

Popularnonaukowe streszczenie projektu

Możliwość użycia danego materiału w konkretnym zastosowaniu technicznym uwarunkowana jest od tego czy spełnia on wiele, zwykle wyśrubowanych, parametrów dotyczących właściwości fizycznych i chemicznych. W większości przypadków nie jest jednak możliwe opracowanie idealnego tworzywa, spełniającego w doskonały sposób wszystkie stawiane mu wymagania. W praktyce wybiera się raczej bezpieczne i tanie materiały, które zapewnią długoczasowe działanie, kosztem nieco gorszych parametrów użytkowych. Możliwe jest także podejście alternatywne, wykorzystujące materiały kompozytowe, w których oba (lub więcej) składników współdziałają w sposób synergiczny, tak aby w maksymalnie możliwym zakresie spełnić wymagania dotyczące właściwości materiałowych (dobrym przykładem w tym zakresie jest chociażby żelbet).

W wielu zastosowaniach elektrochemicznych (takich jak ogniwa, elektrolizery czy membrany) przewodnictwo elektryczne realizowane poprzez składową elektronową (ruch elektronów), jak również jonową (ruch różnego rodzaju jonów) jest kluczowym parametrem determinującym możliwość użycia danego związku w praktyce. Takie mieszane jonowo-elektronowe przewodnictwo jest również przedmiotem zainteresowania wielu naukowców ze względu na fakt, że jest ono uwarunkowane od wielu czynników związanych ze składem chemicznym materiału i jego budową wewnętrzną (rodzajem i układem atomów) oraz mikrostrukturą (czyli wielkością, kształtem i morfologią budujących go ziaren).

W niniejszym projekcie celem naukowym jest opracowanie membran ceramicznych wykazujących duże mieszane przewodnictwo jonowo-elektronowe. Osiągnięte to będzie na drodze zaawansowanych metod obliczeniowych i badawczych dotyczących doboru składu chemicznego w grupie skomplikowanych, warstwowych tlenków o składzie $(\text{Ln}_{2-x}\text{A}'_x)_{1-y}\text{Ni}_{1-z}\text{B}'_z\text{O}_{4\pm\delta}$ (Ln - wybrane lantanowce; A' - Sr, Ba; B' - wybrane metale 3d, np. Cu; In, Ga) oraz na drodze modyfikacji powierzchni ziaren wyjściowego materiału poprzez utworzenie funkcjonalnej warstwy o odpowiednio dobranym składzie odpowiadającym tlenkowi $\text{A}_{n+1}\text{B}_n\text{O}_{3n+1}$ dla $n > 1$ (np. $\text{Ln}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$). Zainteresowanie związkami typu $(\text{Ln}_{2-x}\text{A}'_x)_{1-y}\text{Ni}_{1-z}\text{B}'_z\text{O}_{4\pm\delta}$ wynika z faktu ich bardzo dobrej stabilności chemicznej, niskiej rozszerzalności termicznej oraz wysokiego przewodnictwa jonowo-elektronowego. Związki te spełniają wiele z kryteriów stawianym materiałom dla wytworzenia membran. Ich główną wadą jest jednak natura przewodzenia jonów i elektronów, która ma charakter dwuwymiarowy w przestrzeni. Zaprezentowana w projekcie nowa idea odpowiada wytworzeniu kompozytowej membrany, w której materiał bazowy wykazuje bardzo wysokie wartości przewodnictwa jonowo-elektronowego w dwóch kierunkach przestrzennych, a warstwa zewnętrzna (modyfikująca granice międzyziarnowe) umożliwia łatwe przeniesienie ładunku elektrycznego (jonów i elektronów) pomiędzy ziarnami.

Metodyka badań (a więc naukowy sposób realizacji zaplanowanych zadań badawczych) w projekcie bazuje na starannie zaplanowanych pomiarach z uwzględnieniem zaawansowanych technik obliczeniowych i eksperymentalnych. Metodyka ta obejmuje: obliczenia komputerowe właściwości strukturalnych materiałów z grupy $(\text{Ln}_{2-x}\text{A}'_x)_{1-y}\text{Ni}_{1-z}\text{B}'_z\text{O}_{4\pm\delta}$, zaawansowane komputerowe obliczenia kwantowo-mechaniczne, otrzymywanie materiałów metodą wysokotemperaturową oraz metodą typu chemii mokrej, pomiary struktury krystalicznej w temperaturze pokojowej i w temperaturach wysokich, uzupełniające badania spektroskopowe, pomiary zależności zmian masy próbki od temperatury, co umożliwia wyznaczenie zawartości tlenu i jej zależności od temperatury, pomiary przewodnictwa elektrycznego (przewodnictwo całkowite, wyznaczenie składowej jonowej i elektronowej) oraz tzw. współczynnika Seebecka w funkcji temperatury i ciśnienia cząstkowego tlenu w atmosferze, określenie współczynnika dyfuzji D oraz stałej wymiany powierzchniowej k z pomiarów relaksacyjnych (są to bardzo ważne parametry określające transport jonowo-elektronowy), pomiary rozszerzalności cieplnej i chemicznej, jak również badania stabilności chemicznej oraz przewodzenia tlenu przez membrany w funkcji temperatury oraz ich grubości.

Proponowana metodyka zapewni efektywne wykorzystanie zasobów ludzkich i technicznych dzięki znacznej roli w projekcie obliczeń komputerowych, które pozwolą na ograniczenie liczby próbek do badań tylko do tych najbardziej obiecujących i naukowo interesujących. Realizacja proponowanych zadań badawczych będzie miała znaczący wpływ na rozwój chemii i fizyki ciała stałego w aspekcie zrozumienia mechanizmu transportu jonowo-elektronowego w gęstych membranach o przewodnictwie jonowo-elektronowym. Przewyciężenie rozpoznanych problemów w badanej grupie tlenków pozwoli uzyskać związki oraz modyfikowane mikrostrukturalnie membrany o ulepszonych właściwościach użytkowych. To z kolei będzie miało duże znaczenie dla dalszego rozwoju technologii membran ceramicznych do częściowego utleniania metanu, separacji gazów, i ogólnie, dla zastosowania w czystych i odnawialnych technologiach energetycznych. Wobec powyższego, wpływ proponowanych badań na społeczeństwo jest nie do przecenienia.