

Podjęta w ramach doktoratu oraz niniejszego projektu tematyka znajduje się na pograniczu inżynierii materiałowej i energetyki. Przedmiotem rozprawy jest opracowanie materiałów elektrodowych, dokładniej elektrody powietrznej, dla stałotlenkowych ogniw paliwowych oraz wysokotemperaturowych elektrolizerów pary wodnej należących do ogólnie pojętych technologii wodorowych. Rozwój tych technologii wydaje się być szczególnie istotny w dobie coraz wyższego zapotrzebowania na energię elektryczną oraz redukcji udziału konwencjonalnych źródeł energii w mixie energetycznym. Implementacja stałotlenkowych ogniw elektrochemicznych na szerszą skalę limitowana jest m.in. ich ceną, słabo rozwiniętą infrastrukturą wodorową oraz czasem użytkowania takich ogniw. Ograniczenia te wynikają głównie z wysokiej temperatury ich pracy, dlatego też rozwój ogniw skierowany jest na obniżenie temperatury ich działania, co wymaga opracowania nowych, efektywnych, działających w obniżonym zakresie temperaturowym komponentów. Istotny wpływ na efektywność pracy ogniw mają starty polaryzacyjne elektrody powietrznej, dlatego też wnioskodawca podjął się w swojej rozprawie doktorskiej opracowania nowych, efektywnie pracujących materiałów elektrodowych dla stałotlenkowych ogniw elektrochemicznych.

Badania prowadzone w ramach pracy doktorskiej koncentrują się wokół dwóch grup materiałów na bazie związków miedzi, tlenków  $\text{Ln}_{1-x}(\text{Ba},\text{Sr})_x\text{Cu}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}_{3-\delta}$  o strukturze perowskitu oraz tlenków warstwowych  $\text{Ln}_{2-x}(\text{Ba},\text{Sr})_x\text{Cu}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}_{4\pm\delta}$  z tzw. serii Ruddlesdena-Poppera. Praca ma na celu określenie korelacji pomiędzy składem chemicznym, strukturą krystaliczną, niestechiometrią tlenową, stabilnością chemiczną i termiczną a właściwościami transportowymi i katalitycznymi w analizowanych materiałach. Ponadto, rozprawa ma na celu wyselekcjonowanie najbardziej obiecujących materiałów oraz ocenę ich efektywności podczas pracy w ogniwach elektrochemicznych, a tym samym określenie ich potencjału aplikacyjnego dla technologii wodorowych. Zaplanowane w ramach projektu Etuda badania mają na celu zdefiniowanie mechanizmów przewodnictwa jonowego, określenie typów obecnych w strukturze defektów chemicznych, drogi ich dyfuzji oraz powiązania ich ze składem chemicznym. Projekt ma na celu określenie, w sposób teoretyczny (obliczenia kwantowo-mechaniczne) jak i empiryczny, korelacji pomiędzy strukturą elektronową, jej zmianami w związku z zastosowanymi podstawieniami a właściwościami transportowymi oraz katalitycznymi dla badanych tlenków. Ponadto, część z planowanych badań ma na celu weryfikację możliwości wystąpienia przewodnictwa protonowego w rozważanych materiałach z serii  $\text{Ln}_{2-x}(\text{Ba},\text{Sr})_x\text{Cu}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}_{4\pm\delta}$  oraz  $\text{Ln}_{1-x}(\text{Ba},\text{Sr})_x\text{Cu}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}_{3-\delta}$ , a także określenia ich stabilności względem elektrolitów stosowanych w stałotlenkowych ogniwach elektrochemicznych z elektrolitem protonowo-przewodzącym.

Główna część badań, wykonywana w jednostce macierzystej (Katedra Energetyki Wodorowej AGH) jak i instytucji przyjmującej wnioskodawcę na staż naukowy (Wydział Fizyki Ciała Stałego, Instytut Maxa Plancka), skupiać się będzie na określeniu charakteru występującego w analizowanych tlenkach na bazie miedzi przewodnictwa elektrycznego. Kluczowym będzie wyodrębnienie składowych, jonowej oraz elektronowej, z całkowitego przewodnictwa elektrycznego. Planowane podczas czasu trwania projektu badania relaksacji prądowej, relaksacji masy oraz pomiary przepuszczalności tlenu przez gęste spieki wykonane z analizowanych tlenków umożliwią wyznaczenie współczynnika dyfuzji tlenu  $D$  oraz współczynnika wymiany powierzchniowej  $k$ . Dodatkowo, w ramach projektu wykonane zostaną obliczenia kwantowo-mechaniczne *ab initio* struktury elektronowej dla wybranych materiałów. Obliczenia będą uwzględniały wyznaczenie entalpii tworzenia defektów oraz energii sieciowej, co pozwoli na dokładniejszą interpretację wyników otrzymanych z pomiarów przewodnictwa elektrycznego. Ponadto, w projekcie planuje się weryfikację możliwości wstępowania przewodnictwa protonowego, poprzez wykonanie pomiarów termogravimetrycznych określających zdolność wbudowywania protonów do struktury krystalicznej tlenków oraz przeprowadzenie pomiarów przewodnictwa w atmosferach o różnym stopniu nawilżeniu. W celu określania potencjału analizowanych tlenków  $\text{Ln}_{2-x}(\text{Ba},\text{Sr})_x\text{Cu}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}_{4\pm\delta}$  oraz  $\text{Ln}_{1-x}(\text{Ba},\text{Sr})_x\text{Cu}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}_{3-\delta}$  jako materiały elektrodowe dla stałotlenkowych ogniw paliwowych z protonowo-przewodzącym elektrolitem zaplanowane są pomiary stabilności chemicznej względem stosowanych w tych ogniwach elektrolitów.

Zagadnienia analizowane podczas projektu wydają się być istotne, zarówno w aspekcie czysto naukowym, gdyż stanowią one uzupełnienie wiedzy na temat związków miedzi z zakresu fizyki ciała stałego, jak również w aspekcie aplikacyjnym tj. zastosowaniu badanych tlenków w stałotlenkowych ogniwach elektrochemicznych. Zrozumienie procesów zachodzących w elektrodach powietrznych oraz określenie czynników limitujących ich sprawność, m.in. poszczególnych etapów reakcji redukcji tlenu (jego utleniania w przypadku pracy w trybie elektrolizera) pozwolą na opracowanie bardziej wydajnych materiałów elektrodowych, a tym samym rozwój stałotlenkowych ogniw paliwowych i wysokotemperaturowych elektrolizerów pary wodnej.