  $\text{CeP}_2\text{O}_7$  er veldig lav og er ikke nok for proton opptak til bulk. I fuktig atmosfære kan hydratisering foregå i henholdt til ligning (6.6) og da inkluderes elektronhull i prosessen. Mobilitet av protoner blir lavere enn mobilitet av elektronhull og det fører til at ledningsevne avtar i fuktig atmosfære. Det stemmer med målingene for  $\text{CeP}_2\text{O}_7$  ved temperaturer over  $300^\circ\text{C}$ , men stemmer ikke med målingene for  $\text{SnP}_2\text{O}_7$  gjort i denne oppgave.

Hydrogenering av  $\text{SnP}_2\text{O}_7$  i hele temperatur intervall og hydrering av  $\text{CeP}_2\text{O}_7$  ved temperaturer under  $300^\circ\text{C}$  kan beskrives med ligning (6.7). Når vann opptak foregår i henholdt til ligning (6.7) ble det oksygen vakanser og protoner. Når konsentrasjonen av oksygen vakanser avtar, øker konsentrasjonen av protoner, som er mer mobile. Det tar flere timer før likevekt ble oppnådd for  $\text{SnP}_2\text{O}_7$  og  $\text{CeP}_2\text{O}_7$ - prøvene i fuktig atmosfære. Under denne prosess inkorporeres protoner i bulk og konsentrasjoner av oksygen vakanser avtar. Men konsentrasjonen av oksygen vakanser er veldig lav i pyrofosfater, derfor muligens opptak av protoner i bulk materiale skjer også via opptak av  $\text{H}_2\text{O}$  molekyler.

Lav ledningsevne i pyrofosfater sintret ved høyere temperatur kan muligens forklares med underskudd av  $\text{P}_2\text{O}_7$  enheter i gytteren, som oppstår på grunn av fordamping av fosfor under framstillingsprosessen. Det fører til at det blir vanskelig for protoner å bevege seg og derfor ble protonledningsevne lav.

## 7 Konklusjon

I denne oppgaven ble pyro- og ultra fosfater framstilt henholdsvis med våtskemisk og keramisk metode. Krystall struktur av prøvene ble karakterisert med XRD. «Refinement analyse» ble brukt for å finne de strukturelle parameterne og mikrostruktur ble studert med SEM. Ledningsevne til prøvene ble målt som funksjon av temperatur i forskjellige atmosfærer. Ledningsevnen til  $\text{SnP}_2\text{O}_7$  ble målt i brett temperatur intervall. Ledningsevnen til en ren  $\text{CeP}_2\text{O}_7$  prøve sintret ved  $650\text{ }^\circ\text{C}$  ble målt i forskjellige atmosfærer for første gang. Det er også vist at tett  $\text{CeP}_5\text{O}_{14}$  prøve har veldig høy ledningsevne, antagelig på grunn av bidrag fra fosforsyre fra dekomponering.

Fosfat prøver med forskjellige struktur og kationer ble studert i denne oppgaven. Det ble også vist at sitringstemperatur til fosfater påvirker ledningsevne og proton transport mekanisme. Fosfater studert i denne oppgaven kan deles i to grupper: prøver med og uten overskudd av fosfat.

Prøver sintret ved lav temperatur under  $600\text{ }^\circ\text{C}$  har høy ledningsevne pga. de inneholder overskudd av fosfat som stammer fra framstilling. Overskudd av fosfat fører til dannelsen av  $\text{P}_2\text{O}_5$  grupper og økning av ledningsevne.  $\text{P}_2\text{O}_5$  grupper reagerer med vann med dannelsen av syre. Ledningsevne øker betraktelig pga. bidrag fra syre, som varierer med temperatur og er avhengig av sitringstemperatur til prøven. Proton transport i prøver sintret ved lave temperaturer skjer via «core-shell» mekanisme. Sitringsstemperatur til prøver påvirker ledningsevne. Bidrag fra syre minker med økende sitringstemperatur. Prøver sintret ved temperatur over  $600\text{ }^\circ\text{C}$  inneholder ikke overskudd av fosfat, siden den ble fordampet under framstilling. Syre bidrar ikke til ledningsevne og derfor har prøvene lav ledningsevne. Ved økning av sitrings temperatur minker forskjellen mellom ledningsevne i tørr og våt atmosfærer. Det indikerer at prøver sintret ved lav temperatur er mer protonledende.

Det ser ut at enten struktur eller forskjell i kationer i fosfater ikke påvirker ledningsevne avhengighet av sitringstemperatur. Både pyrofosfat- og ultrafosfat-prøver sintret ved lav temperatur viser relativ høy ledningsevne i fuktig atmosfære ( $\sim 10^{-3}$ - $10^{-1}\text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ ). Cerium pyrofosfat og tinn pyrofosfat prøver sintret ved høy temperatur viser lav ledningsevne ( $\sim 10^{-7}\text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ ). Isotop effekt ble observert i cerium pyrofosfat-prøven uten overskudd av fosfat. Det indikerer at protoner transporteres via Grotthuss mekanisme i prøven sintret ved høyere temperaturer. Ved temperaturer over  $350\text{ }^\circ\text{C}$  har ledningsevnen for  $\text{CeP}_2\text{O}_7$  bidrag fra elektronhull, mens oksygen vakanser og protoner er muligens defekter i  $\text{CeP}_2\text{O}_7$  ved lavere temperaturer.  $\text{SnP}_2\text{O}_7$  inneholder defekter som oksygen vakanser og protoner. Total ledningsevnen for  $\text{SnP}_2\text{O}_7$  har bidrag fra bulk og korn grensene, som ble vist ved hjelp av impedansspektroskopi.

Resultatene i denne oppgaven tyder på at høy ledningsevne i fosfater er forårsaket av overskudd av syre og rene prøver har veldig lav ledningsevne.

Blant generelle prosedyrer for å lage rene fosfater og fosfater med ledendesyre kan nevnes for høy varmebehandling (maks temperatur  $700\text{ }^\circ\text{C}$  for å få rene fosfater), da fosfater dekomponerer ved høyere temperatur. Sitringsstemperatur må være over  $600\text{ }^\circ\text{C}$  for å unngå

ureagert  $P_2O_5$  som i reaksjon med vann blir til syre. Grundig sliping og miksing av stoffene under framstillingsprosessen er også viktig. Hvis prøvene ble laget av en blanding med uhomogene partikler kan det dannes klumper med syre i prøven. Under framstillingsprosessen undergår fosfater gjennom flere både metastabile og faststoff faser, så det er veldig viktig med langsomt oppvarming og avkjøling under varmebehandling av prøvene, så vel som bråkjøling etter kalsinering. Det er særlig viktig for å få ren ultrafosfat fase.

### **Videre arbeid**

Det trenges dypere forskning på hvert stoff presentert i denne oppgaven. «Core-shell» struktur kan bli vist med SEM med bruk av fuktig atmosfære og ESEM. «Core-shell» struktur kan muligens ikke bli observert med hjelp av TEM, på grunn av at flyttende lag rundt kjerne blir oppløst under prøvepreparering. XPS kan brukes til å bestemme forholdt mellom kation og fosfor.

