

Autoreferat

1. Imię i nazwisko: Sebastian Wachowski

2. Posiadane dyplomy, stopnie naukowe lub artystyczne – z podaniem podmiotu nadającego stopień, roku ich uzyskania oraz tytułu rozprawy doktorskiej.

2018 – **studia podyplomowe, Zarządzanie projektami z certyfikatem IPMA**, Wyższa Szkoła Bankowa w Gdańsku

2017 – **doktor inżynier nauk fizycznych**, tytuł rozprawy doktorskiej „*Wpływ domieszkowania na strukturę i właściwości elektryczne niobianu lantanu*”, Wydział Fizyki Technicznej i Matematyki Stosowanej, Politechnika Gdańska

2012 – **magister inżynier, Fizyka Techniczna: Nanotechnologia**, Wydział Fizyki Technicznej i Matematyki Stosowanej, Politechnika Gdańska

2011 – **inżynier, Fizyka Techniczna: Nanotechnologia**, Wydział Fizyki Technicznej i Matematyki Stosowanej, Politechnika Gdańska, ukończone z wyróżnieniem

3. Informacja o dotychczasowym zatrudnieniu w jednostkach naukowych lub artystycznych.

2019 – obecnie adiunkt ze stopniem naukowym doktora, Instytut Nanotechnologii i Inżynierii Materiałowej, Wydział Fizyki Technicznej i Matematyki Stosowanej, Politechnika Gdańska

2017-2019 – adiunkt ze stopniem naukowym doktora, staż podoktorski w projekcie międzynarodowym M.ERA-NET pt. „*Governing principles in hydration of mixed conducting oxides*”, Katedra Fizyki Ciała Stałego, Wydział Fizyki Technicznej i Matematyki Stosowanej, Politechnika Gdańska

2016-17 asystent, Katedra Fizyki Ciała Stałego, Wydział Fizyki Technicznej i Matematyki Stosowanej, Politechnika Gdańska

2015-16 researcher, Zakład Elektrochemii Ciała Stałego, Centrum Nauk o Materiałach i Nanotechnologii, Wydział Matematyki i Nauk o Życiu, Uniwersytet w Oslo, Norwegia

Spis treści

4. Omówienie osiągnięć, o których mowa w art. 219 ust. 1 pkt. 2 ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. U. z 2021 r. poz. 478 z późn. zm.).	3
4.1. Główne osiągnięcie – cykl publikacji pt. „Modyfikacja właściwości perowskitowych kobałtytów i żelazianów pod kątem zastosowania ich jako elektrody w protonowych ceramicznych ogniwach elektrochemicznych”	3
4.1.1. Wykaz prac tworzących cykl publikacji z danymi bibliometrycznymi oraz głównymi elementami wkładu autorskiego	4
4.1.2. Opis wkładu autorskiego w publikacje z cyklu	8
4.1.3. Wprowadzenie i cel prowadzonych badań	11
4.1.4. Struktura krystaliczna badanych związków	15
4.1.5. Niestechiometria tlenowa	20
4.1.6. Rozszerzalność chemiczna i cieplna	22
4.1.7. Defekty protonowe	32
4.1.8. Przewodność elektryczna	36
4.1.9. Wytrącanie nanocząstek na powierzchni ceramiki metodą eksolucji	40
4.1.10. Mikrostruktura oraz addytywne metody wytwarzania	45
4.1.11. Stabilność w atmosferach zawierających H ₂ S	48
4.1.12. Wnioski	51
4.2. Osiągnięcie II – „Badania przemian fazowych i przewodnictwa protonowego w tlenkach o wzorze ogólnym ABO ₄ ”	53
4.2.1. Wprowadzenie do tematu badawczego	54
4.2.4. Opis otrzymanych wyników	57
4.2.7. Wnioski	68
4.3. Bibliografia	68
5. Informacja o wykazywaniu się istotną aktywnością naukową albo artystyczną realizowaną w więcej niż jednej uczelni, instytucji naukowej lub instytucji kultury, w szczególności zagranicznej	74
6. Informacja o osiągnięciach dydaktycznych, organizacyjnych oraz popularyzujących naukę lub sztukę	78
6.1. Osiągnięcia dydaktyczne	78
6.2. Osiągnięcia organizacyjne	81
6.3. Osiągnięcia w zakresie popularyzacji nauki	82
7. Inne informacje, ważne z mojego punktu widzenia, dotyczące kariery zawodowej (oprócz kwestii wymienionych w pkt. 1-6).	84

4. Omówienie osiągnięć, o których mowa w art. 219 ust. 1 pkt. 2 ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. U. z 2021 r. poz. 478 z późn. zm.).

4.1. Główne osiągnięcie – cykl publikacji pt.

„Modyfikacja właściwości perowskitowych kobałtytów i żelazianów pod kątem zastosowania ich jako elektrody w protonowych ceramicznych ogniwach elektrochemicznych”

4.1.1. Wykaz prac tworzących cykl publikacji z danymi bibliometrycznymi oraz głównymi elementami wkładu autorskiego^{i ii}.

ID	Dane bibliograficzne oraz opis autorskiego wkładu w publikację	
P1	S.L. Wachowski*ⁱⁱⁱ, I. Szpunar, M. Sorby, A. Mielewczyk-Gryń, M. Balaguer, C. Ghica, M.C. Istrate, M. Gazda, A.E. Gunnæs, J.M. Serra, T. Norby, R. Strandbakke, <i>Structure and water uptake in BaLnCo₂O_{6-δ} (Ln =La, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb and Dy)</i>, Acta Mater. 199 (2020) 297–310. https://doi.org/10.1016/j.actamat.2020.08.018.	
	- Współautor koncepcji pracy - Analiza wpływu promienia jonowego lantanowca na właściwości strukturalne oraz termodynamikę utlenienia - Analiza wpływu użytego lantanowca na uwodnienie - Wykonanie i analiza pomiarów sorpcyjnych - Udział w badaniach metodą transmisyjnej mikroskopii elektronowej, analiza wyników - Przygotowanie tekstu publikacji	Dane bibliometryczne Punkty MNISW: 200/200 IF: 8,3 Liczba cytowań: 30 Bez autocytowań: 11
P2	S.Wachowski*, I. Szpunar, J. Pośpiech, D. Balcerzak, A. Mielewczyk-Gryń, M. Nadolska, M. Balaguer, JM. Serra, E. Vøllestad, M. Gazda, R. Strandbakke, T. Norby, <i>Physicochemical Properties of La_{0,5}Ba_{0,5}Co_{1-x}Fe_xO_{3-δ} (0 ≤ x ≤ 1) as Positrode for Proton Ceramic Electrochemical Cells</i>, Acta Mater. 248 (2025) 120585. https://doi.org/10.1016/j.actamat.2024.120585.	
	- Opracowanie koncepcji pracy - Zaplanowanie i koordynacja eksperymentów - Wykonanie badań strukturalnych oraz sorpcyjnych - Analiza wpływu podstawienia żelazem na strukturę, rozszerzalność cieplną i chemiczną, utlenienie, uwodnienie i sorpcję wody - Analiza właściwości elektrycznych badanych związków - Opracowanie modeli defektów opisujących właściwości elektryczne oraz rozszerzalność chemiczną - Przygotowanie tekstu publikacji	Dane bibliometryczne Punkty MNISW: 200/200 IF: 8,3 Liczba cytowań: 1 Bez autocytowań: 0

ⁱ W wykazie prac oraz w opisie merytorycznym osiągnięcia przyjąłem, że publikacje będą przedstawiane w ciągu logicznym prowadzonych badań, a nie zgodnie z chronologią dat opublikowania.

ⁱⁱ Do danych bibliometrycznych wykorzystano współczynnik Impact Factor na rok 2023 z bazy Web of Science, cytowania wg. stanu na dzień 09.01.2025 z bazy Scopus oraz punkty MNISW z listy z dnia 05.01.2024.

ⁱⁱⁱ * oznacza autora korespondencyjnego

	I. Szpunar*, R. Strandbakke, M.H. Sørby, S.L. Wachowski, M. Balaguer, M. Tarach, J.M. Serra, A. Witkowska, E. Dzik, T. Norby, M. Gazda, A. Mielewczyk-Gryń, <i>High-Temperature Structural and Electrical Properties of BaLnCo₂O₆ Positrodes</i>, Materials . 13 (2020) 4044. https://doi.org/10.3390/ma13184044		
P3	<table border="1"> <tr> <td data-bbox="295 392 1093 1064"> • Analiza wpływu promienia jonowego lantanowca na właściwości strukturalne oraz termodynamikę utlenienia • Przeprowadzenie pomiarów wysokotemperaturowej dyfrakcji promieniowania synchrotronowego • Opracowanie modelu chemii defektów wiążącego zmianę stopnia utlenienia z rozszerzalnością chemiczną badanych materiałów • Dekonwolucja rozszerzalności chemicznej i cieplnej materiałów • Analiza wpływu temperatury na przemiany fazowe badanych materiałów • Analiza wpływu stanów spinowych Co na właściwości materiału • Udział w przygotowaniu tekstu publikacji </td><td data-bbox="1093 392 1394 1064"> Dane bibliometryczne Punkty MNiSW: 140/200 IF: 3,1 Liczba cytowań: 22 Bez autocytowań: 13 </td></tr> </table>	• Analiza wpływu promienia jonowego lantanowca na właściwości strukturalne oraz termodynamikę utlenienia • Przeprowadzenie pomiarów wysokotemperaturowej dyfrakcji promieniowania synchrotronowego • Opracowanie modelu chemii defektów wiążącego zmianę stopnia utlenienia z rozszerzalnością chemiczną badanych materiałów • Dekonwolucja rozszerzalności chemicznej i cieplnej materiałów • Analiza wpływu temperatury na przemiany fazowe badanych materiałów • Analiza wpływu stanów spinowych Co na właściwości materiału • Udział w przygotowaniu tekstu publikacji	Dane bibliometryczne Punkty MNiSW: 140/200 IF: 3,1 Liczba cytowań: 22 Bez autocytowań: 13
• Analiza wpływu promienia jonowego lantanowca na właściwości strukturalne oraz termodynamikę utlenienia • Przeprowadzenie pomiarów wysokotemperaturowej dyfrakcji promieniowania synchrotronowego • Opracowanie modelu chemii defektów wiążącego zmianę stopnia utlenienia z rozszerzalnością chemiczną badanych materiałów • Dekonwolucja rozszerzalności chemicznej i cieplnej materiałów • Analiza wpływu temperatury na przemiany fazowe badanych materiałów • Analiza wpływu stanów spinowych Co na właściwości materiału • Udział w przygotowaniu tekstu publikacji	Dane bibliometryczne Punkty MNiSW: 140/200 IF: 3,1 Liczba cytowań: 22 Bez autocytowań: 13		
	A. Løken, S. Ricote, S. Wachowski*, <i>Thermal and Chemical Expansion in Proton Ceramic Electrolytes and Compatible Electrodes</i>, Crystals. 8 (2018) 365. https://doi.org/10.3390/cryst8090365.		
P4	<table border="1"> <tr> <td data-bbox="295 1803 1093 2016"> • Opracowanie koncepcji pracy i zaproszenie do współpracy prof. S. Ricote i dr. A. Løkena • Przeprowadzenie i analiza wyników pomiarów dylatometrycznych • Przygotowanie przeglądu teoretycznego rozszerzalności cieplnej tlenków ABO₄ i perowskitów • Analiza czynników mających główny wpływ na rozszerzalność cieplną • Opracowanie, wraz z A. Løkenem, modelu chemii defektów opisującego teoretycznie rozszerzalność chemiczną na skutek uwodnienia i redukcji termicznej tlenków • Przygotowanie tekstu publikacji </td><td data-bbox="1093 1803 1394 2016"> Dane bibliometryczne Punkty MNiSW: 70/200 IF: 2,4 Liczba cytowań: 141 Bez autocytowań: 117 </td></tr> </table>	• Opracowanie koncepcji pracy i zaproszenie do współpracy prof. S. Ricote i dr. A. Løkena • Przeprowadzenie i analiza wyników pomiarów dylatometrycznych • Przygotowanie przeglądu teoretycznego rozszerzalności cieplnej tlenków ABO₄ i perowskitów • Analiza czynników mających główny wpływ na rozszerzalność cieplną • Opracowanie, wraz z A. Løkenem, modelu chemii defektów opisującego teoretycznie rozszerzalność chemiczną na skutek uwodnienia i redukcji termicznej tlenków • Przygotowanie tekstu publikacji	Dane bibliometryczne Punkty MNiSW: 70/200 IF: 2,4 Liczba cytowań: 141 Bez autocytowań: 117
• Opracowanie koncepcji pracy i zaproszenie do współpracy prof. S. Ricote i dr. A. Løkena • Przeprowadzenie i analiza wyników pomiarów dylatometrycznych • Przygotowanie przeglądu teoretycznego rozszerzalności cieplnej tlenków ABO₄ i perowskitów • Analiza czynników mających główny wpływ na rozszerzalność cieplną • Opracowanie, wraz z A. Løkenem, modelu chemii defektów opisującego teoretycznie rozszerzalność chemiczną na skutek uwodnienia i redukcji termicznej tlenków • Przygotowanie tekstu publikacji	Dane bibliometryczne Punkty MNiSW: 70/200 IF: 2,4 Liczba cytowań: 141 Bez autocytowań: 117		
P5	I. Szpunar*, S. Wachowski, T. Miruszewski, K. Dzierzgowski, K. Górnicka, T. Klimczuk, M.H. Sørby, M. Balaguer, J.M. Serra, R. Strandbakke, M. Gazda, A. Mielewczyk-Gryń, <i>Electric and magnetic properties of lanthanum barium cobaltite</i>, J. Am. Ceram. Soc. 103 (2020) 1809–1818. https://doi.org/10.1111/jace.16865.		

