

Karakterisering av høytemperaturregenskaper i $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$

Ragnar Strandbakke



Masteroppgave i materialer og energi for fremtiden ved Kjemisk
institutt, matematisk-naturvitenskapelige fakultet

UNIVERSITETET I OSLO

01.juni 2007

Forord

Denne oppgaven er en del av arbeidet utført ved mastergradsstudiet i materialkjemi ved Kjemisk institutt, Universitetet i Oslo. Studiet er en del av programmet Materialer og Energi For Fremtiden, og er i sin helhet utført ved Senter for Materialvitenskap og Nanoteknologi i forskningsparken, Oslo i perioden januar 2005 til juni 2007.

Jeg vil takke min veileder, professor Truls Norby for faglig hjelp og inspirasjon gjennom hele arbeidet. Videre vil jeg takke doktor Reidar Haugrud for all hjelp og engasjement, og for alltid å ta seg tid i en travel hverdag.

Videre vil jeg takke mine medstudenter, spesielt Harald, Christian og Camilla for all hjelp og bidrag faglig og sosialt.

Til slutt vil jeg takke min kone Monica Ilni, samt mine barn Katharina og Mattis for deres tålmodighet med en opptatt ektemann og pappa. Dette har gjort gjennomføringen av arbeidet mulig. Takk alle sammen

Universitetet i Oslo, juni 2006

Ragnar Strandbakke

Sammendrag

Denne oppgaven beskriver arbeidet med å karakterisere høytemperaturregenskapene til $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$, også kalt Mayenitt, $12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ eller bare C12A7. Det er rapportert at Mayenitt inneholder hydridioner etter reduksjon i høy temperatur, og at disse kan fungere som elektrondonorer ved fotoeksitasjon under UV-bestråling.

$\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ har en mikroporøs kubisk struktur, hvor $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{32}^{2+}$ danner et gitter med seks sub-nanometer bur inneholdende ett O^{2-} ion. Dette oksygenionet er løst bundet sammenlignet med oksygenionene i gitteret, og dette gjør det enkelt å redusere stoffet, slik at oksygen kan erstattes av lokaliserte elektroner på oksygenplass. $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ har høy oksygenioneleddingsevne i oksiderende, tørr atmosfære, og er rapportert som en blanding av elektronisk leder og protonleder i reduserende atmosfære. Imidlertid dekomponerer stoffet i reduserende, tørr atmosfære ved $T > 1100$ °C.

Mayenitt ble syntetisert ved bruk av sitratmetoden, og det ble preparert porøse og tette prøver til bruk ved henholdsvis termogravimetrisk måling og ledningsevne målinger. Prøvene ble karakterisert både før og etter målingene ved røntgendiffraksjon og scanning elektronmikroskopi.

Det ble gjort termogravimetrisk måling av vannopptak som funksjon av temperatur, $p\text{O}_2$ og $p\text{H}_2\text{O}$, og termodynamiske data for hydratiseringsreaksjonen ble utledet. Termogravimetrisk måling ble også benyttet for å teste stabilitet over lengre tid i reduserende, tørr atmosfære.

Det ble videre gjort ledningsevne målinger som funksjon av $p\text{O}_2$, temperatur og $p\text{H}_2\text{O}$. Ledningsevnen ble i tillegg målt over lengre tid i reduserende, tørr atmosfære for å teste effekten av en eventuell dekomponering. Det ble også gjennomført impedansspektroskopi i oksiderende og reduserende atmosfære.

Resultatene viste at $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ i hovedsak har elektronisk ledningsevne i reduserende atmosfære og ionisk ledningsevne i oksiderende atmosfære ved $T > 900$

°C. Termodynamiske data for hydratiseringsreaksjonen ble beregnet til $-223 \text{ kJ}\cdot\text{K}^{-1}$ for ΔH og $-120 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ for ΔS . Aktiveringsenergi for elektronisk ledningsevne ble beregnet til 2,6 eV på bakgrunn av målte data.

Det ble bekreftet ved røtgendiffraksjon og scanning elektronmikroskopi at prøven hadde gjennomgått en faseovergang i løpet av målingene.

Innhold

FORORD	I
SAMMENDRAG	II
INNHold	IV
1. INNLEDNING	1
2. TEORI	3
2.1 METALLER, HALVLEDERE OG ISOLATORER	3
2.2 DEFEKTKJEMI	3
2.2.1 Defekter og termodynamikk	3
2.2.2 Punktdefekter.....	5
2.2.3 Elektroniske defekter.....	5
2.2.4 Defektnotasjon i $Ca_{12}Al_{14}O_{33}$	6
2.3 HYDRATISERING OG HYDRATISERINGSENTALPI.....	7
2.4 DEFEKTKONSENTRASJONER SOM FUNKSJON AV PO_2	9
2.4.1 Defektkonsentrasjon som funksjon av pO_2 i hydrogenfri atmosfære med konsentrasjon i bur begrenset til 2	10
2.4.2 Defektkonsentrasjon som funksjon av pO_2 i hydrogenfri atmosfære med konsentrasjon i bur begrenset til seks.....	11
2.4.3 Defekter som funksjon av pO_2 i H_2 / H_2O atmosfære med konsentrasjon i bur begrenset til to 13	
2.4.4 Defekter som funksjon av pO_2 i H_2 / H_2O atmosfære med konsentrasjon i bur begrenset til seks 14	
2.5 LEDNINGSEVNE	15
2.5.1 Ledningsmekanismer.....	16

3.	LITTERATUR.....	19
3.1	STRUKTUR	19
3.2	HYDRATISERING	20
3.3	OKSYGENRADIKALER $O^{\cdot -}$ OG $O_2^{\cdot -}$ I $Ca_{12}Al_{14}O_{33}$	21
3.4	LOKALISERTE ELEKTRONER OG HYDRIDIONER I $Ca_{12}Al_{14}O_{33}$	22
3.5	LEDNINGSEVNE.....	30
3.6	LEDNINGSMEKANISMER	32
3.7	STABILITET	35
4.	EKSPERIMENTELT.....	36
4.1	PRØVEPREPARERING	36
4.1.1	<i>Syntese</i>	36
4.1.2	<i>Sintring</i>	37
4.1.3	<i>Prøve til TG</i>	38
4.1.4	<i>Prøve til ledningsevne målinger</i>	38
4.2	MÅLINGER	39
4.2.1	<i>Termogravimetriske målinger</i>	39
4.2.2	<i>Ledningsevne målinger</i>	44
4.2.3	<i>Scanning elektron mikroskopering (SEM)</i>	47
4.3	FEILKILDER	48
5.	RESULTATER.....	50
5.1	SYNTESE	50
5.2	SEM	52
5.3	TERMOGRAVIMETRISKE MÅLINGER.....	55
5.3.1	<i>Konsentrasjon av vann som funksjon av temperatur</i>	55

5.3.2	<i>Konsentrasjon av vann som funksjon av vanndamptrykk.....</i>	57
5.3.3	<i>Termodynamiske data for hydratisering.....</i>	60
5.3.4	<i>Vektendring som funksjon av pO_2.....</i>	61
5.3.5	<i>Brått vekttap etter lang tids tørking i reduserende atmosfære.....</i>	62
5.4	LEDNINGSEVNEMÅLINGER.....	64
5.4.1	<i>Ledningsevne som funksjon av pO_2.....</i>	64
5.4.2	<i>Ledningsevne som funksjon av temperatur.....</i>	66
5.4.3	<i>Ledningsevne som funksjon av pH_2O.....</i>	68
5.4.4	<i>Impedansspektroskopi.....</i>	68
5.4.5	<i>Ledningsevne etter lang tids varmebehandling i H_2.....</i>	70
6.	DISKUSJON.....	71
6.1	KORNSTRUKTUR.....	71
6.2	DEFEKTENE.....	71
6.3	HYDRATISERING.....	72
6.4	LEDNINGSEVNE.....	75
6.4.1	<i>Impedansspektroskopi.....</i>	79
6.5	BRÅTT VEKTTAP ETTER LANG TIDS VARMEBEHANDLING I H_2	80
6.6	FREMTIDIG ARBEID.....	84
7.	KONKLUSJON.....	85
	KILDELISTE.....	86
A	APPENDIKS.....	89

1. Innledning

Brenselsceller vil være viktige bestanddeler i fremtidens hydrogensamfunn. For transportsektoren vil de være et alternativ til forbrenningsmotoren, og for energisektoren vil de kunne være et alternativ for stasjonære kraftverk. Det letes stadig etter gode materialalternativer for å optimalisere brenselscellens effektivitet og mekaniske egenskaper, samt å senke produksjonskostnadene.

Solid Oxide Fuel Cell (SOFC) er blant de mest energieffektive brenselscellene, og vil kunne representere et reelt alternativ ved produksjon av elektrisk kraft. Imidlertid er det fremdeles en vei å gå før SOFC er økonomisk lønnsom og praktisk anvendbar. Et av alternativene som undersøkes for å gjøre SOFC mer konkurransedyktig er å produsere en celle med protonledende elektrolytt. Dette for å få høyere kjemisk potensial over elektrolytten fordi vann da dannes på oksygensiden istedenfor på hydrogensiden, slik tilfellet er med en oksygenioneledende elektrolytt. Det er også en utfordring å produsere ren hydrogengass, og protonledende oksider som separasjonsmembraner er et alternativ til å produsere H₂.

Ca₁₂Al₁₄O₃₃, også kalt Mayenitt, har i de senere år vært gjenstand for stor oppmerksomhet blant forskergrupper verden over. Grunnene til dette er flere, men først og fremst skyldes interessen rapporten fra Hayashi et al. i 2002 om at stoffet kunne transformeres fra isolator til elektrisk leder ved hydrogenbehandling i høy temperatur med påfølgende UV-bestråling ved romtemperatur [1]. Mayenitt skifter fra fargeløs til mørk grønn, og ledningsevnen stiger fra 10⁻¹⁰ til 0,3 S·cm⁻¹ etter bestrålingen. Den høye ledningsevnen er rapportert til å skyldes eksitasjon av elektroner fra hydridioner lokalisert i sub-nanometer bur i strukturen.

Protonledningsevne er målt til 0,01 S·cm⁻¹ ved 1300 °C i reduserende atmosfære og p_{H₂O} < 5·10⁻⁴.

Mayenitt kan inneholde vann ved meget høye temperaturer, og hydratiseringsentalpien er rapportert så høy som - 228 kJ·mol⁻¹ [6]. Men inneholder

virkelig Mayenitt hydridioner? Og hvis det så gjør, overlever hydridionene ved høy temperatur? Eller vil strukturen kun inneholde elektroner og protoner ved oppvarming i reduserende atmosfære? Og hvilke spesier er mobile i den mikroporøse strukturen? Er strukturen stabil i høy temperatur? Kan det tenkes at Mayenitt er en brukbar protonleder? Hvordan foregår elektronisk ladningstransport? Kan Mayenitt fungere som en gasseparasjonsmembran? Og kanskje aller viktigst; kan Mayenitt være et alternativ for en SOFC med protonledende elektrolytt? Denne oppgaven tar sikte på å begynne kartleggingen av høytemperaturregenkapene til $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ for å besvare disse spørsmålene. Hovedmålet med oppgaven er dog å finne ut om stoffet kan brukes som en hydrogenpermeabel membran eller en protonledende elektrolytt.

2. Teori

2.1 Metaller, halvledere og isolatorer

Metaller, halvledere og isolatorer har forskjellig evne til å transportere elektrisk ladning. I metaller er elektronene delokaliserte over hele stoffet, og ledningsevnen er høy. For halvledere eksisterer det et energiområde hvor det ikke finnes tillatte energitilstander for elektronene. Dette området kalles båndgapet, og under laveste energinivå i dette gapet er alle energitilstander fylt av elektroner. Dette området kalles valensbåndet. Elektronene her inngår i bindinger. Over båndgapet er det nye tillatte energinivåer som ikke er fylt av elektroner. I en halvleder eksiteres elektroner termisk over båndgapet og opp i ledningsbåndet. Dette resulterer i elektronhull i valensbåndet og mobile elektroner i ledningsbåndet. Slik oppnåes en viss elektronisk ledningsevne. Ved høyere temperatur økes ledningsevnen, da flere elektroner eksiteres over båndgapet. I en isolator er båndgapet for stort til at elektroner normalt kan eksiteres termisk opp i ledningsbåndet.

2.2 Defektkjemi

Krystallinske stoffer er, som navnet antyder, bygget opp med en krystallstruktur. Atomene er ordnet i et regelmessig gitter som repeterer seg selv i tre dimensjoner. Minste repeterbare enhet kalles en enhetscelle, og denne er karakteristisk for stoffet. Defektkjemien beskriver hvordan krystallinske stoffer avviker fra denne perfekte orden.

2.2.1 Defekter og termodynamikk

Statistisk viser det seg at sannsynligheten for orden er mindre enn sannsynligheten for uorden, og naturen følger dette ved å "ønske seg" mest mulig uorden. Dette uttrykkes ved begrepet entropi (S). Uttrykket for de elektrostatiske kreftene som bidrar til

bindinger og orden kalles entalpi (H), og disse motvirkes av naturens ideelle ønske om uorden (S). Gibbs energi (G) uttrykker summen av disse to kreftene.

Forandringen i Gibbs energi (ΔG) avgjør om en forandring er energetisk favoriserbar eller ikke, da naturen alltid søker å minimalisere energien. Ligning 2.1 uttrykker Gibbs energi.

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (2.1)$$

For dannelse av en vakans vil entropibidraget deles opp i et ledd for det vibrasjonelle bidraget og et ledd for det konfigurasjonelle bidraget. Ligning 2.1 blir da til

$$\Delta G = n_v (\Delta H - T\Delta S_{vib}) - T\Delta S_{konf} \quad (2.2)$$

Hvor n_v er antallet vakanser som dannes. Den konfigurasjonelle entropien ΔS_{konf} kan uttrykkes ved den termodynamiske sannsynlighet, W , og reaksjonen

$$\Delta S_{konf} = k \ln W \quad (2.3)$$

W representerer alle forskjellige måter n_v vakanser kan distribueres over $N + n_v$ plasser. Ligning 2.4 viser uttrykket for W .

$$W = \frac{(N + n_v)!}{N!n_v!} \quad (2.4)$$

For et stort antall N og n_v , vil ligning 2.3, etter å ha tatt i bruk Stirlings approksimasjon, ($\ln x = x \ln x - x$ for $x \gg 1$), kunne skrives som

$$\Delta S_{konf} = k \left(N \ln \frac{N + n_v}{N} + n_v \ln \frac{N + n_v}{n_v} \right) [7] \quad (2.5)$$

Leddene som uttrykker entropiens påvirkning av Gibbs energi i ligning 2.2 er temperaturavhengig, og ved 0K vil summen av disse leddene bli null. Ved 0K vil entropien ikke ha noen betydning, og en krystall vil være perfekt ordnet uten noen bidrag av uorden. Etter hvert som temperaturen stiger, vil elementet av uorden gjøre

seg gjeldende, og krystallen vil ikke lenger være perfekt ordnet. Det oppstår defekter i krystallstrukturen, og konsentrasjonen av disse vil øke med temperaturen.

2.2.2 Punktdefekter

Defekter kan beskrives, som en første tilnærming, ved dimensjonaliteten. Null-, en-, to-, og tredimensjonale defekter er alle bidragsyttere til uorden i en perfekt krystall. I dette arbeidet legges det vekt på nulldimensjonale defekter, eller såkalte punktdefekter. Dette er defekter som kan assigneres til en spesiell plass i gitteret. Vakanser (tom gitterplass) og interstitielle atomer (atomer lokalisert mellom gitterplasser) er vanlige punktdefekter. I tillegg kommer urenheter (fremmedatomer) som kan lokaliseres på en gitterplass eller interstitielt. Disse kalles substitusjonelle punktdefekter. Ved kontrollert tilsetning av fremmedatomer, kalles de dopanter. Denne oppgaven omfatter ikke doping, selv om det i tilfellet $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ kan hevdes at hydrogen opptrer som dopant, da det introduseres nye elektrontilstander i det forbudte båndgapet. Hydrogen er rapportert påvist som både H^- , H^0 og H^+ i $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$. Det er likevel ikke vanlig å omtale hydrogen som dopant.

2.2.3 Elektroniske defekter

Elektroniske defekter er elektroner og elektronhull som er løsrevet fra sine faste orbitaler. De kan enten være lokalisert på en gitterplass (som punktdefekter), eller være frie til å bevege seg i stoffets ledningsbånd (elektroner) eller valensbånd (hull). Elektroniske defekter kan dannes ved eksitasjon av elektroner fra valensbåndet til ledningsbåndet, de kalles da intrinsiske, eller de kan oppstå som resultat av dannelsen av punktdefekter. I slike tilfeller kalles de elektroniske defektene ekstrinsiske. Lokaliserte elektroniske defekter kan påvirke de optiske egenskapene, og gjøre transparente stoffer fargede. Dette fordi elektronene kan ha energitilstander inne i det forbudte båndgapet hos en halvleder slik at fotoner i det synlige frekvensområdet absorberes.

2.2.4 Defektnotasjon i $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$

For å beskrive de forskjellige defektene, benyttes i denne oppgaven notasjon med utgangspunkt i standard defektnotasjon, utviklet av F. A. Kröger og H. J. Vink i 1956 [8]. $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ har imidlertid en atomstruktur hvor seks sub-nanometerbur inneholder ett oksygenion med ladning 2-. De andre fem er vakante, og har dermed effektiv ladning $+1/3$. Atomstrukturen beskrives nærmere i seksjon 3.1. Stoffet kan sies å ha defekter i perfekt tilstand, og notasjon for slike typer defekter er utviklet av professor Truls Norby ved UIO. Notasjonen, som bygger på Kröger /Vink-notasjon, er benyttet i flere publikasjoner, blant annet av Bredesen et al. [9]. Effektiv ladning blir for buret med oksygen lik $-5/3$, mens det for hvert av de vakante burene blir $+1/3$. Til sammen blir dette $-5/3 + (5 \cdot 1/3) = 0$. Effektiv ladning for oksygen på oksygenplass er null, så til sammen er de seks burene effektivt nøytrale. Grunnen til denne assigneringen av ladning er at spesier kan gå inn og ut av enkelte bur, og at det derfor er behov for å kunne beskrive hver defekt med korrekt effektiv ladning. Notasjon for et oksygenion lokalisert i et bur blir således $O_{1/60}^{5/3'}$. For en vakans i et bur blir notasjonen $V_{1/60}^{1/3}$. Utover i oppgaven vil det skilles mellom oksygenvakanser / oksygen på oksygenplasser i gitteret, som gis vanlig notasjon, og disse ”defektene” lokalisert i burene. Tabell 2.1 viser defektene i $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ med notasjon.

Tabell 2.1: Liste over defekter i $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$

Notasjon	Defekt
$O_{1/60}^{5/3'}$	Oksygen i bur
$O_{1/60}^{2/3'}$	Peroksidion i bur
$O_{2/60}^{2/3'}$	Superoksid i bur
$V_{1/60}^{1/3*}$	Oksygenvakans i bur
$OH_{1/60}^{2/3'}$	Hydroksidion (proton) i bur
$H_{1/60}^{2/3'}$	Hydridion i bur
$e_{1/60}^{2/3'}$	Elektron lokalisert i bur
e'	Delokalisert elektron
V_o^{**}	Oksygenvakans i gitter
OH_o^{\bullet}	Hydroksidion (proton) i gitter

2.3 Hydratisering og hydratiseringsentalpi

$\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ kan inneholde vann ved høye temperaturer og har følgelig høy negativ hydratiseringsentalpi (ΔH_H). Hydratiseringsreaksjonen kan skrives



Hydratiseringsentalpien kan beregnes ved å måle vanninnhold ved forskjellige temperaturer og sette disse konsentrasjonene inn i et likevektsuttrykk.

Konsentrasjonen av OH^- ble beregnet ved å tørke prøven i luft ($p_{\text{H}_2\text{O}} < 3 \cdot 10^{-5}$) ved 1250°C . Vektendring relativt til dette punktet ved høyere vandamptrykk ble tolket som konsentrasjon av vann. Likevektsuttrykket utledes fra uttrykkene for likevektskonstanten (ligning 2.7),

$$K = \left[\text{OH}_{1/6\text{O}}^{2/3'} \right]^2 \left[\text{O}_{1/6\text{O}}^{5/3'} \right]^{-1} \left[\text{V}_{1/6\text{O}}^{1/3*} \right]^{-1} p_{\text{H}_2\text{O}}^{-1} \quad (2.7)$$

elektronøytraliteten (ligning 2.8),

$$2 \left[\text{OH}_{1/6\text{O}}^{2/3'} \right] + 5 \left[\text{O}_{1/6\text{O}}^{5/3'} \right] = \left[\text{V}_{1/6\text{O}}^{1/3*} \right] \quad (2.8)$$

og plassbegrensningen (ligning 2.9).

$$\left[\text{OH}_{1/6\text{O}}^{2/3'} \right] + \left[\text{O}_{1/6\text{O}}^{5/3'} \right] + \left[\text{V}_{1/6\text{O}}^{1/3*} \right] = 6 \quad (2.9)$$

Plassbegrensningen settes lik seks fordi en formelenhet av $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ har seks bur som hver er fylt av en av de tre spesiene (se seksjon 2.2.4). Ligningssystemet med tre ligninger og tre ukjente løses for $\left[\text{OH}_{1/6\text{O}}^{2/3'} \right]$. Ligning 2.10 viser likevektsuttrykket.

Ligningen er bare gyldig for denne reaksjonen og i det området av p_{O_2} hvor disse defektene er de dominerende.

$$\left[\text{OH}_{1/6\text{O}}^{2/3'} \right] = \frac{-6Kp_{\text{H}_2\text{O}} + 4\sqrt{(Kp_{\text{H}_2\text{O}})^2 + 5Kp_{\text{H}_2\text{O}}}}{4 - Kp_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (2.10)$$

Konsentrasjon plottes mot temperatur eller $p_{\text{H}_2\text{O}}$. Ved ligning 2.11 utledes entalpi og entropi fra likevektskonstanten og temperaturen.

$$\ln K = \frac{\Delta S_H}{R} - \frac{\Delta H_H}{RT} \quad (2.11)$$

2.4 Defektkonsentrasjoner som funksjon av pO_2

Defektkonsentrasjoner kan utledes som funksjon av pO_2 ved bruk av defektligninger. Forskjellige defekter dominerer ved forskjellige oksygenpartialtrykk, og det kan utledes ligninger for defektreaksjonene med hensyn på pO_2 . Resultatet plottes i et brouwerdiagram. Brouwerdiagrammene i denne oppgaven er utledet ved enkelte antagelser. Antagelsene går på konsentrasjonen av defekter i sub-nanoburene i stoffet. Seks bur har til sammen ladning 2^+ , en ladning som representerer gitteret. Et oksygenion med ladning 2^- er lokalisert i et av de seks burene, og det kan vises at konsentrasjonene på disse plassene varierer.

Siden summen av burene har ladning 2^- , vil en antagelse være at den totale ladning for seks bur ikke kan overstige 2^- . Dermed vil divalente spesier som O^{2-} ikke kunne ha høyere enn konsentrasjon 1 og monovalente spesier som e^- og H^- vil ikke kunne ha konsentrasjon høyere enn 2. De resterende plassene vil være vakante med ladning $1/3^+$ og ha maksimal konsentrasjon 5.

Alternativt kan konsentrasjonen av spesier i burene begrenses av antall bur, slik at maksimal konsentrasjon av lokaliserte elektroner eller hydridioner blir seks, og alle burene er fylt opp. I dette tilfellet vil overskuddet av negativ ladning måtte kompenseres av oksygenvakanser eller andre positive defekter i gitteret.

Defektene i $Ca_{12}Al_{14}O_{33}$ vil også bli forskjellige avhengig av om det er hydrogen i atmosfæren eller ikke. Hydrogen i form av H_2 eller H_2O er i denne fremstillingen representert ved hydroksidioner eller hydridioner.

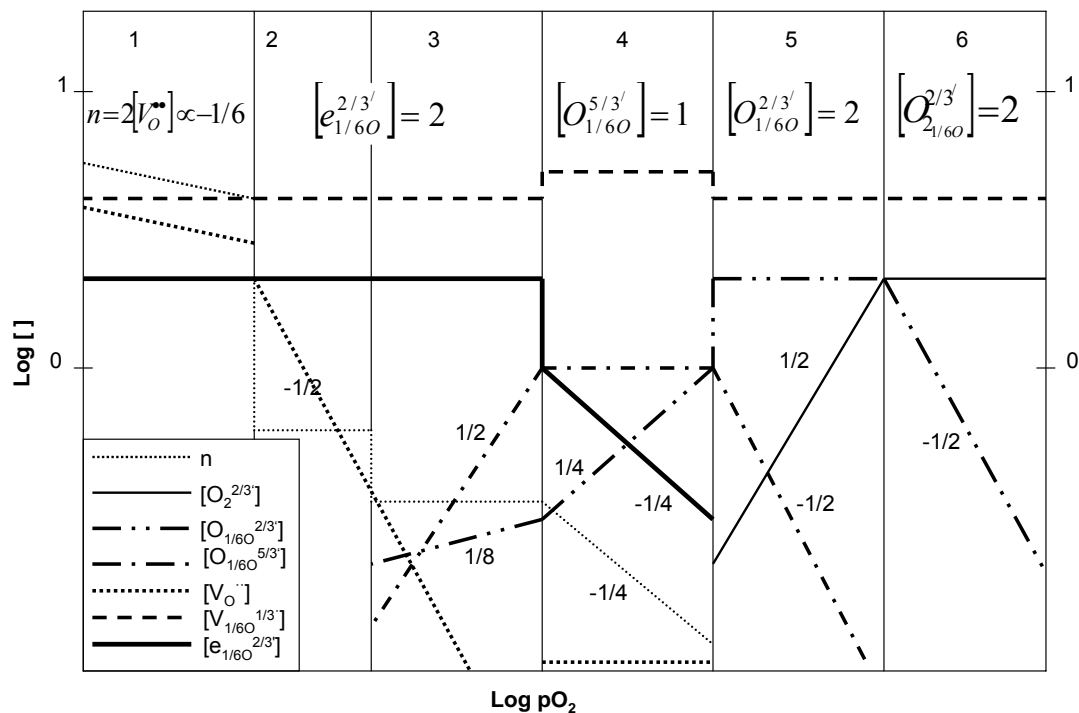
Brouwerdiagrammene for de forskjellige spesialtilfellene vil bli presentert i 2.4.1 – 2.4.4. Diagrammene vil ha abrupte konsentrasjonskurver. Dette betyr at det er områder hvor defektkonsentrasjonen forandres uten at stigningstallet er beregnet. Dette vil bli diskutert i seksjon 6.2. Minoritetsdefekter vil, for å gjøre fremstillingen mest mulig oversiktlig, ikke bli beregnet i alle områder.

Plassbegrensningen for defekter lokalisert i bur vil bli

$$[O_{2,1/60}^{2/3'}] + [O_{1/60}^{2/3'}] + [O_{1/60}^{5/3'}] + [e_{1/60}^{2/3'}] + [OH_{1/60}^{2/3'}] + [H_{1/60}^{2/3'}] + [V_{1/60}^{1/3'}] = 6 \quad (2.12)$$

2.4.1 Defektkonsentrasjon som funksjon av pO_2 i hydrogenfri atmosfære med konsentrasjon i bur begrenset til 2

Figur 2.1 viser hvordan konsentrasjonen av oksygenioner, peroksidioner, superoksidioner, oksygenvakanser, lokaliserte elektroner, delokaliserede elektroner og vakanser i burene varierer med pO_2 ved lavt vandamptrykk, i et brouwerdiagram. I dette tilfellet antas det at spesiene i burene ikke kan ha høyere konsentrasjon enn to. Fra litteraturen hevdes det at maksimalt oppnådde konsentrasjon av lokaliserte elektroner er $2,3 \times 10^{21} / \text{cm}^{-3}$ [10]. Konsentrasjonen tilsvarer to elektroner pr formelenhet, og støtter dette alternativet.



Figur 2.1: Defektkonsentrasjon som funksjon av pO_2 med maksimal konsentrasjon av lokaliserte elektroner i bur begrenset til 2. Hydrogenfri atmosfære.

Følgende reaksjonsligninger er lagt til grunn:

Område 1: Oksygenvakanse i gitteret kompensert av delokaliserte elektroner.



Område 2: Lokaliserte elektroner kompensert av oksygenvakanser i bur.

Oksygenvakans i gitter som minoritet.



Område 3: Lokaliserte elektroner i bur kompensert av oksygenvakanser i bur.

Oksygen i bur som minoritet.



Område 4: Oksygen i bur kompensert av vakanser i bur. Lokaliserte elektroner i bur som minoritet. Samme reaksjonsligning som område 3.

Område 5: Peroksider i bur kompensert av vakanser i bur.



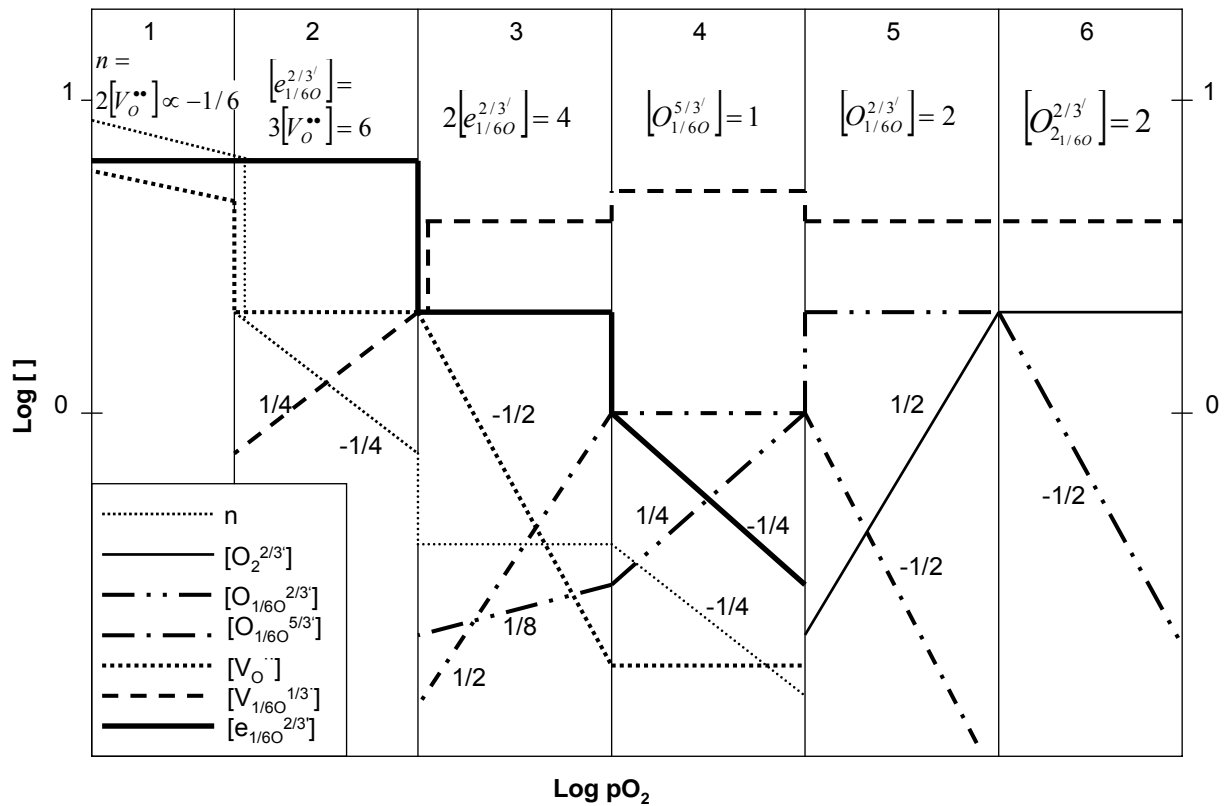
Område 6: Superoksid i bur kompensert av vakanser i bur.



2.4.2 Defektkonsentrasjon som funksjon av pO_2 i hydrogenfri atmosfære med konsentrasjon i bur begrenset til seks

Figur 2.2 viser alternativet i hydrogenfri atmosfære, nemlig at konsentrasjonen av lokaliserte elektroner i burene settes til maksimalt seks, slik at alle bur er fylt opp. Vakansene i burene blir da borte og elektrondefektene kompenseres av oksygenvakanser i gitteret. P. V. Sushko et al. hevdet i samarbeid med Hosono et al.

at elektronkonsentrasjonen kunne bli så høy som $4,6 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-1}$ [11], dvs. fire av seks bur fylt. Dette støtter denne fremstillingen.



Figur 2.2: Defektkonsentrasjon som funksjon av pO_2 med maksimal konsentrasjon av lokaliserte elektroner i bur begrenset til 6. hydrogenfri atmosfære.