Måling av ledningsevne i oksiderende atmosfære og ledningsevners avhengighet av  $p_{O_2}$  og  $p_{H_2O}$  vil gi bedre forståelse av defektstrukturen. Termodynamikk for hydratisering kan bli gransket med hjelp av termogravimetrisk målinger. Akseptor doping av pyrofosfater øker ledningsevne, men dopede prøver av cerium ultrafosfat har ikke blitt studert ennå.

# Litteraturliste

- Amezawa, K., Maekawa, H., Tomii, Y., & Yamamoto, N. (2001). Protonic conduction and defect structures in Sr-doped LaPO<sub>4</sub>. *Solid State Ionics*, 145(1), 233-240.  
doi:[http://dx.doi.org/10.1016/S0167-2738\(01\)00963-8](http://dx.doi.org/10.1016/S0167-2738(01)00963-8)
- Amezawa, K., Nishikawa, Y., Tomii, Y., & Yamamoto, N. (2005). Electrical and mechanical properties of Sr-doped LaPO<sub>4</sub> prepared by spark plasma sintering. *J. Electrochem. Soc.*, 152(6), A1060-A1067. doi:10.1149/1.1897354
- Anfimova, T. V. (2014). *Metal Phosphates as Proton Conducting Materials for Intermediate Temperature Fuel Cell and Elektrolyser Applications*. (PhD), Technical University of Denmark, Kongens Lyngby, Denmark.
- Atkins P., J. d. P. (2009). *Elements of Physical chemistry* (5 ed.): Oxford University press.
- Atkinson, A., Barnett, S., Gorte, R. J., Irvine, J. T., McEvoy, A. J., Mogensen, M., . . . Vohs, J. (2004). Advanced anodes for high-temperature fuel cells. *Nat Mater*, 3(1), 17-27.  
doi:10.1038/nmat1040
- Baranov, A. I., Khiznichenko, V. P., Sandler, V. A. & Shuvalov, L. A. . (1988). Frequency dielectric dispersion in the ferroelectric and superionic phases of CsH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>. *Ferroelectrics*, 81, 183–186.
- Bolzan, A. A., Fong, C., Kennedy, B. J., & Howard, C. J. (1997). Structural studies of rutile-type metal dioxides. *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.*, B53(3), 373-380.  
doi:10.1107/S0108768197001468
- Bonanos, N. B. (2010). Simple descriptors for proton - conducting perovskites from density functional theory. . *Physical review*, 82, p. 014103
- Bork, N., Bonanos, N., Rossmeisl, J., & Vegge, T. (2010). Simple descriptors for proton-conducting perovskites from density functional theory. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, 82(1), 014103/014101-014103/014106. doi:10.1103/PhysRevB.82.014103
- Botto, I. L., & Baran, E. J. (1977). Crystallographic data, IR spectrum, and thermal behavior of cerium(IV) diphosphate. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 430, 283-288.
- Chisholm C.R.I., B. D. A., Papandrew A. B., Zecevic S., Cha S., Sasaki K. A., Varga A., Giapis K.P., Haile S.M. (2007). From Laboratory Breakthrough to Technological Realization: The Development Path for Solid Acid Fuel Cells. *JOURNAL OF CHEMICAL ENGINEERING OF JAPAN*, 1166-1171.
- Fayon, F., King, I. J., Harris, R. K., Gover, R. K. B., Evans, J. S. O., & Massiot, D. (2003). Characterization of the Room-Temperature Structure of SnP<sub>2</sub>O<sub>7</sub> by 31P Through-Space and Through-Bond NMR Correlation Spectroscopy. *Chem. Mater.*, 15(11), 2234-2239.  
doi:10.1021/cm031009d
- Ge, F., Li, M., Zhu, X., & Yang, W. (2016). Gel-type shell contributing to the high proton conductivity of pyrophosphates. *Ceramics International*, 42(8), 9913-9920.  
doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.03.091>
- Gover, R. K. B., Withers, N. D., Allen, S., Withers, R. L., & Evans, J. S. O. (2002). Structure and phase transitions of SnP<sub>2</sub>O<sub>7</sub>. *J. Solid State Chem.*, 166(1), 42-48. doi:10.1006/jssc.2002.9554
- Haraldsen, H. (2009, 14. februar). Fosforoksid. I Store norske leksikon.
- Hibino, T., & Kobayashi, K. (2013). Hydroxide ion conduction in molybdenum(VI)-doped tin pyrophosphate at intermediate temperatures. *J. Mater. Chem. A*, 1(23), 6934-6941.  
doi:10.1039/c3ta10769h

- Hiroaki Onodaa, Y. I., Akihide Kuwabarab, Naoto Kitamura, Koji Amezawad, Atsushi Nakahirae, & Tanakab, a. I. (2010). Synthesis and electrical conductivity of bulk tetra-valent cerium pyrophosphate. *Journal of Ceramic Processing Research*, 11(3), 344-347.
- [https://en.wikipedia.org/wiki/Phosphoric\\_acid](https://en.wikipedia.org/wiki/Phosphoric_acid). (30 March 2018). Phosphoric acid.
- Huang, C.-H., Knop, O., Othen, D. A., Woodhams, F. W. D., & Howie, R. A. (1975). Pyrophosphates of tetravalent elements and a Moessbauer study of tin(IV) pyrophosphate. *Can. J. Chem.*, 53(1), 79-91. doi:10.1139/v75-011
- Huang, X., Deng, Y., Xu, C., Hu, Y., Yang, L., Luo, P., . . . Cheng, J. (2016). Graphite oxide-incorporated CeP2O7/BPO4 solid composite electrolyte for high-temperature proton exchange membrane fuel cells. *Fuel*, 179, 299-304. doi:10.1016/j.fuel.2016.03.089
- IEA. (2017). *Energy Access Outlook 2017*
- Retrieved from
- IEA, C. L. (2018). *Commentary: where are we on the road to clean energy?* Retrieved from <https://www.iea.org/newsroom/news/2018/may/commentary-where-are-we-on-the-road-to-clean-energy.html>:
- J.M., A. (2009). Fuel cells: History and updating. A walk along two centuries. . *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 13, 2309-2322.
- Jin, Y., Lee, B., & Hibino, T. (2010). Development and application of SnP2O7-based proton conductors to intermediate-temperature fuel cells. *J. Jpn. Cer. Soc.*, 53(1), 12-23. doi:10.1627/jpi.53.12
- Jung, I. H., & Hudon, P. (2012). *Thermodynamic Assessment of P2O5* (Vol. 95).
- Karen, P. (2006). Nonstoichiometry in oxides and its control. *J. Solid State Chem.*, 179(10), 3167-3183. doi:10.1016/j.jssc.2006.06.012
- Karen, P. (2015). «*Compendium for KJM-MENS 5130/9130*»,. University of Oslo, (part 3, p.19-22).
- Kitamura, N., Amezawa, K., Uchimoto, Y., Tomii, Y., Hanada, T., & Yamamoto, N. (2006). Electrical conduction properties of rare earth orthophosphates under reducing conditions. *Solid State Ionics*, 177(26-32), 2369-2373. doi:10.1016/j.ssi.2006.06.009
- Kofstad P., N. T. (2012). *Defect and Transport in Crystalline Solids, Compendium for the Advanced Level Course: Defect Chemistry and Reactions KJM 5120*. Department of Chemistry. University of Oslo.
- Krasnikov, V. V., Vaivada, M., & Konstants, Z. A. (1988). Synthesis of cerium phosphates by thermal polycondensation of mixtures cerium dioxide-ammonium dihydrogen phosphate and investigation of their structure. *J. Solid State Chem.*, 74(1), 1-8. doi:10.1016/0022-4596(88)90323-4
- Kreuer, K. D. (1999). Aspects of the formation and mobility of protonic charge carriers and the stability of perovskite-type oxides. *Solid State Ionics*, 125(1), 285-302. doi:[http://dx.doi.org/10.1016/S0167-2738\(99\)00188-5](http://dx.doi.org/10.1016/S0167-2738(99)00188-5)
- Kreuer, K. D. (2003). Proton-conducting oxides. *Annu. Rev. Mater. Res.*, 33, 333-359. doi:10.1146/annurev.matsci.33.022802.091825
- Kreuer, K. D. (2009). Mechanisms of Proton Conduction in Perovskite-Type Oxides. In T. Ishihara (Ed.), *Perovskite Oxide for Solid Oxide Fuel Cells* (pp. 261-272). Boston, MA: Springer US.
- Kreuer, K. D., Adams, S., Münch, W., Fuchs, A., Klock, U., & Maier, J. (2001). Proton conducting alkaline earth zirconates and titanates for high drain electrochemical applications. *Solid State Ionics*, 145(1), 295-306. doi:[http://dx.doi.org/10.1016/S0167-2738\(01\)00953-5](http://dx.doi.org/10.1016/S0167-2738(01)00953-5)
- Lapina, A., Chatzichristodoulou, C., Hallinder, J., Holtappels, P., & Mogensen, M. (2014). Electrical conductivity of titanium pyrophosphate between 100 and 400 °C: effect of sintering