	- Walidacja analizy właściwości elektrycznych w niskich temperaturach, analizy modelu VRH, Efrosa-Shklovskiego, przewodnictwa aktywowanego termicznie itp. - Analiza wpływu stanów spinowych Co na właściwości materiału - Udział w przygotowaniu tekstu publikacji	Dane bibliometryczne Punkty MNISW: 100/200 IF: 3,5 Liczba cytowań: 17 Bez autocytowań: 5
	D. Gierszewska*, I. Szpunar, F. Oseko, J. Pośpiech, M. Nadolska, M. Pieragowska, K. Reniecka, K. Waniek, K. Leszczyński, A. Mielewczyk-Gryń, S. Wachowski, <i>Microstructural Design of Ba_{0,5}La_{0,5}Co_{0,5}Fe_{0,5}O₃ Perovskite Ceramics</i>, Materials 14 (2021) 4656. https://doi.org/10.3390/ma14164656	
P6	- Opracowanie koncepcji pracy - Zaplanowanie i koordynacja prac badawczych - Analiza wpływu poszczególnych procesów wytwarzania materiałów na właściwości - Analiza właściwości elektrycznych w mokrym i suchym powietrzu - Udział w przygotowaniu tekstu publikacji	Dane bibliometryczne Punkty MNiSW: 140/200 IF: 3,1 Liczba cytowań: 3 Bez autocytowań: 0
	Daria Balcerzak, Andrés López-García, Alfonso J Carrillo, María Balaguer, Jose Manuel Serra, Truls Norby, Ragnar Strandbakke, Maria Gazda, Sebastian L Wachowski*, <i>Tailoring oxide nanoparticle exsolution in La_{0,5}Ba_{0,5-y}Co_{1-x}Fe_xO_{3-δ}</i>, J. Eur. Ceram. Soc. 45 (2025) 117347 https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2025.117347	
P7	- Współautor koncepcji pracy - Zaplanowanie i koordynacja prac badawczych - Badania mikroskopowe - Analiza trendów zmian wielkości nanocząstek i ich populacji w funkcji ciśnienia parcjalego tlenu i pary wodnej - Opracowanie modelu chemii defektów wyjaśniającego zaobserwowane zależności - Przygotowanie tekstu publikacji	Dane bibliometryczne Punkty MNISW: 140/200 IF: 5,8 Liczba cytowań: 0 Bez autocytowań: 0
	Daria Balcerzak*, Iga Szpunar, Ragnar Strandbakke, Sarmad W Saeed, Calliope Bazioti, Aleksandra Mielewczyk-Gryń, Piotr Winiarz, Alfonso J Carrillo, María Balaguer, Jose M Serra, Maria Gazda, Sebastian Wachowski, <i>Oxide nanoparticle exsolution in Lu-doped (Ba, La)CoO₃</i>, CrystEngComm 25 (2023) 4306-4316 https://doi.org/10.1039/D3CE00422H	
P8	- Opracowanie koncepcji pracy - Zaplanowanie i koordynacja prac badawczych - Badania mikroskopowe - Analiza wyników	Dane bibliometryczne Punkty MNISW: 100/200 IF: 2,6 Liczba cytowań: 3

	• Udział w pisanii manuskryptu	Bez autocytowań: 2
	Francis Oseko*, Sebastian Wachowski , Tadeusz Miruszewski, Maria Gazda, Aleksandra Mielewczyk, <i>Dual exsolution in silver-functionalized layered and cubic perovskite oxides</i> , J. Amer. Ceram. Soc. 45 (2025) e20417 https://doi.org/10.1111/jace.20417	
P9	• Opracowanie koncepcji pracy • Pomysł modyfikowania struktury poprzez domieszkowanie srebrem i późniejsze go wytrącanie • Badania synchrotronowe • Badania mikroskopowe • Analiza wyników • Udział w przygotowaniu tekstu publikacji	Dane bibliometryczne Punkty MNISW: 100/200 IF: 3,5 Liczba cytowań: 1 Bez autocytowań: 0
	Joanna Pośpiech*, Małgorzata Nadolska, Mateusz Cieślik, Tomasz Sobczyk, Marek Chmielewski, Aleksandra Mielewczyk-Gryń, Ragnar Strandbakke, José Manuel Serra, Sebastian Lech Wachowski , <i>Additive manufacturing of Proton-Conducting Ceramics by robocasting with integrated laser postprocessing</i> , Applied Materials Today 40 (2024) 102398 https://doi.org/10.1016/j.apmt.2024.102398	
P10	• Opracowanie koncepcji pracy • Opracowanie koncepcji technologii druku 3D łączącej robocasting z post-processingiem laserowym • Prace nad projektem i budową prototypu drukarki • Zaplanowanie i koordynacja prac badawczych • Badania mikroskopowe • Analiza danych • Udział w przygotowaniu tekstu publikacji	Dane bibliometryczne Punkty MNiSW: 140/200 IF: 7,2 Liczba cytowań: 1 Bez autocytowań: 1
	S. Wachowski* , Z. Li, J.M. Polfus, T. Norby, <i>Performance and stability in H₂S of SrFe_{0,75}Mo_{0,25}O_{3-δ} as electrode in proton ceramic fuel cells</i> , J. Eur. Ceram. Soc. 38 (2018) 163–171. https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2017.08.020	
P11	• Autor koncepcji pracy • Synteza materiałów i wytworzenie ogniw do badań • Przeprowadzenie większości pomiarów • Analiza wyników • Przygotowanie tekstu publikacji	Dane bibliometryczne Punkty MNISW: 140/200 IF: 5,8 Liczba cytowań: 16 Bez autocytowań: 15
Sumaryczny IF cyklu:		53,6
Średni IF na publikację:		4,9
Sumaryczna ilość punktów MNISW cyklu:		1380
Średnia pkt. na publikację:		125
Sumaryczna ilość cytowań cyklu:		235

4.1.2. Opis wkładu autorskiego w publikacje z cyklu

W ramach prac związanych z publikacją P1 pt. „High-Temperature Structural and Electrical Properties of $\text{BaLnCo}_2\text{O}_6$ Positrodes” zbadałem jak zmiana lantanowca wpływa na właściwości strukturalne, niestechiometrię tlenową oraz uwodnienie. Wykonałem większość prac koncepcyjnych oraz tych związanych z analizą wyników, ich opisem, dyskusją oraz pisanie publikacji. Wykonałem też część syntezy, pomiary sorpcyjne, uczestniczyłem w pomiarach TEM oraz analizie Rietvela. Badania TEM były elementem projektu CERIC-ERIC (nr 20187079), którego byłem kierownikiem. Warto podkreślić bardzo duży zakres metodologii pomiarowej użytej w tej pracy. Synteza materiałów była przeprowadzona w Gdańsku oraz w instytucie ITQ w Walencji, Hiszpanii. Pomiary z wykorzystaniem promieniowania synchrotronowego zostały zmierzone w dwóch różnych ośrodkach badawczych: na Szwajcarsko-norweskiej linii pomiarowej SNBL w synchrotronie ESRF w Grenoble we Francji oraz w Diamond Light Source w Wielkiej Brytanii. Natomiast, pomiary wykorzystujące promieniowanie neutronowe przeprowadzono wykorzystując reaktor JEEP II w Kjeller w Norwegii oraz spalacyjne źródło neutronów w Oakridge w USA. Wszystkie pozostałe pomiary zostały wykonane w Gdańsku.

Byłem autorem odpowiedzialnym za prace koncepcyjne nad publikacją P2 pt. „Physicochemical Properties of $\text{La}_{0,5}\text{Ba}_{0,5}\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($0 \leq x \leq 1$) as Positrode for Proton Ceramic Electrochemical Cells”. Koordynowałem większość eksperymentów oraz przeprowadziłem większość analizy wyników przedstawionych w pracy. Analizowałem właściwości strukturalne, rozszerzalność cieplną i chemiczną, utlenienie oraz uwodnienie materiałów. W szczególności byłem odpowiedzialny za analizę wyników pomiarów niestechiometrii tlenowej oraz pomiarów elektrycznych. Zidentyfikowałem mechanizmy przewodnictwa oraz opracowałem modele chemii defektów, które wyjaśniają obserwowane zjawiska. Wykonałem pomiary sorpcyjne i strukturalne zawarte w pracy. Przygotowałem tekst publikacji.

Publikacja P3 „High-Temperature Structural and Electrical Properties of $\text{BaLnCo}_2\text{O}_6$ Positrodes” jest efektem dwóch serii badań synchrotronowych związków $\text{BaLnCo}_2\text{O}_{6-\delta}$: wysokotemperaturowej dyfrakcji SR-PXD oraz absorpcji XAS w temperaturze pokojowej. W wykonaniu obu serii pomiarów uczestniczyłem osobiście. Pierwsza seria powstała w wyniku projektu CERIC-ERIC (nr 20187079), którego byłem kierownikiem. A druga powstała w ramach badań finansowanych przez synchrotron Solaris (nr 181MS001), w których byłem

wykonawcą. W szczególności ważny w mojej ocenie jest tu model rozszerzalności chemicznej pod wpływem redukcji termicznej, który opracowałem wspólnie z Panią Iga Szpunar (doktorantka, której byłem promotorem pomocniczym). Byłem odpowiedzialny za opracowanie założeń teoretycznych modelu, część obliczeń oraz walidację modelu. Jest to bezpośrednia kontynuacja badań rozszerzalności chemicznej omawianej w P4. Brałem udział w przygotowaniu tekstu publikacji.