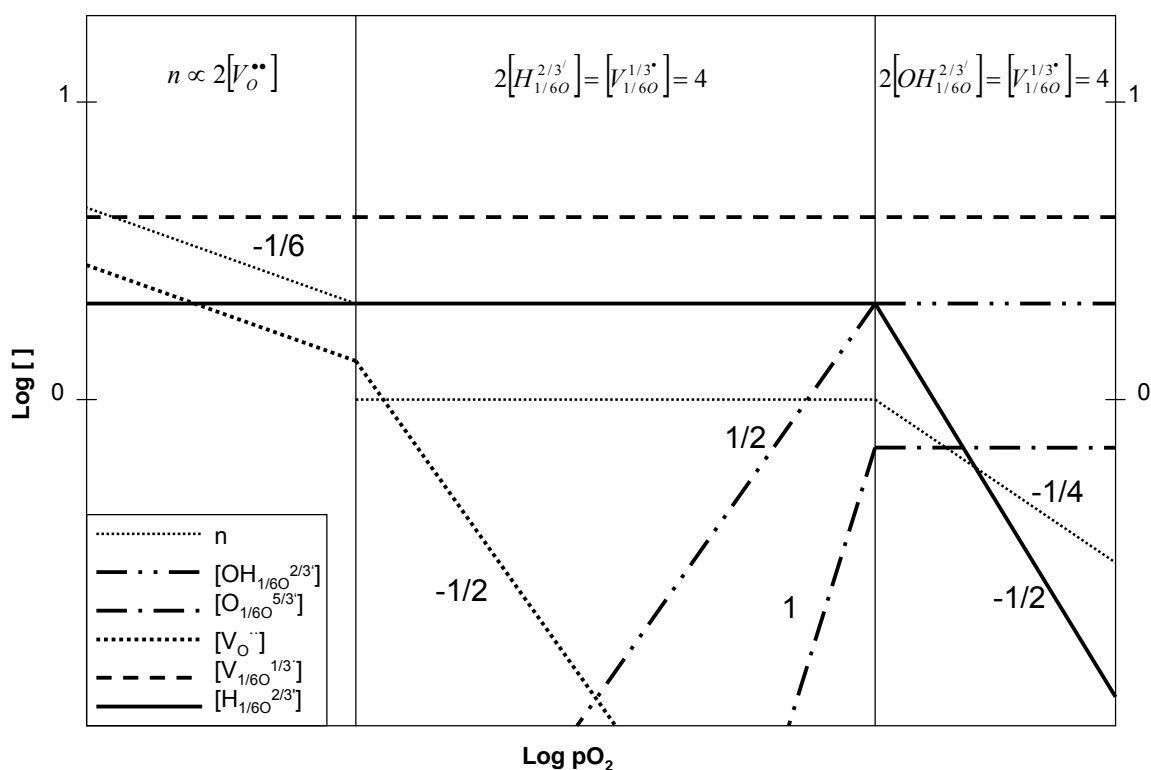
Reaksjonsligninger:

Ligningene blir de samme som for 2.4.1 med unntak av i region 2, hvor lokaliserte elektroner kompenseres av oksygenvakanser i gitteret, og oksygenvakanser i bur blir minoritet (se ligning 2.18).



2.4.3 Defekter som funksjon av pO_2 i H_2 / H_2O atmosfære med konsentrasjon i bur begrenset til to

Figur 2.3 viser et brouwerdiagram hvor konsentrasjonen av delokaliserte elektroner, hydroksidioner (protoner) i bur, hydridioner i bur, oksygenvakanser i bur, oksygenvakanser i gitter og oksygenioner i bur varierer med pO_2 . Konsentrasjonen av hydridioner i burene er begrenset til to, og ladningskompenseres hele veien av de resterende oksygenvakansene i burene.

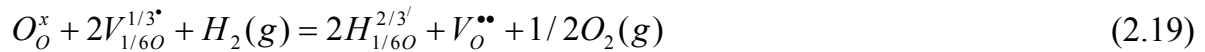


Figur 2.3: Defektkonsentrasjon som funksjon av pO_2 i H_2 / H_2O atmosfære med maksimal konsentrasjon av hydridioner og hydroksidioner i bur begrenset til 2.

Reaksjonsligningene:

Region 1: Her beskrives, som i tilfellene med hydrogenfri atmosfære, konsentrasjonen av delokaliserte elektroner kompensert av oksygenvakanser i gitteret (ligning 2.13).

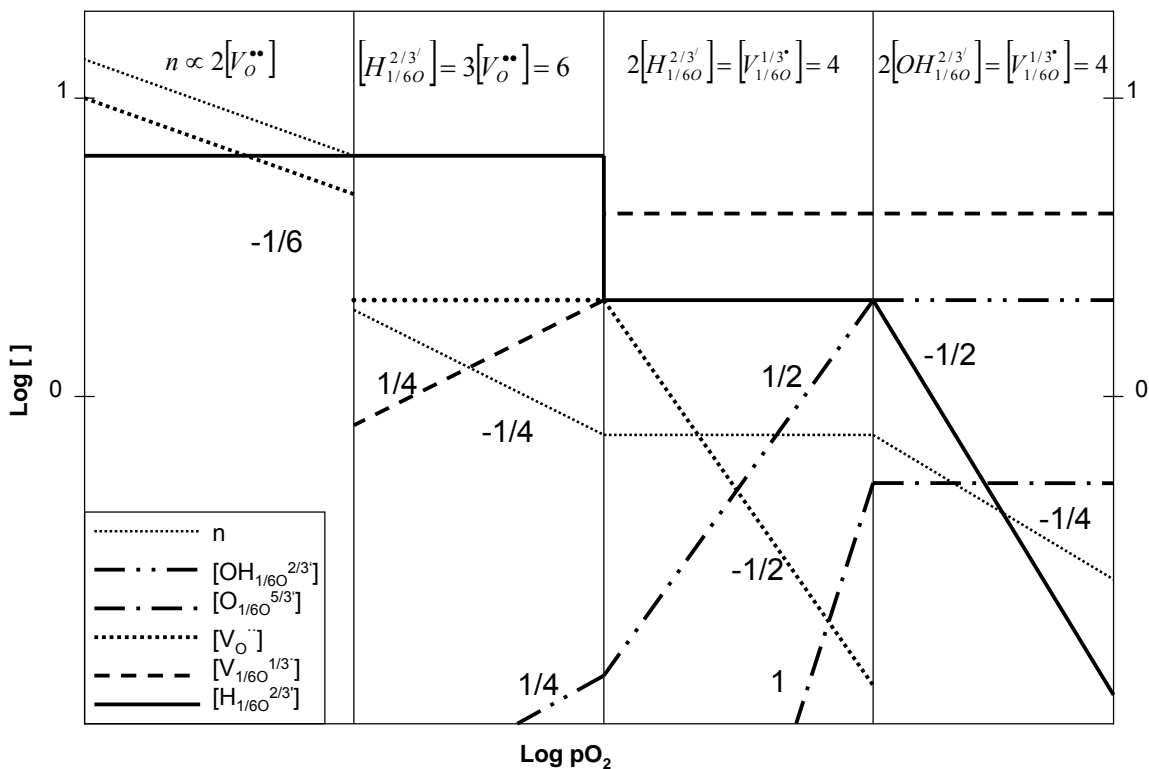
Region 2: Her beskrives dannelsen av hydridioner kompensert av oksygenvakanser i bur med oksygenvakanser i gitteret som minoritet.



Region 3: Hydratiseringsreaksjon uavhengig av pO_2 (ligning 2.6).

2.4.4 Defekter som funksjon av pO_2 i H_2 / H_2O atmosfære med konsentrasjon i bur begrenset til seks

Figur 2.4 viser de samme defektene som i 2.4.3, med den forskjellen at hydridionene her tillates å fylle opp alle burene. Hydridionene ladningskompenseres i reduserende atmosfære av oksygenvakanser i gitteret.



Figur 2.4: Defektkonsentrasjon som funksjon av pO_2 i H_2 / H_2O atmosfære med maksimal konsentrasjon av hydridioner i bur begrenset til 6.

Reaksjonsligninger:

Ligningene blir også her stort sett de samme som for tilfellet med begrenset fylling av burene. Forskjellen ligger i at ligningen for område to i tilfellet med begrenset fylling av burene deles i to områder. For område to her benyttes ligning 2.19 med hydridioner og oksygenvakanser i gitteret som dominerende defekter. Dette fordi hydridionene har fylt opp alle burene, og oksygenvakanser i bur blir dermed minoritetsdefekter. Område en, tre og fire her blir likt som område en, to og tre for tilfellet med begrenset fylling av burene.

2.5 Ledningsevne

Transport av elektrisk ladning kalles konduktivitet, eller ledningsevne. Elektroner, elektronhull eller ioner kan forestå den elektriske ladningstransporten. Disse kalles da ladningsbærere. Ledningsevne (σ) er et samlebegrep for all ladningstransport i et materiale, og kan deles opp i ledningsevne for kationer, anioner, elektroner og hull. ($\sigma_k, \sigma_a, \sigma_n, \sigma_p$). Total ledningsevne er sum av alle σ .

$$\sigma = \sigma_k + \sigma_a + \sigma_e + \sigma_p \quad (2.20)$$

Ledningsevnen for et spesie, i , er relatert til konsentrasjonen av ladningsbærere og disses ladning ved ligning 2.21:

$$\sigma_i = c_i e z_i u_i \quad (2.21)$$

hvor z er ladning, e er elektronets elementærladning, c er konsentrasjonen og u er spesiets mobilitet. Ledningsevne er altså proporsjonal med konsentrasjon og mobilitet, slik at minoritetsdefekter kan dominere ladningstransporten hvis de har høy mobilitet.

Ledningsevne kan måles ved å anvende Ohms lov ($R = U / I$). Ved AC målinger måles impedans i stedet for motstand. Ledningsevne, eller konduktivitet, er den arealspesifikke formen av konduktans, som er den inverse av motstand R (den reelle

delen av impedansen). Konduktivitet kan måles ved topunkts- eller firepunktsmålinger. Ved ledningsevne opp mot en Siemens·cm⁻¹ er det vanskelig å skille ledningsevnen i prøven fra parasittstrømmer i parallell på overflaten og å skille motstanden i prøven fra motstanden i elektroder og ledninger som kommer i serie. Ved å bruke fire elektroder i stedet for to, er det mulig å korrigere for dette. Ved måling på prøver med lavere konduktivitet er det vanlig å bruke topunktsmålinger.

Det er mulig å bestemme partiell ledningsevne ved å gjøre transporttallmålinger, hvor transporttall for et gitt spesie, i , er gitt ved

$$t_i = \frac{\sigma_i}{\sigma_{total}} \quad (2.22)$$

Denne oppgaven omfatter imidlertid ikke transporttallmålinger.

2.5.1 Ledningsmekanismer

Vanlige diffusjonsmekanismer for ionisk transport er

- Vakansmekanismen, hvor atomer hopper fra gitterplass til vakans (vakansen beveger seg).
- Interstitiellmekanismen, hvor et interstitiellt atom hopper til neste interstitielle plass.
- Interstitialcymekanismen, hvor et interstitiellt atom slår løs et atom på vanlig gitterplass. Dette atomet går så inn på nærmeste interstitielle plass.

Diffusjon er proporsjonalt med ledningsevne gjennom Nernst-Einsteins relasjon (ligning 2.23).

$$D = \sigma \frac{kT}{cz^2e^2} \quad (2.23)$$

D er diffusjonskoeffisienten, k er boltzmanns konstant, z er diffunderende spesies ladning, e er elementærladningen og σ er ledningsevnen.

Protoner migrerer gjennom et oksid enten ved å hoppe fra oksygen til oksygen eller ved å sitte på med et oksygen som beveger seg på en av de ovenfor nevnte måter.

I halvlederoksider er konsentrasjonen av elektroniske defekter, og dermed den elektroniske ledningsevnen (se ligning 2.21), avhengig av konsentrasjonen av og typen punktdefekter som finnes i stoffet (ekstrinsikke elektrondefekter), samt temperatur (intrinsikke elektrondefekter). For polare oksider med stort båndgap, kan elektroniske defekter beskrives som polaroner, dvs. fiktive ”partikler” som forårsaker sammentrekninger av gitteret i umiddelbar nærhet. Ledningsevnen for slike polaroner er avhengig av en aktiveringsenergi. For intrinsikke defekter representerer denne aktiveringsenergien båndgapet. For defekter som introduserer nye energinivåer i båndgapet, kan aktiveringsenergien representere summen av den energien som er nødvendig for å eksitere elektronet opp i ledningsbåndet og aktiveringsenergien for migrering i ledningsbåndet. Elektronisk mobilitet ved mekanismen for lite polaron kan beskrives gjennom ligning 2.24.

$$\mu_{el} = konst.T^{-1} \exp\left(-\frac{E_A}{kT}\right) \quad (2.24)$$

Konsentrasjonen av elektroniske defekter kan beskrives som et likevektsuttrykk med hensyn på pO_2 . Ved konstant pO_2 kan således konsentrasjonen bli en funksjon av temperaturen, og for en to-elektronprosess, vil dannelsesentalpi og entropi kunne uttrykkes ved ligning 2.25.

$$K_{el} = \exp\left(\frac{\Delta S_{el}}{2k}\right) \cdot \exp\left(-\frac{\Delta H_{el}}{2kT}\right) \quad (2.25)$$

Ved å kombinere ligning 2.24 og 2.25, gir ligning 2.26 uttrykket for ledningsevnen σ .

$$\sigma_{el} = konst.T^{-1} \exp\left(-\frac{\Delta H_{el}}{2kT} - \frac{E_A}{kT}\right) \quad (2.26)$$

Log (σT) er proporsjonal med T^{-1} , og ved å plotte disse mot hverandre vil stigningstallet multiplisert med k bli en sum som representerer halve

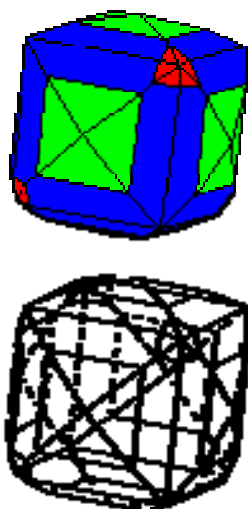
dannelsesentalpien for elektroniske defekter pluss aktiveringsenergien for mobiliteten.

Fra litteraturen rapporteres det om ”variable range hopping” mekanisme for elektronisk ledningsevne i $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ med temperaturavhengighet $\log(\sigma T)$ proporsjonal med $T^{-1/4}$ [12, 13]. Dette er dog kun rapportert observert ved lave temperaturer.

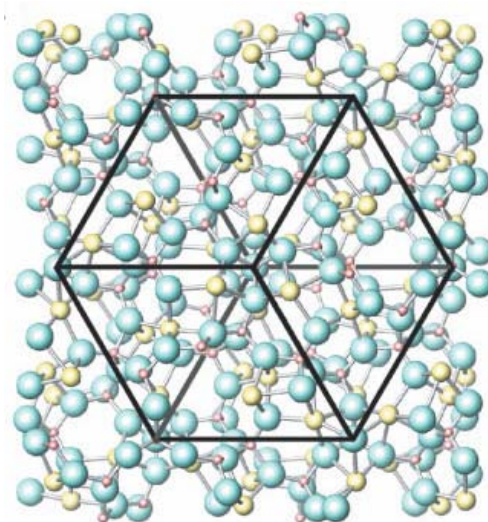
3. Litteratur

3.1 Struktur

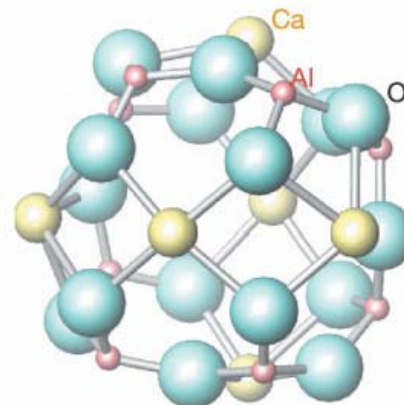
Mayenitt har romgruppe $I\bar{4}3d$. Strukturen er isometrisk heksatetraedrisk, og er i det kubiske krystallsystem [14, 15] med gitterkonstant 11,99 Å. Figur 3.1 a, b og c viser strukturen. Enhetscellen består av to formelenheter. Strukturen har seks bur med diameter 0,56 nm pr. formelenhet. Diameteren er målt ved minste avstand mellom to Ca^{2+} ioner som er lokalisert ovenfor hverandre på hver side av burets symmetriakse. Burene har ”innganger” med diameter 0,37 nm (Medvedeva[16]). En annen referanse (Bartl [15]) oppgir mål på 0,4 nm for bur og 0,1 nm for åpning. Forskjellen virker å være at Bartls mål er fri åpning, mens Medvedevas mål representerer avstanden mellom ionene på motsatte sider av buret / åpningen [17]. Ett oksygenion pr. formelenhet er lokalisert inne i ett av de seks burene. Oksygenionet er koordinert med seks Ca^{2+} ioner rundt seg, og avstanden mellom Ca^{2+} og O^{2-} er 1,5 ganger summen av ionestørrelsene (0,24 nm), slik at O^{2-} ionet er løst plassert i buret [1]. Burets diameter avhenger også av om det inneholder et oksygenion eller ikke. Det tomme buret har en diameter på 0,554 nm, mens det fylte buret har en diameter på 0,442 nm [17]. I litteraturen beskrives strukturen med både seks [17] og tolv [18] oksygenplasser i disse burene. Denne tilsynelatende inkonsistens kan forklares med at hvert bur inneholder to oksygenplasser, hvor oksygenionet kan være lokalisert på ett. Det er ikke funnet eksempler på at to oksygenioner kan være lokalisert på hver sin plass i samme bur, selv om stoffet er rapportert å kunne inneholde superoksidioner (O_2^-) i burene ved høyt oksygenpartialtrykk [19]. Det er ikke funnet noen beskrivelse av superoksidets plassering i buret.



Figur 3.1a: isometrisk heksatetraedisk symmetri (FACES 3.7, krystalltegning av Georges Favreau).



Figur 3.1 b: Enhetscelle[1]



Figur 3.1 c: modell av nanobur [1]

3.2 Hydratisering

I 1962 viste Jeevaratnam et al. at $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ kunne inneholde vann ved 1000 – 1100 °C [14]. Det kunne på dette tidspunktet ikke bestemmes hvor vannet, eller det frie oksygenionet var lokalisert. Hayashi et al. rapporterte i 2005 at hydratisering av $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ foregår ved reaksjonen

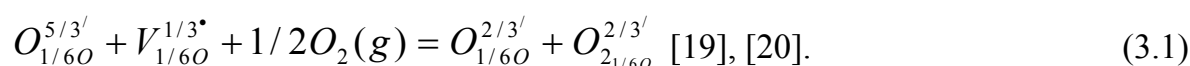
$(\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{32})^{2+} \cdot \text{O}^{2-} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow (\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{32})^{2+} \cdot 2(\text{OH})^-$ [6]. Med dette sier de at H_2O går inn i burene som ett hydroksidion, lokalisert i et ledig bur, og ett proton som binder seg til et fritt oksygenion i et annet bur. Termodynamiske data for reaksjonen er rapportert å være $-228 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ for ΔH , samt $-117 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ for ΔS .

Termogravimetrisk gassutviklingsmålinger (TG-GE) ble gjort for å bekrefte hydratiseringsreaksjonen og IR OH-strekkmålinger ble gjort for å måle konsentrasjon av OH, samt bestemme termodynamiske data og molar integral utslukkingskoeffisient (A). Konsentrasjon av OH^- ble målt som funksjon av temperatur og pH_2O .

Termodynamiske data og A ble beregnet ut fra konsentrasjon av OH^- ved å benytte reaksjonsligningen. Kinetikken ble undersøkt ved å se på karakteristiske OH-strekk ved isoterm varmebehandling over tid. Intensiteten på absorpsjonstoppene flatet ut ved likevekt. Ved å anta at det dannes to OH molekyler pr. molekyl $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$, beregnet gruppen et teoretisk vekttap ved total dehydrering på 1,28 %. Resultat av TG-GE målingene viste et vekttap på 1,2 % ved dehydrering. Målingene ble gjort i He atmosfære med $p_{\text{H}_2\text{O}} < 5 \cdot 10^{-4}$ atm og $p_{\text{H}_2\text{O}} = 0,02$ atm.

3.3 Oksygenradikaler O^- og O_2^- i $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$

Hayashi et al. rapporterte i 2004 om at $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ ved behandling i tørr oksygen vil $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ danne oksygenradikaler ved reaksjonen



Det skjer i følge gruppen ved at O_2 molekyler diffunderer inn i overflatelaget og oksiderer et oksygenanion som diffunderer utover fra bulk. Et elektron overføres fra oksygenanionet til O_2 molekylet, og to radikaler dannes [19]. I denne avhandlingen antas det at O^- er mer stabilt enn O_2^- , og at reaksjonen går over to trinn. Det første ved reaksjonen



Det neste trinnet vil skje ved reaksjonen



Hastighetsbestemmende ledd er diffusjon av O_2^- innover fra overflaten.

3.4 Lokaliserte elektroner og hydridioner i $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$

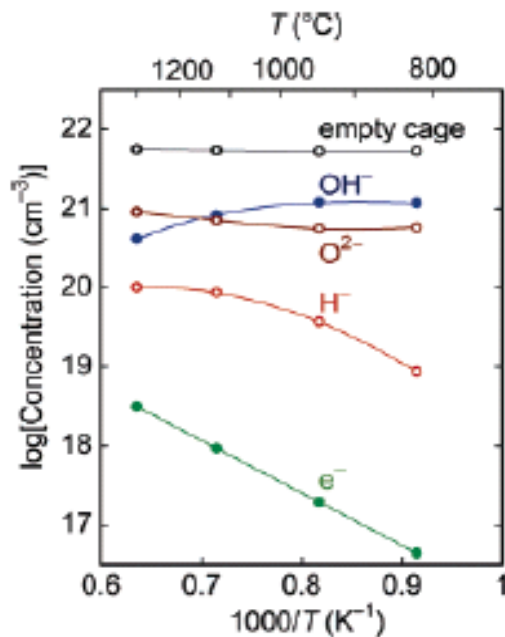
Matsuishi et al rapporterte i 2003 om vellykket reduksjon av Mayenitt til uorganisk romtemperatur elektride [5]. En elektride er et stoff som kan bytte ut anioner med lokaliserte elektroner på anionplass [21]. Fra tidligere hadde samme gruppe rapportert om konversjon fra isolator til halvleder etter termisk reduksjon i hydrogen atmosfære og UV bestråling [1]. Gruppen rapporterte at $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ viste elektrisk ledningsevne på ca 0,3 S/cm ved 300 K etter reduksjonen og bestrålingen, og foreslår at lokaliserte elektroner hopper fra bur til bur etter å ha blitt frigjort fra hydridioner ved bestråling. Reaksjonen blir



Buret med et lokalisert elektron kan, i følge gruppen sammenlignes med et F^+ senter hvor elektronet oppfører seg som et anion med en 1s bølgefunksjon. Et F^+ senter er en anionvakans i et krystallinsk ionisk stoff hvor negativ ladning tilsvarende vertsatometts opprinnelige ladning er lokalisert. Et F^+ senter er altså en effektiv nøytral defekt. Et F^+ senter er en oksygenvakans hvor et elektron er lokalisert, slik at defekten har effektiv ladning 1^+ [22]. Det er videre foreslått at 2H^0 rekombinerer til H_2 i burene. Ved opphør av bestråling rekombinerer ikke H_2 molekylene med elektronene [1]. I en annen publikasjon av Hayashi et al. hevdes det at H^0 kan diffundere videre og bindes til et oksygenion lokalisert i et annet bur, slik at det dannes et nytt hydroksidion og det frigjøres ett elektron til [3], [23]. Reaksjonen blir da



Figur 3.2 viser oppgitte konsentrasjoner av anionspesier og tomme bur i $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ som funksjon av temperatur ved likevekt i 0,2 atm H_2 og $5 \cdot 10^{-4}$ atm. H_2O .



Figur 3.2: anionspesier i bur i H_2 atmosfære. $p_{H_2O} = 5 \cdot 10^{-4} \text{ atm}$ [3].

Ettersom ledningsevnen er såpass høy som $0,3 \text{ S / cm}$ ved 300 K , er det et spørsmål om stoffet kan kalles elektride. Det kan hevdes at elektronene er semilokaliserte mens de i elektrider er lokaliserte [16].

Det er beskrevet at $Ca_{12}Al_{14}O_{33}$ kan behandles på forskjellige måter for å kontrollere konsentrasjonen av lokaliserte / semilokaliserte elektroner. Ved behandling i Ca metalledamp atmosfære, dannes et lag med kalsiumoksid på overflaten. Når dette slipes av er mesteparten av de frie oksygenionene ute av prøven, og elektronkonsentrasjonen rapporteres så høy som 1×10^{21} [5]. Maksimal elektronkonsentrasjon kan i følge Kim et al. oppnås ved å redusere $Ca_{12}Al_{14}O_{33}$ i Ti metalledamp. Ved denne metoden rapporterer gruppen om oppnådd elektronkonsentrasjon på $2,3 \times 10^{21}$ [24].

Reduksjon i CO / CO_2 er også mulig [2]. Kim et al. rapporterer om termodynamiske data for reaksjonen $C_{12}A_{7:2}O^{2-} \rightarrow C_{12}A_{7:4}e^{-} + O_2(g)$. Oppgitte verdier er $\Delta H =$

+425 kJ·K⁻¹ og $\Delta S = -176 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$. Entropien ved fordamping av to oksygenatomer i fast fase til et gasmolekyl bør imidlertid være positiv, og det er dermed grunn til å se nærmere på grunnlaget for de oppgitte verdiene. I rapporten beskrives reduksjon av Ca₁₂Al₁₄O₃₃ i CO atmosfære, og totalreaksjonen beregnes etter å ha lagt sammen termodynamiske data for to reaksjoner. Tabell 3.1 viser reaksjonene med termodynamiske data.

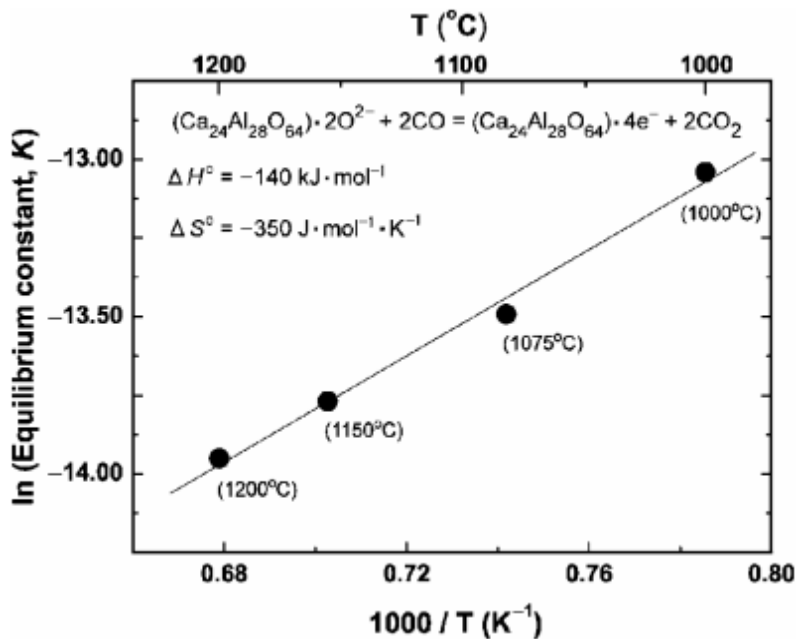
Tabell 3.1: Reaksjoner med termodynamiske data

	Reaksjon	ΔH : (kJ / mol)	ΔS : (J / Mol K ⁻¹)
1	$2\text{O}^{2-} + 2\text{V}_o + 2\text{CO} \rightarrow 4\text{e}^- + 2\text{CO}_2$	-140	-350
2	$2\text{CO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{CO}_2$	-564,8	-173,6
3	$2\text{O}^{2-} \rightarrow 4\text{e}^- + \text{O}_2$	424,8	-176,4

Termodynamiske data for ligning 1 i tabell 3.1 er funnet fra et Arrheniusplott av likevektskonstantene til defektligningen

$$K = \frac{4[e^-]^2 p\text{CO}_2}{(2 - [e^-])(10 - [e^-])p\text{CO}} \quad (3.6)$$

Figur 3.3 viser Arrheniusplott av lnK vs. 1/T.



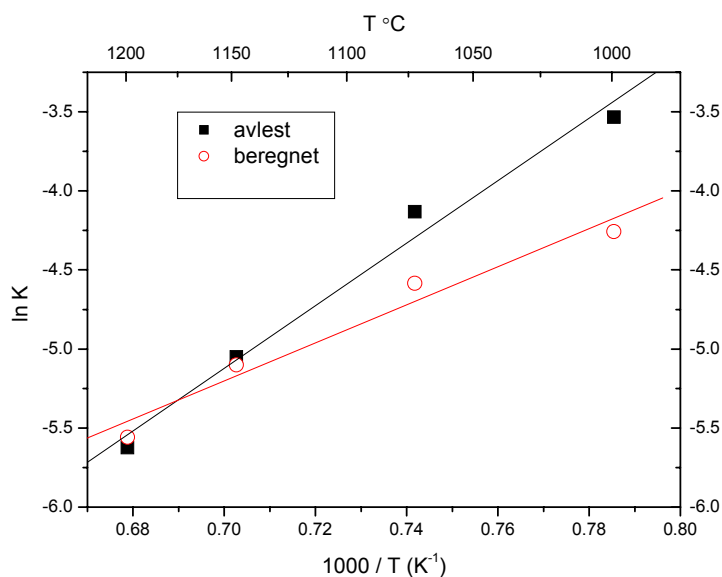
Figur 3.3: Arrheniusplott av $\ln K$ vs. $1/T$ for ligning 1[2]

K er, i følge likevektsuttrykket, avhengig av elektronkonsentrasjonen og partialtrykket av CO . Ved å bruke konsentrasjon av elektroner som oppgitt i rapporten, kan følsomhet for variasjon i p_{CO} vises ved å beregne fraksjon av CO / CO_2 på to forskjellige måter. Rapporten oppgir partialtrykk av CO ved hvert temperatursteg og hver elektronkonsentrasjon. Disse verdiene kan sammenholdes, og resultatet bør bli rimelig likt det rapporterte resultatet. Alternativt kan fraksjon CO_2 / CO beregnes fra likevekten i reaksjonen $\text{CO} + \frac{1}{2} \text{O}_2 = \text{CO}_2$. Likevektskonstanten er temperaturavhengig, og rapporten gir partialtrykk av O_2 lik $10^{-17} - 10^{-19}$. Tabell 3.2 viser forskjellene i fraksjon CO_2 / CO ved de forskjellige beregningsmåtene.

Tabell 3.2 Forskjeller i CO_2 / CO ved de forskjellige beregningsmåter.

1000/T (K ⁻¹)	CO ₂ /CO avlest fra rapport	CO ₂ /CO fra likevektsberegning	Forskjell
0.68	9.01E-04	9.64E-04	0,00006
0.705	1,60E-03	1.52E-03	0,00008
0.742	4,02E-03	2.55E-03	0,00147
0.785	7,30E-03	3.54E-03	0,00376

Så kan det lages to forskjellige Arrheniusplott fra disse verdiene. Figur 3.4 viser plott for avleste og beregnede verdier.



Figur 3.4: Arrheniusplott av likevektskonstanter funnet ved avleste og beregnede verdier for pCO

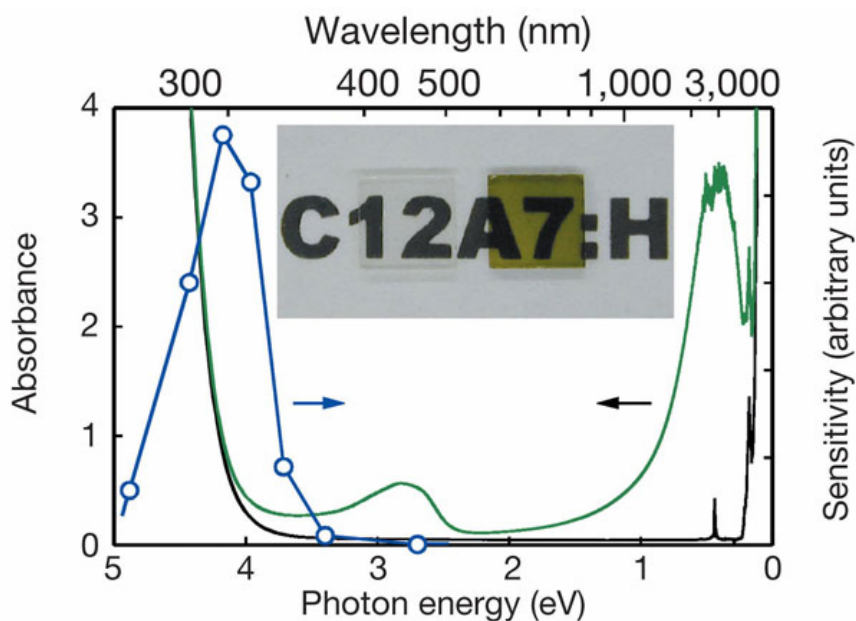
Tabell 3.3 viser termodynamiske data for reaksjon 1 og totalreaksjonen ved de to beregningsmåtene, samt de rapporterte verdiene fra Kim et al.