- temperature and phosphorus content. *J. Solid State Electrochem.*, 18(1), 39-47.  
doi:10.1007/s10008-013-2225-x
- Le, M.-V., Tsai, D.-S., Yang, C.-Y., Chung, W.-H., & Lee, H.-Y. (2011). Proton conductors of cerium pyrophosphate for intermediate temperature fuel cell. *Electrochim. Acta*, 56(19), 6654-6660.  
doi:10.1016/j.electacta.2011.05.040
- Leng, Y. (2008). *Materials Characterization Introduction to Microscopic and Spectroscopic Methods*: Wiley.
- Li, W., Bose, A. B., & Rusakova, I. A. (2016). An approach for restoring the proton conductivity of sintered tin pyrophosphate membranes for intermediate temperature fuel cells. *J. Power Sources*, 307, 146-151. doi:10.1016/j.jpowsour.2015.12.045
- Li, Y., Kunitake, T., Aoki, Y., & Muto, E. (2008). Efficient, anhydrous proton-conducting nanofilms of Y-doped zirconium pyrophosphate at intermediate temperatures. *Adv. Mater. (Weinheim, Ger.)*, 20(12), 2398-2404. doi:10.1002/adma.200702590
- Loken, A. (2011). *Thermodynamics and transport of defects in Sc-doped CaSnO<sub>3</sub> and CaZrO<sub>3</sub>*. . University of Oslo: Oslo.,
- Mesfar, M., Abdelhedi, M., Dammak, M., & Ferid, M. (2012). Synthesis, crystal structure and vibrational spectra characterization of CeP<sub>5</sub>O<sub>14</sub>. *J. Mol. Struct.*, 1028, 196-199.  
doi:10.1016/j.molstruc.2012.06.036
- Nagao, M., Kamiya, T., Heo, P., Tomita, A., Hibino, T., & Sano, M. (2006). Proton Conduction in In<sup>3+</sup>-Doped SnP<sub>2</sub>O<sub>7</sub> at Intermediate Temperatures. *J. Electrochem. Soc.*, 153(8), A1604-A1609. doi:10.1149/1.2210669
- Nalini, V. (2010). *Synthesis, Structure and Proton Conductivity of Meta- and Pyrophosphates* (Doctor of Philosophy), University of Oslo,
- Nalini, V., Amezawa, K., Xing, W., & Norby, T. (2010). High temperature proton conductivity of ZrP<sub>2</sub>O<sub>7</sub>. *J. Electrochem. Soc.*, 157(10), B1491-B1498. doi:10.1149/1.3474942
- Nalini, V., Haugrud, R., & Norby, T. (2010). High-temperature proton conductivity and defect structure of TiP<sub>2</sub>O<sub>7</sub>. *Solid State Ionics*, 181(11-12), 510-516. doi:10.1016/j.ssi.2010.02.017
- Ni, Y., Hughes, J. M., & Mariano, A. N. (1995). Crystal chemistry of the monazite and xenotime structures. *Am. Mineral.*, 80(1-2), 21-26. doi:10.2138/am-1995-1-203
- Norby, T. (1999). Solid-state protonic conductors: principles, properties, progress and prospects. *Solid State Ionics*, 125(1-4), 1-11. doi:10.1016/S0167-2738(99)00152-6
- Norby, T. (2001). The promise of protonics. *Nature*, 410, 877. doi:10.1038/35073718
- Norby, T. (2015). *Defects and Transport in Crystalline Solids*.
- Norby, T., & Christiansen, N. (1995). Proton conduction in Ca- and Sr-substituted LaPO<sub>4</sub>. *Solid State Ionics*, 77, 240-243. doi:10.1016/0167-2738(94)00274-V
- NORBY, T, K. P. (1986). Direct-Current Conductivity of Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> as a Function of Water Vapor Pressure. *J. Am. Ceram. Soc.*, 69(11), 780-783.
- NorECs AS, h. w. n. c. i. p. p. P. (2017). Probatat.
- Nowick, A. S., & Vaysleyb, A. V. (1997). Isotope effect and proton hopping in high-temperature protonic conductors. *Solid State Ionics*, 97(1-4), 17-26. doi:10.1016/S0167-2738(97)00081-7
- Onoda, H., Nariai, H., Maki, H., & Motooka, I. (1999). Mechanochemical effects of some rare-earth ultraphosphates and reforming of their surface for catalytic properties. *Phosphorus Res. Bull.*, 9, 69-74. doi:10.3363/prb1992.9.0\_69
- Phadke, S. R., Bowers, C. R., Wachsmann, E. D., & Nino, J. C. (2011). Proton conduction in acceptor doped SnP<sub>2</sub>O<sub>7</sub>. *Solid State Ionics*, 183(1), 26-31. doi:10.1016/j.ssi.2010.12.011