Publikacja P4 pt. „Thermal and Chemical Expansion in Proton Ceramic Electrolytes and Compatible Electrodes” jest moją autorską koncepcją, w której kierowałem wszystkimi pracami. Zaprosiłem do współpracy pozostałych współautorów tj. dr Andreasa Løkena z Uniwersytetu w Oslo oraz prof. Sandrine Ricote z Colorado School of Mines. W ramach publikacji przygotowałem opis teoretycznych podstaw rozszerzalności cieplnej materiałów, określiłem skąd wynikają różnice pomiędzy współczynnikami rozszerzalności otrzymanymi różnymi metodami, analizowałem modele rozszerzalności cieplnej materiałów kompozytowych oraz wykonałem wszystkie pomiary. Oprócz tego przygotowałem część pracy dotyczącą rozszerzalności cieplnej elektrolitów ABO_4 oraz ABO_3 . Zaproponowałem model teoretyczny opisujący wpływ różnych reakcji na rozszerzalność materiału. Wspólnie z dr. Løkenem udoskonaliliśmy model i przeprowadziliśmy obliczenia matematyczne, żeby pokazać jaki efekt ma rozszerzalność chemiczna na względne wydłużenie rozważanych w pracy materiałów oraz jak można wykorzystać analizę modelu chemii defektów, aby rozdzielić te czynniki. Wspólnie z prof. Ricote pracowaliśmy nad rozszerzalnością cieplną przewodników mieszanych oraz opracowaliśmy wytyczne dotyczące przeciwdziałaniu degradacji ogni w wyniku niedopasowania termomechanicznego. Przygotowałem tekst publikacji.

Moja rola w publikacji P5 „Electric and magnetic properties of lanthanum barium cobaltite” polegała na analizie właściwości elektrycznych materiałów. Analizowałem odpowiednie modele przewodnictwa pod kątem możliwości ich zastosowania do opisu obserwowanych danych. Byłem odpowiedzialny też za walidację otrzymanych dopasowań i za analizę wpływu stanów spinowych kobaltu na właściwości materiału. Brałem udział w przygotowaniu tekstu publikacji.

Publikacja P6 pt. „Microstructural Design of $\text{Ba}_{0,5}\text{La}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}_3$ Perovskite Ceramics” to mój autorski pomysł. Byłem zainteresowany tym jak poszczególne parametry syntezy i mielenia w młynie kulowym wpłyną na mikrostrukturę otrzymywanych ceramiek. Zaplanowałem oraz koordynowałem wszystkie badania. Badania mikroskopowe SEM wykonywałem osobiście. Większość zaangażowanych w pracę osób to studenci pracujący pod moją opieką (M. Pieragowska, K. Reniecka, K. Waniek, K. Leszczyński, F. Oseko, J. Pośpiech)

oraz dwie doktorantki (D. Gierszewska, I. Szpunar), których byłem lub jestem promotorem pomocniczym. Byłem odpowiedzialny za analizę otrzymanych wyników. Brałem udział w przygotowaniu tekstu publikacji.

Publikacja P7 pt. „Tailoring oxide nanoparticle exsolution in $\text{La}_{0.5}\text{Ba}_{0.5-y}\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$ ” jest konsekwencją mojej obserwacji, że w pewnych kobałtytach na powierzchni występują nanocząstki BaO_x nawet bezpośrednio po syntezie. Zaowocowało to pomysłem, aby zbadać jak się będzie zmieniać morfologia powierzchni po wygrzewaniu w różnych ciśnieniach parcjalnych tlenu i pary wodnej. Główną osobą zaangażowaną w badania była doktoranta D. Balcerzak (*de domo* Gierszewska), której jestem promotorem pomocniczym. Byłem zaangażowany w większość analizy, planowania oraz kierowania pracami badawczymi, wykonywałem badania SEM oraz opracowałem model chemii defektów tłumaczący jak zmienia się ilość wytrąconych nanocząstek wraz ze zmianą warunków wytrącania. Brałem udział w przygotowaniu tekstu publikacji.

Publikacja P8 „Oxide nanoparticle exsolution in Lu-doped (Ba, La) CoO_3 ” wynika z mojego pomysłu domieszkowania kobałtytów lutetem. Brałem udział w pracach koncepcyjnych i nadzorem nad badaniami, wykonywałem pomiary mikroskopowe i ich analizę. Uczestniczyłem w analizie strukturalnej oraz w tworzeniu samej publikacji.

Byłem zaangażowany w prace koncepcyjne nad publikacją P9 pt. „Dual exsolution in silver-functionalized layered and cubic perovskite oxides”. Domieszkowanie kobałtytów srebrem to mój autorski pomysł i na tej podstawie dokonałem selekcji materiałów do badań. Uczestniczyłem w badaniach mikroskopowych, elektrycznych oraz strukturalnych, w szczególności w badaniach z wykorzystaniem promieniowania synchrotronowego. Uczestniczyłem również w analizie wyników oraz tworzeniu modeli chemii defektów.

Publikacja P10 pt. „Additive manufacturing of Proton-Conducting Ceramics by robocasting with integrated laser postprocessing” przedstawia mój autorski pomysł urządzenia do druku 3D bazującego na połączeniu druku metodą robocastingu i laserowego spiekania. Uczestniczyłem w opracowaniu koncepcji urządzenia oraz pracach badawczych, wykonywałem badania mikroskopowe SEM i ich analizę. Współuczestniczyłem w przygotowaniu tekstu publikacji.

Publikacja P11 pt. „Performance and stability in H_2S of $\text{SrFe}_{0.75}\text{Mo}_{0.25}\text{O}_{3-\delta}$ as electrode in proton ceramic fuel cells” jest konsekwencją mojego stażu na Uniwersytecie w Oslo. Wszystkie prace badawcze w publikacji P11 została wykonane przeze mnie, za wyjątkiem długoterminowych testów w H_2S . Dotyczy to przygotowania materiałów do badań, opracowania koncepcji ogniwa oraz praktycznie wszystkich pomiarów. Wykonałem również całość analizy oraz przygotowałem tekst publikacji.

4.1.3. Wprowadzenie i cel prowadzonych badań

Moja praca badawcza dotyczy tlenków o strukturze perowskitu i uogólnionym wzorze sumarycznym ABO_3 . Celem badań było kontrolowanie właściwości materiału poprzez modyfikacje w podsieci A oraz związane z tym zmiany strukturalne. Interesowało mnie jak można wpływać na właściwości kluczowe dla zastosowania tych materiałów jako ceramicznych elektrod o mieszanym przewodnictwie protonowo-elektronowym. Takie elektrody są stosowane np. w ogniwach paliwowych lub elektrolizerach wykorzystujących ceramiczne przewodniki protonowe (PCC - z ang. *Proton Conducting Ceramics*). Kluczowe cechy tych materiałów, to niestechiometria tlenowa, rozszerzalność cieplna i chemiczna, uwodnienie, przewodność elektryczna, mikrostruktura oraz możliwość funkcjonalizowania powierzchni ceramiki nanocząstkami katalizatorów.

Związki o strukturze perowskitu to bardzo szeroka i różnorodna klasa materiałów o zróżnicowanych właściwościach [1–6]. W podsieci A mogą się znajdować pierwiastki o wartościowości I, II lub III co oznacza, że mogą to być pierwiastki alkaliczne, pierwiastki ziem alkalicznych oraz pierwiastki ziem rzadkich, w tym lantanowce. W podsieci B natomiast mogą znajdować się pierwiastki o wartościowości III-V, co oznacza, że może to być większość metali przejściowych, lantanowców oraz wybranych pierwiastków z bloku p. Wśród tlenków o strukturze perowskitu znajdziemy wiele przykładów ceramiki PCC. PCC to taki materiał, w którym jon wodorowy (H^+) jest jednym z ruchliwych nośników ładunku. W tlenkach jon wodorowy jest związany w grupie hydroksylowej zajmującej pozycję jonu tlenowego w strukturze krystalicznej. Grupa hydroksylowa jest nazywana defektem protonowym oraz oznaczana symbolem $OH_O^{\bullet}$.^{iv} Defekty protonowe powstają w wyniku ekspozycji tlenku na atmosferę bogatą w parę wodną, najczęściej poprzez reakcję uwodnienia:

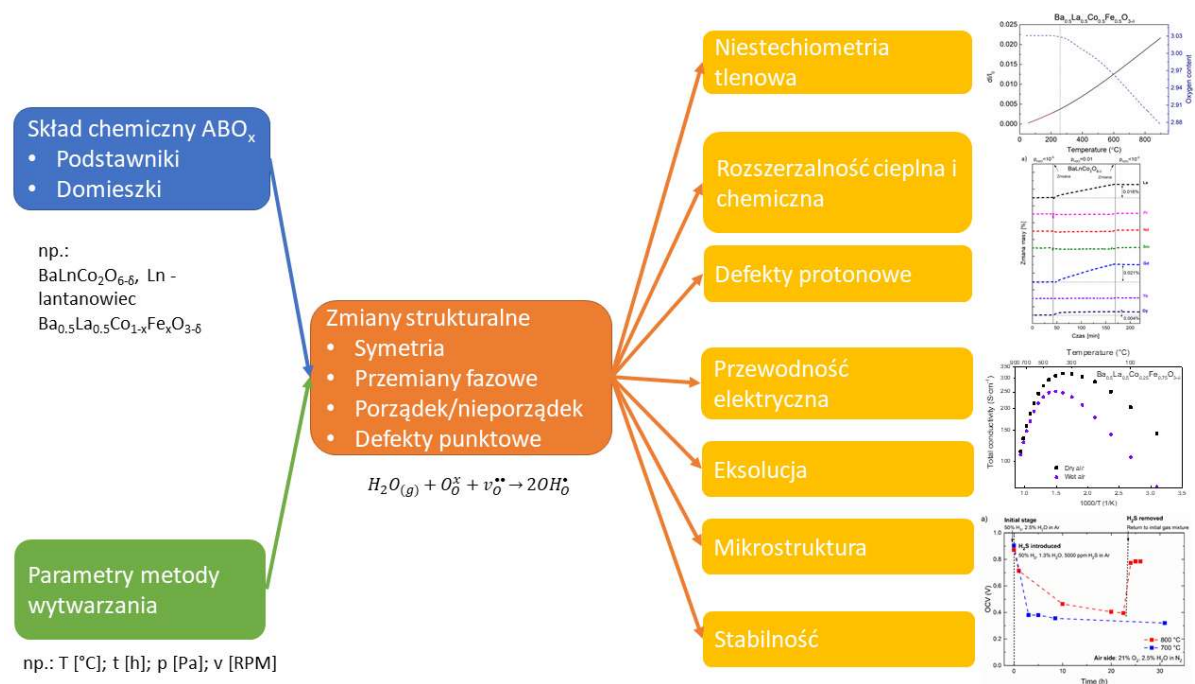


w której $H_2O_{(g)}$ to molekula pary wodnej, O_O^x to anion tlenowy zajmujący pozycję tlenu w strukturze krystalicznej tlenku^v, a $v_O^{\bullet\bullet}$ to wakans (pusta pozycja) w pozycji tlenu w strukturze krystalicznej tlenku. Wśród PCC znajdują się zarówno elektrolity stałe czyli przewodniki z dominującą składową protonową [7,8], jak i przewodniki mieszane protonowo-elektronowe [9–11].

^{iv} Do oznaczeń wszystkich defektów punktowych w pracy przyjąłem formalizm Krögera-Vinka (skrót K-V), w którym symbol główny oznacza czym dany defekt jest (pierwiastek, grupa funkcyjna, wakans itp.), indeks dolny oznacza pozycję w strukturze, a indeks górny ładunek elektryczny liczony względem ładunku, który znajdowałby się w danej pozycji w kryształ idealnym. Symbol „•” oznacza dodatni ładunek elektryczny liczony względem obojętnej sieci krystalicznej, „”” oznacza ujemny względny ładunek elektryczny, a „x” zerowy ładunek względny.