Tabell 3.3: Termodynamiske data for reduksjon ved forskjellige beregningsmetoder.

	Metode	ΔH (kJ mol ⁻¹)	ΔS (J mol ⁻¹ K ⁻¹)
Reaksjon 1	Avleste verdier for pCO	-329,1	-318,6
	Beregnete verdier for pCO	-200,2	-226,7
	Rapporterte verdier	-140	-350
Totalreaksjon	Avleste verdier for pCO	235,7	-141,9
	Beregnete verdier for pCO	364,6	-53,1
	Rapporterte verdier	424,8	-176,4

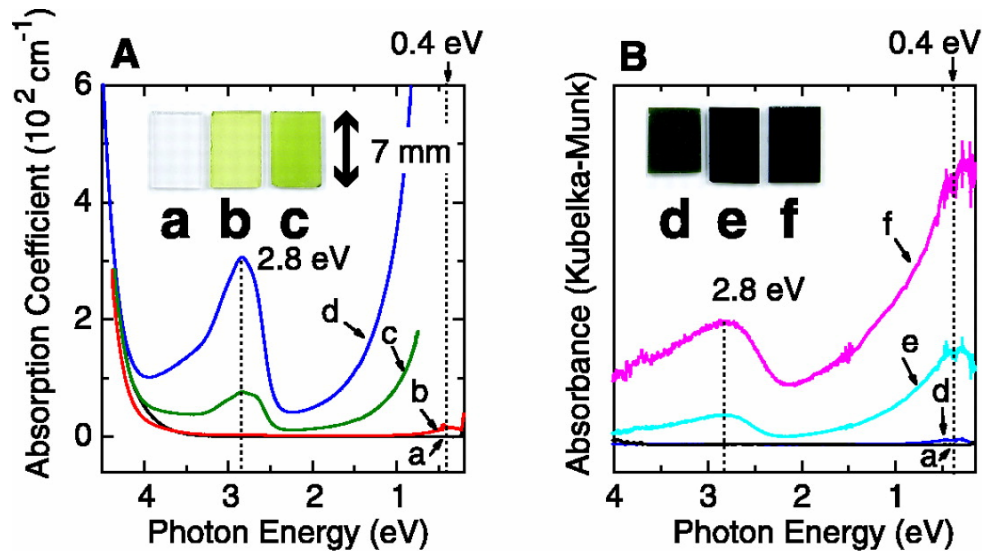
Det vises i tabell 3.2 at det er små, men systematiske avvik mellom fraksjonene av CO_2 / CO , og dette gir seg store utslag i beregningen av termodynamiske data for totalreaksjonen. Det er grunn til å stille spørsmål ved om disse verdiene er riktige, sett i lys av sårbarheten for små unøyaktigheter, samt det faktum at entropien blir negativ ved fordamping. Det er også betenkelig at disse små forskjellene bidrar til entalpiforskjeller på opp mot 200 kJ / mol.

Så er det spørsmål om hva som er ladningsbærer. Ved reduksjon i H_2 ble det gjort optiske absorpsjonsspektra. Disse viser absorpsjonstopper ved 2,8 og 4 eV (figur 3.5) [1]. Absorpsjonstoppene viser et rødsjift fra 5 til 4 eV etter redusering, og toppen ved 2,8 eV synes ikke før redusering. Dette viser at hydrogenspesiet er opphavet til absorpsjonstoppene.



Figur 3.5: Absorpsjonsspekter av enkrystall C12A7 redusert i H_2 og bestrålt med 4,9 eV lys fra Xenon lampe [1].

Ved reduksjon i kalsiumdamp vises de samme absorpsjonstoppene [5], noe som tilsier at det er elektroner som er opphavet, siden det her ikke er hydrogenspesier. Dette støtter teorien om at elektronene avgis fra H^- ved reduksjon i hydrogen. Figur 3.6 viser absorpsjonsspekter før og etter reduksjon i kalsium metalledamp.



Figur 3.6: Absorpsjonsspektra for $Ca_{12}Al_{14}O_{33}$ før (a) og etter reduksjon i Ca metalledamp i 4 timer (b), 12 timer (c), 18 timer (d), 40 timer (e) og 240 timer (f) [5].

Matsuishi et al. viste i 2005 hvordan hydridioner opptrer som fotoelektron-donorerer i $Ca_{12}Al_{14}O_{33}$ [23].

Høyeste rapporterte konsentrasjon av F^+ sentere funnet i litteraturen er $7,6 \times 10^{20}$. Denne konsentrasjonen ble, i følge Miyakawa et al. oppnådd ved høytemperatur proton implantasjon, og ga ledningsevne for UV-bestrålt tynnfilm av $Ca_{12}Al_{14}O_{33}$ på 10 S/cm ved romtemperatur [25]. Protonimplantasjonen ble utført ved å utsette tynnfilm for en ionestråle med akselerasjonsspenning på 60 kV og protonfluks på $1 \cdot 10^{15} - 1 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-2}$. Konsentrasjonen av F^+ sentere ble estimert som funksjon av H^+ -fluks og oscillatorstyrke av optisk absorpsjonsbånd. Rapporten hevder at F^+ sentrene inneholder ett elektron hver, og at dette elektronet kommer fra UV-bestrålte

hydridioner. Det kommer imidlertid ikke tydelig fram av rapporten hvordan protonimplantasjon fører til dannelse av hydridioner. IR-absorpsjonsmålinger viste at konsentrasjonen av hydroksidioner falt kraftig ved økende fluks av protoner, og det foreslås at dette skyldes dannelsen av molekylært vann i burene. Molekylært vann i burene er imidlertid utelukket av Hayashi et al. ved IR-målinger som ikke viste karakteristiske OH-strekk for H₂O molekyler etter hydratisering av Ca₁₂Al₁₄O₃₃ i He atmosfære [6].

Sushko et al. hevdet i 2004 i samarbeid med Hayashi et al. at H₂ molekylet disproportionerer til H⁺ og H⁻ i Ca₁₂Al₁₄O₃₃ og at hydridionet plasserer seg i midten av buret, mens protonet fester seg på et oksygenion i gitteret og danner et OH⁻ ion [11]. De hevder også at H⁺ kan diffundere gjennom stoffet og hoppe fra gitteroksygener til oksygeioner i burene. Protonledningsevne er dog ikke målt i denne rapporten. Hydridionet plasserer seg energetisk 1 eV over kanten av valensbåndet. Dette viser seg, i følge gruppen, å være uforandret selv om protonet kommer så nær som i samme bur eller i naboburet. Også i denne publikasjonen vises det til at H⁻ er eneste sannsynlige kilde til det fotoeksiterte elektronet. H⁰ atomer viser seg å være energetisk ufavoriserbart. Det skisseres tre mulige reaksjoner for H⁰ atomet.

1: Disproporsjonere til ett elektron og et proton som binder seg til O²⁻ i gitteret. Elektronet forblir lokalisert i buret. Dette alternativet gir en kalkulert energigevinst på 0,3 eV i forhold til H⁰ tilstanden.

2: Overføre et elektron til et nærliggende H⁰ og derved danne et H⁺ / H⁻ par. Dette gir en kalkulert energigevinst på 3,5 eV i forhold til H⁰ tilstanden.

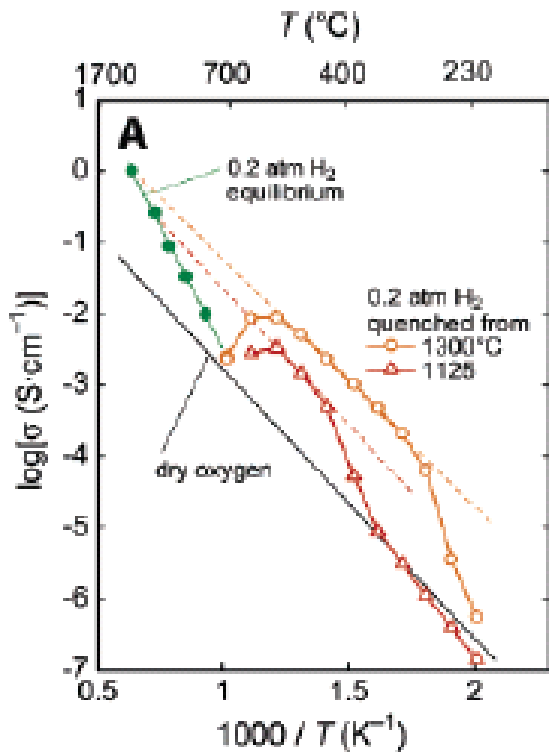
3: H⁰ kan binde seg til et oksygenion i buret. Kalkulert energigevinsten blir da 2,5 eV, og H⁰ legger også her igjen et elektron lokalisert i buret.

Sushkos gruppe hevder at alle oksygenioner i burene teoretisk kan byttes ut med to hydridioner som igjen vil gi fra seg to elektroner hver, og resultatet vil bli [Ca₂₄Al₂₈O₆₄H₄]⁸⁺·8e⁻ etter bestråling. Dette forutsetter at materialet er H-dopet i elektridetilstanden [11]. Hvis dette er riktig, viser det at åtte elektroner kan lokaliseres

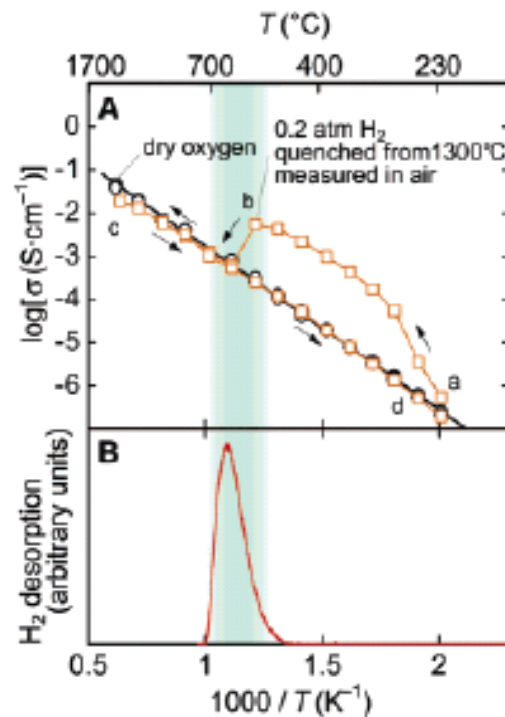
i tolv bur. Ved utledning av brouwerdiagrammene i seksjon 2.4, vil elektronkonsentrasjonen da ha en maksimumsverdi på fire. Dette støtter forslaget om at konsentrasjonen i burene ikke behøver å begrenses til sum av negativ ladning lik to, men kan kompenseres av defekter med positiv effektiv ladning i gitteret.

3.5 Ledningsevne

$\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ er rapportert som oksygenioneleder av Lacerda et al. i 1988 [26]. Sushko et al. viste i 2006 at oksygenionene som beveget seg i all hovedsak var O^{2-} i burene [17]. Protonledningsevne er rapportert som et bidrag til den elektroniske ledningsevnen av Hayashi et al. i 2005. Gruppen utelukker migrasjon av H^+ [3]. Hayashis gruppe gjennomførte høytemperatur transporttallmålinger i oksiderende og reduserende atmosfærer ved kontrollerte vanndamptrykk, og kunne vise til protonledningsevne på $1 \times 10^{-2} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ ved $1300 \text{ }^\circ\text{C}$. Protonledningsevnen hadde transporttall 0,01, mens transporttall for elektroner ble rapportert til nesten en. Figur 3.7 viser ledningsevne for $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$. Gul og rød kurve er på forhånd behandlet i H_2 ved $1300 \text{ }^\circ\text{C}$ (gul) og $1125 \text{ }^\circ\text{C}$ (rød) ($p_{\text{H}_2\text{O}} < 5 \cdot 10^{-4}$) og avkjølt til romtemperatur før de er målt i luft ($p_{\text{H}_2\text{O}} < 5 \cdot 10^{-4}$). Sort er ikke behandlet i H_2 på forhånd, og er målt i O_2 ($p_{\text{H}_2\text{O}} < 5 \cdot 10^{-4}$). Grønn kurve er målt i likevekt med H_2 atmosfære ($p_{\text{H}_2\text{O}} < 5 \cdot 10^{-4}$) [3].



Figur 3.7: Ledningsevne som funksjon av temperatur. Gul og rød er behandlet i H₂ og målt i luft. Sort er ikke behandlet i H₂. Grønn er målt i likevekt med H₂[3].



Figur 3.8: (A): Ledningsevne som funksjon av temperatur. Gul er behandlet i H₂ ved 1350 °C og målt i luft. Sort er ikke behandlet i H₂. (B): Desorpsjon av H₂ som funksjon av temperatur[3].

Ledningsevnen for prøvene som er forbehandlet i H₂ faller til nivå med oksygenioneledningsevnen (sort) ved ca. 600 °C. Dette skyldes desorpsjon av H₂. Figur 3.8 (A) og (B) viser ledningsevne for prøve prebehandlet i H₂ som funksjon av temperatur, samt desorpsjonskurve for H₂ som funksjon av temperatur. Det går tydelig fram at ledningsevnen faller i samme temperaturområde som H₂ desorberes fra prøven. Dette antyder at ledningsevnen er relatert til hydrogen. Målt aktiveringsenergi for ledningsevnen er 1,47 eV (grønn), 0,76 eV (gul) og 0,86 eV (rød).

3.6 Ledningsmekanismer

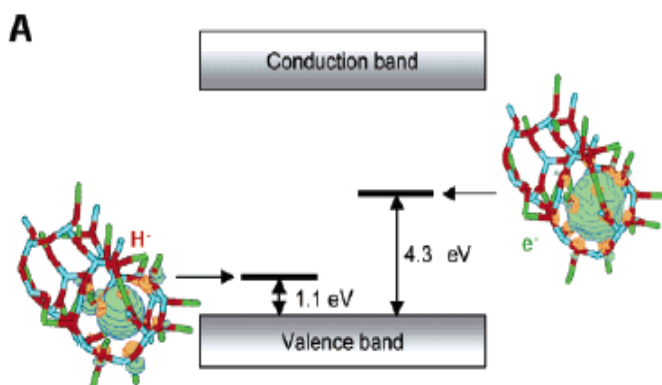
For oksygenioneledning viste Sushko et al. i 2006 at de frie divalente oksygenionene i burene migrerer via interstitialcymekanismen, og ikke ved hopping fra bur til bur [17]. Gruppen viste at monovalente spesier, som O^- ikke har nevneverdig ledningsevne, og ga ikke noe svar på hvilke mekanismer som kontrollerer migrasjonen for disse.

J. E Medvedeva og A. J. Freeman viste i 2004 til at det kan skilles mellom transportmekanismene for ladningsbæreren i hydrogendopet $Ca_{12}Al_{14}O_{33}$ (C12A7:H) og redusert $Ca_{12}Al_{14}O_{33}$ hvor O_2 er fjernet og elektronene har tatt plassene i burene (C12A7:2e⁻) [16]. For sistnevnte kan ledningsevnen komme opp i 100 S / cm, mens førstnevnte viser ledningsevne på 0,3 S / cm. C12A7:H viser $\log \sigma T$ avhengighet proporsjonalt med $T^{-1/4}$ i temperaturintervallet 50 – 300 K, noe som indikerer ”variable range hopping” mekanisme [13], hvor elektronet hopper fra OH^- eller H^- ionets 1s tilstand til nærmeste Ca 3d tilstand. Ca 3d utgjør laveste kant av ledningsbåndet, og det bestrides dermed at elektronet fanges i buret i C12A7:H [18]. C12A7:H kan således i følge Medvedeva og Freeman ikke kalles en elektride. Ledningsevnen kan økes ved å øke antallet ”hoppesentere”, dvs. konsentrasjonen av OH^- og H^- .

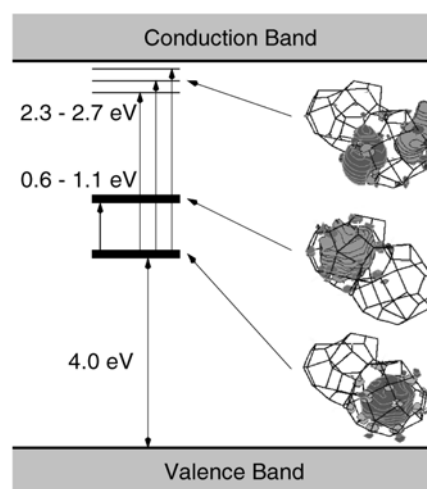
C12A7:2e⁻ viser i følge Medvedeva og Freeman bulkkonduktivitet. Ca 3d utgjør nederste kant av ledningsbåndet, samt at O 2p utgjør høyeste kant av valensbåndet. Kalkulert båndgap er 4,8 eV [18]. C12A7:2e⁻ har imidlertid i følge gruppen en forskjell fra C12A7:H. I C12A7:2e⁻ bidrar alle Ca^{2+} ionene rundt burene med tillatte energitilstander for elektronene (DOS), mot kun fire av tolv i C12A7:H. Dette gir elektronene høy grad av delokalisering, og gir bulkmekanisme for ladningstransporten. Heller ikke her er altså elektronene fanget i burene, og det bestrides også her at stoffet kan kalles en elektride. First principle band structure beregninger er benyttet og gir en fysisk forklaring på den store forskjellen i ledningsevne mellom C12A7:H. og C12A7:2e⁻.

P.V. Sushko et al. [11] hevder imidlertid at elektronet som er UV-eksitert hopper fra bur til bur som et polaron med en aktiveringsenergi på 0,1 - 0,2 eV. I tillegg kommer eksitasjonsenergi på 4,3 eV som er energien som kreves for å eksitere elektronet fra H- til ledningsbåndet i buret. I denne publikasjonen hevdes det at Medvedevas og Freemans foreslåtte mekanisme krever høyere konsentrasjon ($2,3 \times 10^{21} / \text{cm}^3$) av H⁻ enn det som vises eksperimentelt ($10^{19} / \text{cm}^3$) tilstrekkelig for fotoindusert konduktivitet. Medvedevas og Freeman modell krever også høy konsentrasjon av H⁰ i postbestrålte prøver, da disse er en del av hoppentrene, men dette motstrides også her, da konsentrasjonen av H⁰ viser seg å være under deteksjonsgrensen ved romtemperatur. Ved høyere temperatur antas det at konsentrasjonen faller ytterligere.

I en publikasjon fra 2003 [4] viser Sushko og Schluger at elektronet er lokalisert i buret og at det er fire ganger mer sannsynlig at det hopper til neste bur enn at det eksiteres i buret. Figur 3.10 viser energitilstandene til et lokalisert elektron 4 eV over valensbåndet (HOMO). Like over denne energitilstanden (0,6 – 1,1 eV) ligger LUMO for elektronet i nærmeste bur. 2, 3 – 2,7 eV over HOMO ligger p orbitalene i buret, med energi nær ledningsbåndet i gitteret. Det hevdes dermed at mindre energi kreves for å migrere fra HOMO til LUMO i nærmeste bur enn å eksitere fra s til p i buret og migrere via ledningsbåndet i gitteret. Figur 3.9 viser energitilstand for hydridion og lokalisert elektron i bur [3].



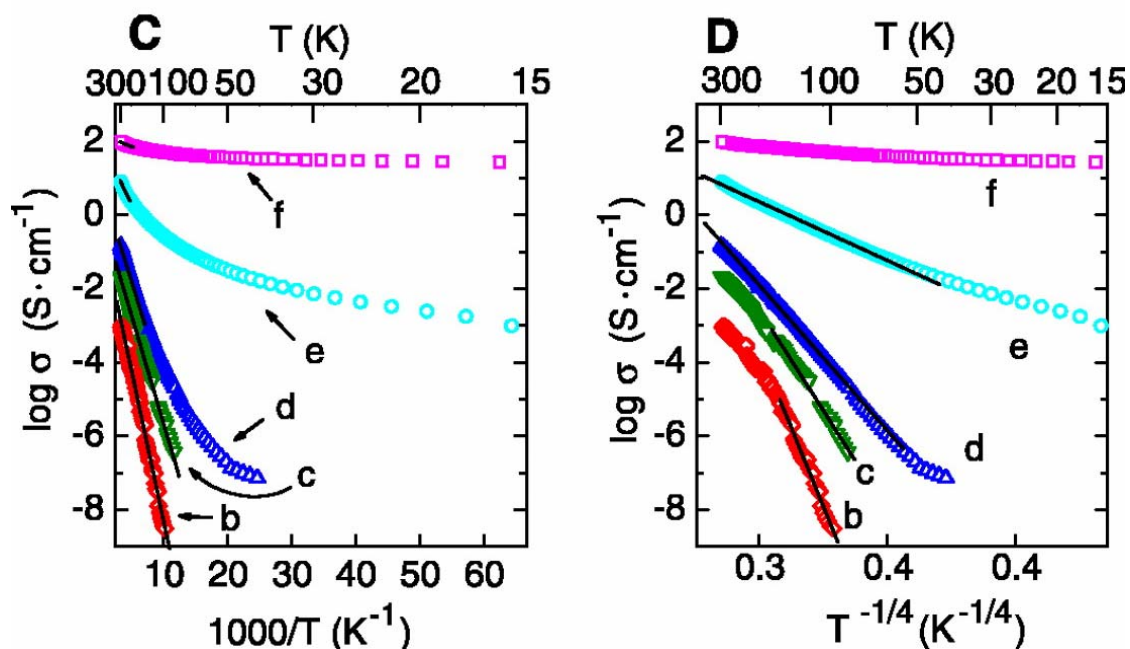
Figur 3.9: Energitilstander for hydridion og lokalisert elektron i bur[3]



Figur 3.10: Energitilstander for lokaliserte elektroner. HOMO og LUMO i bur, samt 2p i bur [4].

Figur 3.9 viser at det kreves 3,2 eV for å eksitere et elektron fra et hydridion til HOMO i buret. Hvis det derimot regnes inn eksitasjon av to elektroner fra et hydridion for å generere to lokaliserte elektroner og et proton, blir rapportert total energidifferanse fra utgangstilstanden kun 1 eV [3]. Dette er kalkulerte verdier.

Matsuishi et al. rapporterte i 2003 at Ca- redusert C12A7:2e^- viser metallisk ledningsevne hvor $\log \sigma$ er uavhengig av T [5]. Elektronene fanges i burene med en 1s bølgefunksjon og migrerer gjennom stoffet som et lite polaron. Figur 3.11 viser $\log \sigma$ vs. T^{-1} og $T^{-1/4}$ for $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$.



Figur 3.11: $\log \sigma$ vs. T^{-1} og $T^{-1/4}$ for $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ etter reduksjon i Ca metall damp i 4 timer (b), 12 timer (c), 18 timer (d), 40 timer (e) og 240 timer (f) [5].

Kim et al. rapporterte i 2006 om Ti-redusert $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ som viste metallisk ledningsevne etter at alle oksygenioner i burene var byttet ut med elektroner [24]. Gruppen hevder det dannes et ledningsbånd 1 – 2 eV under ledningsbåndet i gitteret, og at ledningsevnen derfor blir så høy som 100 S cm^{-1} , og relativt uavhengig av, eller synkende med økende temperatur.

Hosono et al. foreslår at ionetransport foregår gjennom åpningene mellom burene [27], og holder, i oktober 2005, på at $C12A7:2e^-$ kan betegnes som elektride på tross av ledningsevne på over 100 S / cm. Gruppen karakteriserer materialet ved optisk absorpsjon, transient fotoluminisens, termogravimetrisk massespektroskopi, Raman spektroskopi, fotoelektron spektroskopi og kontinuerlig og pulserende elektron paramagnetisk resonans.

3.7 Stabilitet

Palacios et al. rapporterte i januar 2007 at $Ca_{12}Al_{14}O_{33}$ dekomponerer til $Ca_5Al_6O_{14}$ og $Ca_3Al_2O_6$ i reduserende, tørr atmosfære ved $T > 1373$ K [28]. Dette skjer i følge gruppen fordi stabiliserende anioner som O^{2-} , O_2^- , OH^- ikke lenger okkuperer oksygenplassene i burene. Kvantifisering av faseforholdet viste at reaksjonsproduktet inneholdt 22,4 % $Ca_{12}Al_{14}O_{33}$, 71,7 % $Ca_5Al_6O_{14}$ og 5,67 % $Ca_3Al_2O_6$. Det er veksten av de nye fasene som er hastighetsbestemmende for faseovergangen og ikke nukleeringen. Mayenittkorn kapsles inn av de nye fasene.

4. Eksperimentelt

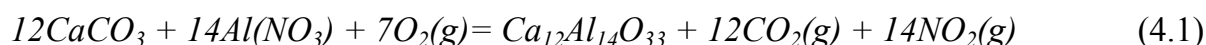
4.1 Prøvepreparering

Det ble preparert prøver for termogravimetrisk målinger (TG) og ledningsevne målinger. For termogravimetrisk målinger ble det preparert porøse prøver, og for ledningsevne målinger ble det preparert tette prøver.

4.1.1 Syntese

Pulver av amorft kalsium aluminiumoksid ble fremstilt ved bruk av sitratmetoden.

Reaksjon:



150g sitronsyre (99 % Merck) ble veid inn og rørt med magnetrører. 21,007 g $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ (98 % Fluka) ble tilsatt. Blandingen ble satt til omrøring i romtemperatur med urglass oppå for å stoppe evt. støv. Deretter ble den varmet forsiktig opp på kokeplate til 150 °C, og rørt til en smelte. Når aluminiumnitratet var oppløst, ble det tilsatt 4,804g $CaCO_3$ (99,97 % Sigma-Aldrich) gradvis (for rask tilsetning fører til for stor utvikling av CO_2 , og løsningen bruser over).

Løsningen ble fortynnet med destillert vann til et volum på 150 mL, dekket med hullet aluminiumsfolie og satt i varmeskap ved 180 °C over natten for dekomponering. Avtrekk i varmeskapet ble slått på for å fjerne nitrose gasser.

Dagen etter ble prøven tatt ut av skapet og knust lett med en pestill. Prøven ble satt i ovn og varmet ved 450 °C i to timer for å brenne vekk organiske rester. Prøven var nå mørk brun.

Etter avkjøling ble prøven presset til to tabletter. Tablettene ble lagt på aluminaplate og kalsinert ved 800 °C i 20 timer.

Deretter ble ovnen slått av. Tablettene ble tatt ut og knust i en morter. Prøven var nå hvit. Det ble tatt ut en liten prøve for karakterisering ved pulver røntgendiffraksjon (XRD). Resten ble tørrmølllet med tre aluminakuler i aluminabeholder i 30 min. Så ble det presset nye tabletter som ble satt i ovnen. Tablettene ble så varmebehandlet ved 1100 °C i ett døgn. Deretter ble de avkjølt og karakterisert ved XRD.

4.1.2 Sintring

Dilatometertest ble gjennomført for å finne sintringstemperaturen. Prøven ble knust og presset på nytt, satt i ovn og sintret i 24 timer ved 1350 °C. Tablettene hadde diameter 25mm og høyde ca 3mm før sintring, og måtte presses ved 60 MPa for å sintre homogent. Det ble ikke benyttet bindemiddel. Til slutt ble prøven karakterisert ved XRD. For porøse prøver til termogravimetrisk målinger ble samme synteseprosedyre fulgt som for tett prøve, men etter varmebehandling ved 1100 °C ble tablettene presset ved 20 MPa og delvis sintret ved 1200 °C i 24 timer. Det ble preparert prøver for termogravimetrisk målinger (TG) og ledningsevne målinger. Tabell 1 viser hvilke prøver som ble benyttet

Tabell 4.1: Prøver benyttet i målingene.

Tette prøver	Vekt (g)	mol	Tetthet (%)	Brukes til
Tablett 1	2,206	$1,59 \cdot 10^{-3}$	98,5	ledningsevne målinger
Tablett 2	2,595	$1,87 \cdot 10^{-3}$	93,5	ledningsevne målinger

Porøse prøver	Vekt (g)	mol	Tetthet (%)	Brukes til
Tablett 3	2,002	$1,44 \cdot 10^{-3}$	62	TG
Tablett 4	1,744	$1,26 \cdot 10^{-3}$	60	TG
Tablett 5	0,78	$5,63 \cdot 10^{-4}$	37	TG

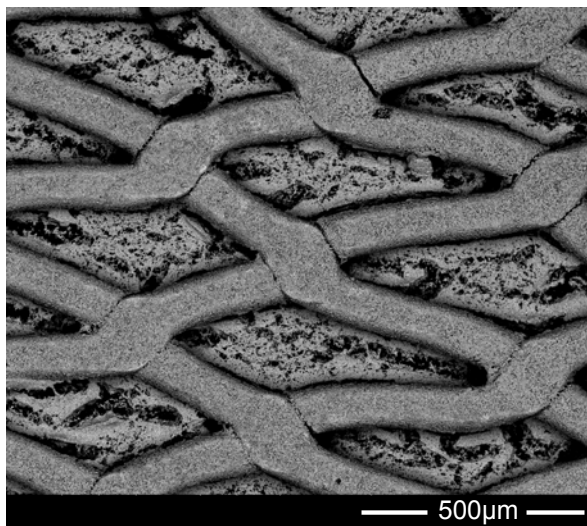
4.1.3 Prøve til TG

Porøs prøve tablett 4 og biter av porøs prøve, tablett 3 ble benyttet i forsøk hver for seg. Prøvene ble festet i platinatråd ved å bore hull i prøven (tablett 4) eller ved å skjære hakk i kantene og feste platinatråden rundt (tablett 3).

4.1.4 Prøve til ledningsevne målinger

For topunkt målinger ble det benyttet tett prøve, tablett 2. Elektroder av platina ble malt på hver side av prøven. Malingen var en blanding av Metalor A3788A pasta med fluks og Metalor 7232 fortynningsessens, og ble blandet i et magnetisk felt under omrøring. Platinamaling ble påført i ett strøk og tørket i varmeskap ved 150 °C i 30 min. Deretter ble det lagt et nytt lag platinamaling, og et platinagitter med gitteravstand 0,9 mm. Prøven ble tørket på nytt, og nytt platinalag ble påført. Dette

ble gjort på begge sider av prøven, og til slutt ble prøven varmebehandlet ved 1000 °C i 60 minutter. Elektrodene ble studert i SEM. Figur 4.1 viser bilde av elektrode.



*Figur 4.1: SEM bilde av en elektrode.
Bildet er tatt med en SSD detektor i
høyvakum modus.*

Samme prøve ble, etter topunktsmålingene, benyttet til firepunktsmålinger. Elektrodene ble slipt av, og prøven ble montert i målecellen i press med et oppsett av fire elektroder rundt kanten.

4.2 Målinger

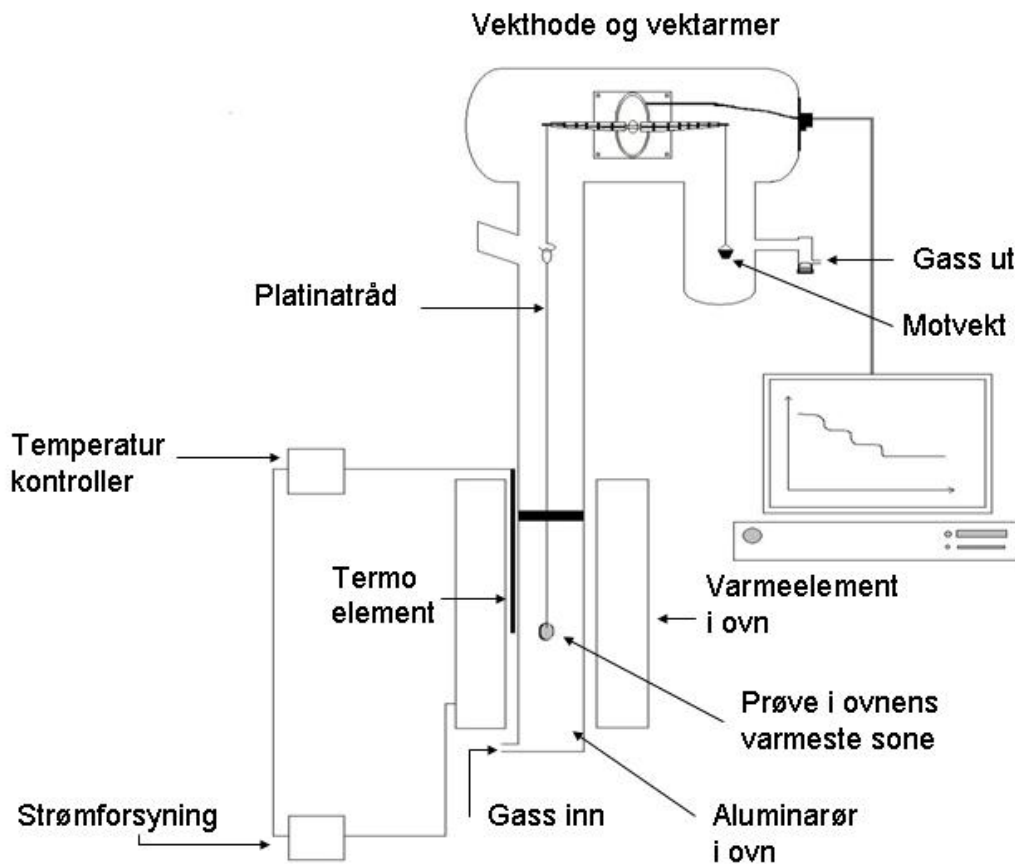
Det ble gjennomført to typer målinger; termogravimetriske målinger og ledningsevne målinger.