- Rao, C. N. R., Gopalakrishnan, J., & Editors. (1997). *New Directions in Solid State Chemistry, Second Edition*: Cambridge Univ Press.
- Reijers R., W. (2008). Literature review on high temperature proton conducting materials. electrolyte of fuel cell or mixed conducting membrane for H<sub>2</sub> separation. . *Energy research centre for netherland*.
- Schubert, U., & Husing, N. (2012). *Synthesis of Inorganic Materials*: Wiley.
- Shirai, T., Satou, S., Saito, M., Kuwano, J., & Shiroishi, H. (2009). Proton conductivity and microstructures of the core-shell type solid electrolytes in the MO<sub>2</sub>-In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (MTi, Sn, Zr) systems. *Solid State Ionics*, 180(6), 569-574.  
doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.ssi.2008.11.013>
- Silberberg, M. S. (2006). *Chemistry: The molecular Nature of Matter and Change* (M. McGraw-Hill: Boston Ed. 4th ed. ed.): .
- Singh, B., Im, H.-N., Park, J.-Y., & Song, S.-J. (2012). Electrical behavior of CeP<sub>2</sub>O<sub>7</sub> electrolyte for the application in low-temperature proton-conducting ceramic electrolyte fuel cells. *J. Electrochem. Soc.*, 159(12), F819-F825. doi:10.1149/2.055212jes
- Singh, B., Kim, J.-H., Parkash, O., & Song, S.-J. (2016). Effect of MnO doping in tetravalent metal pyrophosphate (MP<sub>2</sub>O<sub>7</sub>; M=Ce, Sn, Zr) electrolytes. *Ceram. Int.*, 42(2\_Part\_B), 2983-2989. doi:10.1016/j.ceramint.2015.10.082
- Southard, J. C., & Nelson, R. A. (1937). The Vapor Pressure of Phosphorus Pentoxide. *Journal of the American Chemical Society*, 59(5), 911-916. doi:10.1021/ja01284a042
- Stone C., M. (2002). From curiosity to " power to change the world". *Solid State Ionics*, 152-153.
- Sun, X., Wang, S., Wang, Z., Ye, X., Wen, T., & Huang, F. (2008). Proton conductivity of CeP<sub>2</sub>O<sub>7</sub> for intermediate temperature fuel cells. *Solid State Ionics*, 179(21-26), 1138-1141. doi:10.1016/j.ssi.2008.01.046
- T., N. (2007). «*Electrical Measurements - Compendium for the advanced level course Experimental methods KJM-MENA4010*». University of Oslo.
- Tao, S. (2009). Conductivity of SnP<sub>2</sub>O<sub>7</sub> and In-doped SnP<sub>2</sub>O<sub>7</sub> prepared by an aqueous solution method. *Solid State Ionics*, 180(2-3), 148-153. doi:10.1016/j.ssi.2008.11.006
- Terasaka, J., Toyoura, K., Nakamura, A., & Matsunaga, K. (2015). Hydroxide-ion incorporation and conduction mechanisms in tin pyrophosphate - a first-principles study. *J. Mater. Chem. A*, 3(22), 11905-11911. doi:10.1039/C5TA01676B
- Tilley, R. J. (2004). *Understanding Solids: The Science of Materials*: John Wiley & Sons.
- Tomita, A., Kajiyama, N., Kamiya, T., Nagao, M., & Hibino, T. (2007). Intermediate-Temperature Proton Conduction in Al<sup>3+</sup>-Doped SnP<sub>2</sub>O<sub>7</sub>. *J. Electrochem. Soc.*, 154(12), B1265-B1269. doi:10.1149/1.2789296
- Unemoto, A., Amezawa, K., & Kawada, T. (2012). Electrical conductivities of strontium-doped rare earth ultraphosphates and oxyphosphates. *J. Electroceram.*, 29(1), 29-36. doi:10.1007/s10832-012-9734-3
- Vajeeston Nalini, L. J., Reidar Haugsrud, Truls Norby. (2010). *Synthesis and electrical characterization of SnP<sub>2</sub>O<sub>7</sub>*.
- Voellenkle, H., Wittmann, A., & Nowotny, H. (1963). Pyrophosphates of the type Me(IV)P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>. *Monatsh. Chem.*, 94(5), 956-963.
- Wang, H. T., Chen, J. T., Luo, C. H., & Qiao, R. (2014). Electrical conduction of CeP<sub>2</sub>O<sub>7</sub> and Ce<sub>0.95</sub>Yb<sub>0.05</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> at intermediate temperatures. *Solid State Ionics*, 263, 71-74. doi:10.1016/j.ssi.2014.02.015
- Wee, J. H. (2007). Applications of proton exchange membrane fuel cell systems. *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, 11(8), 1720-1738. doi:10.1016/j.rser.2006.01.005

- West, A. R. (1984). *Solid State Chemistry and its Applications*: John Wiley and Sons.
- White, K. M., Lee, P. L., Chupas, P. J., Chapman, K. W., Payzant, E. A., Jupe, A. C., . . . Wilkinson, A. P. (2008). Synthesis, symmetry, and physical properties of cerium pyrophosphate. *Chemistry of Materials*, 20(11), 3728-3734. doi:10.1021/cm702338h
- Wyckoff, R. W. G. (1963). *Structure of Crystals* (N. Y. Interscience Publishers Ed. Second edition ed. Vol. Second edition. ).
- Xu, X., Tao, S., & Irvine, J. T. S. (2009). Proton conductivity of Al(H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> composites at intermediate temperature. *Solid State Ionics*, 180(4), 343-350.  
doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.ssi.2008.11.001>
- Young, H. D., R.A. Freedman, A. Lewis Ford ( 2012). *Sears and Zemansky's University physics with modern physics*: Pearson/Addison-Wesley.
- Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials. (1977).
- Zhu, J., Cheng, W. D., & Zhang, H. (2008). An orthorhombic polymorph of cerium(III) ultraphosphate, CeP<sub>5</sub>O<sub>14</sub>. *Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Rep. Online*, 64(11), i74, i74/71-i74/78. doi:10.1107/S1600536808032972