^v Notacji K-V można również używać do elementów struktury krystalicznej niebędących defektami.

Materiały elektrolitowe przewodzące protonowo z grupy ABO_3 są w znacznej mierze zbadane. W szczególności dotyczy to związków typu $BaZr_{1-x-y}Ce_xY_yO_{3-\delta}$, które są uważane za najlepsze elektrolity protonowe [12–18]. Inaczej ma się sprawa z mieszanymi przewodnikami protonowo-elektronowymi, które w ostatnich latach stały się przedmiotem intensywnych badań naukowych [11,19–23]. Związki te służą jako elektrody w wielu różnych ogniwach elektrochemicznych. Przykładowe urządzenia wykorzystujące ceramiczne elektrody o przewodnictwie mieszanym to elektrolizery pary wodnej, ogniwa paliwowe do przetwarzania energii chemicznego paliwa wodorowego na elektryczną; czujniki wodoru bądź związków wodoru; membrany do separacji gazów itd. W związku z tym badania mieszaných przewodników są kluczowe dla dalszego rozwoju technologii i energetyki wodorowej.



Rysunek 1. Diagram obrazujący wpływ zmienianych paramaterów na wielkości mierzone w pracy badawczej

Cel mojej pracy graficznie przedstawiłem na Rysunku 1. Dążyłem do tego by poprzez odpowiednią modyfikację składu chemicznego związku, tzn. zmianę typu i/lub koncentracji podstawnika, kontrolować zmiany w strukturze krystalicznej. Poprzez zmiany strukturalne rozumiałem zmianę grupy symetrii oraz zmiany koncentracji i stabilności wybranych defektów punktowych - w szczególności: defektów protonowych $OH_O^{\bullet}$, wakansów tlenowych $v_O^{\bullet\bullet}$, oraz defektów elektronowych - elektronów e' i dziur elektronowych $h^{\bullet}$. Wywołane efekty strukturalne miały doprowadzić do zmiany szeregu właściwości fizykochemicznych. Interesowały mnie przede wszystkim wywołane strukturalnie zmiany w formowaniu się defektów w materiale, rozszerzalności cieplnej i chemicznej materiałów oraz zmiany przewodności elektrycznej. Oprócz tego interesowała mnie możliwość modyfikacji

mikrostruktury materiału poprzez optymalizację parametrów oraz zmianę metody wytwarzania, możliwość modyfikacji powierzchni ceramiki nanocząstkami w procesie eksolucji oraz stabilność materiałów przy ekspozycji na H_2S . Są to jedne najważniejszych właściwości ze względu na zastosowania PCC.

Moje zainteresowanie dotyczyło ceramiki PCC o mieszanym przewodnictwie z dużą przewodnością całkowitą i dominującą składową elektronową. Związki te, jako materiały elektrodowe muszą spełnić szereg wymagań, m.in.:

- powinny posiadać wysoką przewodność całkowitą ($>100 \text{ Scm}^{-1}$) [24,25]
- powinny powstawać w nich defekty protonowe^{vi}
- powinny być termomechanicznie kompatybilne z innymi elementami ogniwa

W swojej pracy badawczej skupiałem się na materiałach, w których:

- Podsieć A obsadzona była Ba lub Sr oraz lantanowcami
- Podsieć B obsadzona była głównie Co i/lub Fe

Ba, Sr i lantanowce, w szczególności La, to pierwiastki, które występują w podsięci A większości znanych elektrolitów protonowych zatem ich użycie może sprzyjać przewodnictwu protonowemu, natomiast Co i Fe jako metale przejściowe, które mogą występować na różnym stopniu utlenienia, powinny zapewnić wysoką przewodność elektronową.

W przewodnikach mieszanych interesowało mnie przede wszystkim, jak skład chemiczny wpływa na zmiany strukturalne oraz na:

- Niestechiometrię tlenową (P1, P2, P4)
- Rozszerzalność cieplną i chemiczną (P2, P3, P4)
- Powstawanie defektów protonowych (P1, P2)
- Przewodność elektryczną (P2, P5, P6)
- Wytrącanie nanocząstek na powierzchni ceramiki w tzw. procesie eksolucji (P7, P8, P9)
- Mikrostrukturę i metody wytwarzania (P6, P10)
- Stabilność w H_2S (P11)

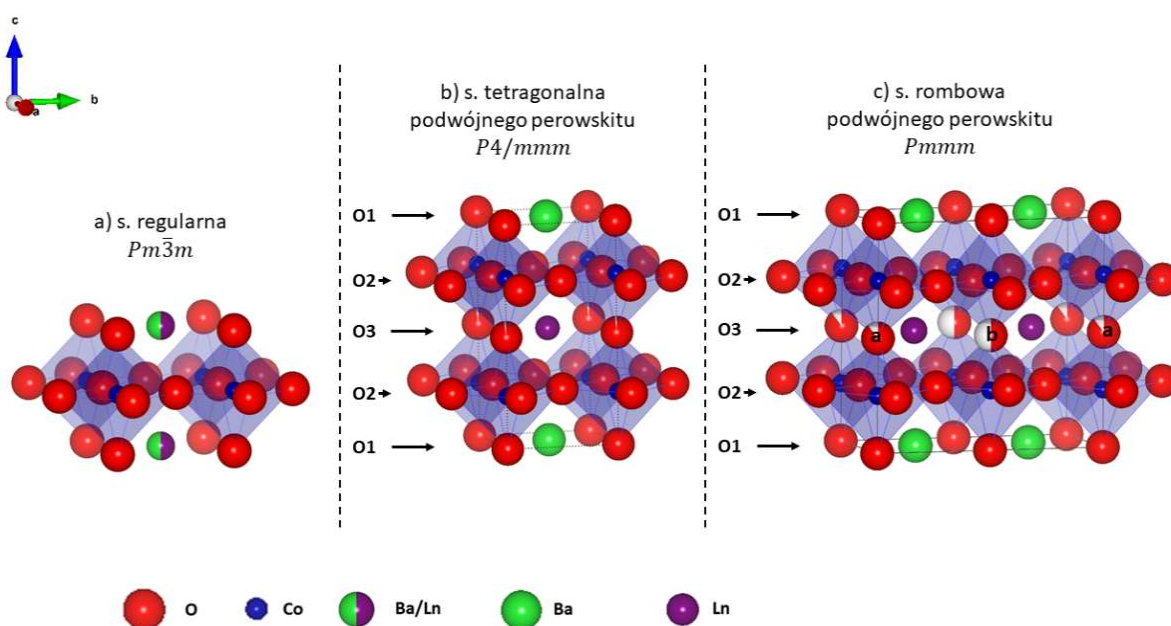
Z punktu widzenia strukturalnego związku badane przeze mnie można zaklasyfikować do dwóch grup:

- perowskitu regularnego (grupa przestrzenna $Pm\bar{3}m$)
- perowskitu podwójnego o strukturze tetragonalnej ($P4/mmm$) lub rombowej ($Pmmm$)

Przykłady komórek elementarnych trzech omawianych struktur zobrazowałem na Rysunku 2. Struktura regularna perowskitu (Rysunek 2a) posiada jedną pozycję A, jedną B oraz trzy

^{vi} Z uwagi na to, że pomiar składowej protonowej przewodności w materiale z dominującą składową elektronową jest trudny, w środowisku joniki ciała stałego przyjęło się weryfikować protonowy charakter tlenków poprzez potwierdzenie tworzenia się defektów protonowych i pomiar ich koncentracji, np. [11,22,61]

pozycje O na komórkę elementarną. Struktura podwójnego perowskitu powstaje, gdy dwa różne pierwiastki zajmują pozycje w podsieci A (w przypadku badanych przeze mnie materiałów jest to Ba oraz lantanowiec Ln) i mają na tyle różne promienie jonowe, że dochodzi do uporządkowania kationów. W wyniku uporządkowania jony Ba i Ln zajmują różne pozycje krystalograficzne, co prowadzi do obniżenia symetrii sieci i podwojenia komórki elementarnej w kierunku osi c (Rysunki 2b i 2c). Ze względu na „podwojenie” komórki elementarnej wzdłuż osi c (stąd nazwa podwójny perowskit) przyjąłem konwencję zapisu wzoru strukturalnego związków o tej strukturze jako: $A_2B_2O_{6-\delta}$.^{vii} W strukturze rombowej (Rysunek 2c), w odróżnieniu od tetragonalnej (Rysunek 2b), pojawia się dodatkowe uporządkowanie pozycji tlenowych oraz kobaltowych, co prowadzi do obniżenia symetrii wzdłuż osi b . Jako przyczynę uporządkowania w literaturze [26] wskazuje się to, że w przypadku dużej niestechiometrii tlenowej wakanse tlenowe zajmują preferencyjnie jedną z pozycji w płaszczyźnie Ln -O przez co pojawia się nowa, wyróżniona pozycja krystalograficzna.



Rysunek 2. Komórka elementarna struktury (a) regularnej perowskitu, (b) tetragonalnej oraz (c) rombowej podwójnego perowskitu. Źródło: P1

Głównymi technikami badawczymi zastosowanymi w mojej pracy badawczej były:

- Dyfraktometria rentgenowska (XRD - z ang. *X-ray diffraction*)
- Dyfraktometria rentgenowska z wykorzystaniem promieniowania synchrotronowego (SR-PXD – z ang. *Synchrotron Radiation Powder X-ray Diffraction*)
- Dyfraktometria neutronowa (PND – z ang. *Powder Neutron Diffraction*)

^{vii} Jest to jedynie konwencja ułatwiająca identyfikację tzn. związki o strukturze podwójnego perowskitu nadal należą do grupy tlenków ABO_3 .

- Elektrochemiczna spektroskopia impedancyjna (EIS – z ang. *Electrochemical Impedance Spectroscopy*)
- Metoda stałoprądowa wyznaczania przewodności elektrycznej (DC 4-W – z ang. *Direct Current 4-Wire method*)
- Skaningowa mikroskopia elektronowa (SEM – z ang. *Scanning Electron Microscopy*) z mikroanalizą rentgenowską (EDX – z ang. *Energy Dispersive X-ray spectroscopy*)
- Transmisyjna mikroskopia elektronowa (TEM – z ang. *Transmission Electron Microscopy*) z dyfrakcją elektronową (ED - z ang. *Electron Diffraction*) oraz spektroskopiami EDX i strat energii elektronów (EELS – z ang. *Electron Energy Loss Spectroscopy*)
- Miareczkowanie jodometryczne
- Termogravimetria (TG – z ang. *Thermogravimetry*)
- Dylatometria
- Badania adsorpcji gazów (N_2 i H_2O) na powierzchni ceramiki

Prowadzone przeze mnie prace naukowe, których rezultaty składają się na przedstawiane tutaj osiągnięcie „Modyfikacja właściwości perowskitowych kobałtytów i żelazianów pod kątem zastosowania ich jako elektrody w protonowych ceramicznych ogniwach elektrochemicznych”, dotyczyły ośmiu głównych zagadnień badawczych:

- 1) Struktura krystaliczna badanych związków – pkt. 4.1.4.
- 2) Niestechiometria tlenowa – pkt. 4.1.5.
- 3) Rozszerzalność cieplna i chemiczna – pkt. 4.1.6.
- 4) Powstawanie defektów protonowych – pkt. 4.1.7.
- 5) Przewodność elektryczna – pkt. 4.1.8.
- 6) Wytrącanie nanocząstek metodą eksolucji – pkt. 4.1.9.
- 7) Mikrostruktura oraz addytywne metody wytwarzania – pkt. 4.1.10.
- 8) Stabilność podczas pracy jako elektroda – pkt. 4.1.11.