4.2.1 Termogravimetriske målinger

Målingene ble utført i en termovekt koblet til en gassblander. Termovekten var montert over en rørovn som kontrollerte temperaturen rundt prøven. Det ble gjort målinger av vektendring som funksjon av vanndamptrykk, temperatur og pO_2 .

Målingene ble gjort først i Ar atmosfære, i luft og siden i 5 % H₂, 95 % Ar. Atmosfæren i ovnen ble kontrollert av en gassblander. Til slutt ble det gjort målinger med lavt vandamptrykk og høy temperatur for å teste for faseoverganger i ulike atmosfærer over lengre tid.

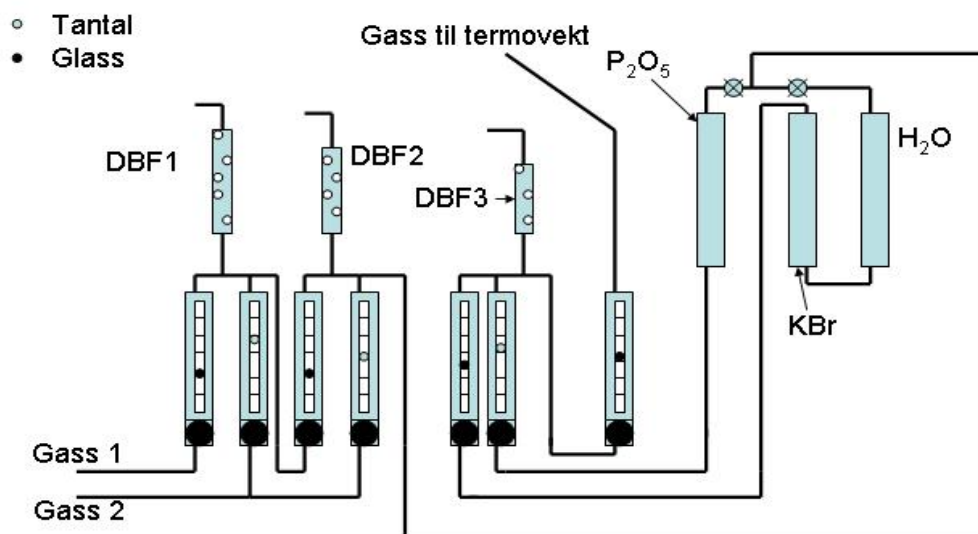
For termogravimetriske målinger ble det benyttet en termovekt med et MK2 vakuumhode fra C.I. Electronics. Dette er en mikrovækt som nøyaktig og følsomt registrerer vektendring ved endring i likevektsbetingelser som partialtrykk og temperatur. På vekthodet var det festet to vektarmer som prøve og motvekt ble hengt opp i. Prøven hang i en platinatråd med diameter 0,15 mm. Under vekthodet var det to glassrør, et til motvekt og et til prøven. Glassrørene var montert vertikalt under vekthodet. Termovekten var koblet til en PC som registrerte og viste vektendringene som funksjon av tid. Programmet som ble benyttet var "Labweigh". Systemet var lukket. Figur 4.2 viser oppsett av termovekten.



Figur 4.2: Oppsett for termogravimetriske målinger

Prøven ble senket ned i en vertikalstilt rørovn hvor temperaturen ble styrt av en Eurotherm 902P temperaturkontroller. Denne var koblet til et termoelement type S, bestående av Pt / Pt - 10 % Rh, som var plassert mellom varmeelementet og aluminarøret i ovnen. Strømforsyningen til ovnen ble regulert av temperaturkontrolleren. Gass fra gassblanderen ble ført inn nederst i ovnen, og prøven hang i ovnens varmeste sone. Ovnens hadde et gjennomgående aluminarør.

Det ble benyttet en gassblander for å variere partialtrykket av H₂O og for å kontrollere atmosfæren. Syv flowmetere av typen SHO-RATE fra Brooks Instrument B.V. var koblet sammen i tre par og ett enkeltstående. De to første parene kontrollerte blandeforholdet mellom to gasser. Det tredje paret kontrollerte blandeforholdet mellom tørr og fuktet gass. Til slutt styrte ett flowmeter gassflowen inn på termovekten. Flowmeterne hadde flytekule og nålventil. Annenhver flytekule var av glass og annenhver av tantal. Forholdet mellom gassflow for glass og tantal er ca 1:10, avhengig av hvilken gass som benyttes. Gassen ble fuktet ved å føre den inn i en kolbe med vann. Videre ble gassen ført videre inn i en kolbe med en løsning av mettet KBr. Over denne løsningen er partialtrykket av H₂O 0,025 atm ved 25 °C og 1 atmosfæres trykk. Gassen ble tørket gjennom en kolonne med P₂O₅. Overflødig gass etter hvert flowmeterpar ble boblet ut gjennom en løsning av dibutylftalat (DBF) med synkende væskehøyde fra første til tredje bobleledd for å gi riktig trykkgradient gjennom gassblanderens. Dataprogrammet GASMIX [29] ble brukt for å beregne p_{H₂O}, p_{H₂} og p_{O₂}. Illustrasjon av gassblanderens er vist i figur 4.3.



Figur 4.3: Gassblander for termovækt.

4.2.1.1 Vektendring som funksjon av p_{H_2O} og temperatur

Det ble gjort målinger i Luft, Ar og 5 % H_2 , 95 % Ar. For å bestemme vekten av prøven ved antatt null vanninnhold, ble prøven tørket ved $1300\text{ }^\circ\text{C}$ og $p_{H_2O} < 3 \cdot 10^{-5}$ i Ar atmosfære. Prøven sto til det var oppnådd likevekt. Så ble temperaturen for en kort periode (< seks timer) øket til $1350\text{ }^\circ\text{C}$. Prøven ble antatt fullstendig dehydrert idet det ikke kunne registreres vektendring mellom $1300\text{ }^\circ\text{C}$ og $1350\text{ }^\circ\text{C}$. Relativ vekt i dette målepunktet ble brukt som referansevekt ved null vanninnhold, og absoluttverdier for vanninnhold i senere forsøk ble beregnet fra dette nullpunktet.

Det ble gjort målinger ved å holde temperaturen konstant og trinnvis forandre p_{H_2O} (metode A). Det ble så gjort fem serier med forskjellig p_{H_2O} , hvor p_{H_2O} ble holdt konstant og temperaturen ble forandret trinnvis (metode B). Tabell 4.2 gir en oversikt over de forskjellige målingene.

Tabell 4.2: Oversikt over termogravimetriske målinger som funksjon av p_{H_2O} .

Forsøk	Prøve	Atmosfære	Metode
1	3	Ar	A
2	3	Ar	B
3	3	5 % H ₂ , 95 % Ar	A
4	3	5 % H ₂ , 95 % Ar	B

Prøven ble målt ved 1000 °C, 1100 °C, 1200 °C, og ved $p_{H_2O} = 0,025 \text{ atm}$, $8,62 \cdot 10^{-3} \text{ atm}$, $2,75 \cdot 10^{-3} \text{ atm}$, $9,2 \cdot 10^{-4} \text{ atm}$, $5,54 \cdot 10^{-4} \text{ atm}$.

4.2.1.2 Vektendring som funksjon av p_{O_2} og temperatur

Målinger av vektendring som funksjon av temperaturendring ble gjort i tre forskjellige atmosfærer. Alle forsøk ble gjort ved $p_{H_2O} = 0,025 \text{ atm}$. Tabell 4.3 gir en oversikt over forsøk, atmosfære og hvilken prøve som ble benyttet.

Tabell 4.3 Oversikt over termogravimetrisk målinger som funksjon av pO_2 Og T

Forsøk	Atmosfære	Prøve benyttet
1	Luft	4 og 5
2a	Ar	3
2b	Ar	3
2c	Ar	3
2d	Ar	4 og 5
3	5 % H_2 , 95 % Ar	3

Tabell 4.4 viser hvilke temperatursteg som ble målt i hvert forsøk.

Tabell 4.4: Temperatursteg målt i hvert forsøk.

Forsøk	T (°C)									
	600	700	800	900	1000	1050	1100	1150	1200	1250
1			x	x	x		x		x	
2a		x		x	x	x	x	x	x	x
2b		x		x	x	x	x	x	x	x
2c		x		x	x	x	x	x	x	x
2d	x		x		x		x		x	
3					x		x		x	

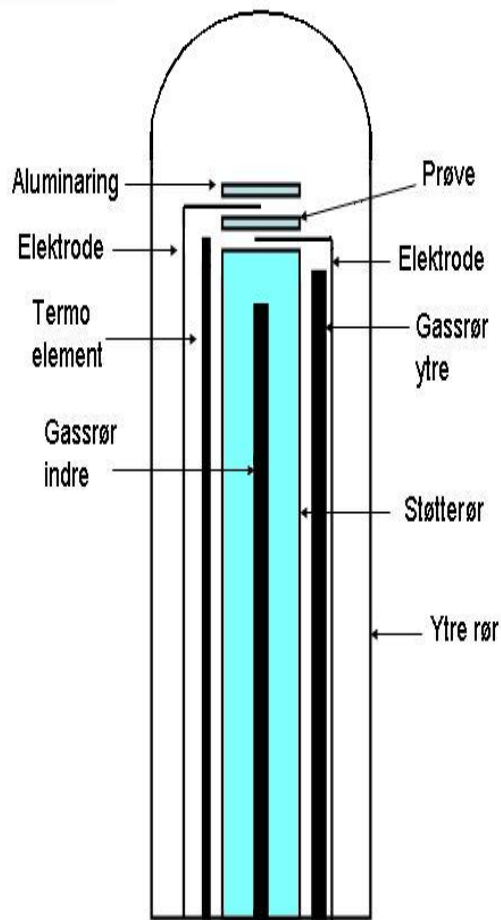
4.2.2 Ledningsevne målinger

Det ble gjort ledningsevne målinger i en målecelle. Målecellen ble montert i / under en vertikalstilt rørovn og koblet til en gassblander. Det ble gjort målinger av ledningsevne i temperatursteg fra 900 til 1200 °C. Målingene ble gjort som funksjon av pO_2 . Det ble gjort topunktsmålinger og firepunktsmålinger. For målinger av

konduktivitet som funksjon av vanndamptrykk, ble partialtrykket av H₂O i cellen variert trinnvis. Det ble gjort vanndampavhengighet i reduserende atmosfære.

Målecellen var en ProboStat A-2 fra NorECs. Cellen består av en vannavkjølt baseenhet hvor gassledninger, termoelement og ledninger kobles til. På baseenheten er det montert et støtterør av alumina hvor prøven ble montert på toppen. Elektroder ble festet over og under prøven, og koblet til punkter på baseenheten. Det ble montert et termoelement av type S, (Pt / Pt - 10 % Rh) med tuppen rett ved siden av prøven på utsiden av støtterøret. I et slikt termoelement oppstår en temperaturavhengig spenning mellom de to ulike materialene når de er i kontakt med hverandre i to punkter.

Termoelementet ble koblet til to punkter på baseenheten. Så ble det montert fjærbelastninger fra baseenheten til en aluminaring over prøven, og det hele ble innkapslet i et ytre rør som gjorde cellen tett. Ytre rør var av kvartsglass. Dette røret tålte ikke varmebehandlingen, og ble derfor etter en periode erstattet av et aluminarør. Det er to innganger og to utganger for gass. En inngang og utgang gir gass innvendig i støtterøret. Den andre inngangen og utgangen gir gass mellom støtterøret og det ytre røret. På denne måten kan gassflowen på hver side av prøven kontrolleres. Det ble holdt lik gassflow på begge sider av prøven for å unngå trykkgradient. Cellen ble koblet til en gassblander. Videre ble den satt opp slik at den delen av røret hvor prøven var montert ble plassert i den varmeste sonen i en vertikalstilt rørovn. Cellen ble så koblet til et måleinstrument som målte spenningsfall over prøven og til en temperaturkontroller som styrte ovnen etter termoelementets registrerte temperatur. Figur 4.4 a og b viser illustrasjon og bilde av målecellen.



Figur 4.4 a: Oppsett for målecelle øvre del



Figur 4.4 b: Probostat målecelle (Nor ECS).

Gassblanderen for ledningsevne målinger er i prinsippet bygget opp på samme måte som for termogravimetrisk målinger (se fig. 4.3), bortsett fra at det her er ti flowmetere ordnet i fem par. De tre første parene blander opp til tre gasser, det fjerde paret regulerer tørr / fuktig gass, mens det siste paret gir flow til henholdsvis indre og ytre gassrør i cellen. Dette gir mulighet til å kontrollere at det er lik gassflow på hver side av prøven. I disse forsøkene ble det kun benyttet en gass om gangen.

Det ble benyttet et Hewlett Packard 4192A LF impedansspektrometer. Dette instrumentet måler impedans som funksjon av frekvens. Beregningene gjøres ved å

måle sammenhørende verdier av strøm og oscillerende spenning (jfr. ohms lov). Det ble målt ved 10 kHz og 0,6 V oscillasjonsspenning. Måleinstrumentet var koblet til målecellen, til temperaturkontrolleren og til en pc hvor konduktivitet ble plottet som funksjon av tid i dataprogrammet IS. Oscillasjonsspenning, frekvens, prøvemål og elektrodeareal ble lest inn i IS, og programmet beregnet ledningsevne (S / cm).

For ledningsevнемålinger ble det benyttet en Eurotherm 2216 e temperaturkontroller. Termoelementet i cellen ble koblet til temperaturkontrolleren, som igjen regulerte celleteperaturen ved å utligne forskjellen mellom temperaturverdier fra termoelementet og programmert temperatur fra IS.

4.2.3 Scanning elektron mikroskopering (SEM)

Det ble tatt bilder av prøvene og av elektrodene i et FEI Quanta 200 FEG-ESEM scanning elektronmikroskop. Prøvene ble ladet opp på overflaten, og det var derfor nødvendig å ta bilder i lavvakuum modus ved 15-25 kV akselerasjonsspenning. Large Field detektor (LFD) og faststoffdetektor (SSD) ble benyttet for å generere bilder av prøvene. Elektrodene ble avbildet i høyvakuum modus. Figur 4.5 viser mikroskopet



Figur 4.5: Bilde av scanning elektronmikroskopet

4.3 Feilkilder

Det er i dette arbeidet ikke beregnet feilmarginer på bakgrunn av oppgitte feilkilder. Feilkilder er allikevel av stor betydning.

Ved målinger i tørr atmosfære er det vanskelig å beregne nøyaktig vanndamptrykk. Det eksperimentelle utstyret gir lekkasjer på 30 ppm H₂O ved 1 atm i målecellen. Denne verdien er funnet av Norby og Kofstad [30].

Flowmeterne på gassmikserne har en feilmargin som er avhengig av gassflowen. Ved lave gassflower (< 20 mm) kan feilmarginen være opp mot 60 % i forhold til produsentens kalibreringskurver, mens det ved høye gassflower (> 60 mm) er registrert avvik på ca 5 % [31].

Det er også en usikkerhet knyttet til temperaturmålingene. Temperaturen er målt i ovnsens varmeste sone, mens temperaturen rundt prøven kan avvike noe fra dette. Det er ikke gjort målinger av denne usikkerheten i dette arbeidet.

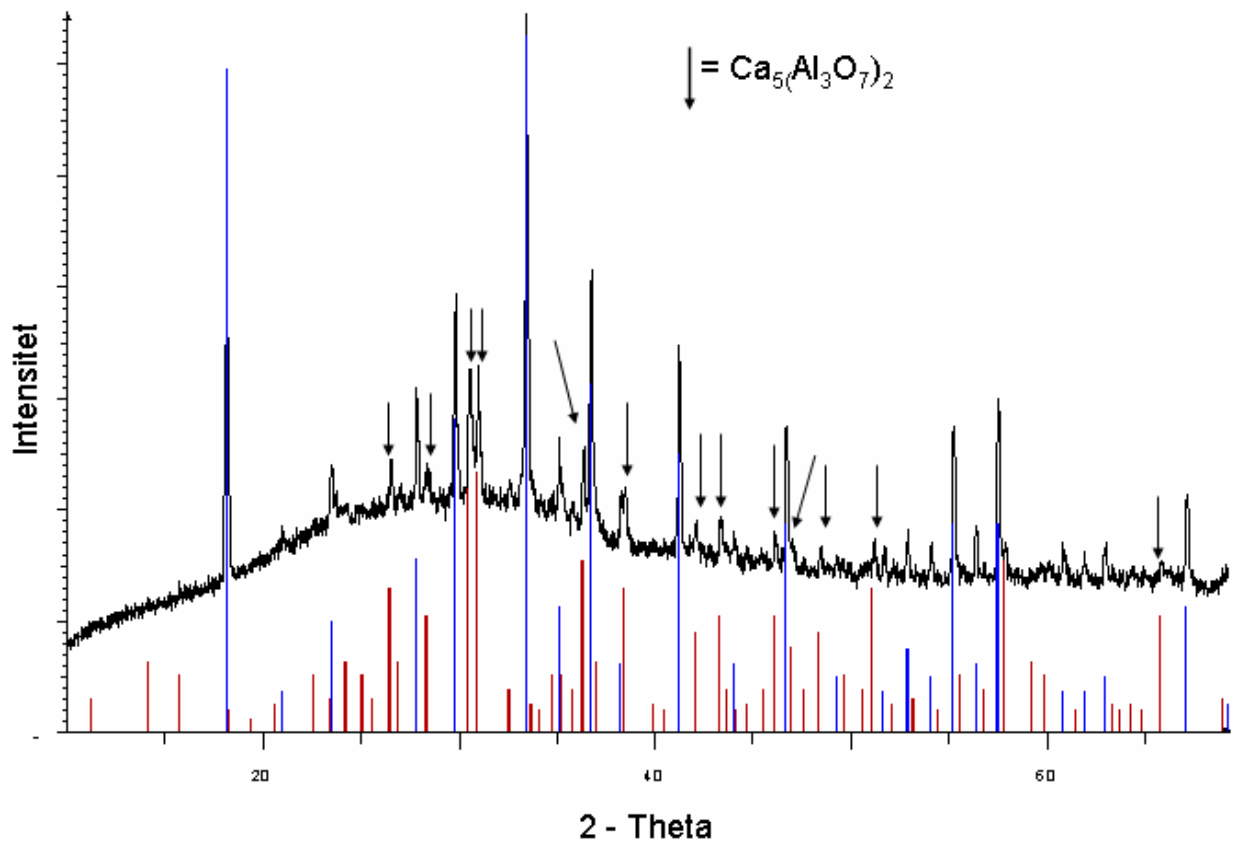
Målecellen har bakgrunnskapasitans på 0,6 pF. For bulkkapasitansen vil dette gi en feilmargin på ca 1 %. Feilmarginene i beregningen av hydratiseringsentalpien i seksjon 5.3.3 er satt opp for å dekke verdiene fra høyeste til laveste beregnede resultat.

5. Resultater

5.1 Syntese

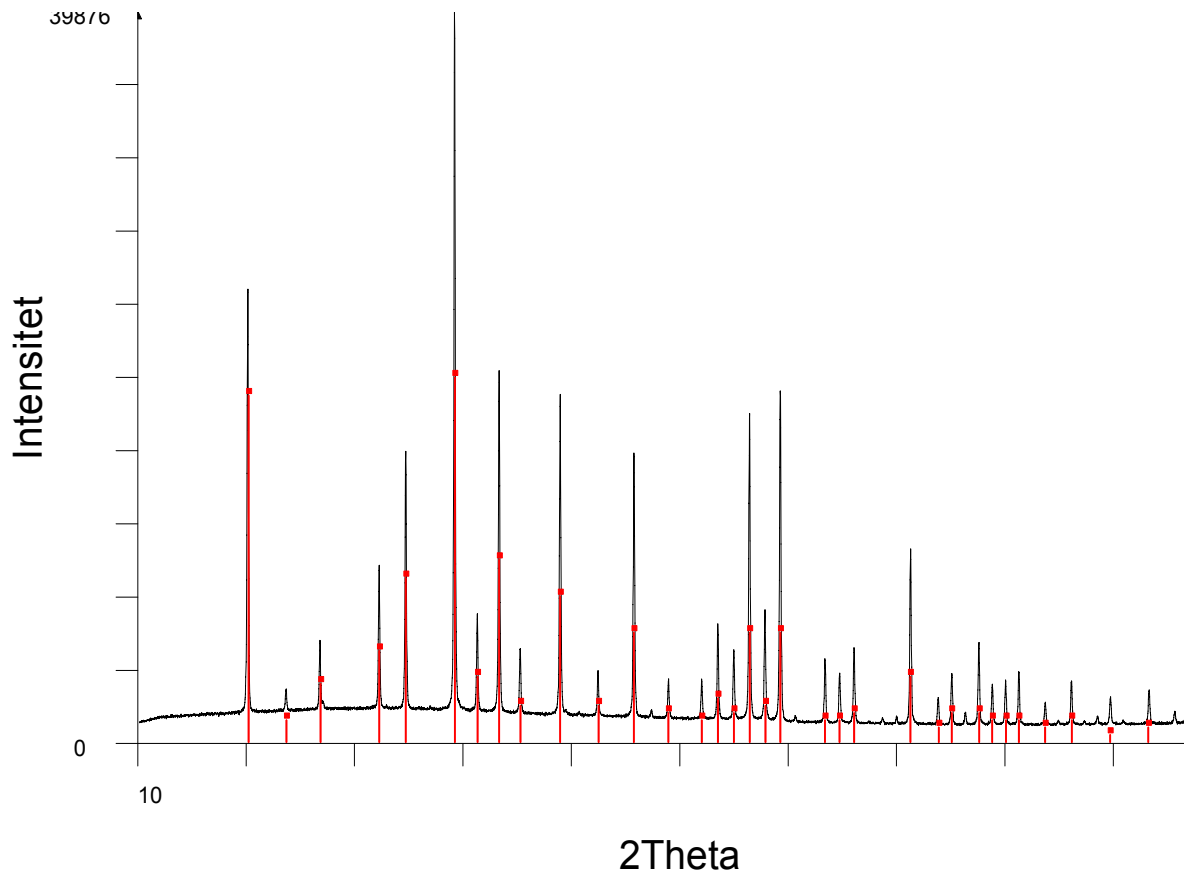
De vanligste metodene for fremstilling av $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ er fremstilling av prøver fra smeltefase eller ved faststoffreaksjon. I denne oppgaven ble C12A7 fremstilt ved bruk av sitratmetoden. Sitratmetoden viste seg å være en god rute til å syntetisere C12A7 i liten skala (< 10 g). XRD viser ingen ekstra faser etter sintring ved 1350 °C, men det er her ikke gjort nøyaktige målinger av støkiometrien etter fullendt reaksjon, så det er en usikkerhet knyttet til overskudd / underskudd av de forskjellige spesiene. Likeså er det en usikkerhet knyttet til om smeltefasen mellom kornene har samme støkiometri som kornene.

Figur 5.1 og 5.2 viser røntgenspektre av reaksjonsproduktet etter varmebehandling ved 1100 og 1350 °C. Ved 800 °C var det et hvitt, amorft pulver. Ved 1100 °C var pulveret delvis reagert til C12A7, med en del som fremdeles var amorft og en sekundær fase som ble identifisert som $\text{Ca}_5(\text{Al}_3\text{O}_7)_2$ (se figur 5.1). Pulveret reagerte til ferdig enfaseprodukt under sintring.



Figur 5.1: Røntgenspekter av prøve varmebehandlet ved 1100 °C. Blå linjer representerer $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$, røde linjer representerer $\text{Ca}_5(\text{Al}_3\text{O}_7)_2$.

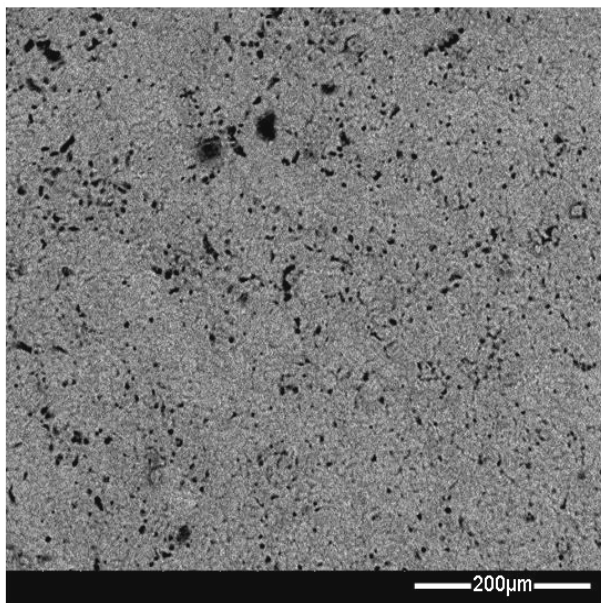
Prøven var i figur 5.1 delvis reagert til $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ (blå linjer). Røde linjer representerer $\text{Ca}_5(\text{Al}_3\text{O}_7)_2$. Figur 5.2 viser røntgenspekter etter sintring ved 1350 °C i 24 timer.



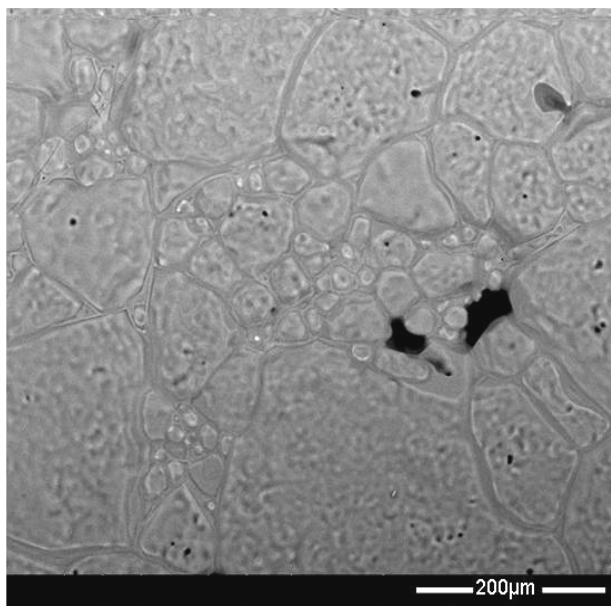
Figur 5.2: Røntgenspekter av tett prøve sintret ved 1350 °C

5.2 SEM

Det ble tatt bilder av porøse prøver og tette prøver før de ble målt på. Det ble også tatt bilder av elektrode på tett prøve før målinger. I tillegg ble det tatt bilder av tett prøve etter målinger i reduserende atmosfære ved 1200 °C. Figur 5.3 viser porøs prøve, tablett 4 før målinger. Prøven har ikke vært ved høyere temperatur enn 1200 °C, og det kan ikke observeres størknet smeltefase. Figur 5.4 viser tett prøve, tablett 2 før målinger. Det kan observeres størknet smeltefase rundt større agglomerater. Prøven er sintret ved 1350 °C.

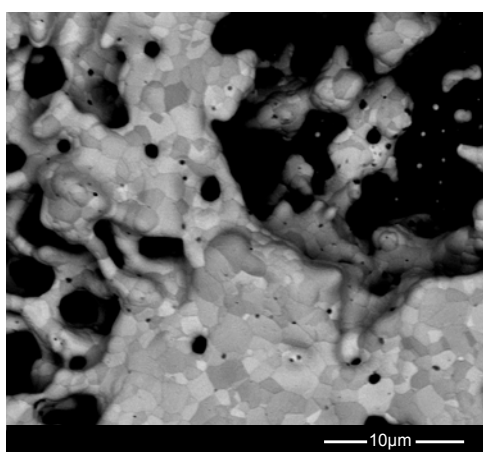


Figur 5.3: SEM bilde av porøs prøve tablett 4

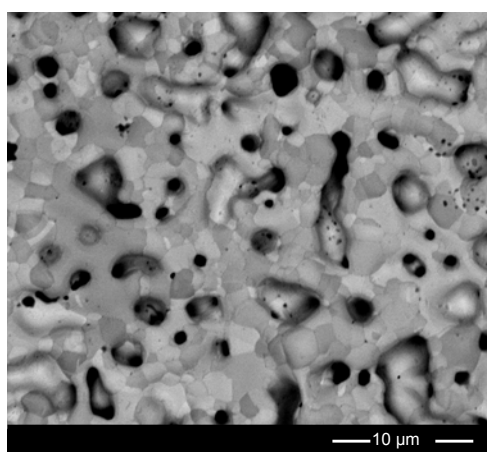


Figur 5.4: SEM bilde av tett prøve tablett 2

Figur 5.5 og 5.6 viser elektroden på tett prøve, tablett 1 henholdsvis mellom og på platinanettet. Bildene viser at elektroden er porøs. Dette gjør at gassen kommer til også i området som er dekket av elektrode. Lyse og mørke korn tyder på forskjellige faser, da SSD-detektoren er en backscatterdetektor som gir mørkere farge for lettere elementer og lysere farge for tyngre elementer.

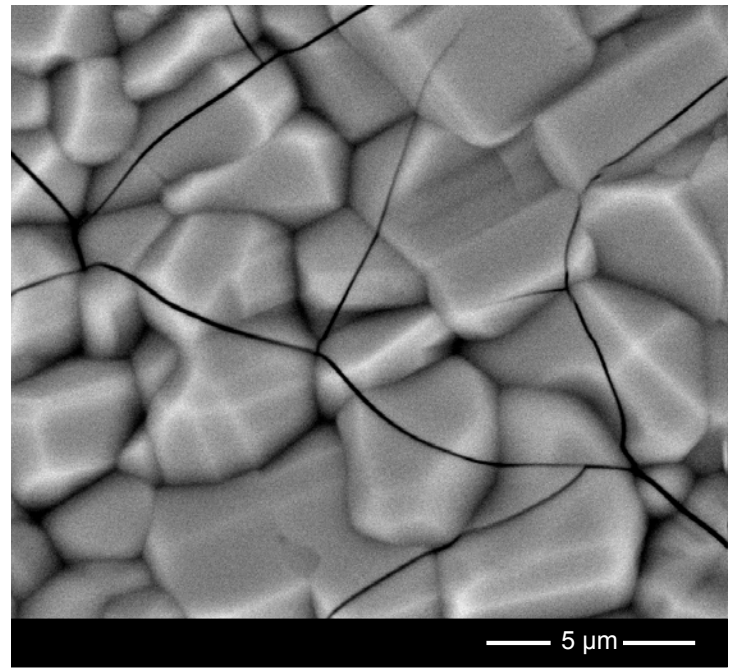
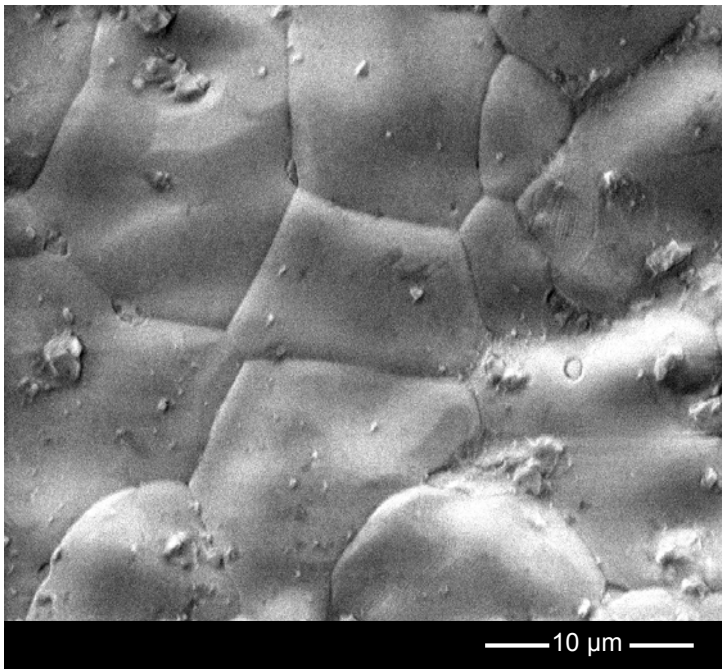


Figur 5.5: SEM bilde av elektrode mellom platinanett. Bildet er tatt med Solid State Detector (SSD) i høyvakuummodus



Figur 5.6: SEM bilde av elektrode på platinanett Bildet er tatt med Solid State Detector (SSD) i høyvakuummodus

Figur 5.7 viser tett prøve 2 før ledningsevnmålinger. Prøven viser at kornene er godt sammenføyd med smale korngrenser. Figur 5.8 viser tett prøve 1 etter ledningsevnmålinger i oksiderende og reduserende atmosfære. Kornene er nå ikke sammenføyd på samme måte som i figur 5.7. Det kan også observeres sprekker som propagerer over kornstrukturen. Det kan heller ikke observeres like tydelige korngrenser på overflaten som på prøven som ikke har vært målt på. Sprekkene kan tyde på at prøven har gjennomgått en faseovergang.