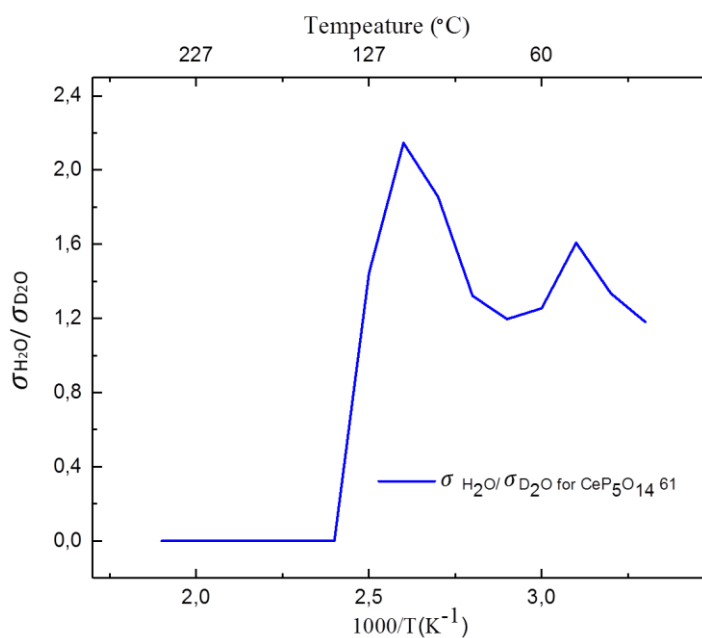


# Vedlegg

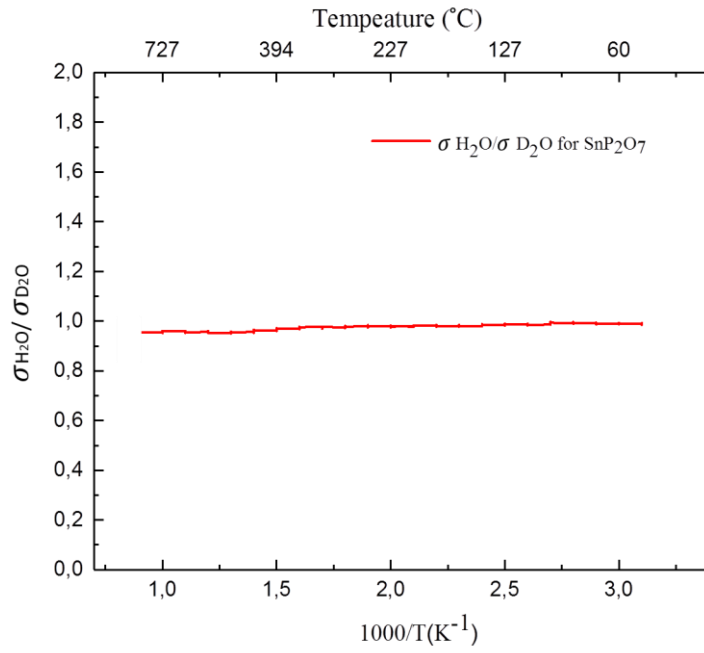
Tabell 10: Oversikt over prøver med karakteriseringer og målinger som var gjort i denne oppgaven.

Prøve	Sekundære faser	Relativ tettheten $\rho_{rel}$ [%]	XRD	SEM	«Refinements analyse»	Elektriske målinger			IS
						tørr atmosfære	fuktig atmosfære	D <sub>2</sub> O atmosfære	
CeP <sub>5</sub> O <sub>14</sub> 88	-	88	x	x	x	x			
CeP <sub>5</sub> O <sub>14</sub> 82	-	82	x	x	x		x		
CeP <sub>5</sub> O <sub>14</sub> 61	-	61	x	x	x	x	x	x	x
CeP <sub>2</sub> O <sub>7</sub> 400	CeO <sub>2</sub> CePO <sub>4</sub>	75	x	x		x	x		
CeP <sub>2</sub> O <sub>7</sub> 500	CeO <sub>2</sub> CePO <sub>4</sub>	83	x	x		x	x		
CeP <sub>2</sub> O <sub>7</sub> 650	-	82	x	x	x	x	x	x	x
SnP <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	SnO <sub>2</sub>	98	x	x	x			x	x

## Ledningsevne i H<sub>2</sub>O og D<sub>2</sub>O atmosfærer.

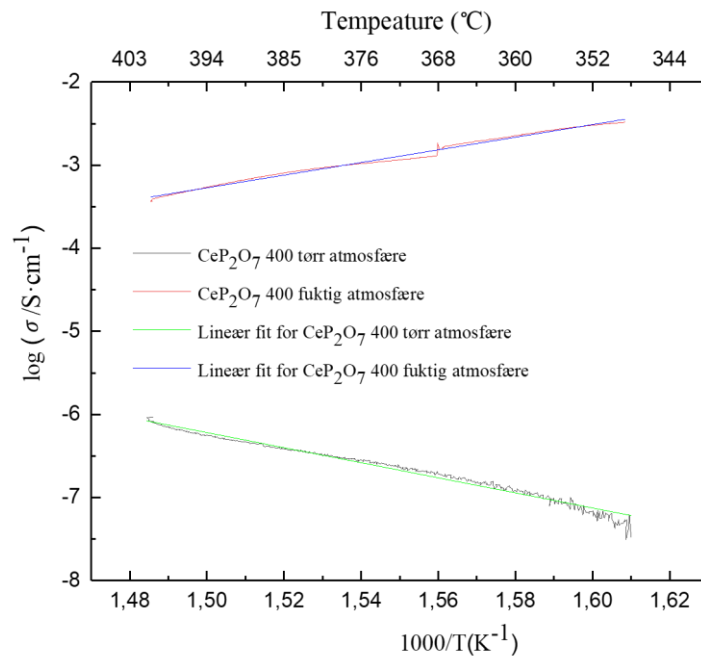


Figur 58 Forhold mellom ledningsevner i H<sub>2</sub>O og D<sub>2</sub>O atmosfærer for CeP<sub>5</sub>O<sub>14</sub> 61.

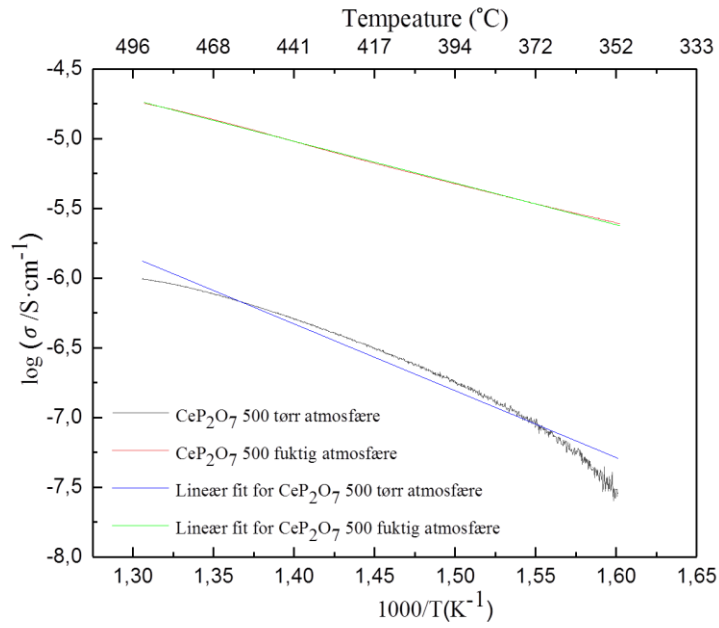


Figur 59 Forholdt mellom ledningsevne i  $H_2O$  og  $D_2O$  atmosfærer.

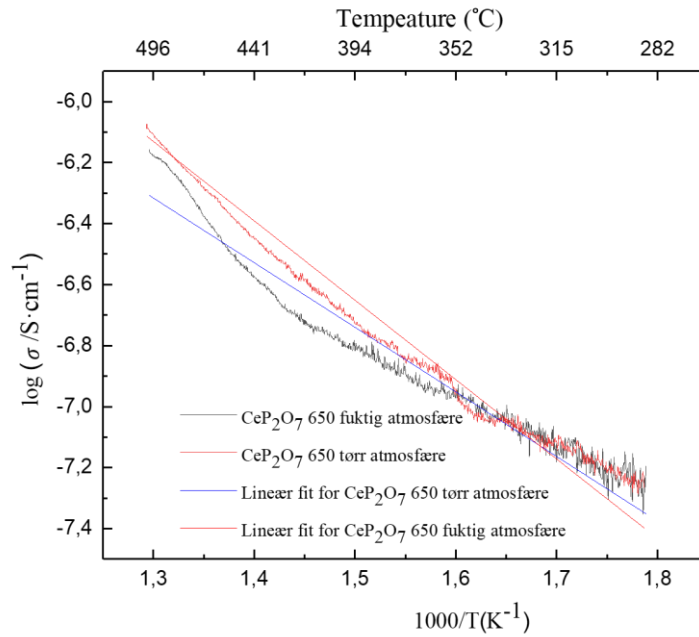
### Lineær fit for ledningsevne.