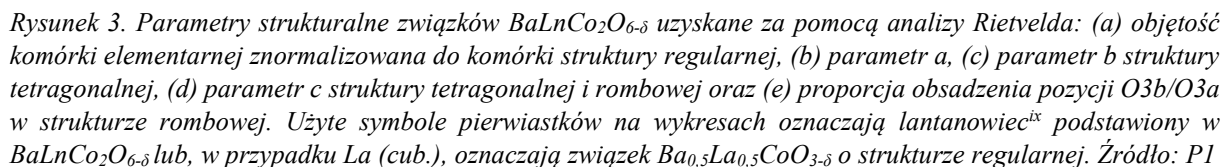
4.1.4. Struktura krystaliczna badanych związków

Publikacja P1 przedstawia wyniki badań strukturalnych całej serii związków $BaLnCo_2O_{6-\delta}$, w których jako Ln użyto La, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb lub Dy. Interesowało mnie w szczególności jakie zmiany strukturalne są indukowane poprzez zmianę lantanowca. Wykonałem bardzo szczegółową analizę właściwości strukturalnych z wykorzystaniem metod dyfrakcji promieniowania synchrotronowego SR-PXD oraz w przypadkach, w których było to możliwe, dyfraktometrii neutronowej PND^{viii}. W przypadku związku z gadolinem specjalnie wykonałem próbkę wzbogaconą o izotop ^{160}Gd , aby móc przeprowadzić pomiar PND. Analiza Rietvelda

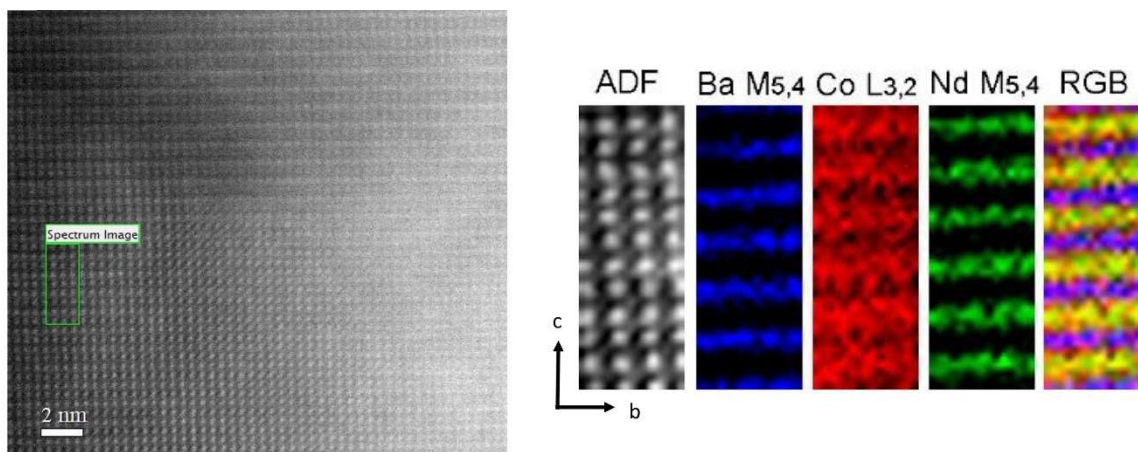
^{viii} Naturalnie występujące izotopy Sm, Gd i Dy mają na tyle duże współczynniki absorpcji neutronów [62], że nie był możliwy pomiar z wykorzystaniem promieniowania neutronowego.

dyfraktogramów z wyłączeniem tych dla materiałów zawierających Sm i Dy, była prowadzona równocześnie na dyfraktogramach PND i SR-PXD z tak dobranymi wagami funkcji dopasowywanej, aby każdy z dyfraktogramów miał równoważny wkład do parametru jakości dopasowania χ^2 . Celem procedury było uzyskanie precyzyjnych informacji o uporządkowaniu struktury (z SR-PXD) oraz obsadzeniu pozycji tlenowych (z PND). Analizę Rietvelda połączyłem z wynikami TEM ze spektroskopią EELS, które miały na celu dodatkowe zobrazowanie uporządkowania podwójnych perowskitów.

Wyniki dyfrakcyjne wykazały, że wszystkie związki, z wyjątkiem związku z lantanem, w temperaturze pokojowej mają strukturę rombową podwójnego perowskitu lub, jak to ma miejsce w przypadku $\text{BaSmCo}_2\text{O}_{6-\delta}$, składają się z mieszaniny faz rombowej (75 % wag.) oraz tetragonalnej (25 % wag.). Perowskit z lantanem po zsyntezowaniu miał strukturę regularną, zatem jego wzór sumaryczny to raczej $\text{Ba}_{0,5}\text{La}_{0,5}\text{CoO}_{3-\delta}$. Dodatkowa obróbka termiczna w 1050°C przez 24 godziny w Ar spowodowała przemianę strukturalną do podwójnego perowskitu $\text{BaLaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ składającego się z mieszaniny faz rombowej (65 % wag.) oraz tetragonalnej (35% wag.). Udało się zatem uzyskać materiały o strukturze podwójnego perowskitu dla szeregu lantanowców, a jeden z nich uzyskano zarówno o strukturze regularnego, jak i podwójnego perowskitu. Dzięki temu mogłem scharakteryzować wpływ lantanowca oraz uporządkowania kationów Ba-La na właściwości materiałów. Parametry struktury krystalicznej przedstawia Rysunek 3. Parametry a i c komórki elementarnej liniowo maleją wraz z malejącym promieniem jonowym lantanowca. Wyjątek stanowi parametr b struktury rombowej, który bardzo mało się zmienia. Ustaliłem również, że obsadzenie pozycji tlenowych w płaszczyźnie Ln-O, to jest O3b i O3a, różni się. Jak można zauważyć na Rysunku 3.e stosunek obsadzeń tych pozycji maleje wraz z malejącym promieniem jonowym Ln.

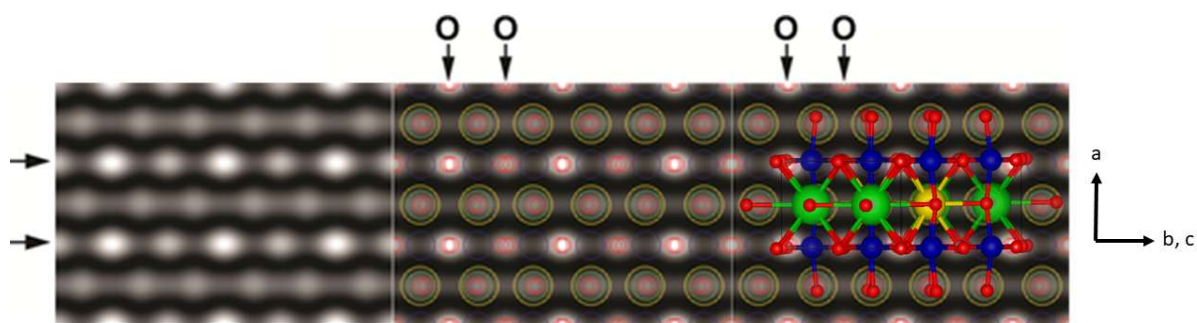


ix Pr_{ox} oraz Pr to dwie próbki o tym samym składzie chemicznym, ale innej historii termicznej. Szczegóły badań tych dwóch próbek zostały opisane w P1. Tutaj ich szczegółowy opis pominięto.



Rysunek 4. Zdjęcie wykonane za pomocą mikroskopu TEM z wyselekcjonowanym obszarem poddanym badaniu EELS (po lewej) oraz wyniki analizy pokazujące rozłożenie atomów w związku $\text{BaNdCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ (po prawej). Źródło: P1.

Ciekawe wyniki udało mi się osiągnąć dla związku $\text{BaPrCo}_2\text{O}_{6-\delta}$, w badaniach TEM, w których ziarna krystaliczne były zorientowane wzdłuż kierunku $[0\bar{1}1]$. To jedyna orientacja kryształu, w której pozycje tlenowe O3a i O3b są ułożone wzdłuż padającej wiązki elektronów i jony tlenowe nie są przesłonięte kationami związku. Analiza zdjęcia TEM powiązała obserwowane jasne i ciemne punkty obrazu TEM z położeniami atomów wynikającymi ze struktury materiału co obrazuje Rysunek 5. Na podstawie analizy udało się zidentyfikować położenia O3b oraz O3b i można bezpośrednio zaobserwować różnicę obsadzenia tych pozycji. Jest to pierwsza bezpośrednia obserwacja uporządkowania wakansów tlenowych w strukturze romboidalnego podwójnego perowskitu.



Rysunek 5. Wynik symulacji obrazu TEM (po lewej) z nałożonymi położeniami atomów (środek) oraz z nałożonym obrazem komórki elementarnej (po prawej). Pozycje tlenowe zostały oznaczone pionowymi strzałkami. Strzałki poziome oznaczają warstwy Co-O. Kolory żółty, zielony oraz niebieski oznaczają odpowiednio kationy prazeodymu, baru oraz kobaltu. Źródło: P1.

Publikacja P2 przedstawia wyniki badań strukturalnych związków $\text{La}_{0,5}\text{Ba}_{0,5}\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$, w których kobalt jest podstawiany żelazem. W tej publikacji zastosowałem nieznaczną korektę oznaczenia związków (np. w stosunku do publikacji P1 gdzie stosowałem $\text{Ba}_{0,5}\text{La}_{0,5}\text{CoO}_{3-\delta}$) –

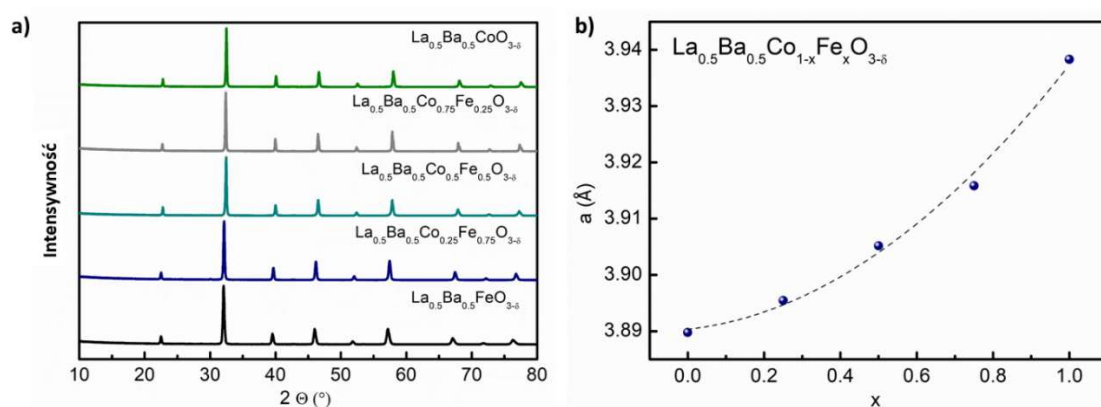
wynika to z późniejszej analizy właściwości elektrycznych tych materiałów^x. Dla ujednolicenia, w dalszej części autoreferatu związki o strukturze regularnej będę oznaczać jako $\text{La}_{0,5}\text{Ba}_{0,5}\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$.

Głównym celem podstawiania żelazem była próba:

- zmniejszenia współczynnika rozszerzalności cieplnej
- wzrostu koncentracji defektów protonowych w materiale.