Figur 5.7: SEM bilde av sintret prøve før ledningsevnmålinger. Bildet er tatt med Everhardt-Thornley Detector (ETD) i lavvakuummodus

Figur 5.8: SEM bilde av tett prøve etter ledningsevnmålinger i reduserende atmosfær. Bildet er tatt med Solid State Detector (SSD) i lavvakuummodus.

Figur 5.9 viser et kamerabilde av de to prøvene fra figur 5.7 og 5.8. Det kan observeres fargeforskjell og strukturell forskjell på overflaten, der prøven som ikke har gjennomgått ledningsevne målinger har en glattere overflate enn prøven som er målt på over lang tid i oksiderende og reduserende atmosfærer.



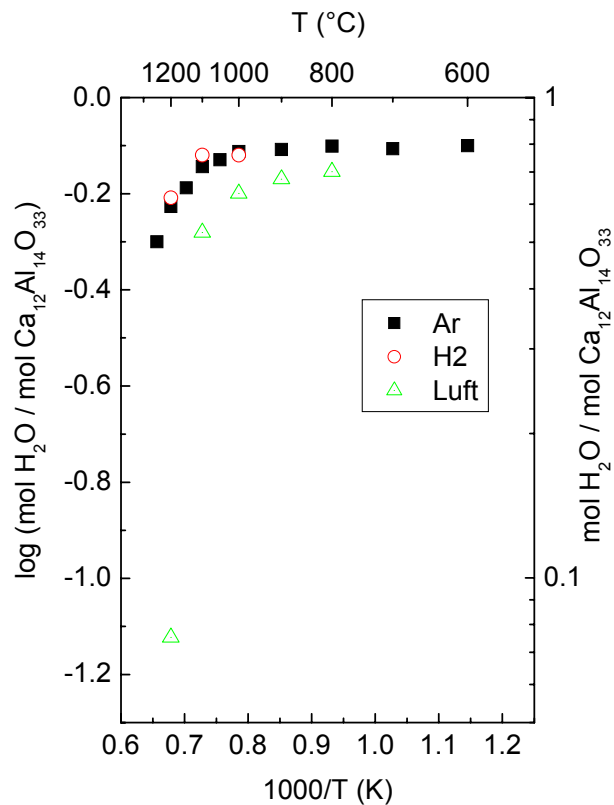
Figur 5.9: Kamerabilde av tette prøver som ikke har vært utsatt for ledningsevne målinger (v) og som har blitt målt på i lengre tid (h) i oksiderende og reduserende atmosfærer.

5.3 Termogravimetrisk målinger

Det ble gjort målinger av vektendring ved forskjellige $p_{\text{H}_2\text{O}}$, p_{O_2} og T. Formålet med disse målingene var å finne termodynamiske data for hydratisering av prøven, samt å se om det kunne påvises vektendring som funksjon av p_{O_2} , og dermed kunne bestemme termodynamiske data for reduksjonsreaksjonen (se ligning 2.15).

5.3.1 Konsentrasjon av vann som funksjon av temperatur

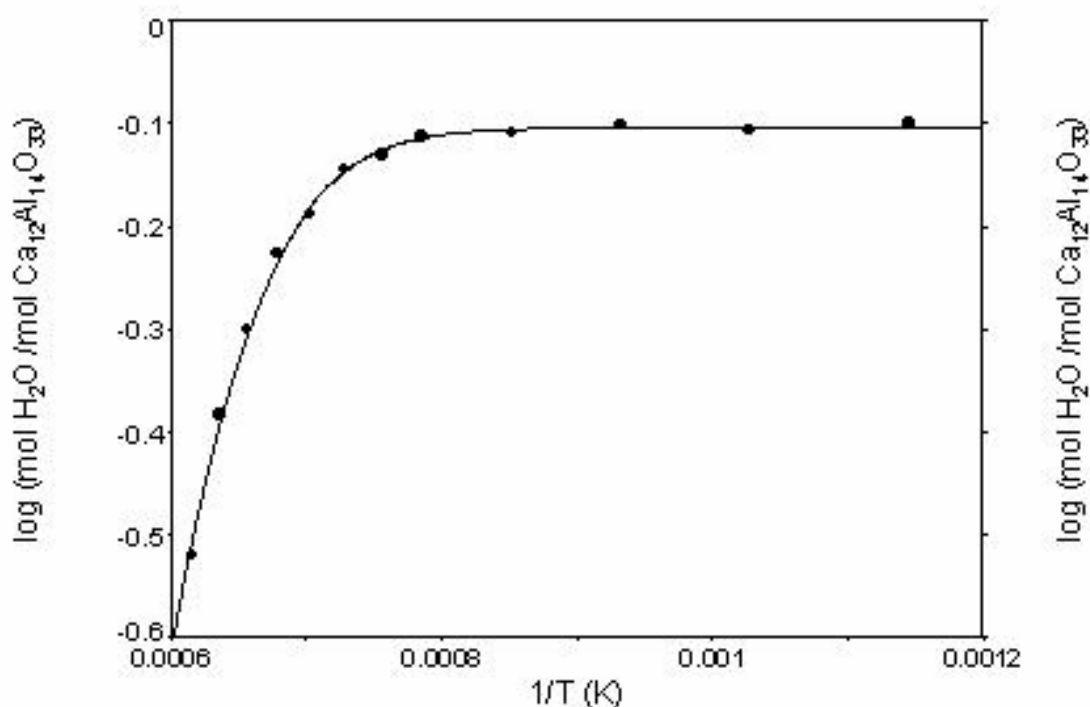
Figur 5.10 viser konsentrasjon av H_2O i prøven som funksjon av temperatur i luft, Ar og H_2 . Vanndamptrykket ble holdt konstant ved 0,025 atm.



Figur 5.10: konsentrasjon av H₂O som funksjon av temperatur i luft, H₂ og Ar atmosfære. $p_{H_2O} = 0,025 \text{ atm}$.

Kurvene i figur 5.10 viser lavere konsentrasjon av H₂O i prøven i luft enn i H₂ og Ar atmosfære. Argonmålingene ble holdt sammen med likevektsuttrykket for hydratisering (se ligning 2.10), og resultatet ble modellert i dataprogrammet Tablecurve.

Figur 5.11 viser modelleringen. Punktene er målte verdier og linjen representerer defektligningen. Ved denne modelleringen er det mulig å få ut verdier for hydratiseringsentalpien ΔH_H og entropien ΔS_H ved ligning 2.11.



Figur 5.11: modellering av resultater for hydratisering.

Modelleringen gav $\Delta H_H = -224 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ og $\Delta S_H = -120 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

5.3.2 Konsentrasjon av vann som funksjon av vanndamptrykk

Det ble gjort målinger ved å holde temperaturen konstant og trinnvis forandre pH_2O .

Disse målingene ble gjort i tre serier, ved $1000 \text{ }^\circ\text{C}$, ved $1100 \text{ }^\circ\text{C}$ og ved $1200 \text{ }^\circ\text{C}$.

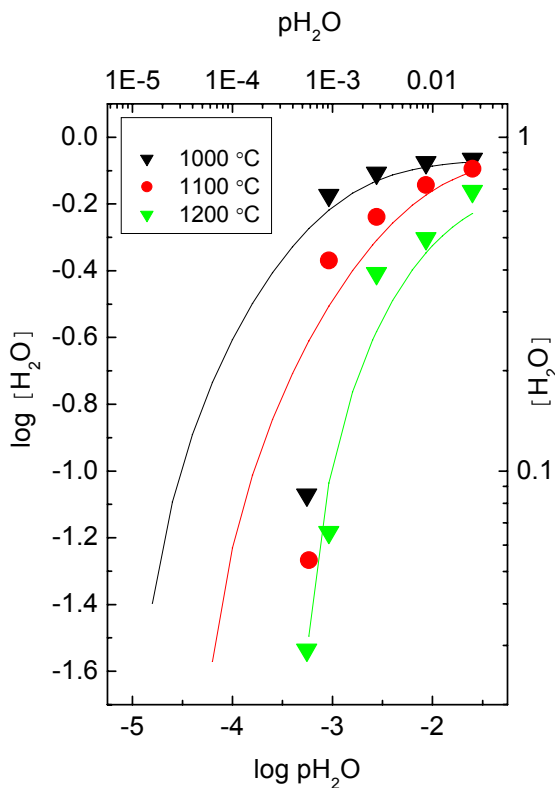
Denne typen målinger vil heretter bli kalt metode A. Det ble så gjort fem serier hvor pH_2O ble holdt konstant og temperaturen ble forandret. En måleserie ble gjort for hvert vanndamptrykk. Disse målingene vil heretter bli kalt metode B. Målingene ble gjort i Ar og H_2 atmosfære. Oversikt over målingene gis i tabell 4.2.

Konsentrasjonskurver og modelleringer vises i seksjon 5.3.2.1 og 5.3.2.2. I seksjon 5.3.3 sammenfattes og sammenlignes beregnede resultater.

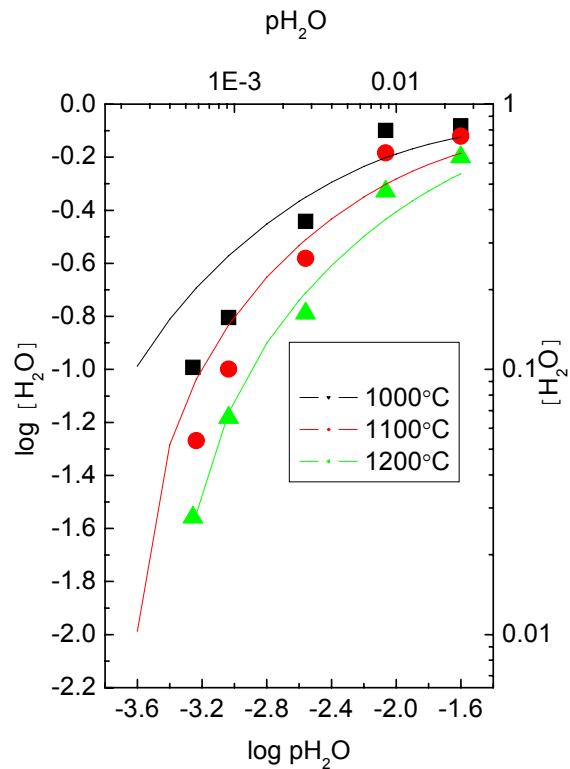
5.3.2.1 Målinger i Ar atmosfære

Figur 5.12 viser målinger av konsentrasjon av H_2O i prøven som funksjon av vanndamptrykk i Ar atmosfære ved 1000 , 1100 og $1200 \text{ }^\circ\text{C}$ ved metode A.

Figur 5.13 viser målinger av konsentrasjon av H_2O i prøven som funksjon av vanndamptrykk i Ar atmosfære ved metode B.



Figur 5.12: Konsentrasjon av H_2O i prøven som funksjon av vanndamptrykk i Ar atmosfære for måleserier hvor temperaturen er holdt konstant. Heltrukne linjer er modellerte konsentrasjonskurver.



Figur 5.13: Konsentrasjon av H_2O i prøven som funksjon av vanndamptrykk i Ar atmosfære for fem måleserier hvor vanndamptrykket er holdt konstant og temperaturen variert. Heltrukne linjer er modellerte konsentrasjonskurver.

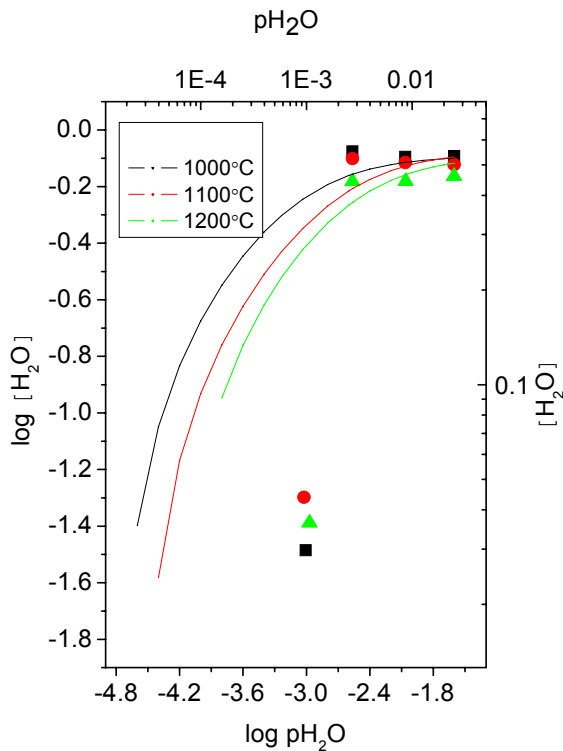
Som det går fram av figur 5.12, faller konsentrasjonen relativt brått ved laveste vanndamptrykk. Dette passer dårlig med tilpassning til likevektsuttrykket, noe som kan antyde at de tørreste målingene ikke er presise nok, muligens grunnet lengre

likevekter eller usikkerheter i apparaturen. Det er også en mulighet at likevektsuttrykket ikke gir en god beskrivelse ved lave vanndamptrykk.

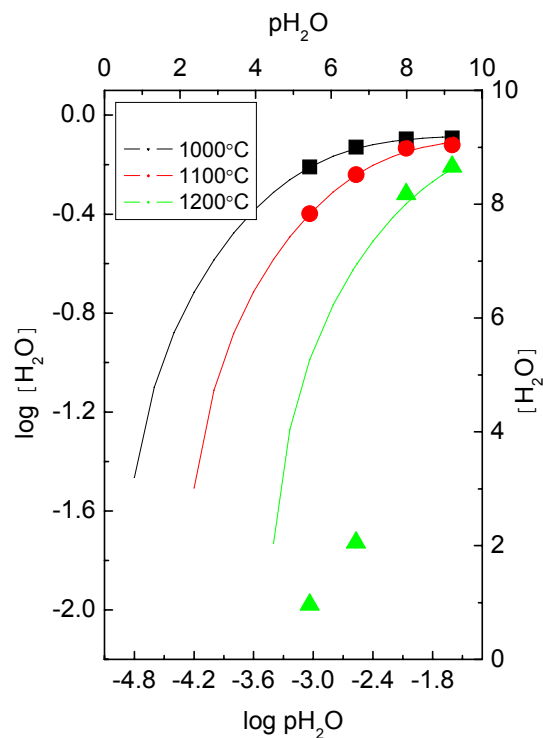
Figur 5.13 viser at målingene ved metode B (konstant vanndamptrykk) ikke gir det samme bråe fallet i konsentrasjonskurvene ved det laveste vanndamptrykket ($\sim 5,5 \cdot 10^{-4}$ atm). Dermed er det større samsvar mellom likevektsuttrykket og de målte data enn tilfellet var ved metode A. Heltrukne linjer i figur 5.12 og 5.13 representerer modellerte konsentrasjonskurver for hvert temperatursteg. Konsentrasjonskurvene er modellert i dataprogrammet Tablecurve med beste visuelle tilpasning til likevektsuttrykket for konsentrasjonen av $OH_{1/60}^{2/3}$ (ligning 2.10). Dataprogrammet beregner termodynamiske data som funksjon av vanndamptrykk og temperatur ved ligning 2.10 og 2.11. ΔH for hvert temperatursteg er beregnet ved å låse ΔS til $-120 \text{ J}\cdot\text{mol}\cdot\text{K}^{-1}$ [32]. Ved tilpasningene er det valgt å la de teoretiske konsentrasjonskurvene legge mest vekt på konsentrasjonene ved de fire høyeste vanndamptrykkene fremfor ved tørreste punkt.

5.3.2.2 Målinger i reduserende atmosfære

Figur 5.14 viser konsentrasjon av H_2O i prøven som funksjon av vanndamptrykk i reduserende atmosfære ved metode B. Figur 5.15 viser konsentrasjon av H_2O som funksjon av vanndamptrykk i reduserende atmosfære ved metode A. Målingene er gjort ved temperaturene 1000, 1100 og 1200 °C.



Figur 5.14: Konsentrasjon av H_2O som funksjon av pH_2O i 5 % H_2 , 95 % Ar atmosfære for måleserier hvor vanddamptrykket er holdt konstant og temperaturen er variert. Heltrukne linjer er modellerte konsentrasjonskurver.



Figur 5.15: Konsentrasjon av H_2O som funksjon av pH_2O i 5 % H_2 , 95 % Ar atmosfære for tre måleserier hvor temperaturen er holdt konstant og vanddamptrykket er variert. Heltrukne linjer er modellerte konsentrasjonskurver.

5.3.3 Termodynamiske data for hydratisering

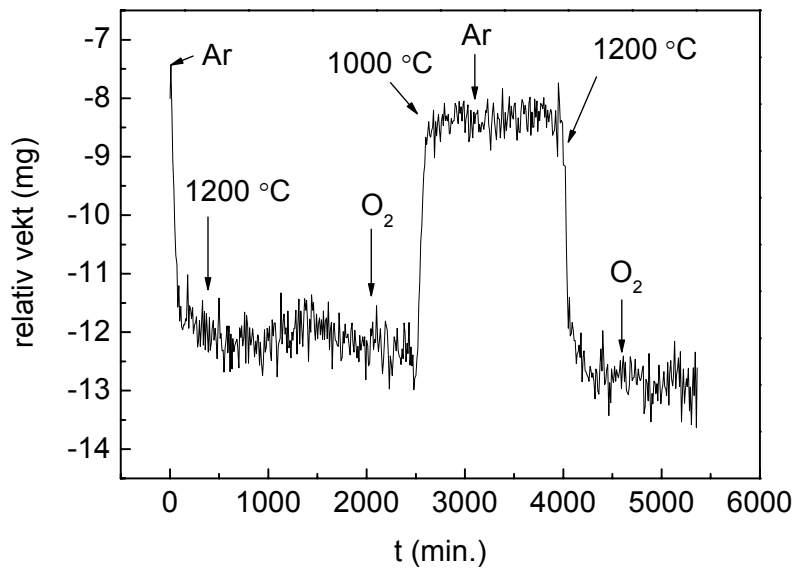
Tabell 5.1 viser termodynamiske data for hydratisering av $Ca_{12}Al_{14}O_{33}$.

Tabell 5.1: Termodynamiske data for hydratisering

Atmosfære	Metode	T (°C)	ΔS (J mol ⁻¹ K ⁻¹)	ΔH (kJ mol ⁻¹)
Ar	pH ₂ O A	1000	-120	-225
		1100	-120	-220
		1200	-120	-231
	pH ₂ O B	1000	-120	-203
		1100	-120	-212
		1200	-120	-216
5 % H ₂ , 95 % Ar	pH ₂ O A	1000	-120	-228
		1100	-120	-231
		1200	-120	-223
	pH ₂ O B	1000	-120	-226
		1100	-120	-233
		1200	-120	-247
Ar	Temperatur		-120	-224
Gjennomsnitt			-120	-224 (± 24)

5.3.4 Vektendring som funksjon av pO₂

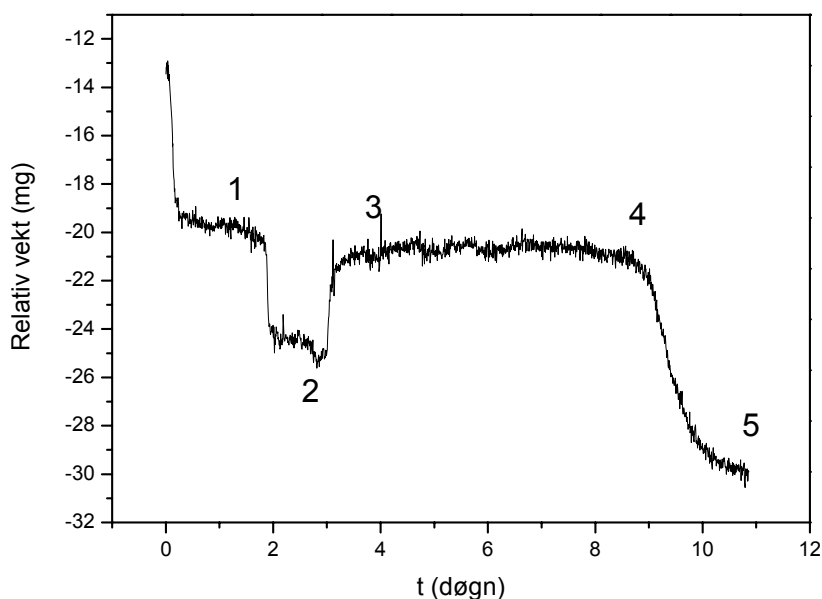
Figur 5.16 viser vekt som funksjon av pO₂ ved 1000 og 1200 °C i fuktig atmosfære (0,025 atm). Skifte mellom Ar og O₂ ble gjort først ved 1200 °C, så ved 1000 °C og til slutt ved 1200 °C igjen. Det kunne ikke registreres vektendring som funksjon av pO₂ i dette intervallet.



Figur 5.16: Vekt som funksjon av tid ved 1000 og 1200 °C i O₂ og Ar fuktig atmosfære.

5.3.5 Brått vekttap etter lang tids tørking i reduserende atmosfære

Figur 5.17 viser relativ vekt plottet mot tid. Prøven ble varmet opp fra 800 °C ved $p_{\text{H}_2\text{O}} = 9,2 \cdot 10^{-4}$ atm, nådde likevekt ved 1200 °C (1), ved 1300 °C (2) og ved 1200 °C igjen (3). Så sto prøven ved uforandrede betingelser i ytterligere fem døgn. Det kunne da registreres et hurtig, men ikke abrupt vekttap (4) på ca 10 mg før kurven igjen flatet ut (5). Dette bråe vekttapet ble reproduisert i et senere forsøk.



Figur 5.17: Vektendring i reduserende atmosfære ved $p_{H_2O} = 9 \cdot 10^{-4}$ atm. Prøven står ved 1200 °C (1, 3, 4 og 5) og 1300 °C (2). Vekttap ved 4 oppsto uten endring i betingelser.

Figur 5.18 viser sammenligning av likevekter i 5 % H_2 , 95 % Ar atmosfære ved $p_{H_2O} = 9,2 \cdot 10^{-4}$ atm. Figuren viser at $Ca_{12}Al_{14}O_{33}$ gjennomgår forskjellige prosesser ved samme p_{O_2} , p_{H_2O} og T. Ved 1200 °C kan det observeres to forskjellige prosesser i 5 % H_2 , 95 % Ar ved $p_{H_2O} = 9,2 \cdot 10^{-4}$. Det samme gjelder ved 1300 °C i 5 % H_2 , 95 % Ar ved $p_{H_2O} = 9,2 \cdot 10^{-4}$. Dette kan sees i sammenheng med det plutselige vekttapet etter lang tids varmebehandling i tørr atmosfære i figur 5.17. Det kan i tillegg observeres en vektøkning på ca 4 mg i den røde kurven ved økning av temperaturen fra 1200 til 1300 °C. Den sorte kurven viser motsatt reaksjon. Der registreres vekttap på ca 4 mg ved økning av temperaturen fra 1200 til 1300 °C.

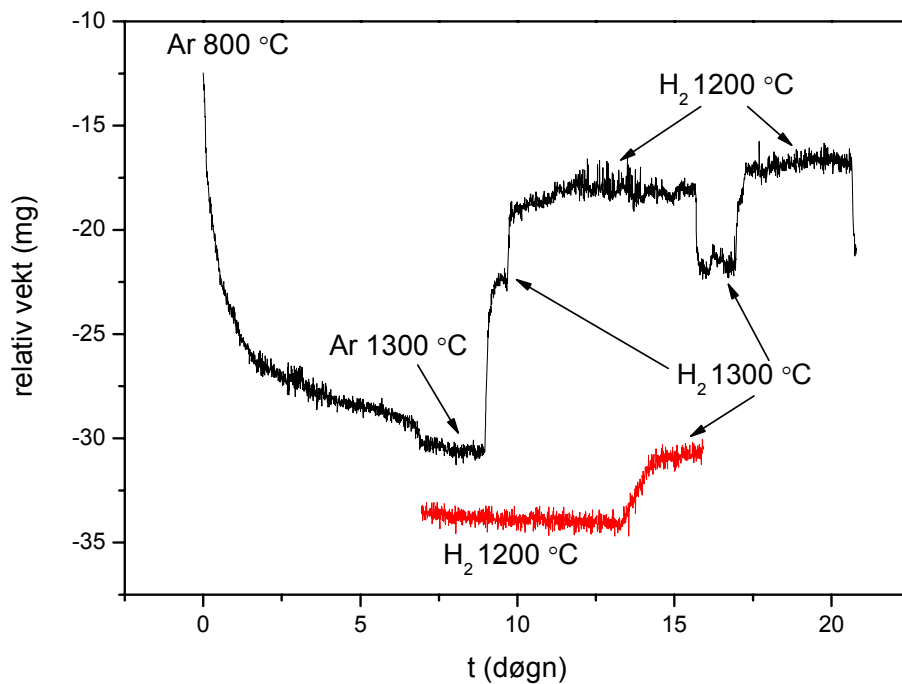


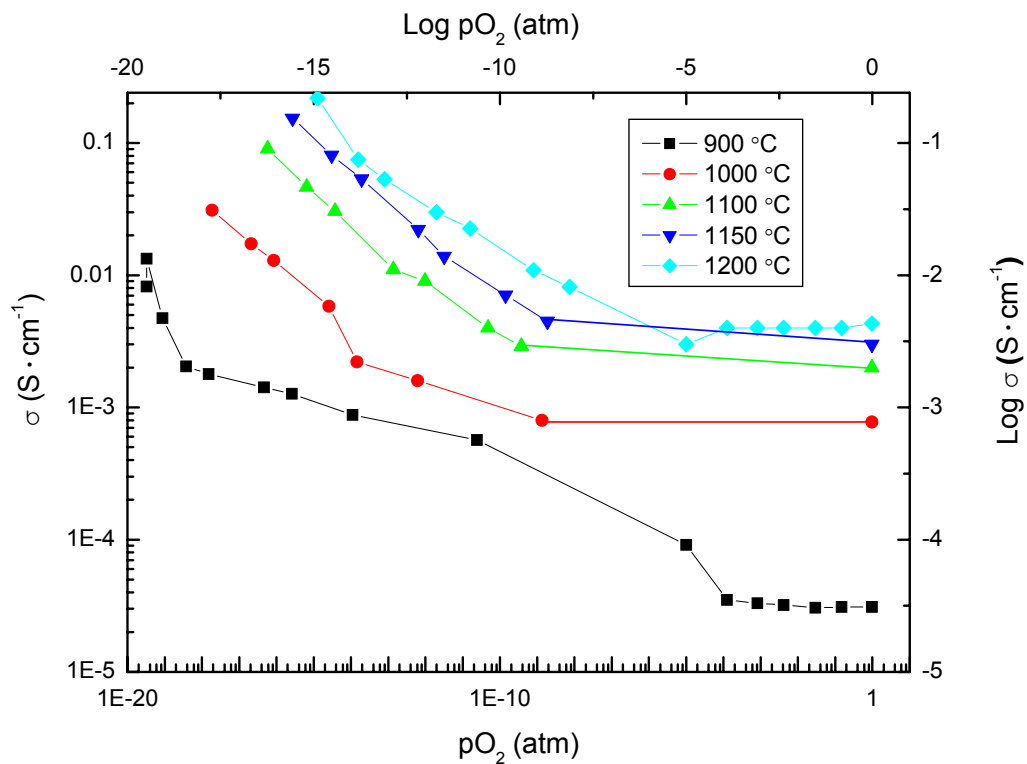
Fig 5.18: Sammenligning av likevekter ved $p_{H_2O} = 9,2 \cdot 10^{-4}$ atm. i H_2 . Sort kurve er tørket i Ar atmosfære, rød kurve har stått lang tid i H_2 .

5.4 Ledningsevнемålinger

Det ble gjort ledningsevнемålinger som funksjon av temperatur, p_{O_2} og p_{H_2O} . I tillegg ble det gjort impedansspektroskopi i oksiderende og reduserende atmosfære. Det ble også gjort ledningsevнемåling ved lang tids varmebehandling i reduserende atmosfære ved $p_{H_2O} = 9,2 \cdot 10^{-4}$ for å se om det bråe fallet i vekt medførte tilsvarende endring i ledningsevnen.

5.4.1 Ledningsevne som funksjon av p_{O_2}

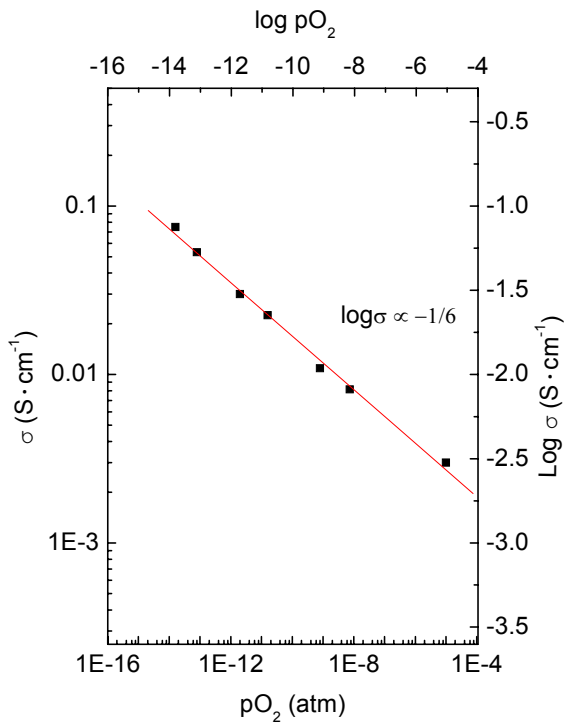
Figur 5.19 viser ledningsevne som funksjon av p_{O_2} for fem isotermer i temperaturintervallet 900 – 1200 °C.



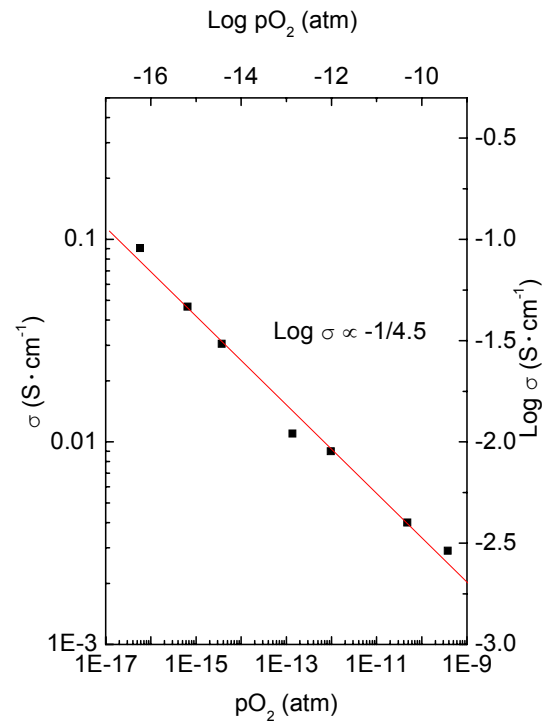
Figur 5.19: Ledningsevne som funksjon av pO_2 for fem isotermer ved $pH_2O = 0,025$ atm.

Figur 5.19 viser at konduktiviteten er uavhengig av pO_2 i intervallet $1 - 10^{-5}$ atm. I intervallet $10^{-5} - 10^{-19}$ atm stiger ledningsevnen med noenlunde samme stigningstall for temperatuene 1100, 1150 og 1200 °C.

Figur 5.20 og 5.21 viser lineær kurvetilpasning av ledningsevne som funksjon av pO_2 ved 1200 og 1100 °C i reduserende atmosfære.



Figur 5.20: lineær tilpasning av $\log \sigma$ vs. $\log pO_2$ i reduserende atmosfære ved $1200\text{ }^\circ\text{C}$.

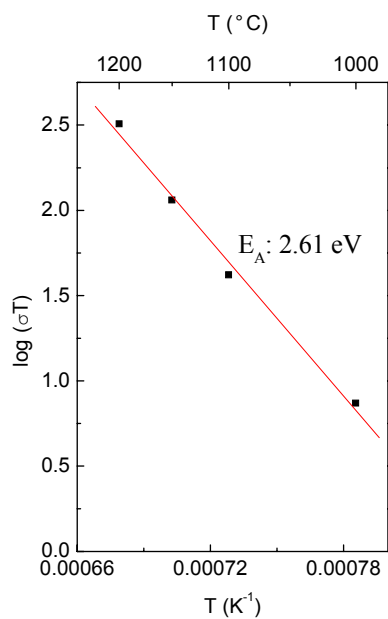


Figur 5.21: lineær tilpasning av $\log \sigma$ vs. $\log pO_2$ i reduserende atmosfære ved $1100\text{ }^\circ\text{C}$.

