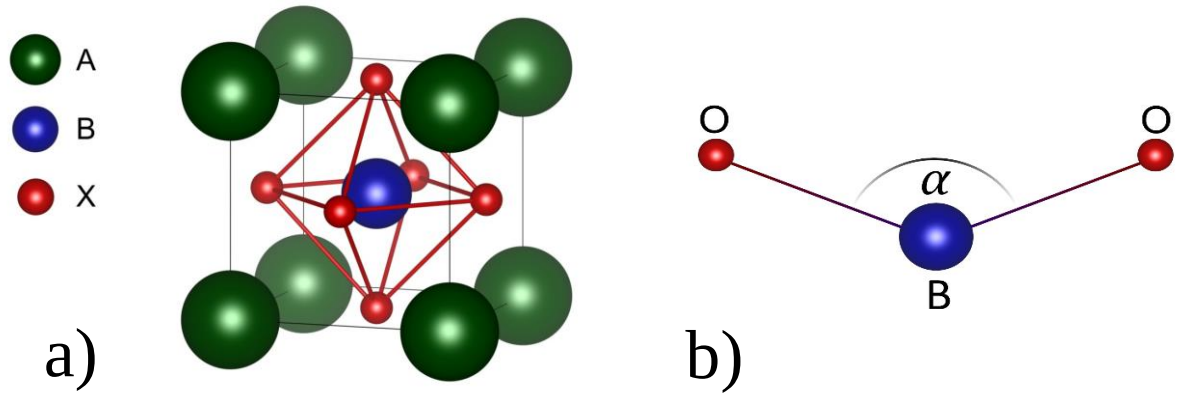
Nr rejestracyjny: 2021/41/N/ST5/03437; Kierownik projektu: mgr inż. Jagoda Ewa Budnik

Wpływ struktury krystalicznej na termodynamikę transportu protonowego w materiałach perowskitowych

Tlenki trójprzewodzące (TCO) są fascynującą grupą materiałów, która zyskuje coraz większe zainteresowanie w różnych dziedzinach nauki ze względu na ich potencjalne zastosowanie w szeregu urządzeń elektrochemicznych, takich jak separatory wodoru czy elektrody do protonowych ceramicznych urządzeń elektrochemicznych (PCEC), będącymi obiecującą alternatywą dla popularnie stosowanych stałotlenkowych ogniw paliwowych z elektrolitem przewodzącym jony tlenu (SOC). PCEC mogą posiadać wiele zalet, takich jak dłuższa żywotność ogniw oraz wolniejsza degradacja, co w konsekwencji przekłada się na niższe koszty utrzymania. Ceramika protonowa zapewnia lepszą wydajność w niższych temperaturach niż konwencjonalne przewodniki jonów tlenu.

Celem projektu jest określenie zależności między strukturą krystaliczną a transportem protonów w wybranych grupach materiałów perowskitowych (ogólny wzór chemiczny ABX_3) wykazujących mieszane przewodnictwo jonowo-elektronowe (MIEC). Materiały wybrane do badań to TCO na bazie perowskitu, które można podzielić na dwie grupy: materiały o znacznie niższej przewodności jonowej niż elektronowa ($t_{el}\approx1$) oraz materiały o niskiej przewodności elektronowej a dominującym przewodnictwie jonów tlenu ($t_{ion}\approx1$). Pierwsza grupa badanych materiałów to związki $SrFe_{1-x}Co_xO_{3-\delta}$ (dla x = 0,1, 0,2, 0,3, 0,4, 0,5, 0,8) oraz $Ba_xSr_{1-x}Ti_{1-y}Fe_yO_{3-\delta}$ (dla x = 0,5 i y = 0,6 - 0,8), natomiast druga grupa związana jest z domieszkowanym roztworem stałym ceranu-cyrkonianu baru: $Ba_{0,6}Ce_{0,2}Zr_{0,2}Y_{0,1}M_{0,1}O_{3-\delta}$ (gdzie M = Tb, Pr, Fe).

Materiały TCO są w stanie przewodzić trzy ruchliwe nośniki ładunku – elektrony/dziury, jony tlenu i protony. Aby wprowadzić protony do materiału TCO, należy go wystawić na działanie nawilżonej atmosfery. W zależności od chemii defektów w różnych warunkach termodynamicznych (dominującej koncentracji wakansów lub dziur elektronowych), materiał może pochłaniać wodę w wyniku różnych procesów, tworząc defekty protonowe kosztem wakansów lub dziur. Koncentracja protonów w materiale zależy jednak również od jego struktury krystalicznej i jonów w komórce elementarnej (rys. 1a). Badania wykazały, że jednym z czynników silnie wpływających na proces pochłaniania wody jest ugięcie wiązań tlen-metal-tlen w komórce elementarnej perowskitu (rys. 1b). W celu zbadania tych procesów wykorzystana zostanie dyfraktometria rentgenowska (XRD) i wybrane metody spektroskopowe. Metoda XRD pozwala określić ogólną strukturę krystaliczną materiału w próbce oraz jej czystość fazową (czy występuje w niej tylko jeden rodzaj materiału, czy więcej). Badania spektroskopowe z użyciem XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy) i XAFS (X-ray Absorption Fine Structure) mogą dostarczyć cennych informacji na temat stopnia utlenienia metali przejściowych oraz o lokalnym ułożeniu atomów w komórce elementarnej, pozwalając na wyznaczenie kąta α pomiędzy wiązaniami przedstawionymi na rys. 1b.



Rys. 1. a) Idealnie regularna komórka elementarna perowskitu (ABX_3); b) Ugięte wiązania pomiędzy kationem B a sąsiadującymi z nim jonami tlenu (X - tlen)

W celu analizy procesu pochłaniania wody w badanych tlenkach, zostaną one zbadane metodą termograwimetryczną (TG). Umożliwia ona określenie stężenia protonów i entalpii uwadniania w materiałach poprzez obserwację zmiany masy próbki w funkcji temperatury. Szczególnie istotną częścią projektu będzie zbadanie właściwości transportowych materiałów przy użyciu technik stało- i zmiennoprądowych. Wykorzystanie metody relaksacji przewodnictwa elektrycznego (ECR) pozwali określić parametry transportowe, takie jak entalpia ruchliwości, współczynniki dyfuzji i ruchliwość protonów w strukturze.

Szereg czynników, takich jak powinowactwo elektronowe atomów, odkształcenia struktury, a także kowalencyjność wiązań metal przejściowy-tlen mogą odgrywać krytyczną rolę w analizie i zrozumieniu mechanizmów związanych z pochłanianiem wody przez TCO.