Pierwsze założenie wynika z tego, że tlenki kobaltu to materiały znane z bardzo wysokich współczynników rozszerzalności cieplnej i większość podstawników prowadzi do obniżenia tego współczynnika (szerzej opisywałem to w przeglądzie literaturowym zamieszczonym w publikacji P4). Przesłanka o zwiększeniu koncentracji defektów protonowych również płynie z doniesień literaturowych (np. [11]), które wskazują na wyższe koncentracje w związkach żelaza.

Wyniki badań strukturalnych opublikowanych w P2 przedstawia Rysunek 6. Badania wykazały, że niezależnie od zawartości żelaza wszystkie związki z tej grupy krystalizują w strukturze perowskitu regularnego (grupa przestrzenna $Pm\bar{3}m$), a jedyny efekt strukturalny to wzrost parametru komórki elementarnej wraz z zawartością żelaza. Wszystkie związki w tej grupie są izostrukturalne zatem umożliwiło to zbadanie jak sama zmiana składu chemicznego, bez zmiany strukturalnej, wpływa na właściwości tych związków.



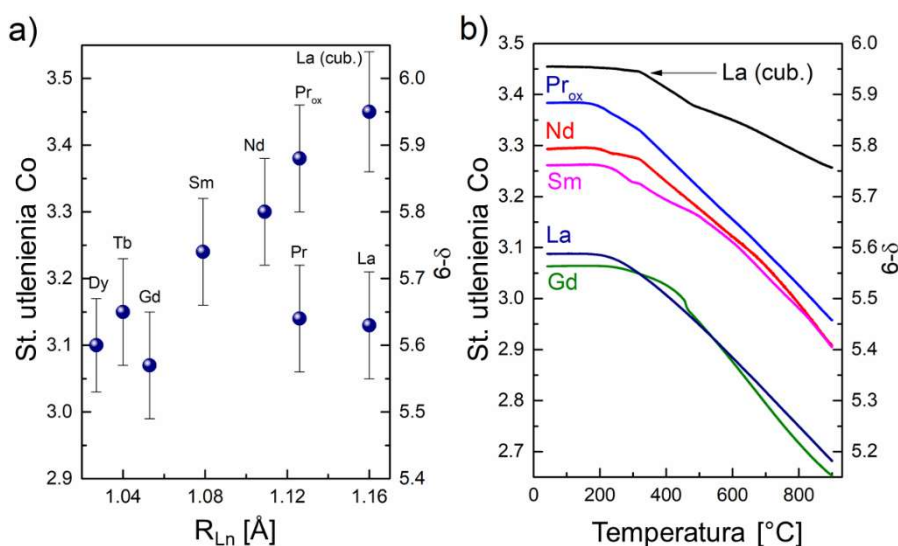
Rysunek 6. Wyniki badań strukturalnych związków $\text{La}_{0,5}\text{Ba}_{0,5}\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$: (a) dyfraktogramy, na których wszystkie refleksy odpowiadają pozycjom Braggów struktury regularnej perowskitu, (b) parametr komórki elementarnej wyznaczony z analizy Rietvelda. Źródło: P2.

^x W trakcie analizy właściwości tej grupy materiałów i próby opracowania modelu chemii defektów okazało się, że jedynym sposobem, aby model opisywał dobrze właściwości materiału jest przyjęcie założenia, że materiałem macierzystym dla całej grupy związków o strukturze regularnej jest LaCoO_3 , w którym Ba i Fe stanowią domieszki. W związku z powyższym w publikacji P2 ustalono, że prawidłową nomenklaturą dla materiałów o strukturze regularnego perowskitu jest $\text{La}_{0,5}\text{Ba}_{0,5}\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$.

4.1.5. Niestechiometria tlenowa

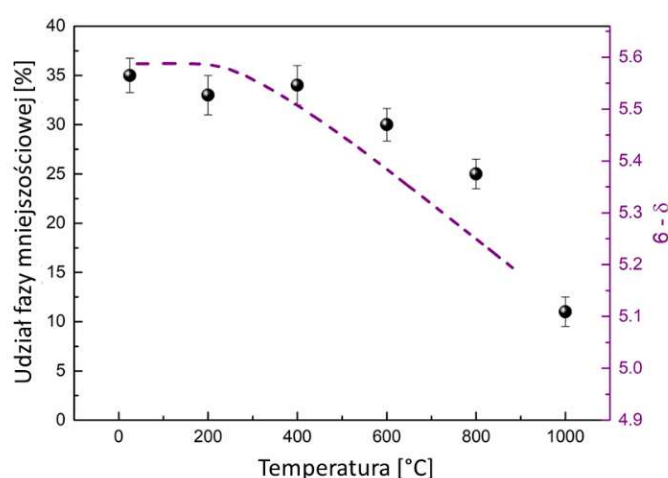
Jedną z istotnych cech tlenkowych materiałów elektrodowych jest niestechiometria tlenowa. W przypadku tlenków z metalem przejściowym z podsieci B niestechiometria tlenowa jest głównie determinowana przez średni stopień utlenienia tych metali. Istotne jest to jak będzie on się zmieniać w wyniku zmian temperatury lub ciśnienia parcjalego tlenu. Interesowało mnie przede wszystkim w jaki sposób wyjściowy skład chemiczny wpływa na stopień utlenienia oraz jak on się zmienia z temperaturą. Podstawowymi technikami badawczymi zastosowanymi w celu zbadania niestechiometrii tlenowej było miareczkowanie jodometryczne, użyte w celu określenia stopnia utlenienia Co i Fe w temperaturze pokojowej, oraz termograwimetria użyta w celu obserwacji ewolucji zmian masy tlenku wraz ze zmianą temperatury. Zmianę masy, znając początkowy stopień utlenienia, można przeliczyć na zmiany koncentracji wakansów tlenowych.

Rysunek 7 obrazuje niestechiometrię tlenową δ w związkach $\text{BaLnCo}_2\text{O}_{6-\delta}$. Wszystkie badane związki charakteryzują się nieznacznym niedoborem tlenu. Wykazałem, że niestechiometria tlenowa jest zależna od promienia jonowego podstawnika, podobnie jak miało to miejsce w przypadku właściwości strukturalnych. Co więcej, δ obliczona na podstawie miareczkowania jest zgodna z niestechiometrią tlenową wynikającą z obsadzenia pozycji tlenowych wyznaczonego w toku badań strukturalnych metodą PND. Istotnym elementem prowadzonych badań było to, że zmiany stopnia utlenienia, wynikające z redukcji termicznej tlenku, są obserwowane w temperaturach powyżej około 250-300°C.



Rysunek 7. Wyniki badania niestechiometrii tlenowej, w tym (a) średni stopień utlenienia kobaltu w temperaturze pokojowej oraz (b) zmiana stopnia utlenienia wybranych próbek w funkcji temperatury w powietrzu. Użyte symbole pierwiastków na wykresach oznaczają lantanowiec w $\text{BaLnCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ lub w przypadku La (cub.), oznaczają związek $\text{La}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$ o strukturze regularnej. Źródło: P1.

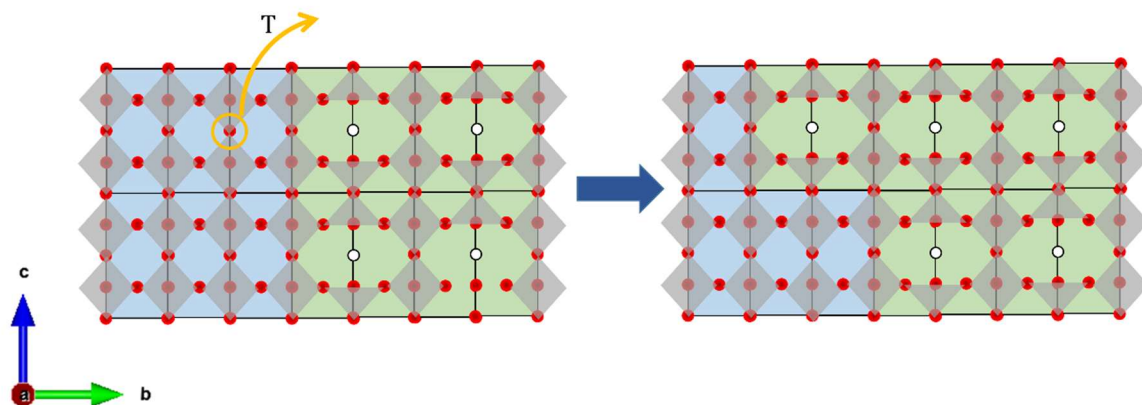
Interesowało mnie również to czy jest zależność pomiędzy uporządkowaniem struktury podwójnego perowskitu i niestechiometrią tlenową. Publikacja P3 prezentuje wyniki badań związków $\text{BaLaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$, $\text{BaPrCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ oraz $\text{BaNdCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ za pomocą dyfrakcji SR-PXD w powietrzu w zakresie temperatur RT-1000°C. Z wykorzystaniem analizy Rietvela wyznaczono parametry komórek elementarnych oraz zawartość faz o strukturze regularnej, tetragonalnej i rombowej w funkcji temperatury. Łącząc otrzymane wyniki badań strukturalnych z miareczkowaniem jodometrycznym oraz pomiarem termograwimetrycznym w powietrzu powiązałem właściwości strukturalne z niestechiometrią tlenową w tych samych warunkach. Na Rysunku 8 zaprezentowałem, jak zmienia się zawartość fazy tetragonalnej w $\text{BaLaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ oraz jak zmienia się niestechiometria tlenowa w materiale wraz z temperaturą.



Rysunek 8. Zawartość fazy tetragonalnej oraz niestechiometria tlenowa w funkcji temperatury dla $\text{BaLaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$. Źródło: P3.

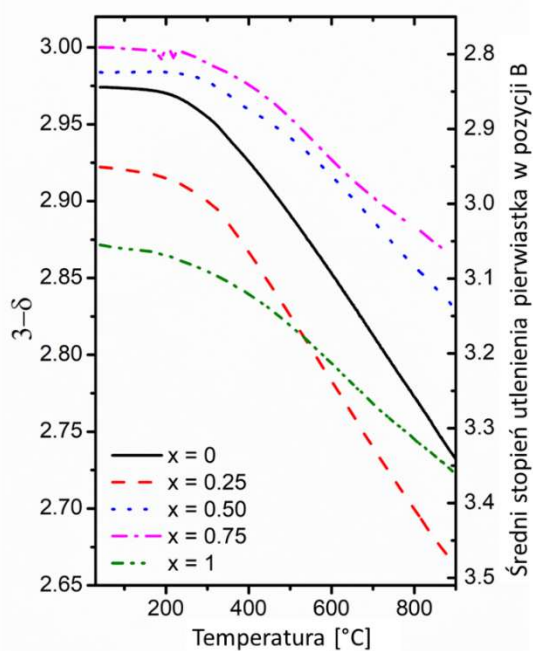
Związek $\text{BaLaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ jest mieszaniną fazy rombowej i tetragonalnej, w której udział tej drugiej jest relatywnie duży (do 35%) i maleje wraz z temperaturą. Widać, że zarówno zawartość fazy rombowej jak i niestechiometria tlenowa zależą w podobny sposób od temperatury.

Struktura rombowa tworzy się w wyniku uporządkowania wakansów tlenowych w warstwie Ln-O, co wykazałem bezpośrednio w badaniach TEM w P1. Natomiast struktura tetragonalna nie ma uporządkowania wakansów tlenowych. Badany tlenek ma niską koncentrację wakansów tlenowych, tzn. δ i zawartość tlenu w tlenku jest zbliżona do 6. Gdy tlenek ulega termicznej redukcji i koncentracja wakansów się zwiększa, warstwa Ln-O zawiera coraz mniej tlenu i więcej komórek elementarnych podwójnego perowskitu ma wakanse tlenowe, które mogą ulec uporządkowaniu. Powstawanie wakansów tlenowych w materiale będzie zwiększać zawartość fazy rombowej kosztem tetragonalnej, co schematycznie przedstawia Rysunek 9.