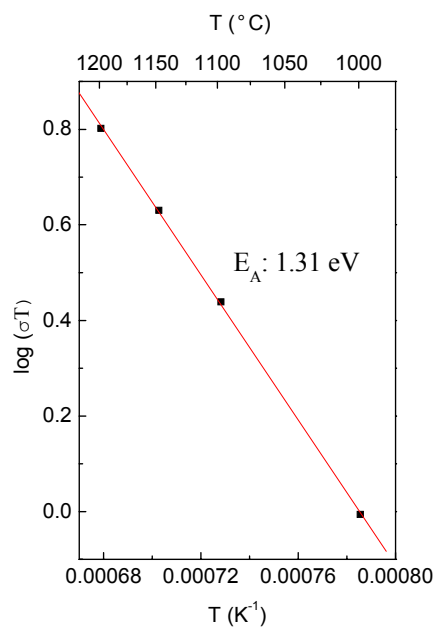
Figur 5.20 viser at $\log \sigma$ er proporsjonal med $\log pO_2^{-1/6}$ i reduserende atmosfære ved $1200\text{ }^\circ\text{C}$. Figur 5.21 viser at ledningsevnen i reduserende atmosfære ved $1100\text{ }^\circ\text{C}$ er proporsjonal med $pO_2^{-1/4,5}$.

5.4.2 Ledningsevne som funksjon av temperatur

Det ble gjort toppunktsmålinger av ledningsevnen. Figur 5.22 viser Arrheniusplott av $\log(\sigma T)$ vs. $1/T$ i fuktig, reduserende atmosfære ($pO_2 \sim 10^{-15}$). Figur 5.23 viser Arrheniusplott av $\log(\sigma T)$ vs. $1/T$ i fuktig, oksiderende atmosfære. Fra litteraturen rapporteres det at $Ca_{12}Al_{14}O_{33}$ er oksygenioneleider i oksiderende atmosfære [17, 26]. Målinger av ledningsevne som funksjon av pO_2 viser ingen avhengighet ved høy pO_2 (jfr. figur 5.19), og det legges her til grunn at ledningsevnen er ionisk.



Figur 5.22: Arrheniusplott av $\log \sigma T$ vs. $1/T$ i reduserende atmosfære med vanndamptrykk 0,025 og $pO_2 \sim 10^{-15}$.



Figur 5.23: Arrheniusplott av $\log (\sigma T)$ vs. $1/T$ i oksiderende, våt atmosfære

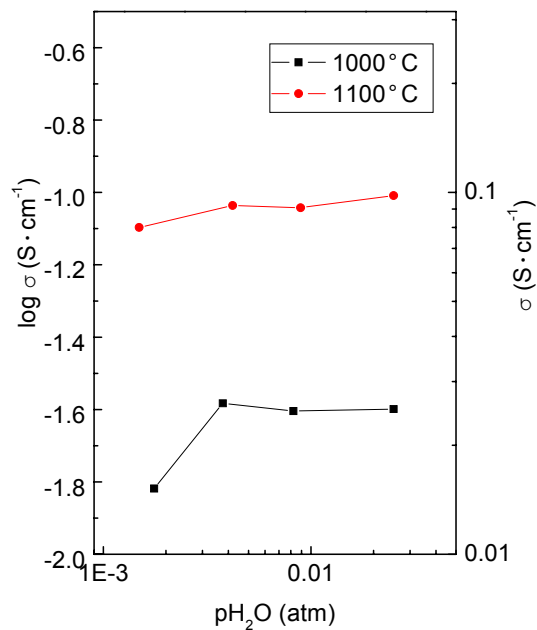
Tabell 5.2 gir en oversikt over aktiveringsenergi for ladningstransport i $Ca_{12}Al_{14}O_{33}$ ved oksiderende og reduserende betingelser

Tabell 5.2: Aktiveringsenergi for ladningstransport

pO ₂ (atm)	Aktiveringsenergi	
	eV	kJ·mol ⁻¹
~1	1,3	126
~10 ⁻¹⁵	2,6	252

5.4.3 Ledningsevne som funksjon av p_{H_2O}

Figur 5.24 viser ledningsevne som funksjon av vanndamp i reduserende atmosfære ved 1000 og 1100 °C. p_{O_2} ble holdt konstant ved $1,9 \cdot 10^{-18}$ atm, og p_{H_2O} ble variert ved å blande tørr Ar inn i fuktig H_2 i økende grad. p_{H_2} varierte således fra 0,97 atm ved $p_{H_2O} = 0,025$ atm til 0,066 atm ved $p_{H_2O} = 0,00175$ atm.



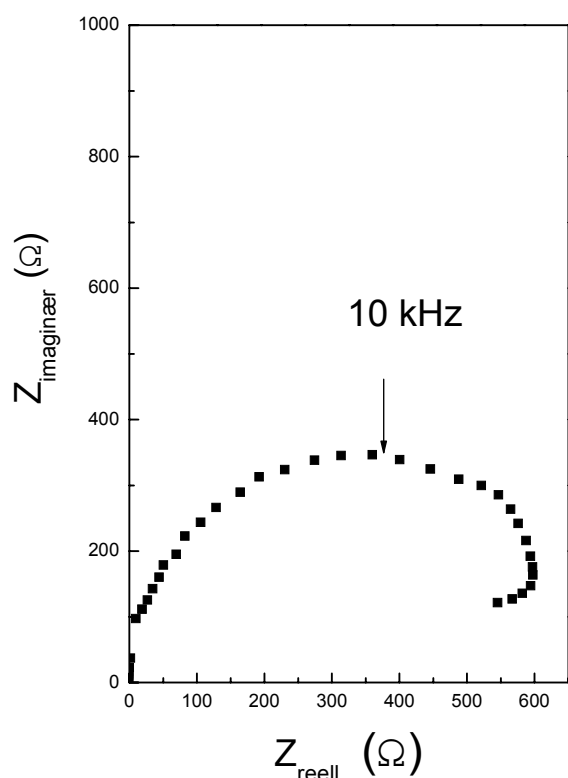
Figur 5.24: Ledningsevne som funksjon av p_{H_2O} i reduserende atmosfære for 1000 °C og 1100 °C.

Figur 5.24 viser at ledningsevnen synker svakt ved laveste vanndamptrykk i reduserende atmosfære. Ledningsevnen synes uavhengig av p_{H_2O} ved $p_{H_2O} > 0,0038$ atm.

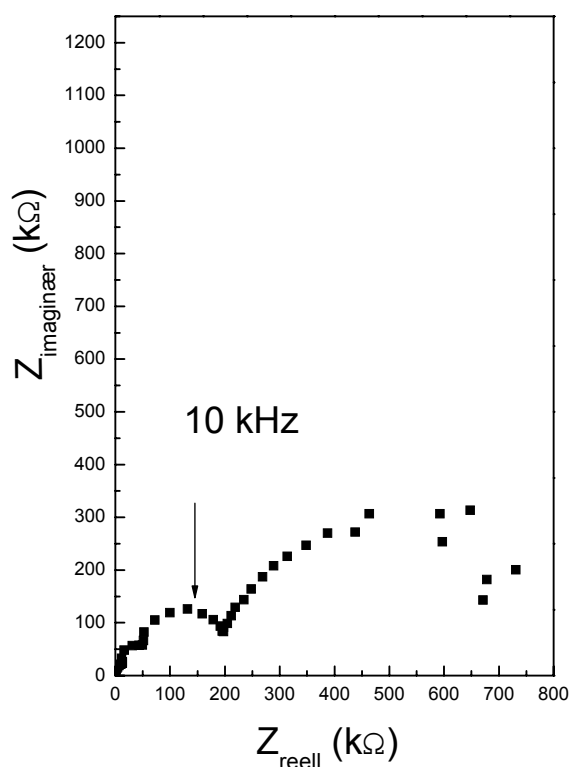
5.4.4 Impedansspektroskopi

Det ble gjort firepunkts impedanssveip på prøven i oksiderende og reduserende atmosfære. Sveipene ga vanskelig tolkbare resultater med mye støy ved høye

temperaturer. Sveipene ble derfor gjort ved 330 °C for reduserende atmosfære og 400 °C for oksiderende atmosfære. Vanndamptrykket ble holdt ved 0,025 atm og frekvensområdet ble satt fra 1MHz til 1500 Hz for oksiderende og fra 1MHz til 5 Hz for reduserende atmosfære. Figur 5.25 og 5.26 viser impedansspektere i hhv reduserende og oksiderende atmosfære.



Figur 5.25: Impedanssveip for $Ca_{12}Al_{14}O_{33}$ i H_2 atmosfære ved 330 °C og $p_{H_2O} = 0,025$ atm. Frekvensområde: 1MHz-1500Hz.



Figur 5.26: Impedanssveip for $Ca_{12}Al_{14}O_{33}$ i luft ved 400 °C og $p_{H_2O} = 0,025$ atm. Frekvensområde: 1MHz-5Hz.

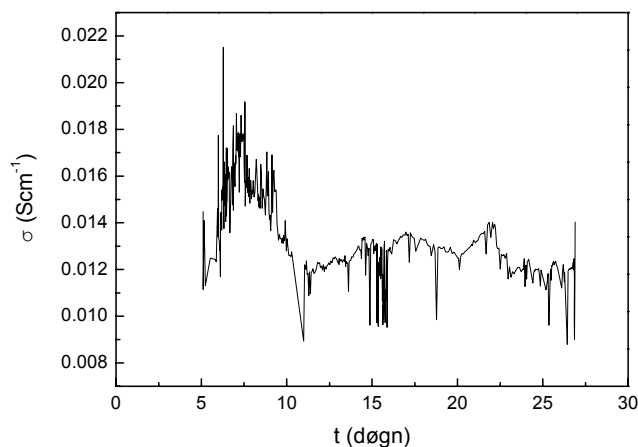
Tabell 5.3 gir resultatene av impedansmålinger og dekonvoluttering i oksiderende og reduserende atmosfære.

Tabell 5.3: Resultater av impedansmålinger

Atmosfære		R (Ohm)	Y (Mho)	n	C(F)
Luft	(R1Q1)	2,1E+5	5,28E-11	1,0	5,28E-11
	(R2Q2)	8,65E+5	5E-9	0,863	2,11E-9
H2	(R1Q1)	700	2,22E-8	0,991	2,01E-8

5.4.5 Ledningsevne etter lang tids varmebehandling i H₂

Det ble gjort firepunkts ledningsevнемålinger i 5 % H₂, 95 % Ar atmosfære ved $p_{H_2O} = 9,2 \cdot 10^{-4}$. Figur 5.27 viser ledningsevne som funksjon av tid. Figuren viser at det plutselige fallet i vekt som kunne observeres ved tilsvarende betingelser i figur 5.17, ikke ga seg utslag i noen tilsvarende endring i ledningsevnen.



Figur 5.27: ledningsevne som funksjon av tid i H₂ atmosfære ved 1200 °C og $p_{H_2O} = 9,2 \cdot 10^{-4}$ atm.

6. Diskusjon

6.1 Kornstruktur

Figur 5.8 viser at det er sprekker i overflaten i den tette prøven som er brukt til ledningsevne målinger i oksiderende og reduserende atmosfære. Bildene i figur 5.7 og 5.8 viser også at prøvens kornstruktur påvirkes av atmosfæren under målingene. Lacerda et al. rapporterte i 1992 [33] at korn grensene i $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ vokser i reduserende atmosfære, slik at bulk blir kapslet inn av et tykkere overflatelag som individuelle korn. Gruppens analyser bygger på kapasitansspektroskopi og impedansspektroskopi. Dette kan holdes sammen med rapporten fra Palacios et al. [28] som viser at $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ dekomponerer til C5A3 og C3A ved redusering i tørr atmosfære i $T > 1100$ °C. Dette vil bli diskutert nærmere senere.

6.2 Defektene

Brouwerdiagrammene er utledet ved enkelte antagelser. Det er nyttig å utlede diagrammene selv om det viser seg for vanskelig å beregne eksakte stigningstall for avhengigheten til defektene i overgangsområdene hvor konsentrasjonen ikke er konstant ved varierende $p\text{O}_2$. Antagelsene går på konsentrasjonen av defekter i burene.

Det antas to forskjellige situasjoner ved utledningen av brouwerdiagrammene.

1: Burene kan fylles helt opp til konsentrasjon lik 6. Overskudd av negativ ladning kan ladningskompenseres av oksygenvakanser i gitteret. Ved ytterligere senkning av $p\text{O}_2$ dannes delokaliserte elektrondefekter som også kan ladningskompenseres av oksygenvakanser i gitteret.

2: Burene kan ikke fylles opp mer enn elektronøytraliteten tilsier, det vil si til konsentrasjon lik to for monovalente spesies og konsentrasjon lik én for divalente spesies.

Maksimal konsentrasjon av spesier i burene kan vise seg å ligge et sted mellom disse ytterpunktene, men dette studiet gir ikke grunnlag for noen slik konklusjon. Det vurderes allikevel som hensiktsmessig å utlede diagrammene for begge ytterpunkter.

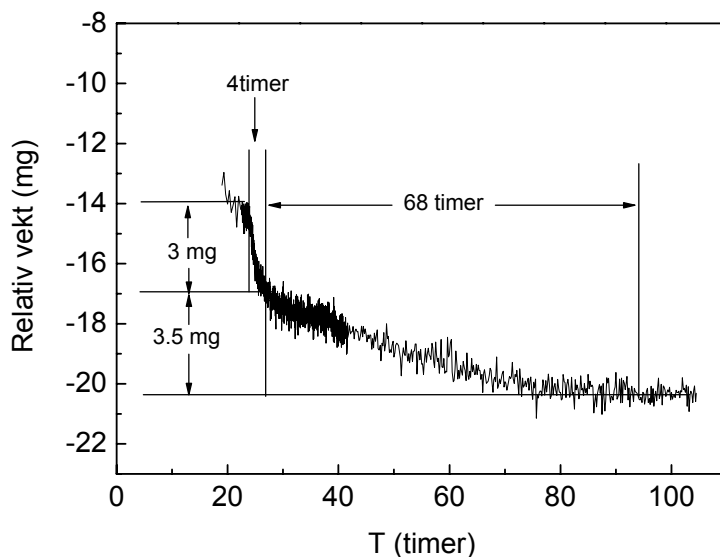
Det kan argumenteres for at protonene i burene også binder seg til oksygenioner i gitteret, og at disse hydroksidionene forestår den positive kompenseringen til de delokaliserte elektronene. Fra litteraturen hevdes det at energigevinsten for en slik reaksjon er mindre enn ved at protonene fester seg på oksygenioner i burene [11]. Ved lav pO_2 vil således hydroksidioner i gitteret kunne være dominerende defekter sammen med elektroner (område 1 i brouwerdiagrammene).

I brouwerdiagrammene er ladningskompenseringen for de dominerende negative defektene ved laveste pO_2 for enkelhets skyld representert ved oksygenvakanser i gitteret, noe som representerer et ekstrempunkt hvor det ikke er flere oksygenioner igjen i burene.

6.3 Hydratisering

Termogravimetrisk målinger viser raske likevekter for de porøse prøvene ved hydratisering og dehydratisering så lenge atmosfæren ikke blir for tørr ($p_{H_2O} < 2 \cdot 10^{-3}$ atm). Ved skifte til tørr atmosfære viser målingene en rask reaksjon med vekttap med en gang, etterfulgt av en tregere reaksjon, også denne med vekttap. Dette kan ha sammenheng med at protonene sitter på forskjellig plasser. I følge energiberegninger av Sushko et al. [11] er energigevinsten for et H^0 -atom 0,3 eV ved å legge igjen et elektron i buret og å binde seg til et oksygenion i gitteret, fremfor å fortsette i H^0 -tilstanden. Tilsvarende energigevinst ved binding til oksygenion i buret er i samme publikasjon rapportert å være 2,5 eV, så hvis protonet skal binde seg til oksygenion i gitteret, må det være fordi det er få ledige oksygenioner i burene. Dette kan være en

mulig forklaring på at dehydratiseringsreaksjonen er rask til å begynne med, mens den flater ut og bruker lang tid på å innstille likevekt i tørr atmosfære. Figur 6.1 viser dehydratiseringskurve ved endring av p_{H_2O} fra $2,75 \cdot 10^{-3}$ atm til $9,2 \cdot 10^{-4}$ atm i Ar atmosfære ved 1200 °C for porøs prøve, tablett 3.



Figur 6.1: Relativ vekt som funksjon av tid ved $p_{H_2O} = 9 \cdot 10^{-4}$ atm i Ar atmosfære ved 1200 °C.

Som det går fram av figur 6.1, mister prøven 3 mg de første fire timene, mens det tar 68 timer å miste ytterligere 3,5 mg. Dette kan skyldes at protoner lokalisert på oksygenioner i gitteret beveger seg utover, reagerer med O_2 i luft og desorberes som vann i det første raske trinnet. I det neste trinnet tømmes prøven for hydroksidioner lokalisert i burene i en langt tregere reaksjon. Dette er i samsvar med målingene gjort av Hayashi et al [3], som viser at prøver prebehandlet i H_2 får lavere ledningsevne ved desorbsjon av H_2 i tørr, oksiderende atmosfære. Protonledningsevnen ble rapportert til å være $0,1 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ ved 1300 °C i reduserende atmosfære. Hvis de mobile protonene tappes ut av prøven, vil protonledningsevnen falle. Tilbake i prøven er da kun immobile hydroksidioner i burene, samt oksygenioner som forestår ladningstransporten. Ved fullstendig dehydratisering vil defektkonsentrasjonen være

som beskrevet i område fire i brouwerdiagrammene for hydrogenfri atmosfære (figur 2.1 og 2.2, ligning 2.16).

Det kan også være en mulighet at det tar tid å tørke apparaturen i de kaldere områdene av ovn, vekt og kobberrør, slik at vekten påvirkes av vanndamp etter at innstillingene er endret. 68 timer er imidlertid lang tid i så henseende, og utslagene virker også vel store til at dette kan være forklaringen på de trege likevektene ved lavt vanndamptrykk.

Det kan stilles spørsmål ved når prøven egentlig er tørr. Hvis hydroksidioner fjernes fra prøven, vil opprinnelig oksygen fjernes, og vekt ved dehydratisert prøve vil være vekt av redusert prøve med elektroner på oksygenplass i burene. Riktig vekt for dehydratisert prøve vil således være vekt målt i tørr, oksiderende atmosfære. Det må da tas hensyn til at prøven kan inneholde peroksidioner og superoksidioner, noe som vil gi for høy konsentrasjon av oksygen i burene.

Vekt for dehydratisert prøve og vekt for hydratisert prøve blir lavere og lavere ettersom tiden går. Dette tyder på at noe fordampes fra prøven. Det kan være platinatråd som damper av under varmebehandlingen, eller det kan være kalsium som fordampes fra prøven. Første nullpunkt minus siste nullpunkt gir absolutt forskjell i masse fra begynnelsen av målingene til målingene ble avsluttet. Relativ vekt av dehydrert prøve ved målestart var -29 mg. Ved målingenes slutt var denne vekten -94 mg. 65 mg har dermed fordampet fra prøve og / eller platinatråd. Total vekt platina var ca 500 mg. Hovedtyngden av platina kan antas å dampe av i ovens varmeste sone. Platina damper av uniformt fra alle overflater i områder med lik temperatur. Dette vil til slutt føre til at tråden ryker. Dette har ikke skjedd i løpet av målingene. Hvis Ca damper av prøven, vil dette gi lavere konsentrasjon av C3A etter en eventuell faseovergang. Det kan virka som om Ca damper av prøven.

6.4 Ledningsevne

Det fremgår av figur 5.19 at ledningsevnen er uavhengig av pO_2 i intervallet $1 - 10^{-5}$ atm. I intervallet $10^{-5} - 10^{-19}$ atm stiger ledningsevnen med noenlunde samme stigningstall for temperaturene 1100, 1150 og 1200 °C. Dette tyder på at figur 5.19 beskriver en overgang fra et område av pO_2 dominert av ionisk ledningsevne til et område dominert av elektronisk ledningsevne, hvor elektronisk ledningsevne er avhengig av pO_2 , mens ionisk ledningsevne er uavhengig. Ved de høyeste temperaturene har kurvene stigningstall $-1/6$ i reduserende atmosfære (se figur 5.20), noe som indikerer at elektroner er de dominerende defektene, kompensert av oksygenvakanser i gitteret i område 1 i brouwerdiagrammene. Imidlertid er det lite i de andre målingene som tyder på dette. Prøven står i fuktig atmosfære, og vil inneholde mye vann i form av hydroksidioner og elektroner eller kanskje hydridioner. Termogravimetrisk målinger (figur 5.14 og 5.15) bekrefter dette. Dermed er det nærliggende å anta at prøven befinner seg i område 3 i figur 2.3 (område 4 i figur 2.4). I dette området er det hydratiseringsreaksjonen (ligning 2.6) som dominerer, og som gir majoritetsdefektene $OH_{1/6O}^{2/3'}$ og $V_{1/6O}^{2/3'}$. Elektroner og oksygenioner vil være minoritetsdefekter, og dannelsen av elektrondefekter kan beskrives ved reaksjonen

$$2V_{1/6O}^{1/3'} + 2O_{1/6O}^{5/3'} + H_2O = 2OH_{1/6O}^{2/3'} + 2e_{1/6O}^{2/3'} + 1/2O_2(g). \quad (6.1)$$

Dette er en kombinasjon av hydratisering og reduksjon (ligning 2.6 og 2.15). En slik reaksjon vil gi følgende uttrykk for konsentrasjonen av elektroner:

$$\left[e_{1/6O}^{2/3'} \right] = 2K_{r+h}^{1/2} K_h^{-1} pO_2^{-1/4} pH_2O^{-1/2} \quad (6.2)$$

hvor K_{r+h} er likevektskonstanten for den kombinerte reaksjonen, mens K_h er likevektskonstanten for hydratiseringsreaksjonen. Det er uvanlig at konsentrasjonen av elektroner er proporsjonal med $pH_2O^{-1/2}$. Utledning av pO_2 / pH_2O avhengighet er gitt i appendiks. Vanndampavhengighet for ledningsevnen i reduserende atmosfære er gitt i figur 5.24. Denne gir ikke tydelig vanndampavhengighet. Det har imidlertid

vist seg ved senere vanddampmålinger at mobiliteten av hydroksidioner er såpass lav at det er grunn til å tro at prøven ikke har nådd likevekt under målingene.

Det hersker uenighet om den elektroniske ledningsevne mekanismen i $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$. Medvedeva og Freeman hevder hydrogen dopet $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ har elektronisk ledningsevne beskrevet som ”variable range hopping” med temperaturavhengighet $T^{1/4}$ [16]. Dette er for øvrig ved romtemperatur. Denne modellen skiller også mellom hydrogenbehandlet stoff og stoff som ikke inneholder hydrogenspesier. Det hevdes at elektronet hopper fra hydrogenspesiet opp til Ca 3d orbitaler. Sushko et al. benekter dette, og hevder derimot at elektronet hopper fra bur til bur med aktiveringsenergi 0,1 – 0,2 eV [11], også dette ved romtemperatur.

Resultater fra Arrheniusplott av ledningsevne i hydrogenatmosfære (fig 5.20) gir aktiveringsenergi for ledningsevnen på 2,6 eV. Aktiveringsenergien er da beregnet ut fra $\log(\sigma T) \propto T^{-1}$, noe som tilsier en migrasjon via mekanismen for lite polaron (se ligning 2.24 – 2.26). Ligning 2.26 gir forholdet mellom ledningsevne for lite polaron, temperatur (T) og aktiveringsenergi i en toelektronprosess:

Ligning 2.26 sier at den aktiveringsenergien vi får ut ved lineær kurvetilpasning i figur 5.20 er en sum av dannelsesentalpi for elektroniske defekter og aktiveringsenergi for elektronisk ladningstransport.

Resultatene motsier teorien om at elektronet hopper fra bur til bur, da den totale aktiveringsenergien er målt over en dekode høyere enn den beregnede aktiveringsenergien for hopping fra bur til bur. Hvis det finnes hydridioner i stoffet ved denne temperaturen, vil eksitasjon av elektronene kreve 4,3 eV, pluss 0,1 – 0,2 eV for å hoppe fra bur til bur [11]. Dette gir en total aktiveringsenergi på 4,4 – 4,5 eV for elektronisk ledningsevne med hydridioner som elektrondonor.

Resultatene passer imidlertid godt med eksitasjon fra HOMO for lokalisert elektron til p tilstand i buret, en såkalt intracage eksitasjon. Dette energigapet er beregnet til 2,3 – 2,7 eV [4]. Ved en slik tolkning tas det utgangspunkt i at det ikke er hydridioner i prøven, men elektroner som er lokalisert i burene. Elektronene kan da migrere via

gitterets ledningsbånd. Dette stemmer godt overens med rapporten fra Hayashi et al. [3] om at konsentrasjonen av hydridioner synker med økende temperatur, samtidig som konsentrasjonen av elektroner og hydroksidioner øker. Aktiveringsenergi for eksitasjon av ett elektron fra HOMO til LUMO i nærmeste bur er beregnet til 0,6 – 1,1 eV [4]. Resultatene passer dårlig til en slik modell for ladningstransport.

Hvis det er slik at det foregår en kombinert hydratiserings- og reduksjonsreaksjon, kan hydratiseringsentalpien være en del av den totale aktiveringsenergien for den elektroniske ledningsevnen. Hydratiseringsentalpien er $-224 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, eller $-2,3 \text{ eV}$. Likevektskonstanten for hydratiseringsreaksjonen inngår i likevektsuttrykket for elektronkonsentrasjonen, og det er mulig å finne entalpien for reduksjonen ved å se på den totale aktiveringsenergien og trekke ut aktiveringsenergien for mobiliteten E_A og entalpien for hydratiseringsreaksjonen ΔH_h . Ved en slik beregning benyttes likevektsuttrykket for konsentrasjonen av elektroner (ligning 2.25) kombinert med uttrykket for mobilitet (ligning 2.24). Ligning 6.3 – 6.12 viser beregning av entalpi for reduksjonsreaksjonen.

$$K_{el} = K_{r+h}^{1/2} K_h^{-1} \quad (6.3)$$

$$K_{el} = \exp\left(\frac{\Delta S_{el}}{2k}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H_{el}}{2kT}\right) \quad (2.25)$$

Uttrykk for ledningsevnen:

$$\sigma_{el} = \text{konst.} T^{-1} \exp\left(-\frac{\Delta H_{el}}{2kT} - \frac{E_A}{kT}\right) \quad (2.26)$$

$K_{r+h}^{1/2}$ kan uttrykkes som

$$K_{r+h} = \exp\left(\frac{\Delta S_{r+h}}{2k}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H_{r+h}}{2kT}\right) \quad (6.4)$$

K_h^{-1} kan uttrykkes som

$$K_h = \exp\left(-\frac{\Delta S_h}{k}\right) \exp\left(\frac{\Delta H_h}{kT}\right) \quad (6.5)$$

Kombinerer K_{h+r} og K_h til K_{el} :

$$K_{el} = \exp\left(\frac{\Delta S_{r+h}}{k} - \frac{\Delta S_h}{k}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H_{r+h}}{2kT} + \frac{\Delta H_h}{kT}\right) \quad (6.6)$$

$$K_{el} = konst. \exp\left(-\frac{\Delta H_{r+h}}{2kT} + \frac{\Delta H_h}{kT}\right) \quad (6.7)$$

$$\sigma_{el} = konst. T^{-1} \exp\left(-\frac{\Delta H_{r+h}}{2kT} + \frac{\Delta H_h}{kT} - \frac{E_A}{kT}\right) \quad (6.8)$$

$$E_A = 0,2eV \quad [11]$$

Hydratiseringsentalpi målt ved termogravimetrisk målinger (tabell 5.1):

$$\Delta H_h = -2,3eV$$

Målt verdi:

$$-\frac{\Delta H_{h+r}}{2} + \Delta H_h - E_A = -1,3eV \quad (6.9)$$

Setter inn for ΔH_h og E_A og løser for ΔH_{h+r} :

$$-\Delta H_{h+r} = 2(-1,3eV + 0,2eV + 2,3eV) \quad (6.10)$$

$$-\Delta H_{h+r} = 2,4eV$$

$$\Delta H_{h+r} = \Delta H_r + \Delta H_h \quad (6.11)$$

$$\Delta H_r = -2,4eV + 2,3eV = -0,1eV \quad (6.12)$$

ΔH_r representerer reaksjonsentalpien for reduksjonsreaksjonen i ligning 2.15.

En entalpi for reduksjon ved en slik reaksjon på $-0,1$ eV virker lite. Det er nærliggende å tro at den reelle verdien er positiv og en del høyere. Tabell 3.3 gir verdier for reaksjonen fra 235 til $424 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Dette tilsvarer fra 2,4 til 4,4 eV.

Det må tas en del forbehold ved beregningene. Ved lavere temperaturer (900 og 1000 °C) viser $p\text{O}_2$ -avhengighetene at det kan være betydelige bidrag fra ionisk ladningstransport. Alternativt kan det være bidrag fra annen mekanisme for transport av elektroner.

Resultatene for den ioniske ledningsevnen gir aktiveringsenergi på 1,31 eV (se figur 5.23). Litteraturverdi for denne størrelsen er 0,81 eV [34]. Da det antas at konsentrasjonen av oksygenioner er konstant med hensyn på temperatur, gir dette aktiveringsenergi for mobilitet for oksygenioner.

Protonledningsevnen er rapportert av Hayashi et al. [3] til å være $1 \times 10^{-2} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ ved 1300 °C og $p\text{H}_2\text{O} < 5 \cdot 10^{-4} \text{ atm}$. Ved disse betingelsene er det rapportert at $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ dekomponerer til C3A5 og C3A [28]. Det er grunn til å stille spørsmål ved hvilken fase det er målt på når protonledningsevnen er rapportert.

Det ble gjort forsøk på å måle ledningsevne som funksjon av $p\text{H}_2\text{O}$ i oksiderende atmosfære ved 900 °C. Imidlertid viste det seg at det tok 31 døgn å oppnå likevekt, noe som indikerer at hydroksidionene har liten mobilitet i $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$. Det kunne observeres et fall i konduktiviteten på opp mot tre størrelsesordener før målingene ble avsluttet. Dette tyder på at konsentrasjonen av oksygenioner i burene faller ved hydratisering. Oksygenionene erstattes av immobile hydroksidioner.

6.4.1 Impedansspektroskopi

Som det går fram av figur 5.26, ga impedanssveipene mye støy i oksiderende atmosfære, og er derfor forholdsvis usikre ved lave frekvenser. Ved dekonvoluttering er derfor kun de punktene som ikke oppfattes som støy lagt til grunn. Det går allikevel klart fram at impedansspektrene er forskjellige i oksiderende og reduserende atmosfære. Målinger i temperaturområdet fra 1000 til 1200 °C ga mye støy og var

vanskelige å tolke, så målinger ved 400 °C (oksidierende) og 330 °C (reduserende) ga resultatene oppgitt i tabell 5.3. Resultatene viser at det i oksiderende atmosfære er to halvsirkler, hvor 10 kHz, som det ble målt ved i ledningsevne målingene, ligger inne i den første. Denne ble etter dekonvoluttering beregnet til ren kondensator og resistor med kapasitans på $5,28 \cdot 10^{-11} \text{F}$, noe som er karakteristisk for bulk. Resultatene tyder på at ledningsevnen er høyere i bulk enn i korn grensene. I reduserende atmosfære viser impedansspekteret én halvsirkel som etter dekonvoluttering ble beregnet til $2,01 \cdot 10^{-8} \text{F}$. Denne verdien er karakteristisk for kapasitans i korn grenser, og indikerer at ledningsevnen i reduserende atmosfære er høyere i korn grensene enn i bulk. 10 kHz ligger også i dette tilfellet godt inne i halvsirkelen. Det er imidlertid her verdt å merke seg at prøven hadde blitt varmebehandlet i reduserende atmosfære ved 1200 °C før impedansmålingene ble gjennomført. Dermed kan den ha gjennomgått faseforandringen beskrevet i seksjon 3.7. Cellens bakgrunnskapasitans er på $6 \cdot 10^{-13} \text{F}$. Impedansmålingene kan tolkes som støtte til forslaget i seksjon 6.1 om at bulk kapsles inn som individuelle korn i reduserende atmosfære, og at ladningstransporten går gjennom korn grensene. Dette er imidlertid en usikker hypotese, som bør undersøkes nærmere i fremtidig arbeid.

