Streszczenie

Celem niniejszej pracy jest weryfikacja wpływu domieszkowania materiałów o strukturze perowskitu (pojedynczego $SrTiO_{3-\delta}$ – STO oraz podwójnego $Sr_2Fe_{1.5}Mo_{0.5}O_{6-\delta}$ – SFM) metalami przejściowymi (Fe, Co, Ni lub Co) oraz zbadanie zdolności do kontrolowanej eksolucji metalicznych nanocząstek. Dodatkowo zbadano także wpływ wprowadzonych domieszek na stabilność w warunkach pracy ogniw SOC oraz określono właściwości istotne z punktu widzenia tych urządzeń elektrochemicznych takie jak przewodnictwo elektryczne czy właściwości katalityczne.

Jako pierwszy materiał wybrano tytanian strontu domieszkowany lantanem oraz cerem w podsieci A. Poprzez wprowadzenie niklu oraz dodatkowego metalu przejściowego (Fe, Co lub Cu) otrzymano jednofazowy perowskit, którego współczynnik rozszerzalności termicznej jest porównywalny z wartościami odpowiadającymi elektrolitowi z YSZ czy cermetowi niklowemu. Po redukcji struktura regularna perowskitu pozostaje stabilna i nie ulega zmianom strukturalnym. Jednocześnie na powierzchni materiału pojawiają się bimetaliczne nanocząstki, co zostało uwidocznione podczas obrazowania TEM. Wykorzystanie mapowania STEM-EDS pozwoliło na określenie dokładnego składu wydzielonych nanocząstek jako Ni_3Fe oraz $Co_{2.5}Ni$. Wprowadzenie dodatkowego metalu przejściowego ułatwia redukcję niklu, jednak najwięcej nanocząstek pojawia się dla LSCT-Ni, co wynika z największej koncentracji niklu w tym składzie. Wykorzystane techniki spektroskopowe (XAS) pozwoliły także potwierdzić wysoką stabilność jonów Ti^{4+}, których stan pozostał niezmienny po redukcji w 900 °C. W wyniku redukcji słaba przewodność o charakterze półprzewodnikowym jest zwiększona (do około 10 S cm^{-1}) oraz charakter zmienia się na metaliczny dla większości prezentowanych domieszek.

W przypadku podwójnych perowskitów SFM, jako pierwszy zbadano wpływ domieszkowania lantanem oraz niobem odpowiednio w podsieci A oraz B. Odkryto, że struktura regularna w trakcie redukcji ulega przekształceniu w perowskit warstwowy Ruddlesdena-Poppera, przy czym najmniejszy udział nowej fazy był obserwowany dla związku domieszkowanego lantanem. Co więcej, zaobserwowano, że pod wpływem grzania w powietrzu, przejście fazowe jest odwracalne i powstaje podwójny perowskit. Przeprowadzone badania in-situ wykazały, że do temperatury 300 °C żelazo wbudowuje się w strukturę, a następnie w temperaturze do 700 °C następuje przejście strukturalne z perowskitu warstwowego do oryginalnej struktury perowskitu podwójnego. Domieszkowanie lantanem nie tylko okazało się być korzystne dla stabilności układu, ale także powoduje zwiększenie przewodnictwa elektrycznego zarówno w powietrzu jak i atmosferze wodoru. Biorąc pod uwagę powyższe benefity, LSFM został wybrany jako podstawa do dalszego domieszkowania i kolejnych badań.

Jako pierwszą domieszkę do podsieci B w LSFM wybrano nikiel lub kobalt. Zaobserwowano, że w wypadku obu tych domieszek, redukcja prowadzi do bardzo intensywnej eksolucji. Dodatkowo wraz ze zwiększającą się koncentracją domieszki, intensywność dalej rośnie, aż prowadzi do powstania pół-ciągłej warstwy na powierzchni nanocząstek. Niestety, tak znacząca eksolucja prowadzi także do powstania znaczącej ilości fazy Ruddlesdena-Poppera, co silnie sugeruje związek między eksolucją, a przejściem fazowym. Zbadano przewodnictwo elektryczne i w powietrzu zaobserwowano związek między koncentracją domieszki, a rosnącą przewodnością. Niestety, w wodorze nie można powiązać ilości domieszki z wynikami, ponieważ powstaje nowa faza RP, która powoduje spadek mechanicznej stabilności próbek. Co więcej, w wykonanych badaniach katalitycznych, wykazano, że LSFM domieszkowany niklem daje się poznać jako świetny katalizator do reakcji RWGS, osiągając ponad 90% teoretycznej koncentracji CO.

Następnie zbadano domieszkowanie LSFM miedzią i odkryto, że dodatek tego metalu przejściowego powoduje dodatkowo zwiększenie stabilności materiału w warunkach redukujących. Jednocześnie, związki te ciągle są zdolne do procesu eksolucji, ale w mniejszym stopniu niż ich odpowiednik z niklem czy kobaltem. Analiza STEM z mapowaniem EDS wykazała powstanie nowych struktur przypominających rdzeń-powłoka, z żelaznym rdzeniem częściowo otoczonym miedzią. Wykorzystane analizy XAS oraz TPR pokazały, że dodatek miedzi ułatwia redukcję żelaza. Odkryto także, że po pełnych testach elektrycznych, powstają rozbudowane, dendrytyczne struktury 2D, które nie były nigdy wcześniej opisane w literaturze dla tego typu związków. Zbadano także właściwości katalityczne podwójnych perowskitów i odkryto kluczową rolę miedzi w reakcji RWGS.

Jako ostatnie wykonano badania wstępne domieszkując podsieć B jednocześnie miedzią oraz niklem lub kobaltem. Odkryto, że w wyniku takiego domieszkowania struktura podwójnego perowskitu pozostaje stabilna po redukcji w 750 °C, ale w 800 ° następuje częściowe przejście fazowe do struktury RP. Im większy dodatek miedzi, tym struktura pozostawała stabilniejsza, ale niemożliwe było całkowite zatrzymanie przemiany. W wyniku obrazowania odkryto powstawanie trójskładnikowych nanocząstek składających się z rdzenia z Fe-Ni otoczonych miedzią, co łączy obserwacje dla wcześniej opisanych układów.

Podsumowując, niniejsza rozprawa pokazuje, że w wyniku domieszkowania STO oraz SFM możliwe jest kontrolowanie zarówno eksolucji, stabilności redoks, transportu elektrycznego jak i właściwości katalitycznych. Pokazano, że silna eksolucja może, niestety, pociągnąć za sobą przejście fazowe, a dodatek innych metali przejściowych może ułatwiać redukcję m.in. żelaza czy niklu. Dalsze badania skupią się na zbadaniu synergistycznych efektów w podwójnie domieszkowanych LSFM.

Słowa kluczowe: eksolucja, perowskity, domieszkowanie, tytanian strontu, żelazian molibdenian strontu