Rysunek 9. Przejście pomiędzy strukturą tetragonalną i rombową w wyniku redukcji wpływającej na niestechiometrię tlenową. Źródło: P3.

W przypadku związków $\text{La}_{0,5}\text{Ba}_{0,5}\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$ o strukturze regularnej badania niestechiometrii tlenowej zaprezentowałem w publikacji P2. Podobnie jak pozostałe badane związki są to materiały z niedoborem tlenu. Rysunek 10 prezentuje zmianę średniego stopnia utlenienia oraz niestechiometrii tlenowej w funkcji temperatury. Z uwagi na to, że te związki mają strukturę regularnego perowskitu nie wykazują zmian strukturalnych wraz ze zmianą niestechiometrii tlenowej.



Rysunek 10. Zmiana zawartości tlenu w $\text{La}_{0,5}\text{Ba}_{0,5}\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$ zmierzona w suchym powietrzu w funkcji temperatury. Źródło: P2.

4.1.6. Rozszerzalność chemiczna i cieplna

Rozszerzalność materiału jest jednym z ważnych czynników branych przy wyborze materiałów do urządzeń pracujących w wysokich temperaturach. W związku z tym z punktu widzenia inżynierii materiałowej zrozumienie procesów związanych ze zmianą rozmiaru materiału wraz

ze zmianą temperatury jest kluczowe. W przypadku ceramiki, w których wraz ze zmianą temperatury (lub innych parametrów procesu wytwarzania lub pracy) dochodzi do zmian składu chemicznego, np. niestechiometrii tlenowej, oprócz rozszerzalności cieplnej (wynikającej z drgań atomów) należy rozważyć zjawisko rozszerzalności chemicznej. Zmiany składu chemicznego są zazwyczaj zależne od temperatury, więc efekty chemiczne zachodzą jednocześnie z cieplnymi. Możliwość rozdzielenia rozszerzalności cieplnej i chemicznej jest niezbędne dla zrozumienia tych zjawisk oraz ewentualnej kontroli poszczególnych współczynników rozszerzalności poprzez odpowiednią modyfikację składu chemicznego lub procesu obróbki termicznej ceramiki. Jednocześnie badania tych zjawisk są rzadko prowadzone i często nie są podejmowane nawet próby rozdzielenia współczynników rozszerzalności cieplnej i chemicznej a publikowany jest jedynie jeden, uśredniony współczynnik rozszerzalności.

W publikacji P4 zaprezentowałem połączenie szerokiego przeglądu literaturowego dotyczącego rozszerzalności cieplnej i chemicznej wielu znanych grup tlenków PCC z dodatkowymi pomiarami dylatometrycznymi oraz modelowaniem matematycznym zależności pomiędzy koncentracją wybranych defektów i rozszerzalnością chemiczną. W ramach publikacji zaproponowałem kilka modeli analizy rozszerzalności chemicznej i metody rozdzielania wpływów pochodzących od zjawisk cieplnych i chemicznych w pomiarach rozszerzalności.

Prace nad badaniem rozszerzalności chemicznej rozpoczęto od wprowadzenia definicji objętościowego współczynnika rozszerzalności chemicznej β_i wywołanej defektem i :

$$\beta_{i,V} = \frac{1}{\delta_i} \frac{(V-V_0)}{V_0} \quad (2)$$

gdzie δ_i oznacza koncentrację defektu i , V_0 to objętość materiału przed powstaniem defektów i , a V to objętość po powstaniu defektów. Współczynnik β może być dodatni lub ujemny w zależności od tego czy defekt powoduje rozszerzenie czy skurczenie komórki elementarnej kryształu. Zaproponowany współczynnik jest analogiem objętościowego współczynnika rozszerzalności cieplnej^{xi}.

Pierwszym bardzo istotnym modelem opracowanym w publikacji P4 był model rozszerzalności chemicznej związanej z uwodnieniem. Na podstawie wzoru (2) wprowadziłem wzór na współczynnik rozszerzalności chemicznej defektów protonowych:

^{xi} W literaturze często publikuje się liniowe współczynniki rozszerzalności (otrzymane np. w wyniku pomiarów dylatometrycznych). W większości przypadków współczynniki objętościowe i liniowe można łatwo przeliczyć. W szczególności w przypadku izotropowych materiałów objętościowy współczynnik jest po prostu trzykrotnością liniowego. Bardziej złożone przypadki opisane są w publikacji P4, rozdziały 2.1.1. i 2.1.2.

W temperaturach poniżej 400°C w warunkach mokrych linia wydłużenia względnego jest równoległa do tej w warunkach suchych. Dzieje się tak ponieważ materiał uległ pełnemu uwodnieniu co spowodowało przesunięcie krzywej wydłużenia w górę osi Y. Materiał jest nasycony defektami protonowymi i ich koncentracja jest stała zatem nie powoduje to zmiany nachylenia. W zakresie pomiędzy 400°C i 800°C mamy do czynienia z postępującym wysuszaniem materiału – tzn. defekty protonowe są coraz mniej stabilne i ich koncentracja spada wraz z temperaturą, co przekłada się na skurcz materiału. Powyżej 800°C protony są niestabilne, nie ma ich w materiale, w związku z czym krzywa wydłużenia w warunkach suchych i mokrych jest taka sama. Rysunek 11b pokazuje składowe współczynniki rozszerzalności: cieplną, chemiczną oraz sumarycznie termochemiczną w różnych temperaturach. Wynik dobrze odpowiada rzeczywiście obserwowanym odchyleniom w pomiarach wielu elektrolitów PCC [27–30]. Pokazuje też, że składowe rozszerzalności można rozdzielić posiadając odpowiednie dane. Model ma ograniczone zastosowanie dla przewodników mieszanych ze względu na ich niskie wartości uwodnienia [11], ale ma bardzo duże znaczenie dla zrozumienia materiałów PCC, dlatego uważam go za istotny element tego osiągnięcia.

Drugi model opracowany w publikacji P4 dotyczy materiałów zawierających pierwiastki o zmiennym stopniu utlenienia, tj. Co i Fe. Model opisuje współczynnik rozszerzalności chemicznej związanym z redukcją termiczną. Załóżmy, że w podsięci B znajduje się pierwiastek, który może występować na +2, +3 lub +4 stopniu utlenienia. Przyjmując, B^{3+} za stan wyjściowy kationu można zapisać jony na każdym stopniu utlenienia w następujący sposób (w notacji K-V): $B^{2+} - B'_B$, $B^{3+} - B_B^\times$ i $B^{4+} - B_B^\bullet$. Zatem, reakcję redukcji chemicznej B^{4+} do B^{3+} można zapisać w następujący sposób:



oraz z B^{3+} do B^{2+} :

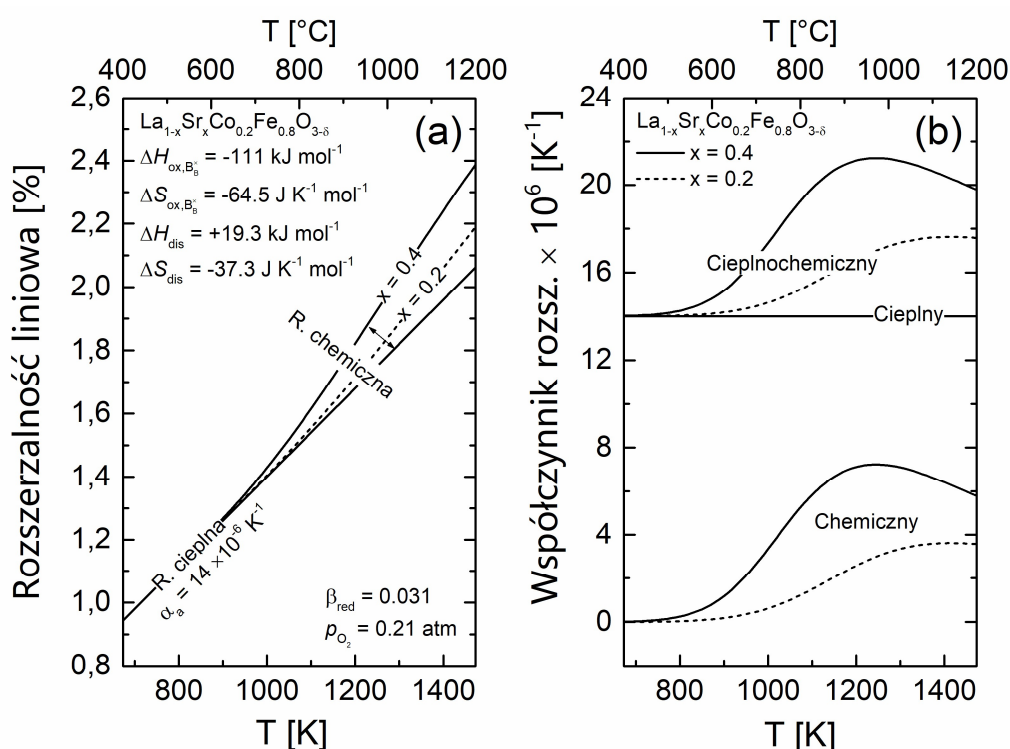


Zatem całkowity współczynnik rozszerzalności chemicznej związany z redukcją tlenku wynosi:

$$\beta_{red} = \beta_{v_O^{\bullet\bullet}} + 2\beta_{B'_B} - 2\beta_{B_B^\bullet} \quad (7)$$

$La_{1-x}Sr_xCo_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-\delta}$ (LSCF) można wykorzystać jako modelowy materiał do analizy, ze względu na dużą ilość danych literaturowych. Wynik został zaprezentowany na Rysunku 12. Rozszerzalność chemiczna związana z redukcją tego materiału powoduje przegięcie w górę krzywej względnego wydłużenia w wyższych temperaturach. Na podstawie analizy Rysunku

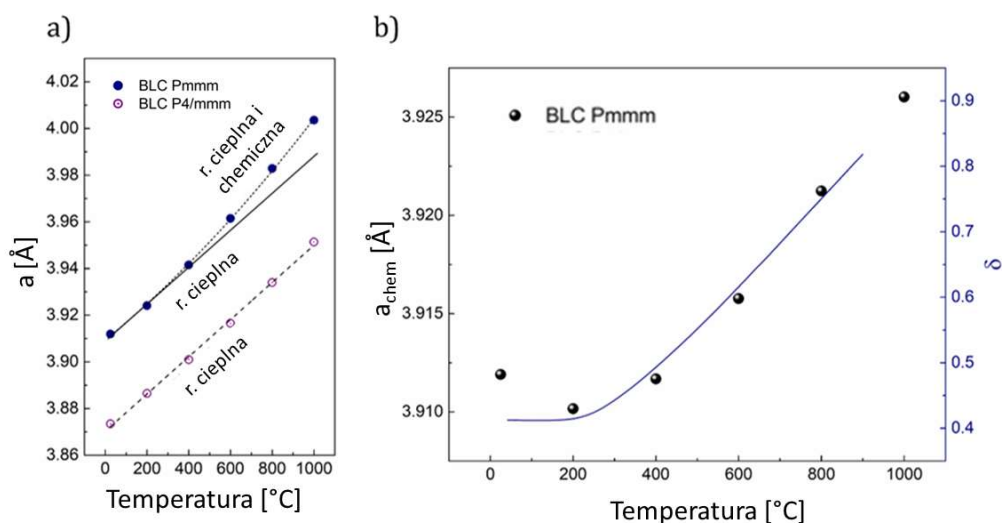
12b widać jak współczynnik rozszerzalności wynikający z redukcji termicznej zaczyna mieć wpływ dopiero w temperaturach powyżej 600°C, co pokrywa się z odchyleniem obserwowanym na Rysunku 12a. Otrzymany wynik jest zgodny z obserwacjami rozszerzalności mierzonej dla rzeczywistych materiałów, których przykłady są pokazane w publikacji P4. Bardzo ważnym aspektem opracowanego podejścia jest to, że łącząc dane dotyczące rozszerzalności (np. z dylatometrii) oraz niestechiometrii tlenowej (np. z analizy termicznej) współczynnik rozszerzalności chemicznej można oddzielić od współczynnika rozszerzalności cieplnej. Model opracowany w publikacji P4 dał podwaliny do dalszych badań rozszerzalności chemicznej w związkach $\text{BaLnCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ oraz $\text{La}_{0,5}\text{Ba}_{0,5}\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$ w publikacjach P2 i P3.