6.5 Brått vekttap etter lang tids varmebehandling i H₂

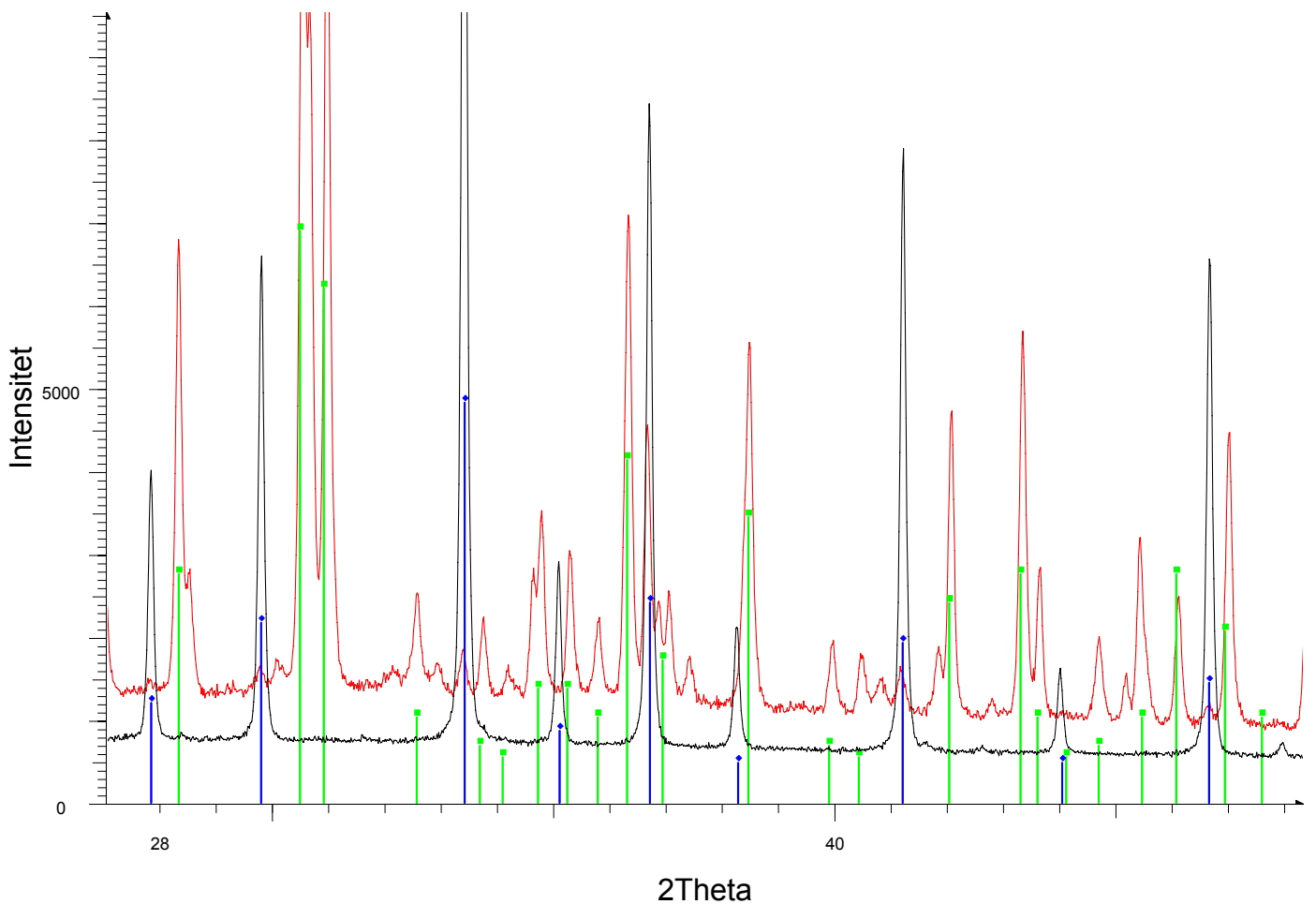
Figur 5.17 viser at $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ gjennomgår en reaksjon som medfører et markant og raskt vekttap etter lang tids varmebehandling i H₂ atmosfære ved 1200 °C og $p_{\text{H}_2\text{O}} < 9,2 \cdot 10^{-4} \text{atm}$. Figur 5.18 viser at det kan oppnås forskjellige likevekter ved de ovennevnte betingelsene. Figur 5.27 viser ingen slik markant endring i ledningsevnen ved de tilsvarende betingelsene. Det er her verdt å merke seg at p_{O_2} ikke var konstant under disse målingene. Det er opptil tre dekaner forskjell i p_{O_2} ved endring av temperatur eller vandamptrykk. Dette kan være en mulig forklaring på hvorfor vekten øker ved økning av temperaturen fra 1200 til 1300 °C i reduserende atmosfære ved lavt vandamptrykk i figur 5.18. Hvis de forskjellige lokale likevektene ved 1200 °C representerer tilstander før og etter en faseovergang, kan

det være en mulighet at den ene fasen tar opp oksygen fordi den er redusert og har få hydroksidioner i burene, mens den andre fasen inneholder mer vann, og ikke påvirkes av en oppgang på en dekade i pO_2 fra 1200 til 1300 °C. Denne fasen vil heller dehydratiseres ved temperaturøkning.

En sammenligning mellom termogravimetriske målinger og ledningsevne målinger kan være vanskelig, i og med at det ble benyttet porøse prøver i TG-målingene og tette prøver i ledningsevne målingene. Dermed vil dehydratisering av prøven ta betydelig lengre tid i ledningsevne målingene, og en eventuell endring av ledningsevnen vil komme på et langt senere tidspunkt. En annen forklaring på at vekttapet ikke gir utslag i ledningsevne målingene kan være at konsentrasjonen av ladningsbærere er den samme før og etter vekttapet, slik at spesiene som forlater prøven ikke bidrar til eller motvirker ladningstransporten. Ledningsevne målinger som funksjon av pH_2O i reduserende atmosfære (figur 5.24) støtter til en viss grad en slik forklaring.

Det at reaksjonen kommer etter såpass lang tid kan antyde at det skjer en faseforandring som utløses ved en gitt konsentrasjon av elektroner. Figur 5.8 viser sprekkdannelse i overflaten av den reduserte prøven, noe som kan støtte en slik forklaring.

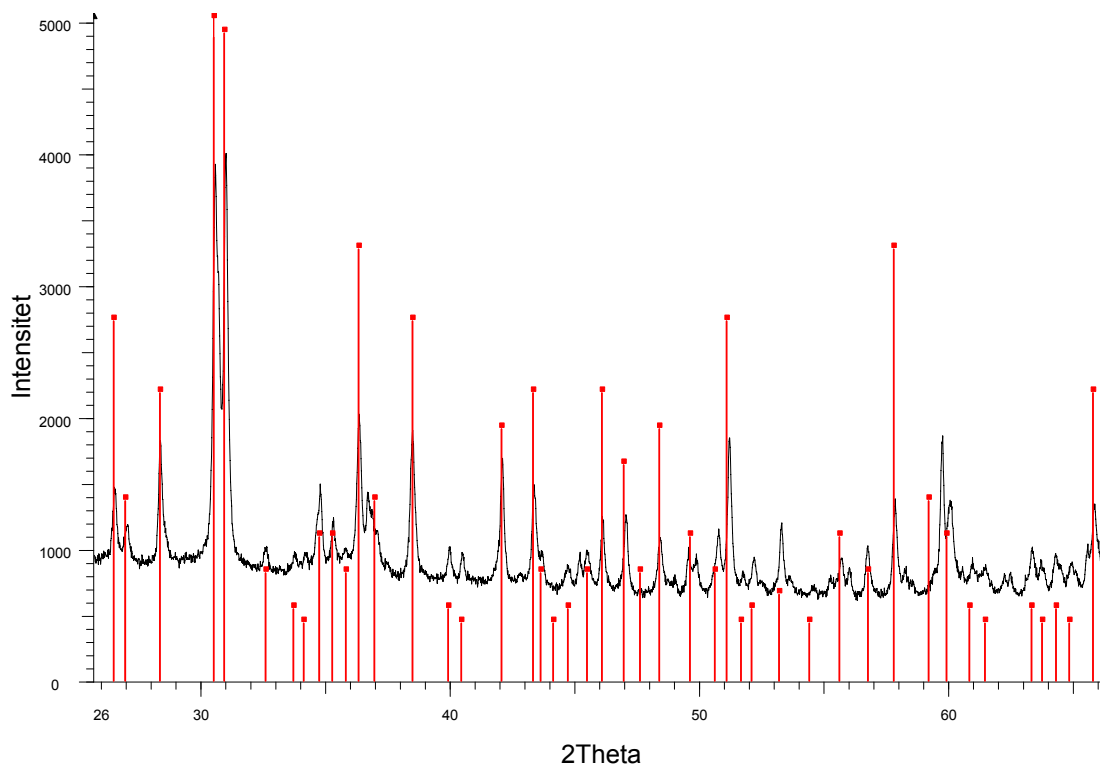
Figur 6.2 viser en del av røntgenspekteret av overflaten av tett prøve etter lang tids måling av ledningsevne i oksiderende og reduserende atmosfære sammenlignet med røntgenspekter av tett prøve før målingene.



Figur 6.2: Del av røntgenspekter av overflaten på tett prøve før (sort) og etter (rød) lang tids ledningsevne målinger ved høy temperatur i oksiderende og reduserende atmosfære. Blå linjer representerer $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$, mens grønne linjer representerer fasen $\text{Ca}_5(\text{Al}_3\text{O}_7)_2$.

Figur 6.2 viser at $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ gjennomgår en faseforandring på overflaten ved lang tids varmebehandling. Røntgenspekteret viser flere faser, hovedsakelig $\text{Ca}_5(\text{Al}_3\text{O}_7)_2$, men også faser inneholdende silisium og rester av mayenitt. Det kan ikke fastslås om forandringen skjer i oksiderende atmosfære, reduserende atmosfære eller i begge. Det kan heller ikke fastslås om det er denne faseforandringen som er årsaken til det brå vekttapet etter lang tids varmebehandling i reduserende atmosfære. Imidlertid kan det sees i sammenheng med den rapporterte faseovergangen etter redusering ved høy temperatur og lavt vandamptrykk, som gav fasene C5A3 og C3A. C3A kan ikke observeres på overflaten av prøven. Dette kan tyde på at Ca damper av ved høy

temperatur slik at kun den kalsiumfattige fasen blir igjen. $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ er rikere på Ca enn $\text{Ca}_5(\text{Al}_3\text{O}_7)_2$, så det er rimelig å anta at kalsium damper av ved varmebehandling i større grad enn aluminium. $\text{Ca}_5(\text{Al}_3\text{O}_7)_2$. Figur 6.3 viser røntgenspekter av bulk i porøs prøve etter termogravimetrisk målinger i reduserende og oksiderende atmosfærer.



Figur 6.3: Del av røntgenspekter av bulk i porøs prøve etter lang tids termogravimetrisk målinger ved høy temperatur i oksiderende og reduserende atmosfære. Røde linjer representerer fasen $\text{Ca}_5(\text{Al}_3\text{O}_7)_2$.

Figur 6.3 viser at bulk har gjennomgått faseforandring til C5A3. Heller ikke her kan det observeres noe av fasen C3A. Konsentrasjonen av denne fasen er rapportert til å være 1/9 av C5A3, så at den ikke synes i røntgenspekteret kan skyldes lav konsentrasjon. Eller det kan skyldes at kalsium damper av prøven og at den derfor ikke dannes. Dette studiet gir ikke grunnlag for noen konklusjon.

Det bråe vekttapet kan også skyldes at elektroner eller hydridioner ordnes i subgitter når konsentrasjonen blir høy nok, slik at prøven kan slippe ut vann.

Et studie av fasen C5A3 vil kunne avgjøre om denne fasen kan inneholde vann ved like høy temperatur, eller om den bråe dehydreringen skyldes lavere hydratiseringsentalpi for C5A3. C5A3 har ortorombisk krystallstruktur med romgruppe C2221-D25 [35].

6.6 Fremtidig arbeid

$\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ viser oksygenioneledningsevne og elektronisk ledningsevne. I tillegg er det rapportert protonledningsevne. Det er også eksempler i litteraturen på at stoffet kan dopes med positive defekter i gitteret, for eksempel ved proton implantasjon [25], slik at konsentrasjonen av negativ ladning kan økes i burene. Dette vil kunne gi kontrollert elektronisk ledningsevne. Stoffet er i tillegg stabilt i både oksiderende og reduserende betingelser, gitt at vandamptrykket ikke blir for lavt i reduserende atmosfære. Basert på dette vil det være hensiktsmessig å se på om $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ kan benyttes som anode eller elektrolytt i protonledende SOFC, eller som en gasseparasjonsmembran. Elektronisk ledningsevne er for høy ved $T > 900$ °C, men studier ved lavere temperaturer vil kunne gi annet resultat, da elektronene muligens ikke er termisk eksitert fra de rapporterte hydridionene. Termisk ekspansjonskoeffisient for $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ er rapportert til å være $4,1 \cdot 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ [36]. Dette er lavt, men undersøkelser vil kunne vise om doping vil kunne heve verdien opp mot TEC for andre komponenter i SOFC.

Hypotesen om to trinns dehydratisering kan testes ved målinger utført med massespektrometer. Det bør i tillegg gjøres ledningsevнемålinger som funksjon av pH_2O i oksiderende atmosfære og isotopeffekt av H_2 / D_2 og $\text{H}_2\text{O} / \text{D}_2\text{O}$, samt transporttallmålinger. Det omfattende arbeidet som er gjort med å karakterisere høytemperateregenskapene til $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ i dette studiet vil kunne danne grunnlaget for videre studier.

7. Konklusjon

Ved å holde sammen termogravimetrisk målinger og ledningsevne målinger er det visse slutninger som kan trekkes. $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ viser ionisk ledningsevne i oksiderende atmosfære og elektronisk ledningsevne i reduserende atmosfære. Elektronisk ledningsevne har aktiveringsenergi på 2,6 eV, noe som passer med rapporterte beregninger av eksitasjon av elektron lokalisert i bur fra s- til p-tilstand. Dette tyder på at det er lokaliserte elektroner og ikke hydridioner som er kilden til den elektroniske ledningsevnen i høy temperatur. Hvis det har eksistert hydridioner ved lavere temperatur, er elektronene termisk eksitert ved høy temperatur, slik at stoffet inneholder elektroner og hydroksidioner i større grad enn hydridioner og oksygenioner.

Termodynamiske data for hydratiseringsreaksjonen ble bestemt til $-224 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ for ΔH_{H} og $-120 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ for ΔS_{H} .

Det er foreslått en metode for å finne entalpien for reduksjonsreaksjonen ved å bruke termodynamiske data fra hydratiseringsreaksjonen i en kombinert hydratiserings- og reduksjonsreaksjon. Det er videre stilt spørsmål ved oppgitte verdier for entropi og entalpi for reduksjonsreaksjonen.

Det ble påvist at $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ gjennomgår en faseovergang ved varmebehandling, og at hovedkomponenten i reaksjonsproduktet var fasen C5A3. Dette ble sammenholdt med rapporten om faseovergang i reduserende, tørr atmosfære [28], og assignert til disse forholdene under målingene. Faseovergangen sees også i sammenheng med brå dehydratisering under reduksjon i tørr atmosfære ved $1200 \text{ }^{\circ}\text{C}$, noe som antyder at fasen C5A3 har mindre negativ hydratiseringsentalpi enn C12A7.

Kildeliste

1. K. Hayashi, S.M., T. Kamiya, M. Hirano, H. Hosono, *Light-induced conversion of an insulating refractory oxide into a persistent electronic conductor*. Nature, 2002. **419**: p. 462 - 465.
2. Kim, S.-W., et al., *Electron Carrier Generation in a Refractory Oxide $12\text{CaO}7\text{Al}_2\text{O}_3$ by Heating in Reducing Atmosphere: Conversion from an Insulator to a Persistent Conductor*. Journal of the American Ceramic Society, 2006. **89**(10): p. 3294-3298.
3. Hayashi, K., et al., *Hydride Ion as a Two-Electron Donor in a Nanoporous Crystalline Semiconductor $12\text{CaO}7\text{Al}_2\text{O}_3$* . J. Phys. Chem. B, 2005. **109**(50): p. 23836-23842.
4. Sushko, P.V.P., *Electron localization and a confined electron gas in nanoporous inorganic electrides*. Physical review letters, 2003. **91**(12): p. 126401.
5. Matsuishi, S.S., *High-Density Electron Anions in a Nanoporous Single Crystal: $[\text{Ca}_{24}\text{Al}_{28}\text{O}_{64}]_{4+}(4e^-)$* . Science, 2003. **301**(5633): p. 626.
6. Hayashi, K., M. Hirano, and H. Hosono, *Thermodynamics and Kinetics of Hydroxide Ion Formation in $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$* . J. Phys. Chem. B, 2005. **109**(24): p. 11900-11906.
7. Kofstad, P. and T. Norby, *Defects and Transport in Crystalline Solids, kompendium (KJM5120)* 2004, University of Oslo.
8. Kroger, F.F., *Relations between concentrations of imperfections in crystalline solids*. Solid state physics, 1956. **3**: p. 307.
9. Bredesen, R.R., *Phase relations, chemical diffusion and electrical conductivity in pure and doped $\text{Sr}_4\text{Fe}_6\text{O}_{13}$ mixed conductor materials*. Solid State Ionics, 2000. **135**(1-4): p. 687.
10. Kim, S.W., et al., *Synthesis of a Room Temperature Stable $12\text{CaO}7\text{Al}_2\text{O}_3$ Electride from the Melt and Its Application as an Electron Field Emitter*. Chem. Mater., 2006. **18**(7): p. 1938-1944.
11. Sushko, P.V.P., *Photoinduced generation of electron anions in H-doped nanoporous oxide $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$: toward an optically controlled formation of electrides*. Applied physics letters, 2005. **86**(9): p. 092101.
12. Mott, N.F.N., *Conduction in noncrystalline materials. III. Localized states in a pseudogap and near extremities of conduction and valence bands*. The philosophical magazine, 1969. **19**(160): p. 835.
13. Mott, S.S., *Conduction in metals*. Physica status solidi. B, Basic research, 1987. **144**(1): p. 157.
14. Jeevaratnam, J.J., *Structure of calcium aluminate, $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$* . Nature, 1962. **194**: p. 764.
15. Bartl, H.H., *Structure of $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$* . Neues Jahrbuch für Mineralogie. Monatshefte, 1970(12): p. 547.
16. Medvedeva, J.J., *Hopping versus bulk conductivity in transparent oxides: $12\text{CaO}7\text{Al}_2\text{O}_3$* . Applied physics letters, 2004. **85**(6): p. 955.
17. Sushko, P.V.P., *Mechanisms of oxygen ion diffusion in a nanoporous complex oxide $12\text{CaO}7\text{Al}_2\text{O}_3$* . Physical review. B, Condensed matter and materials physics, 2006. **73**(1): p. 014101.
18. Medvedeva, J.J., *Electronic structure and light-induced conductivity in a transparent refractory oxide*. Physical review letters, 2004. **93**(1): p. 016408.

19. Hayashi, K.K., *Effect of stability and diffusivity of extra-framework oxygen species on the formation of oxygen radicals in $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$* . Solid state ionics, 2004. **173**(1-4): p. 89.
20. Hayashi, K.K., *Formation of Oxygen Radicals in $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$: Instability of Extraframework Oxide Ions and Uptake of Oxygen Gas*. The journal of physical chemistry. B, Condensed matter, materials, surfaces, interfaces & biophysical, 2004. **108**(26): p. 8920.
21. Dye, J.L., *Electrides: From 1D Heisenberg Chains to 2D Pseudo-Metals*. Inorg. Chem., 1997. **36**(18): p. 3816-3826.
22. Akselrod, M.S. and A.E. Akselrod, *Method for thermally erasing information stored in an aluminum oxide data storage medium*, in Patent Storm, U.S. Patent, Editor. 2005, Anna E. Akselrod: USA.
23. Matsuishi, S., et al., *Hydride Ion as Photoelectron Donor in Microporous Crystal*. J. Am. Chem. Soc., 2005. **127**(36): p. 12454-12455.
24. Kim, S.W., et al., *Metallic State in a Lime-Alumina Compound with Nanoporous Structure*. Nano Lett., 2007.
25. Miyakawa, M.M., *Fabrication of highly conductive $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ thin films encaging hydride ions by proton implantation*. Advanced materials, 2003. **15**(13): p. 1100.
26. Lacerda, M.M., *High oxide ion conductivity in calcium aluminate [$\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$]*. Nature, 1988. **332**(6164): p. 525.
27. Hosono, H.H., *Active anion manipulation for emergence of active functions in the nanoporous crystal $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$: a case study of abundant element strategy*. Journal of materials science, 2007. **42**(6): p. 1872.
28. Palacios, L.L., *Crystal Structures and in-Situ Formation Study of Mayenite Electrides*. Inorganic chemistry, 2007. **46**(10): p. 4167.
29. Norby, T., *Dataprogram GASMIX*.
30. Norby, T.T., *Electrical conductivity and defect structure of yttria as a function of water vapor pressure*. Journal of the American Ceramic Society, 1984. **67**(12): p. 786.
31. Tyholdt, F., *Elektrisk ledningsevne og defektstruktur i Sr-substituert LaPO_4* , in *Kjemisk institutt 1999*, Universitetet i Oslo: Oslo. p. 115.
32. Norby, T., et al., *Hydrogen in oxides*. Dalton Transactions, 2004(19): p. 3012-3018.
33. Lacerda, M., A.R. West, and J.T.S. Irvine, *Electrical properties of $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$: Effect of hydrogen reduction*. Solid State Ionics, 1993. **59**(3-4): p. 257-262.
34. Irvine, J.T.S., M. Lacerda, and A.R. West, *Oxide ion conductivity in $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$* . Materials Research Bulletin, 1988. **23**(7): p. 1033-1038.
35. Aruja, E.E., *The unit cell of orthorhombic pentacalcium trialuminate, $5\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$* . Acta Cryst., 1957. **10**: p. 337.
36. Datta, R.R., *Thermal expansion of calcium aluminate ($12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$)*. Journal of the American Ceramic Society, 1987. **70**(10): p. C.

A Appendiks

A.1 Utleiding av stigningstall for defektkonsentrasjoner som funksjon av pO₂

A.1.1 Defektkonsentrasjon som funksjon av pO₂ i hydrogenfri atmosfære med konsentrasjon i bur begrenset til 2.

Område 1:

n kompensert av V_O:

$$O_o^x = V_o^{\bullet\bullet} + 2e' \quad (2.13)$$

$$K_1 = \frac{[V_o^{\bullet\bullet}] n^2 pO_2^{1/2}}{[O_o^x]} \quad (A.1)$$

$$n = K_1^{1/3} pO_2^{-1/6} \quad (A.2)$$

Område 2:

$e_{1/60}^{2/3'}$ kompensert av $V_{1/60}^{1/3'}$

$$O_o^x + 2V_{1/60}^{1/3'} = 2e_{1/60}^{2/3'} + V_o^{\bullet\bullet} + 1/2O_2(g) \quad (2.14)$$

Likevektsuttrykk:

$$K_2 = \frac{[V_o^{\bullet\bullet}] [e_{1/60}^{2/3'}]^2 pO_2^{1/2}}{[O_o^x] [V_{1/60}^{1/3'}]^2} \quad (A.3)$$

Elektronøytralitet:

$$2[e_{1/60}^{2/3'}] = [V_{1/60}^{1/3'}] + 6[V_O^{**}] \quad (\text{A.4})$$

$$\text{Antar at: } 3[V_O^{**}] \ll [V_{1/60}^{1/3'}] : 2[e_{1/60}^{2/3'}] = [V_{1/60}^{1/3'}] \quad (\text{A.5})$$

Plassbegrensning:

$$[e_{1/60}^{2/3'}] + [V_{1/60}^{1/3'}] = 6 \quad (\text{A.6})$$

Dette gir:

$$[e_{1/60}^{2/3'}] = 2$$

$$[V_{1/60}^{1/3'}] = 4$$

$$K_2 = 1/4[V_O^{**}]pO_2^{1/2}[O_O^x]^{-1} \quad (\text{A.7})$$

$$O_O^x = 1$$

$$[V_O^{**}] = 4K_2pO_2^{-1/2} \quad (\text{A.8})$$

n som minoritet i område 2:

$$K_2 = \frac{[V_O^{**}][e_{1/60}^{2/3'}]^2 pO_2^{1/2}}{[O_O^x][V_{1/60}^{1/3'}]^2} \quad (\text{A.3})$$

$$K_1 = [V_O^{**}]n^2 pO_2^{1/2} \quad (\text{A.1})$$

Setter inn i K_2 :

$$K_2 = K_1n^{-2} pO_2^{-1/2} [e_{1/60}^{2/3'}]^2 pO_2^{1/2} [O_O^x]^{-1} [V_{1/60}^{1/3'}]^{-2} \quad (\text{A.9})$$

Trekker sammen og setter $[O_O^x] = 1$:

$$K_2 = K_1 n^{-2} \left[e_{1/60}^{2/3'} \right]^2 \left[V_{1/60}^{1/3^*} \right]^{-2} \quad (\text{A.10})$$

setter inn for $\left[e_{1/60}^{2/3'} \right] = 2$ og $\left[V_{1/60}^{1/3^*} \right] = 4$:

$$K_2 = 1/4 K_1 n^{-2} \quad (\text{A.11})$$

Løser for n:

$$n = 1/2 K_1^{1/2} K_2^{-1/2} \quad (\text{A.12})$$

Område 3:

$e_{1/60}^{2/3'}$ kompensert av $V_{1/60}^{1/3^*}$:

$$O_{1/60}^{5/3'} + V_{1/60}^{1/3^*} = 2e_{1/60}^{2/3'} + 1/2 O_2(g) \quad (2.15)$$

Likevektsuttrykk:

$$K_3 = \left[e_{1/60}^{2/3'} \right]^2 p O_2^{1/2} \left[O_{1/60}^{5/3'} \right]^{-1} \left[V_{1/60}^{1/3^*} \right]^{-1} \quad (\text{A.13})$$

Elektronøytralitet:

$$5 \left[O_{1/60}^{5/3'} \right] + 2 \left[e_{1/60}^{2/3'} \right] = \left[V_{1/60}^{1/3^*} \right] \quad (\text{A.14})$$

antar at $2 \left[e_{1/60}^{2/3'} \right] \gg 5 \left[O_{1/60}^{5/3'} \right]$

$$2 \left[e_{1/60}^{2/3'} \right] = \left[V_{1/60}^{1/3^*} \right] \quad (\text{A.15})$$

Plassbegrensning:

$$\left[V_{1/60}^{1/3^*} \right] + \left[e_{1/60}^{2/3'} \right] + \left[O_{1/60}^{5/3'} \right] = 6 \quad (\text{A.16})$$

Antar at $[V_{1/60}^{1/3^*}]$ og $[e_{1/60}^{2/3'}] \gg [O_{1/60}^{5/3'}]$

$$[V_{1/60}^{1/3^*}] + [e_{1/60}^{2/3'}] = 6 \quad (\text{A.17})$$

Setter inn i elektronøytraliteten:

$$2[e_{1/60}^{2/3'}] + [e_{1/60}^{2/3'}] = 6 \quad (\text{A.18})$$

$$[e_{1/60}^{2/3'}] = 2$$

$$[V_{1/60}^{1/3^*}] = 4$$

Minoritet:

$$[O_{1/60}^{5/3'}] = K_3 p O_2^{1/2} \quad (\text{A.19})$$

V_o^{**} som minoritet i område 3:

$$K_3 = [e_{1/60}^{2/3'}]^2 p O_2^{1/2} [O_{1/60}^{5/3'}]^{-1} [V_{1/60}^{1/3^*}]^{-1} \quad (\text{A.13})$$

$$K_2 = \frac{[V_o^{**}] [e_{1/60}^{2/3'}]^2 p O_2^{1/2}}{[O_o^x] [V_{1/60}^{1/3^*}]^2} \quad (\text{A.3})$$

$$[V_{1/60}^{1/3^*}] = K_2^{-1/2} [V_o^{**}]^{1/2} [e_{1/60}^{2/3'}] p O_2^{1/4} \quad (\text{A.20})$$

Setter inn i K_3 :

$$K_3 = [e_{1/60}^{2/3'}] p O_2^{1/4} [O_{1/60}^{5/3'}]^{-1} K_2^{1/2} [V_o^{**}]^{-1/2} \quad (\text{A.21})$$

løser for $[V_o^{**}]$

$$[V_o^{**}] = K_3^{-2} [e_{1/60}^{2/3'}]^2 p O_2^{1/2} K_2 [O_{1/60}^{5/3'}]^{-2} \quad (\text{A.22})$$

$$\text{setter inn for } \left[O_{1/60}^{5/3'} \right] = K_3 p O_2^{1/2} \quad (\text{A.19})$$

$$\left[V_O^{\bullet\bullet} \right] = K_3^{-2} \left[e_{1/60}^{2/3'} \right]^2 p O_2^{1/2} K_2 K_3^{-2} p O_2^{-1} \quad (\text{A.20})$$

trekker sammen:

$$\left[V_O^{\bullet\bullet} \right] = K_3^{-4} \left[e_{1/60}^{2/3'} \right]^2 p O_2^{-1/2} K_2 \quad (\text{A.21})$$

setter inn for $\left[e_{1/60}^{2/3'} \right] = 2$:

$$\left[V_O^{\bullet\bullet} \right] = 4 K_3^{-4} K_2 p O_2^{-1/2} \quad (\text{A.22})$$

$\left[O_{1/60}^{2/3'} \right]$ som minoritet i område 3:

$$K_5 = \frac{\left[O_{1/60}^{2/3'} \right]^2}{\left[O_{1/60}^{5/3'} \right] \left[V_{1/60}^{1/3^*} \right] p O_2^{1/2}} \quad (\text{A.23})$$

$$K_3 = \frac{\left[e_{1/60}^{2/3'} \right]^2 p O_2^{1/2}}{\left[O_{1/60}^{5/3'} \right] \left[V_{1/60}^{1/3^*} \right]} \quad (\text{A.13})$$

Løser K_5 for $O_{1/60}^{5/3'}$

$$\left[O_{1/60}^{5/3'} \right] = K_5^{-1} p O_2^{-1/2} \left[V_{1/60}^{1/3^*} \right]^{-1} \left[O_{1/60}^{2/3'} \right]^2 \quad (\text{A.14})$$

Setter inn i K_3 :

$$K_3 = \left[e_{1/60}^{2/3'} \right]^2 p O_2^{1/2} K_5 p O_2^{1/2} \left[V_{1/60}^{1/3^*} \right] \left[O_{1/60}^{2/3'} \right]^{-2} \left[V_{1/60}^{1/3^*} \right]^{-1} \quad (\text{A.24})$$

Setter inn for $\left[e_{1/60}^{2/3'} \right] = 2$ og $\left[V_{1/60}^{1/3^*} \right] = 4$:

$$K_3 = 4pO_2^{1/2} K_5 pO_2^{1/2} [O_{1/6O}^{2/3'}]^{-2} \quad (\text{A.25})$$

$$[O_{1/6O}^{2/3'}] = 2pO_2^{1/8} K_3^{-1/2} K_5^{1/2} \quad (\text{A.26})$$

n som minoritet i område 3:

$$K_3 = [e_{1/6O}^{2/3'}]^2 pO_2^{1/2} [O_{1/6O}^{5/3'}]^{-1} [V_{1/6O}^{1/3^*}]^{-1} \quad (\text{A.13})$$

$$K_1 = [V_{O^{\bullet\bullet}}] n^2 pO_2^{1/2} \quad (\text{A.1})$$

Løser for $[V_{O^{\bullet\bullet}}]$ og setter inn uttrykket for $[V_{O^{\bullet\bullet}}]$ i ligning A.22:

$$K_1 n^{-2} pO_2^{-1/2} = 4K_3^{-4} K_2 pO_2^{-1/2} \quad (\text{A.27})$$

Trekker sammen:

$$n = 1/2 K_1^{1/2} K_3^2 K_2^{-1/2} \quad (\text{A.28})$$

Område 4:

$O_{1/6O}^{5/3'}$ kompensert av $V_{1/6O}^{1/3^*}$

$$O_{1/6O}^{5/3'} + V_{1/6O}^{1/3^*} = 2e_{1/6O}^{2/3'} + 1/2 O_2(g) \quad (\text{2.15})$$

$$K_3 = \frac{[e_{1/6O}^{2/3'}]^2 pO_2^{1/2}}{[O_{1/6O}] \cdot [V_{1/6O}]} \quad (\text{A.13})$$

Elektronøytralitet:

$$5[O_{1/6O}^{5/3'}] + 2[e_{1/6O}^{2/3'}] = [V_{1/6O}^{1/3^*}] \quad (\text{A.14})$$

antar at $2[e_{1/6O}^{2/3'}] \ll 5[O_{1/6O}^{5/3'}]$

$$\text{Elektronøytralitet: } 5[O_{1/6O}^{5/3'}] = [V_{1/6O}^{1/3^*}] \quad (\text{A.29})$$

Plassbegrensning:

$$\left[V_{1/60}^{1/3^*}\right] + \left[e_{1/60}^{2/3'}\right] + \left[O_{1/60}^{5/3'}\right] = 6 \quad (\text{A.16})$$

Antar at $\left[V_{1/60}^{1/3^*}\right]$ og $\left[O_{1/60}^{5/3'}\right] \gg \left[e_{1/60}^{2/3'}\right]$

$$\left[V_{1/60}^{1/3^*}\right] + \left[O_{1/60}^{5/3'}\right] = 6 \quad (\text{A.30})$$

Kombinerer med ligning A.29.