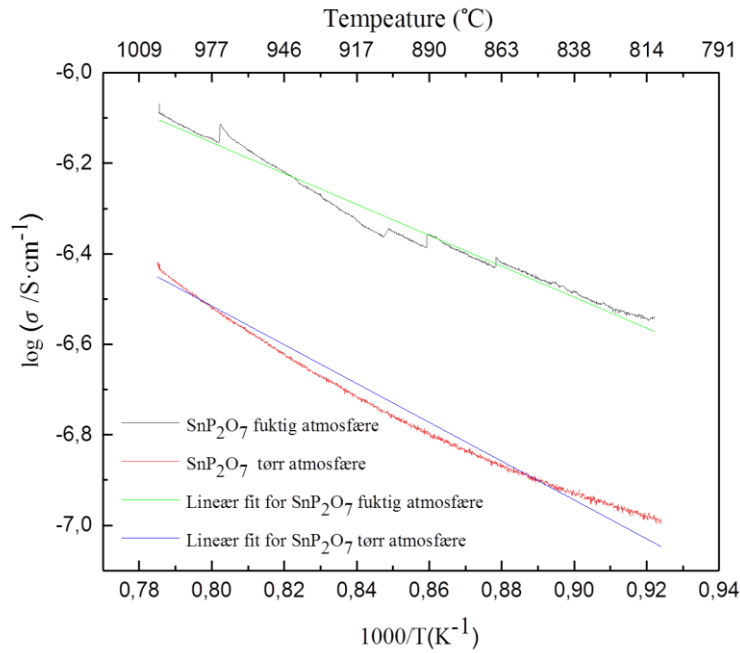
Figur 60 Lineær fit for ledningsevne for  $CeP_2O_7$  400.



Figur 61 Lineær fit for ledningsevne for  $CeP_2O_7$  500 ved 490-350 °C i fuktig og tørr atmosfærer.



Figur 62 Lineær fit for ledningsevne for  $CeP_2O_7$  650 ved 280-500 °C i fuktig og tørr atmosfærer.



Figur 63 Lineær fit til ledningsevne for SnP<sub>2</sub>O<sub>7</sub> ved 800-1000°C tørr og fuktig atmosfærer.

### Defektstruktur av protonledende oksider

Det er tre forskjellige positiv ladete defekter som kan bli presentert i akseptordopet oksider  $OH_O^\bullet$ ,  $v_O^{\bullet\bullet}$  og  $h^\bullet$  (Nalini, 2010).

Ved hydrogenoppløsning i oksider kompenseres protoner med elektroner:



Likevektskonstant:

$$K_1 = \frac{[OH_O^\bullet]^2 [e']^2}{p_{H_2} [O_O^\times]^2} \quad (2)$$

Protoner og elektroner er dominante defekter i hydrogenatmosfære, dermed brukes ligningen (2) og finner konsentrasjonen:

$$[OH_O^\bullet] = [e'] = K_1^{1/4} p_{H_2}^{1/4} [O_O^\times]^{1/2} \quad (3)$$

Likevektkonstant kan bli funnet ved hjelp av ligning (2).

Akseptor kan bli kompensert med oksygenvakanser. Likevekt mellom vanddamp, oksygenvakanser og protoner kan skrives på følgende måte (Norby, 1999):





Likevektskonstant for reaksjon:

$$K_2 = \frac{[OH_O^\bullet]^2}{[v_O^{\bullet\bullet}][O_O^\times]p_{H_2O}} \quad (5)$$

Forenklet elektronøytralitet:

$$2[v_O^{\bullet\bullet}] + [OH_O^\bullet] = [A'_M] = const \quad (6)$$

Fra ligning (6) finner konsentrasjon av oksygen-vakanser:

$$[v_O^{\bullet\bullet}] = \frac{1}{2}([A'_M] - [OH_O^\bullet]) \quad (7)$$

Fra ligninger (5) og (7):

$$\frac{2[OH_O^\bullet]^2}{K_2[O_O^\times]p_{H_2O}} + [OH_O^\bullet] - [A'_M] = 0 \quad (8)$$

Løser annengradslikning og finne konsentrasjon av  $[OH_O^\bullet]$  :

$$[OH_O^\bullet] = 4^{-1}K_2[O_O^\times]p_{H_2O} \left( -1 - \sqrt{1 + \frac{8[A'_M]}{K_2[O_O^\times]p_{H_2O}}} \right) \quad (9)$$

Ligningen (4) er vanligvis en eksoterm reaksjon, slik at oksygen-vakanser vil dominere ved høy temperatur og protoner ved lav temperatur (Norby, 1999).

Elektronhull kan også være en signifikant defekt i akseptordopede oksider, så elektronøytralitetsbetingelsen som involverer alle tre positiv ladete defekter kan skrives som (Nalini, 2010):

$$2[v_O^{\bullet\bullet}] + [OH_O^\bullet] + [h^\bullet] = [A'_M] = const \quad (10)$$

Løsningen for defektkonsentrasjonen i dette tilfelle er veldig kompleks og det er mer praktisk å anta at bare elektronhuller kompenserer akseptor:

$$[h^\bullet] = [A'_M] = const \quad (11)$$

Intrinsisk elektronisk ionisasjonslikevekt:

$$K_{in} = [h^\bullet][e'] \quad (12)$$

Setter uttrykkene (11) og (12) inn i ligningen (2) og får konsentrasjonen av protoner:

$$[OH_O^\bullet] = K_1^{1/2} K_{in}^{-1} p(H_2)^{1/2} [O_O^\times] [A'_M] \quad (13)$$

I udopet  $Y_2O_3$  ble det vist at vann løses som protoner og som interstitial oksid-ion (NORBY, T, 1986). Reaksjonen kan bli skrevet som:



## Defektstruktur av protonledende ortofosfater

Fosfater er en stor familie av salter av ortofosforsyre. Anionene består av pentavalent fosfat atomer omgitt med tetraedre av fire oksygen atomer. Fosfatfamilien består av ortho-, pyro-, meta- og ultrafosfater, som er gitt i rekkefølgen med økende støkiometrisk forhold.

Ortofosfater er den største gruppen med en isolert anionisk enhet av  $PO_4^{3-}$ . Fosfatsystemer som pyrofosfater og metafosfater er rapportert som lovende kandidater til protonledende elektrolytter (Anfimova, 2014).

Defektstruktur i akseptordopet ortofosfat,  $LaPO_4$  dopet med Sr, ble betraktet av (Amezawa et al., 2001). Det ble foreslått at doping fører til dannelse av "oksygen vakanser" i tørr atmosfære, som mer korrekt kan beskrives som et pyrofosfat-ion  $P_2O_7^{4-}$  på to  $PO_4^{3-}$  plasser.  $(P_2O_7)_{2PO_4}^{\bullet\bullet}$  spiller samme rolle som oksygen-vakanser i oksider og  $(HPO_4)_{PO_4}^{\bullet}$  kan betraktes som interstitial protoner.



I fuktig atmosfære, ble det vist at prøver inneholder hydrogen-fosfat-groper  $HPO_4^{2-}$ , men ikke  $P_2O_7^{4-}$ . Det kan forklares med at økning av antall hydrogen fosfat grupper vil føre til at  $P_2O_7^{4-}$  avtar:



Likevektkonstanten for denne reaksjonen kan skrives som:

$$K_1 = [(HPO_4)_{PO_4}^{\bullet}] [(P_2O_7)_{2PO_4}^{\bullet\bullet}]^{-1/2} p(H_2O)^{-1/2} \quad (17)$$

I tørrere atmosfære med høyere temperatur har  $P_2O_7^{4-}$  og  $PO_4^{3-}$  lik ekvilibrium med oksyngengass som oksygen-vakanser og oksid-ioner i oksider, det vil si at prøven kan oksideres ved opptak av oksygen:



$$K_2 = [h^{\bullet}] [(P_2O_7)_{2PO_4}^{\bullet\bullet}]^{-1/2} [(PO_4)_{PO_4}^{\times}] p_{O_2}^{-1/4} \quad (19)$$

Ved antagelse av at  $P_2O_7^{4-}$  og  $HPO_4^{2-}$  er dominante defekter og konsentrasjon av elektroniske defekter kan neglisjeres, kan elektronøytralitetsbetingelsen for et orto-fosfat skrives som:

$$[(HPO_4)_{PO_4}^{\bullet}] + 2[(P_2O_7)_{2PO_4}^{\bullet\bullet}] = [A'_M] = const \quad (20)$$

Fra ligningene (2.17), (2.19) og (2.0) kan konsentrasjonen de ulike defektene utledes ved kjent dopingnivå og likevektskonstant. Hvis  $HPO_4^{2-}$  er dominert defekt, kan konsentrasjon av defekter bli skrevet som:

$$[(HPO_4)_{PO_4}^{\bullet}] = [A'_M] \quad (21)$$

$$[(P_2O_7)_{2PO_4}^{\bullet\bullet}] = K_1^{-2} [A'_M]^2 p_{H_2O}^{-1} \quad (22)$$

$$[h^\bullet] = K_1^{-1} K_2 [A'_M] [(PO_4)_{PO_4}^{\times}] p_{H_2O}^{-1/2} p_{O_2}^{1/4} \quad (23)$$

Hvis  $(P_2O_7)_{2PO_4}^{\bullet\bullet}$  er dominerende defekt, følger:

$$[(P_2O_7)_{2PO_4}^{\bullet\bullet}] = \frac{1}{2} [A'_M] \quad (2.24)$$

$$[(HPO_4)_{PO_4}^{\bullet}] = K_1 \left(\frac{1}{2} [A'_M]\right)^{1/2} p_{H_2O}^{-1/2} \quad (25)$$

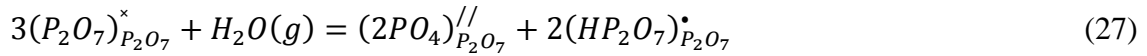
$$p = K_2 \left(\frac{1}{2} [A'_M]\right)^{1/2} p_{O_2}^{1/4} \quad (26)$$

Ligningen (2.21) viser at protonets ledningsevne er uavhengig av  $p_{H_2O}$  og  $p_{O_2}$  (Nalini, 2010).

Hydratisering som er vist med ligning (16) er som regel eksoterm, så  $P_2O_7^{4-}$  vil dominere i akseptordopet ortofosfat ved høy temperatur. Ligninger (25) og (26) viser at med  $p_{H_2O}$ -økning vil protonets ledningsevne øke og  $p_{O_2}$ -økning vil gi økning i elektronhullets ledningsevne (Nalini, 2010).

### Defektstruktur av protonledende pyrofosfater (ved høy $p_{O_2}$ )

Hydratisering ved dannelse av denne defekten kan derfor skrives som:



med tilhørende likevektkonstant;

$$K_4 = [(2PO_4)_{P_2O_7}^{//}] [(HP_2O_7)_{P_2O_7}^{\bullet}]^2 [(P_2O_7)_{P_2O_7}^{\times}]^{-3} p_{H_2O}^{-1} \quad (28)$$

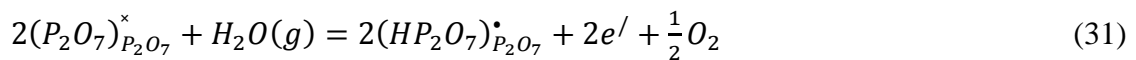
Hvis protonets ledningsevne dominerer i pyrofosfater under oksiderende betingelser, kan betingelser for elektronøytralitet kan da skrives som:

$$2[(2PO_4)_{P_2O_7}^{//}] = [(HP_2O_7)_{P_2O_7}^{\bullet}] \quad (29)$$

Konsentrasjonen av protonisk-defekter under denne antagelsen utledes fra (28) og (29):

$$[(HP_2O_7)_{P_2O_7}^{\bullet}] = 2^{1/3} K_4^{1/3} [(P_2O_7)_{P_2O_7}^{\times}] p_{H_2O}^{1/3} \quad (30)$$

Hvis totalledningsevnen har bidrag fra elektronets ledningsevne ved høy temperatur, kan likevekt mellom protoner og elektroner i denne situasjon skrives som (Nalini, 2010):



Likevektkonstant blir da:

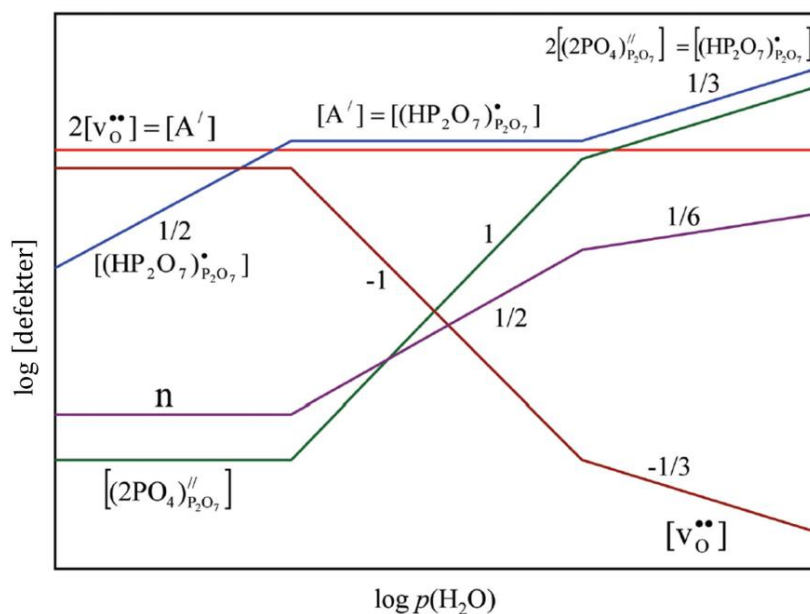
$$K_5 = [(HP_2O_7)_{P_2O_7}^{\bullet}]^2 [e']^2 p_{O_2}^{1/2} [(P_2O_7)_{P_2O_7}^{\times}]^{-2} p_{H_2O}^{-1} \quad (32)$$