$$\left[V_{1/60}^{1/3^*}\right] = 5$$

$$\left[O_{1/60}^{5/3'}\right] = 1$$

Dette gir:

$$\left[e_{1/60}^{2/3'}\right] = (5K_3)^{1/2} pO_2^{-1/4} \quad (\text{A.31})$$

 V_o^{} som minoritet i område 4:**

$$K_3 = \left[e_{1/60}^{2/3'}\right]^2 pO_2^{1/2} \left[O_{1/60}^{5/3'}\right]^{-1} \left[V_{1/60}^{1/3^*}\right]^{-1} \quad (\text{A.13})$$

$$K_2 = \frac{\left[V_o^{**}\right] \left[e_{1/60}^{2/3'}\right]^2 pO_2^{1/2}}{\left[O_o^x\right] \left[V_{1/60}^{1/3^*}\right]^2} \quad (\text{A.3})$$

Setter inn i K_3 :

$$K_3 = \left[e_{1/60}^{2/3'}\right]^2 pO_2^{1/4} K_2^{1/2} \left[V_o^{**}\right]^{-1/2} \left[O_{1/60}^{5/3'}\right]^{-1} \quad (\text{A.32})$$

løser for $\left[V_o^{**}\right]$:

$$\left[V_o^{**}\right] = K_3^{-2} \left[e_{1/60}^{2/3'}\right]^2 pO_2^{1/2} K_2 \left[O_{1/60}^{5/3'}\right]^{-2} \quad (\text{A.33})$$

setter inn for $\left[e_{1/60}^{2/3'}\right]$ (ligning A.31):

$$[V_{\dot{O}}^{\bullet\bullet}] = K_3^{-2} 5K_3 pO_2^{-1/2} pO_2^{1/2} K_2 [O_{1/60}^{5/3'}]^{-2} \quad (\text{A.34})$$

trekker sammen:

$$[V_{\dot{O}}^{\bullet\bullet}] = 5K_3^{-1} K_2 [O_{1/60}^{5/3'}]^{-2} \quad (\text{A.35})$$

setter inn for $[O_{1/60}^{5/3'}] = 1$:

$$[V_{\dot{O}}^{\bullet\bullet}] = 5K_3^{-4} K_2 \quad (\text{A.36})$$

$[O_{1/60}^{2/3'}]$ som minoritet i område 4:

$$K_3 = [e_{1/60}^{2/3'}]^2 pO_2^{1/2} [O_{1/60}^{5/3'}]^{-1} [V_{1/60}^{1/3'}]^{-1} \quad (\text{A.13})$$

$$K_5 = \frac{[O_{1/60}^{2/3'}]^2}{[O_{1/60}^{5/3'}] [V_{1/60}^{1/3'}] pO_2^{1/2}} \quad (\text{A.23})$$

setter inn i K_3 :

$$K_3 = [e_{1/60}^{2/3'}]^2 pO_2^{1/2} [O_{1/60}^{5/3'}]^{-1} K_5 [O_{1/60}^{2/3'}]^{-2} [O_{1/60}^{5/3'}]^{-1} pO_2^{1/2} \quad (\text{A.37})$$

Trekker sammen og løser for $[O_{1/60}^{2/3'}]$:

$$K_3 = [e_{1/60}^{2/3'}]^2 pO_2^{1/4} [O_{1/60}^{5/3'}]^{-2} K_5 [O_{1/60}^{2/3'}]^{-2} \quad (\text{A.38})$$

$$[O_{1/60}^{2/3'}]^2 = K_3^{-1} [e_{1/60}^{2/3'}]^2 pO_2^{1/4} [O_{1/60}^{5/3'}]^{-2} K_5 \quad (\text{A.39})$$

$$[O_{1/60}^{2/3'}] = K_3^{-1/2} [e_{1/60}^{2/3'}] pO_2^{1/2} [O_{1/60}^{5/3'}]^{-1} K_5^{1/2} \quad (\text{A.40})$$

setter inn for $[O_{1/60}^{5/3'}] = 1$ og $[e_{1/60}^{2/3'}] = (5K_3)^{1/2} pO_2^{-1/4}$:

$$[O_{1/60}^{2/3'}] = K_3^{-1/2} (5K_3)^{1/2} pO_2^{-1/4} pO_2^{1/2} K_5^{1/2} \quad (\text{A.41})$$

trekker sammen:

$$[O_{1/60}^{2/3'}] = (5K_5)^{1/2} pO_2^{1/4} \quad (\text{A.42})$$

n som minoritet i område 4:

$$[V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}] = 5K_3^{-4} K_2 \quad (\text{A.43})$$

$$K_1 = [V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}] n^2 pO_2^{1/2} \quad (\text{A.1})$$

Løser for $[V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}]$ og kombinerer med A.43:

$$5K_3^{-4} K_2 = K_1 n^{-2} pO_2^{-1/2} \quad (\text{A.44})$$

Løser for n:

$$n = (1/\sqrt{5}) K_1^{1/2} K_2^{-1/2} K_3^3 pO_2^{-1/4} \quad (\text{A.45})$$

Område 5: Dannelse av O⁻radikaler

$$O_{1/60}^{5/3'} + V_{1/60}^{1/3^*} + 1/2 O_2 = 2O_{1/60}^{2/3'} \quad (\text{2.17})$$

Likevekt:

$$K_5 = \frac{[O_{1/60}^{2/3'}]^2}{[O_{1/60}^{5/3'}][V_{1/60}^{1/3^*}]pO_2^{1/2}} \quad (\text{A.23})$$

Elektronøytralitet:

$$5[O_{1/60}^{5/3'}] + 2[O_{1/60}^{2/3'}] = [V_{1/60}^{1/3^*}] \quad (\text{A.46})$$

antar at $2[O_{1/60}^{2/3'}] \gg 5[O_{1/60}^{5/3'}]$

$$2[O_{1/60}^{2/3'}] = [V_{1/60}^{1/3^*}] \quad (\text{A.47})$$

Plassbegrensning:

$$\left[O_{1/6O}^{5/3'}\right] + \left[O_{1/6O}^{2/3'}\right] + \left[V_{1/6O}^{1/3^*}\right] = 6 \quad (\text{A.48})$$

antar at $2\left[O_{1/6O}^{2/3'}\right] \gg 5\left[O_{1/6O}^{5/3'}\right]$

$$\left[O_{1/6O}^{2/3'}\right] + \left[V_{1/6O}^{1/3^*}\right] = 6 \quad (\text{A.49})$$

kombinerer plassbegrensning og elektronøytralitet:

$$\left[O_{1/6O}^{2/3'}\right] + 2\left[O_{1/6O}^{2/3'}\right] = 6 \quad (\text{A.50})$$

$$\left[O_{1/6O}^{2/3'}\right] = 2$$

$$\left[V_{1/6O}^{1/3^*}\right] = 4$$

Minoritet:

$$\left[O_{1/6O}^{5/3'}\right] = K_5 p O_2^{-1/2} \quad (\text{A.51})$$

$\left[O_{1/6O}^{2/3'}\right]$ som minoritet:

Elektronøytralitet:

$$5\left[O_{1/6O}^{5/3'}\right] + 2\left[O_{1/6O}^{2/3'}\right] = \left[V_{1/6O}^{1/3^*}\right] \quad (\text{A.46})$$

antar at $2\left[O_{1/6O}^{2/3'}\right] \ll 5\left[O_{1/6O}^{5/3'}\right]$

$$5\left[O_{1/6O}^{5/3'}\right] = \left[V_{1/6O}^{1/3^*}\right] \quad (\text{A.52})$$

Plassbegrensning:

$$\left[O_{1/6O}^{5/3'}\right] + \left[O_{1/6O}^{2/3'}\right] + \left[V_{1/6O}^{1/3^*}\right] = 6 \quad (\text{A.48})$$

antar at $2\left[O_{1/6O}^{2/3'}\right] \ll 5\left[O_{1/6O}^{5/3'}\right]$

$$[O_{1/6O}^{5/3'}] + [V_{1/6O}^{1/3*}] = 6 \quad (\text{A.53})$$

kombinerer elektronøytralitet og plassbegrensning:

$$[O_{1/6O}^{5/3'}] + 5[O_{1/6O}^{5/3'}] = 6 \quad (\text{A.54})$$

$$[O_{1/6O}^{5/3'}] = 1$$

$$[V_{1/6O}^{1/3*}] = 5$$

Minoritet:

$$[O_{1/6O}^{2/3'}] = (5K_5)^{-2} pO_2^{1/4} \quad (\text{A.55})$$

Område 6: Dannelse av O_2^- radikaler



Likevektsuttrykk:

$$K_6 = \frac{[O_2]}{[O_{2/6O}^{2/3'}] pO_2^{1/2}} \quad (\text{A.56})$$

elektronøytralitet:

$$[O_{2/6O}^{2/3'}] + [O_{1/6O}^{2/3'}] = 2 \quad (\text{A.57})$$

antar at $[O_{2/6O}^{2/3'}] \gg [O_{1/6O}^{2/3'}]$

$$[O_{2/6O}^{2/3'}] = 2$$

Minoritet:

$$[O_{1/6O}^{2/3}] = 2K_6^{-1} pO_2^{-1/2} \quad (\text{A.58})$$

$[O_{1/6O}^{2/3}]$ som dominerende defekt:

antar at $[O_{2/6O}^{2/3}] \ll [O_{1/6O}^{2/3}]$

$$[O_{1/6O}^{2/3}] = 2$$

Minoritet:

$$[O_{2/6O}^{2/3}] = 2K_6 pO_2^{1/2} \quad (\text{A.59})$$

A.1.2 Defektkonsentrasjon som funksjon av pO_2 i hydrogenfri atmosfære med konsentrasjon i bur begrenset til seks.

Område 2: $[e_{1/6O}^{2/3}]$ kompensert av $[V_O^{\bullet\bullet}]$:

$$O_O^x + 2V_{1/6O}^{1/3\bullet} = 2e_{1/6O}^{2/3\bullet} + V_O^{\bullet\bullet} + 1/2 O_2(g) \quad (2.18)$$

Likevektsuttrykk:

$$K_2 = \frac{[V_O^{\bullet\bullet}] [e_{1/6O}^{2/3\bullet}]^2 pO_2^{1/2}}{[O_O^x] [V_{1/6O}^{1/3\bullet}]^2} \quad (\text{A.60})$$

Elektronøytralitet med $[e_{1/6O}^{2/3\bullet}]$ som dominerende:

$$6[V_O^{\bullet\bullet}] = 2[e_{1/6O}^{2/3\bullet}] \quad (\text{A.61})$$

Plassbegrensning:

$$[e_{1/6O}^{2/3\bullet}] = 6$$

kombinerer plassbegrensning og elektronøytralitet:

$$3[V_o^{**}] = 6$$

$$[V_o^{**}] = 2$$

$V_{1/60}^{1/3*}$ som minoritet:

Setter $[O_o^x] = 1$, $[e_{1/60}^{2/3'}] = 6$ og $[V_o^{**}] = 2$ inn i K_2 :

$$[V_{1/60}^{1/3*}] = 6\sqrt{2}K_2^{-1/2}pO_2^{1/4} \quad (\text{A.62})$$

n som minoritet i område 2:

$$K_2 = \frac{[V_o][e_{1/60}]^2 pO_2^{1/2}}{[O_o][V_{1/60}]^2} \quad (\text{A.60})$$

$$K_1 = [V_o^{**}]n^2 pO_2^{1/2} \quad (\text{A.1})$$

Setter inn i K_2 :

$$K_2 = K_1n^{-2}pO_2^{-1/2}[e_{1/60}]^2 pO_2^{1/2}[V_{1/60}]^{-2} \quad (\text{A.63})$$

trekker sammen og setter inn for ligning A.62:

$$[V_{1/60}] = K_2^{-1/2}6\sqrt{2}pO_2^{1/4} \quad (\text{A.64})$$

$$K_2 = K_1n^{-2}[e_{1/60}]^2 K_2^{-1/2}1/72pO_2^{-1/2} \quad (\text{A.65})$$

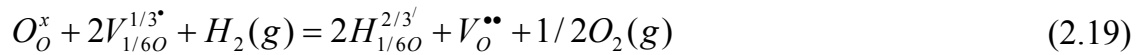
$$n = K_2^{-1/2}K_1^{1/2}[e_{1/60}]K_2^{1/2}1/6(2)^{-1/2}pO_2^{-1/4} \quad (\text{A.66})$$

trekker sammen og setter inn for $[e_{1/60}^{2/3'}] = 6$

$$n = (2)^{-1/2}K_1^{1/2}pO_2^{-1/4} \quad (\text{A.67})$$

A.1.3 Defekter som funksjon av pO_2 i H_2 / H_2O atmosfære med konsentrasjon i bur begrenset til to

Region 2: $H_{1/6O}^{2/3'}$ og $V_{1/6O}^{1/3'}$ som dominerende defekter.



$$K_2 = [H_{1/6O}^{2/3'}]^2 [V_O^{\bullet\bullet}] pO_2^{1/2} [O_O^x]^{-1} [V_{1/6O}^{1/3'}]^{-2} pH_2^{-1} \quad (A.68)$$

Elektronøytralitet:

$$[V_{1/6O}^{1/3'}] + 6[V_O^{\bullet\bullet}] = 2[H_{1/6O}^{2/3'}] \quad (A.69)$$

antar at $[V_{1/6O}^{1/3'}] \gg [V_O^{\bullet\bullet}]$

$$[V_{1/6O}^{1/3'}] = 2[H_{1/6O}^{2/3'}] \quad (A.70)$$

Plassbegrensning:

$$[V_{1/6O}^{1/3'}] + [V_O^{\bullet\bullet}] + [H_{1/6O}^{2/3'}] = 6 \quad (A.71)$$

Kombinerer elektronøytralitet og plassbegrensning:

$$[V_{1/6O}^{1/3'}] + [H_{1/6O}^{2/3'}] = 6 \quad (A.72)$$

$$[V_{1/6O}^{1/3'}] = 4$$

$$[H_{1/6O}^{2/3'}] = 2$$

Setter $[O_O^x] = 1$ og $pH_2 = \text{konstant}$:

$$K_2 \propto 1/4[V_O^{\bullet\bullet}]pO_2^{1/2} \quad (\text{A.73})$$

$$[V_O^{\bullet\bullet}] \propto 4K_2pO_2^{-1/2} \quad (\text{A.74})$$

$OH_{1/6O}^{2/3'}$ som minoritet:

$$K_2 = [H_{1/6O}^{2/3'}]^2 [V_O^{\bullet\bullet}] pO_2^{1/2} [O_O^x]^{-1} [V_{1/6O}^{1/3'}]^{-2} pH_2^{-1} \quad (\text{A.68})$$

Introduserer likevekt:

$$OH_{1/6O}^{2/3'} = H_{1/6O}^{2/3'} + 1/2O_2 \quad (\text{A.75})$$

$$K_H = [H_{1/6O}^{2/3'}] pO_2^{1/2} [OH_{1/6O}^{2/3'}]^{-1} \quad (\text{A.76})$$

$$[H_{1/6O}^{2/3'}] = K_H pO_2^{-1/2} [OH_{1/6O}^{2/3'}] \quad (\text{A.77})$$

$$[H_{1/6O}^{2/3'}]^2 = K_H^2 pO_2^{-1} [OH_{1/6O}^{2/3'}]^2 \quad (\text{A.78})$$

Setter inn i K_2 :

$$K_2 = K_H^2 [OH_{1/6O}^{2/3'}]^2 [V_O^{\bullet\bullet}] pO_2^{-1/2} [O_O^x]^{-1} [V_{1/6O}^{1/3'}]^{-2} pH_2^{-1} \quad (\text{A.79})$$

$$[OH_{1/6O}^{2/3'}] = K_2^{1/2} K_H^{-1} [V_O^{\bullet\bullet}]^{-1/2} pO_2^{1/4} [O_O^x]^{1/2} [V_{1/6O}^{1/3'}] pH_2^{1/2} \quad (\text{A.80})$$

setter inn $[V_{1/6O}^{1/3'}] = 4$ og $[V_O^{\bullet\bullet}] = 4K_2pO_2^{-1/2}pH_2$:

$$[OH_{1/6O}^{2/3'}] = 2K_H^{-1} pO_2^{1/2} [O_O^x]^{1/2} \quad (\text{A.81})$$

setter inn $[O_O^x] = 1$:

$$[OH_{1/60}^{2/3'}] = 2K_H^{-1} pO_2^{1/2} \quad (A.82)$$

n som minoritet i område 2:

$$K_2 = [H_{1/60}^{2/3'}]^2 [V_O^{**}] pO_2^{1/2} [O_O^x]^{-1} [V_{1/60}^{1/3'}]^{-2} pH_2^{-1} \quad (A.68)$$

$$K_1 = \frac{[V_O^{**}] n^2 pO_2^{1/2}}{[O_O^x]} \quad (A.1)$$

Setter inn i K_2 :

$$K_2 = [H_{1/60}^{2/3'}]^2 K_1 n^{-2} pO_2^{-1/2} pO_2^{1/2} [O_O^x]^{-1} [O_O^x] [V_{1/60}^{1/3'}]^{-2} pH_2^{-1} \quad (A.83)$$

Trekker sammen og setter inn for $[V_{1/60}] = 4$ og $[H_{1/60}] = 2$:

$$n = 1/2 K_1^{1/2} K_2^{-1/2} pH_2^{-1/2} \quad (A.84)$$

$O_{1/60}^{5/3'}$ som minoritet i område 2:

$$K_3 = \frac{[OH_{1/60}]^2}{[O_{1/60}][V_{1/60}] pH_2 O} \quad (A.85)$$

Løser K_3 for $[V_{1/60}^{1/3'}]$:

$$[V_{1/60}^{1/3'}] = K_3^{-1} [OH_{1/60}^{2/3'}]^2 [O_{1/60}^{5/3'}]^{-1} pH_2 O^{-1} \quad (A.86)$$

Setter inn i K_2 :

$$K_2 = [H_{1/60}^{2/3'}]^2 [V_O^{**}] pO_2^{1/2} [O_O^x]^{-1} K_3^2 [OH_{1/60}^{2/3'}]^3 [O_{1/60}^{5/3'}]^2 pH_2 O^2 pH_2^{-1} \quad (A.87)$$

Løser for $[O_{1/60}^{5/3'}]$:

$$[O_{1/60}^{5/3'}] = K_2^{1/2} [H_{1/60}^{2/3'}]^{-1} [V_O^{**}]^{-1/2} pO_2^{-1/4} [O_O^x]^{1/2} K_3^{-1} [OH_{1/60}^{2/3'}]^2 pH_2 O^{-1} pH_2^{1/2} \quad (A.88)$$

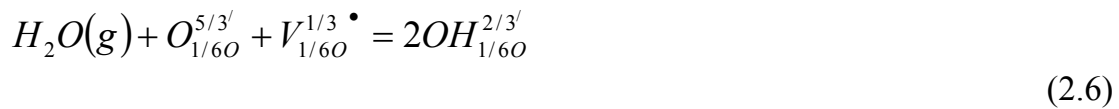
Setter inn for $[H_{1/6O}^{2/3'}] = 2$, $[V_O^{\bullet\bullet}] = 4K_2 pO_2^{-1/2} pH_2$ og $[OH_{1/6O}^{2/3'}] = 2K_H^{-1} pO_2^{1/2}$:

$$[O_{1/6O}^{5/3'}] = [O_O^x]^{1/2} K_3^{-1} K_H^{-2} pO_2 pH_2 O^{-1} pH_2^{1/2} \quad (\text{A.89})$$

Setter $O_O^x = 1$ og pH_2O og $pH_2 = \text{konstant}$

$$[O_{1/6O}^{5/3'}] \propto K_3^{-1} K_H^{-2} pO_2 \quad (\text{A.90})$$

Region 3: $OH_{1/6O}^{2/3'}$ kompensert av $V_{1/6O}^{1/3\bullet}$ som dominerende defekter.



Elektronøytralitet:

$$5[O_{1/6O}^{5/3'}] + 2[OH_{1/6O}^{2/3'}] = [V_{1/6O}^{1/3\bullet}] \quad (\text{A.91})$$

antar at $5[O_{1/6O}^{5/3'}] \ll 2[OH_{1/6O}^{2/3'}]$

$$2[OH_{1/6O}^{2/3'}] = [V_{1/6O}^{1/3\bullet}] \quad (\text{A.92})$$

Plassbegrensning:

$$[O_{1/6O}^{5/3'}] + [OH_{1/6O}^{2/3'}] + [V_{1/6O}^{1/3\bullet}] = 6 \quad (\text{A.93})$$

antar at $[O_{1/6O}^{5/3'}] \ll [OH_{1/6O}^{2/3'}]$

$$[OH_{1/6O}^{2/3'}] + [V_{1/6O}^{1/3\bullet}] = 6 \quad (\text{A.94})$$

Kombinerer plassbegrensning og elektronøytralitet:

$$[OH_{1/60}^{2/3'}] = 2$$

$$[V_{1/60}^{1/3^*}] = 4$$

setter inn i likevektsuttrykk (ligning A.85):

$$[O_{1/60}^{5/3'}] = K_3^{-1} pH_2O^{-1} \quad (A.95)$$

Setter $pH_2O =$ konstant:

$$[O_{1/60}^{5/3'}] \propto K_3^{-1} \quad (A.96)$$

$H_{1/60}^{2/3'}$ som minoritet i område 3:

$$K_3 = \frac{[OH_{1/60}]^2}{[O_{1/60}][V_{1/60}]pH_2O} \quad (A.85)$$

introduserer likevekt:

$$OH_{1/60}^{2/3'} = H_{1/60}^{2/3'} + 1/2O_2 \quad (A.75)$$

$$K_H = [H_{1/60}^{2/3'}]pO_2^{1/2}[OH_{1/60}^{2/3'}]^{-1} \quad (A.97)$$

$$[OH_{1/60}^{2/3'}] = K_H^{-1}[H_{1/60}^{2/3'}]pO_2^{1/2} \quad (A.98)$$

Setter inn i K_3 :

$$K_3 = K_H^{-2}[H_{1/60}^{2/3'}]^2 pO_2 [O_{1/60}^{5/3'}]^{-1} [V_{1/60}^{1/3^*}]^{-1} pH_2O^{-1} \quad (A.99)$$

Løser for [H]:

$$[H_{1/60}^{2/3'}] = K_3^{1/2} K_H pO_2^{-1/2} [O_{1/60}^{5/3'}]^{1/2} [V_{1/60}^{1/3^*}]^{1/2} pH_2O^{1/2} \quad (A.100)$$

Setter inn for $[O_{1/60}^{5/3'}] = K_3^{-1} pH_2O^{-1}$ og $[V_{1/60}^{1/3^*}] = 4$:

$$[H_{1/60}^{2/3'}] = 2K_3^{1/2} K_H pO_2^{-1/2} K_3^{-1/2} pH_2O^{-1/2} pH_2O^{1/2} \quad (\text{A.101})$$

trekker sammen:

$$[H_{1/60}^{2/3'}] = 2K_H pO_2^{-1/2} \quad (\text{A.102})$$

n som minoritet i område 3:

$$K_3 = \frac{[OH_{1/60}]^2}{[O_{1/60}][V_{1/60}]pH_2O} \quad (\text{A.99})$$

Introduserer ligning for reduksjon:

$$O_{1/60}^{5/3'} + V_{1/60}^{1/3^*} = 2e_{1/60}^{2/3'} + 1/2O_2(g) \quad (2.15)$$

$$K_r = [e_{1/60}^{2/3'}]^2 pO_2^{1/2} [O_{1/60}^{5/3'}]^{-1} [V_{1/60}^{1/3^*}]^{-1} \quad (\text{A.103})$$

løser for $[O_{1/60}^{5/3'}]$:

$$[O_{1/60}^{5/3'}] = K_r^{-1} [e_{1/60}^{2/3'}]^2 pO_2^{1/2} [V_{1/60}^{1/3^*}]^{-1} \quad (\text{A.104})$$

setter inn i K_3 :

$$K_3 = [OH_{1/60}^{2/3'}]^2 K_r [e_{1/60}^{2/3'}]^{-2} pO_2^{-1/2} [V_{1/60}^{1/3^*}] [V_{1/60}^{1/3^*}]^{-1} pH_2O^{-1} \quad (\text{A.105})$$

Løser for $[e_{1/60}^{2/3'}]$:

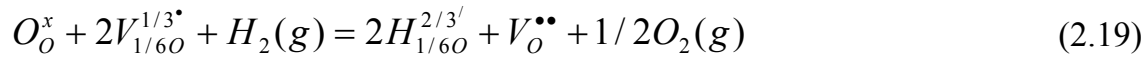
$$[e_{1/60}^{2/3'}] = K_3^{-1/2} K_r^{1/2} [OH_{1/60}^{2/3'}] pO_2^{-1/4} pH_2O^{-1} \quad (\text{A.106})$$

Setter inn for $[OH_{1/60}^{2/3'}] = 2$ og $pH_2O = \text{konstant}$:

$$[e_{1/6O}^{2/3'}] \propto 2K_3^{-1/2} K_r^{1/2} pO_2^{-1/4} \quad (\text{A.107})$$

A.1.4 Defekter som funksjon av pO_2 i H_2 / H_2O atmosfære med konsentrasjon i bur begrenset til seks

Region 2: $H_{1/6O}^{2/3'}$ og $V_O^{\bullet\bullet}$ som dominerende defekter



$$K_2 = \frac{[H_{1/6O}^{2/3'}]^2 [V_O^{\bullet\bullet}] pO_2^{1/2}}{[O_O^x] [V_{1/6O}^{1/3*}]^2 pH_2} \quad (\text{A.108})$$

El.nøyt. for H:

$$[V_{1/6O}^{1/3*}] + 6[V_O^{\bullet\bullet}] = 2[H_{1/6O}^{2/3'}] \quad (\text{A.109})$$

antar at

$$[V_{1/6O}^{1/3*}] \ll 6[V_O^{\bullet\bullet}]$$

$$3[V_O^{\bullet\bullet}] = [H_{1/6O}^{2/3'}] \quad (\text{A.110})$$

Plassbegrensning:

$$[V_{1/6O}^{1/3*}] + [H_{1/6O}^{2/3'}] = 6 \quad (\text{A.111})$$

$$[H_{1/6O}^{2/3'}] = 6$$

$$[V_O^{\bullet\bullet}] = 2$$

Minoritet:

setter inn for $[H_{1/60}^{2/3'}] = 6$, $[V_{O}^{**}] = 2$ og $[O_{O}^x] = 1$, samt setter $pH_2 = 1$ i ligning A.108:

$$[V_{1/60}^{1/3*}] = 6\sqrt{2}K_2^{-1/2}pO_2^{1/4} \quad (\text{A.112})$$

n som minoritet:

$$K_2 = \frac{[H_{1/60}^{2/3'}]^2 [V_{O}^{**}] pO_2^{1/2}}{[O_{O}^x] [V_{1/60}^{1/3*}]^2 pH_2} \quad (\text{A.108})$$

$$K_1 = \frac{[V_{O}^{**}] n^2 pO_2^{1/2}}{[O_{O}^x]} \quad (\text{A.1})$$

Setter inn i K_2 :

$$K_2 = [H_{1/60}^{2/3'}]^2 K_1 n^{-2} pO_2^{-1/2} pO_2^{1/2} [V_{1/60}^{1/3*}]^2 \quad (\text{A.113})$$

Trekker sammen:

$$K_2 = [H_{1/60}^{2/3'}]^2 K_1 n^{-2} [V_{1/60}^{1/3*}]^2 \quad (\text{A.114})$$

$$n = K_2^{-1/2} [H_{1/60}^{2/3'}] K_1^{1/2} [V_{1/60}^{1/3*}]^{-1} \quad (\text{A.115})$$

fra minoritet K_2 :

$$[V_{1/60}^{1/3*}] = 6\sqrt{2}K_2^{-1/2}pO_2^{1/4} \quad (\text{A.112})$$

setter inn i n:

$$n = K_2^{-1/2} [H_{1/60}^{2/3'}] K_1^{1/2} 1/6(2)^{-1/2} K_2^{1/2} pO_2^{-1/4} \quad (\text{A.113})$$

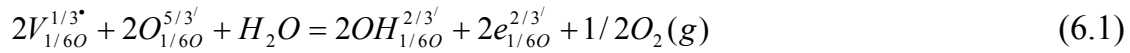
trekker sammen:

$$n = [H_{1/60}^{2/3'}] K_1^{1/2} pO_2^{-1/2} 1/6(2)^{-1/4} \quad (\text{A.114})$$

$$[H_{1/60}^{2/3'}] = 6$$

$$n = (2)^{-1/2} K_1^{1/2} pO_2^{-1/4} \quad (115)$$

A.2 Kombinert hydratiserings- og reduksjonsreaksjon



Likevektsuttrykk:

$$K = [OH_{1/60}^{2/3'}]^2 [e_{1/60}^{2/3'}]^2 pO_2^{1/2} [O_{1/60}^{5/3'}]^{-2} [V_{1/60}^{1/3^*}]^{-2} pH_2O^{-1} \quad (A.116)$$

Plassbegrensning

$$[OH_{1/60}^{2/3'}] + [e_{1/60}^{2/3'}] + [O_{1/60}^{5/3'}] + [V_{1/60}^{1/3^*}] = 6 \quad (A.117)$$

$$\text{Setter } [O_{1/60}^{5/3'}] pg [e_{1/60}^{2/3'}] \ll [OH_{1/60}^{2/3'}] pg [V_{1/60}^{1/3^*}]$$

det gir

$$[OH_{1/60}^{2/3'}] + [V_{1/60}^{1/3^*}] = 6 \quad (A.118)$$

Elektronøytralitet:

$$5[O_{1/60}^{5/3'}] + 2[OH_{1/60}^{2/3'}] + 2[e_{1/60}^{2/3'}] = [V_{1/60}^{1/3^*}] \quad (A.119)$$

$$\text{antar at } 5[O_{1/60}^{5/3'}] pg [e_{1/60}^{2/3'}] \ll 2[OH_{1/60}^{2/3'}]$$

$$2[OH_{1/60}^{2/3'}] = [V_{1/60}^{1/3^*}] \quad (A120)$$

Kombinerer plassbegrensning og elektronøytralitet:

$$[OH_{1/6O}^{2/3'}] = 2$$

$$[V_{1/6O}^{1/3*}] = 4$$

Setter inn i likevektsuttrykk

$$K^{1/2} = 1/2 [e_{1/6O}^{2/3'}] pO_2^{1/4} [O_{1/6O}^{5/3'}]^{-1} pH_2O^{-1/2} \quad (\text{A.121})$$

Likevektsuttrykk for hydratisering:

$$K_h = [OH_{1/6O}^{2/3'}]^2 pH_2O^{-1} [O_{1/6O}^{5/3'}]^{-1} [V_{1/6O}^{1/3*}]^{-1} \quad (\text{A.122})$$

Løser for $[O_{1/6O}^{5/3'}]$ og setter inn for $[OH_{1/6O}^{2/3'}] = 2$ og $[V_{1/6O}^{1/3*}] = 4$:

$$[O_{1/6O}^{5/3'}] = K_h^{-1} pH_2O^{-1} \quad (\text{A.123})$$

Setter inn i K:

$$K^{1/2} = 1/2 [e_{1/6O}^{2/3'}] pO_2^{1/4} K_h pH_2O pH_2O^{-1/2} \quad (\text{A.124})$$

Trekker sammen og løser for $[e_{1/6O}^{2/3'}]$:

$$[e_{1/6O}^{2/3'}] = 2K^{1/2} K_h^{-1} pO_2^{-1/4} pH_2O^{-1/2} \quad (6.2)$$

Ledningsevne som funksjon av temperatur

Figur x viser Arrheniusplot av $\log(\sigma T)$ vs. $1/T$ i reduserende atmosfære ($pO_2 \sim 10^{-15}$). Stigningstall for kurven er -12845. Ligning 2.26 gir forholdet mellom elektronisk

ledningsevne (σ_{el}), aktiveringsenergi, E_A , Entalpi for dannelse av elektrondefekter og T:

$$\sigma_{el} = konst.T^{-1} \exp\left(-\frac{\Delta H_{el}}{2kT} - \frac{E_A}{kT}\right) \quad (2.26)$$

Total aktiveringsenergi for elektronisk ledningsevne blir

$$-\frac{\Delta H_{el}}{2k} - \frac{E_A}{k} = -12845 \quad (A.125)$$

$k = 1,38 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$ og $E_A = 0,2 \text{ eV}$

$$E_A = 3,545 \cdot 10^{-19} \text{ J}$$

Omregnet i elektronvolt blir dette 2.6 eV.

$$E_A = 3,545 \cdot 10^{-19} \text{ J} \cdot 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1} = 213,43 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Dette er aktiveringsenergi beregnet med utgangspunkt i at elektronisk ledning foregår via mekanismen for lite polaron.

Aktiveringsenergi for ionisk ledningsevne blir

$$\frac{-E_A}{2k} = -7594 \quad (A.126)$$

$k = 1,38 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$

$$E_A = 2,0959 \text{ eV} = 19 \text{ J}$$

Omregnet i elektronvolt: 1,3 eV

Molar aktiveringsenergi: 126,175 kJ mol⁻¹.