Ved antagelse at konsentrasjonen av elektroner er små i forhold til konsentrasjonen av protoner, kan uttrykket for konsentrasjon av elektroner bli avledet fra ligninger (2.30) og (2.32):

$$[e'] = 2^{-1/3} K_5^{1/2} K_4^{-1/3} p_{H_2O}^{1/6} p_{O_2}^{-1/4} \quad (33)$$

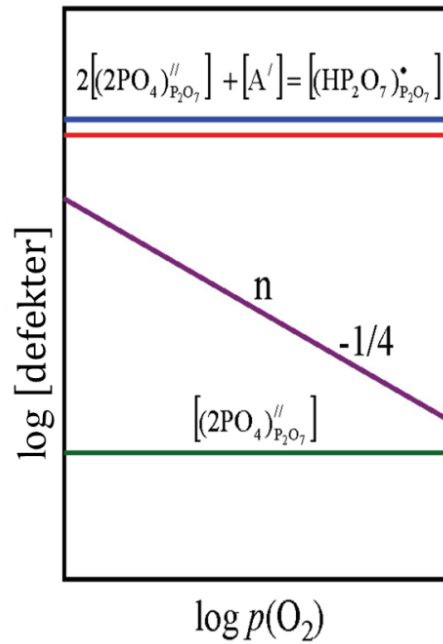
Brouwer-diagrammer brukes til å vise defekt struktur skjematisk. Brouwer-diagram viser forandring i defekt konsentrasjon som resultat av variable betingelser som oksygen, hydrogen eller vanndamp partialtrykk ved bestemt temperatur. Brouwer-diagram konstrueres ved bruk av ligningen for ekvilibrium konstant og betingelser for elektronøytralitet. En negativ og en positiv defekt som er dominerende i materiale velges og de andre defektene uttrykkes som funksjon av dominerende defekter (Norby, 2015).

Brouwer-diagram for akseptordopet pyrofosfat er vist i Figur 64. Diagrammet viser skjematisk forandring i defektkonsentrasjon ved endringen i  $p_{H_2O}$  ved konstant  $p_{O_2}$ . Det er antatt at protoner kompenseres med oksygen-interstitielle og akseptor (Nalini, 2010).



Figur 64 Brouwer-diagram for akseptordopet pyrofosfat viser skjematisk forandring i defekt konsentrasjon ved endringen i  $p_{H_2O}$  ved konstant  $p_{O_2}$  (Nalini, 2010).

Figur 65 viser Brouwer-diagram for akseptordopet pyrofosfat. Diagrammet representerer forandring i defekt konsentrasjon ved endringen i  $p_{O_2}$  ved antagelse at protoner kompenseres med oksygen-interstitielle og akseptor.



Figur 65 Brouwer-diagram for akseptordopet pyrofosfat viser skjematisk forandring i defekt konsentrasjon ved endringen i  $p_{O_2}$  ved konstant  $p_{H_2O}$  (Nalini, 2010).

### Defektstruktur av protonledende ultrafosfater

Det er ikke helt bestemt ennå hvordan oksygenmangel introduseres i ultrafosfater. (Unemoto et al., 2012) foreslår defekt modell for  $LaP_5O_{14}$  dopet med Sr, hvor oksygen mangel uttrykkes med  $v_o^{\bullet\bullet}$  og forårsakes med doping med Sr til La plasser:



Likevekt av ultrafosfat med oksygen gass kan bli skrevet som:



Likevekt konstant blir da:

$$K_6 = [O_o^x][h^\bullet]^2 p_{O_2}^{-1/2} [v_o^{\bullet\bullet}]^{-1} \quad (36)$$

Likevekt av ultrafosfat med vann damp kan bli skrevet som:



Likevekt konstant blir da:

$$K_7 = [(OH)_o^\bullet]^2 p_{H_2O}^{-1} [O_o^x]^{-1} [v_o^{\bullet\bullet}]^{-1} \quad (38)$$

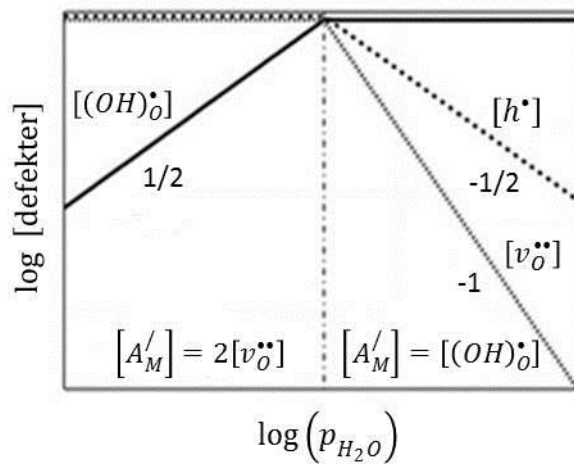
Betingelser for ladningsnøytralitet gir:

$$[(OH)_{\dot{O}}] + 2[v_{\ddot{O}}] + [h^{\bullet}] = [A'_M] \quad (39)$$

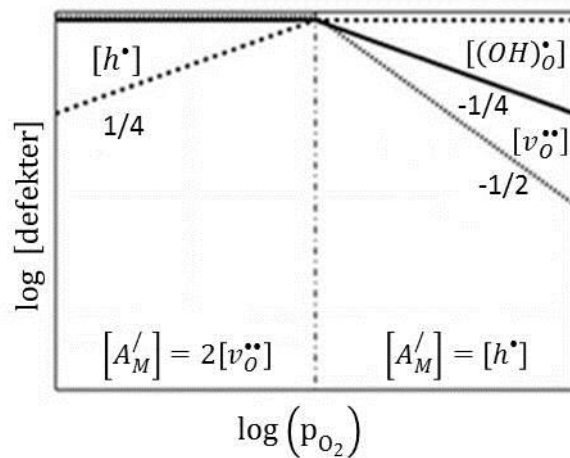
Balanse av  $O^{2-}$  plasser gir:

$$[O_{\dot{O}}^{\times}] + [v_{\ddot{O}}] + [(OH)_{\dot{O}}] = 3 \quad (40)$$

Brouwer-diagram for akseptordopet ultrafosfat er vist i Figur 66, Figur 67. Diagrammene viser skjematisk forandring i defektkonsentrasjoner ved endringen i  $p_{H_2O}$  ved konstant  $p_{O_2}$  (Figur 66) og ved endringen i  $p_{O_2}$  (Figur 67). Det er antatt at  $[O_{\dot{O}}^{\times}] \approx 3$  (Unemoto et al., 2012).



Figur 66 Brouwer-diagram for akseptor dopet ultrafosfat viser skjematisk forandring i defekt konsentrasjon ved endringen i  $p_{H_2O}$  ved konstant  $p_{O_2}$  (Unemoto et al., 2012).



Figur 67 Brouwer-diagram for akseptordopet ultrafosfat viser skjematisk forandring i defekt konsentrasjon ved endringen i  $p_{O_2}$  ved konstant  $p_{H_2O}$  (Unemoto et al., 2012).