Rysunek 12. Wydłużenie względne (a) oraz współczynniki cieplne i chemiczne rozszerzalności w funkcji temperatury tlenku ulegającego reakcji redukcji termicznej. Źródło P4

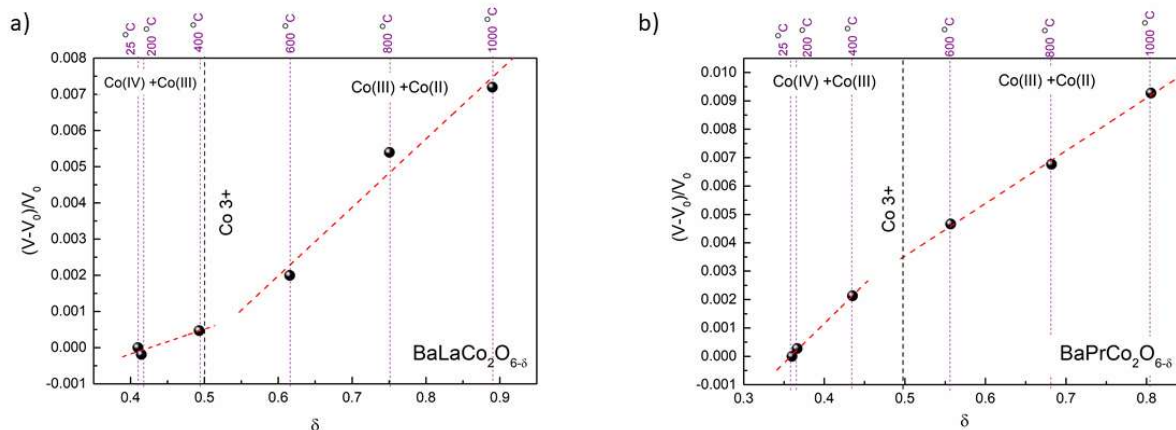
W publikacji P3 wykorzystałem wysokotemperaturowe pomiary SR-PXD do określenia ewolucji cieplnej parametrów komórki elementarnej związków $\text{BaLnCo}_2\text{O}_{6-\delta}$. W połączeniu z danymi o niestechiometrii tlenowej można było zbadać rozszerzalność chemiczną tych związków i rozwinąć model rozszerzalności cieplnej zaproponowany w P4. Pierwszą obserwacją poczynioną w publikacji P3 było to, że dla związków $\text{BaNdCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ i $\text{BaPrCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ parametry a i b komórki elementarnej odbiegają od liniowej zależności temperaturowej w temperaturach powyżej 350°C. Takie odchylenie od liniowości jest charakterystyczne dla pojawienia się rozszerzalności chemicznej związanej z redukcją termiczną tych związków.

Odchylenie nie jest obserwowane dla parametru c , co jest typowe dla rozszerzalności wyłącznie cieplnej. Świadczy to o anizotropii rozszerzalności chemicznej. Wiedząc, że w temperaturach poniżej 350°C zjawisko termicznej redukcji nie zachodzi i że zależność temperaturowa parametrów komórki elementarnej jest liniowa można stwierdzić, że w tym zakresie współczynnik nachylenia wydłużenia względnego reprezentuje rozszerzalność cieplną. Natomiast w wyższych temperaturach, znając współczynnik rozszerzalności cieplnej można odjąć komponent rozszerzenia wynikającego ze zmiany temperatury i analizować tylko ten wynikający ze zmiany chemicznej związku, co przedstawiłem na Rysunku 13.



Rysunek 13. Ewolucja cieplna parametru a komórki elementarnej fazy tetragonalnej i rombowej $\text{BaLaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ ze wskazanym wpływem rozszerzalności cieplnej i chemicznej (a) oraz ewolucja cieplna parametru a fazy rombowej z odjętym wkładem pochodzącym od rozszerzalności cieplnej wykreślona razem ze zmianą stechiometrii tlenowej związku w tych samych warunkach (b). Źródło: P3.

Po odjęciu czynnika związanego z rozszerzalnością cieplną i przeskalowania wyniku ze skali temperaturowej na skalę niestechiometrii tlenowej δ można analizować samo rozszerzenie związane z redukcją. Przykładowy wynik względnej zmiany objętości komórki elementarnej (pomniejszonej o wpływ rozszerzalności cieplnej) zaprezentowałem na Rysunku 14.



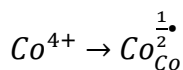
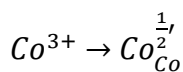
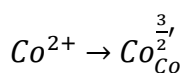
Rysunek 14. Względna zmiana objętości fazy rombowej wykreślona w funkcji niestechiometrii tlenowej δ dla $\text{BaLaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ (a) oraz $\text{BaPrCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ (b). Źródło: P9.

Na podstawie wcześniejszej pracy, w publikacji P4 w następujący sposób zdefiniowałem współczynnik rozszerzalności chemicznej dla redukcji termicznej:

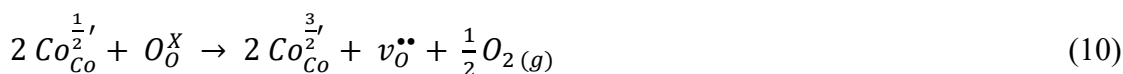
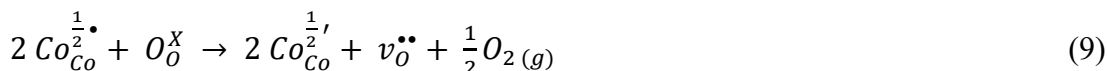
$$\beta_{red} = \frac{1}{\delta - \delta_0} \frac{V - V_0}{V_0} \quad (8)$$

gdzie δ to wartość niestechiometrii tlenowej w danych warunkach, δ_0 to niestechiometria tlenowa w warunkach odniesienia (tutaj w temperaturze pokojowej), V to objętość komórki elementarnej w danych warunkach (pomniejszona o przyrost wynikający z rozszerzalności cieplnej), a V_0 to objętość komórki dla δ_0 . W uogólnieniu β_{red} jest współczynnikiem kierunkowym prostych dopasowanych na Rysunku 14. Dla każdego z badanych związków obserwuje się dwa zakresy z różnymi współczynnikami prostych, które odpowiadają zakresom wartości δ , w których średni stopień utlenienia kobaltu jest albo poniżej albo powyżej +3. Zatem obserwuje się inne współczynniki rozszerzalności chemicznej związanej z redukcją Co^{4+} do Co^{3+} niż dla Co^{3+} do Co^{2+} .

Za pomocą odpowiedniego modelu chemii defektów można przeprowadzić bardziej szczegółową analizę rozszerzalności chemicznej i jej składowych. Należy zauważyć, że średni stopień utlenienia kobaltu, dla którego związek jest stechiometryczny, tj. zawartość tlenu jest równa 6, wynosi +3,5. Każdy rzeczywisty kation kobaltu, na +2, +3 lub +4 stopniu utlenienia, jest defektem względem stanu odniesienia +3,5. Defekty te posiadają ułamkowe ładunki względne, więc jest to sytuacja nieprzewidziana przez klasyczną notację Krögera-Vinka. W tym modelu zastosowałem zmodyfikowaną notację, zaproponowaną przez prof. T. Norby'ego dla samoistnie zdefektowanych struktur krystalicznych w 2010 roku [31]. W tej notacji przyjmując $\text{Co}^{3,5+}$ jako stan idealny rzeczywiste kationy kobaltu są oznaczane następująco:



Korzystając z tej notacji zaproponowałem dwie reakcje redukcji tlenku:



gdzie reakcja (37) odpowiada redukcji z Co^{4+} do Co^{3+} połączoną z powstaniem wakansu tlenowego, a (38) redukcji z Co^{3+} do Co^{2+} też połączonej z powstaniem wakansu tlenowego.

W obu przypadkach redukcja polega na zredukowaniu dwóch kationów kobaltowych oraz powstaniem wakansu, zatem całkowity współczynnik rozszerzalności chemicznej redukcji β_{red} można rozłożyć na składowe związane ze zmianą rozmiaru kationu kobaltowego β_{Co} oraz efektem rozmiarowym związanym z powstawaniem wakansu $\beta_{V_O^{\bullet\bullet}}$, czyli:

$$\beta_{red} = \beta_{V_O^{\bullet\bullet}} + 2 \beta_{Co} \quad (11)$$

Wzór (11) można zastosować zarówno do redukcji (9), jak i (10). Zaproponowałem modele dla obu z nich, przy czym tutaj prezentuję model jedynie dla reakcji redukcji (9).

W ogólności β_{Co} można zdefiniować jako:

$$\beta_{Co} = \frac{1}{\delta - \delta_0} \cdot \frac{V_{Co(\delta)} - V_{Co0}}{V_{Co0}} \quad (12)$$

gdzie $V_{Co(\delta)}$ to średnia objętość zajmowana przez jony kobaltowe w analizowanych warunkach, a V_{Co0} to objętość w punkcie odniesienia δ_0 . Średni stopień utlenienia kobaltu można wyrazić jako^{xii}:

$$2Co^{AVG} = 2 \left[Co_{Co}^{\frac{3}{2}'} \right] + 3 \left[Co_{Co}^{\frac{1}{2}'} \right] + 4 \left[Co_{Co}^{\frac{1}{2}\bullet} \right] \quad (13)$$

W zakresie gdy $Co^{AVG} \gg 3$ równanie upraszcza się do:

$$Co^{AVG} = \frac{3}{2} \left[Co_{Co}^{\frac{1}{2}'} \right] + 2 \left[Co_{Co}^{\frac{1}{2}\bullet} \right] \quad (14)$$

Jednocześnie, średni stopień utlenienia jest związany z niestechiometrią tlenową:

$$Co^{AVG} = 3.5 - \delta \quad (15)$$

Można również postawić warunek na sumaryczną koncentrację kobaltu na wszystkich stopniach utlenienia:

$$\left[Co_{Co}^{\frac{1}{2}\bullet} \right] + \left[Co_{Co}^{\frac{1}{2}'} \right] = 2 \quad (16)$$

Średnią jednostkową objętość kationu kobaltowego dla konkretnej wartości δ można wyrazić jako:

$$V_{Co}(\delta) = \frac{\left[Co_{Co}^{\frac{1}{2}\bullet} \right] \cdot V_{Co^{4+}} + \left[Co_{Co}^{\frac{1}{2}'} \right] \cdot V_{Co^{3+}}}{2} \quad (17)$$

Podstawiając odpowiednie warunki (14) – (16) oraz wyrażenie (17) do wzoru na β_{Co} otrzymujemy dla redukcji (9):

^{xii} Wszystkie koncentracje w powyższych rozważaniach są wyrażone jako ułamek molowy, tj. koncentracja molowa defektu przeliczona na mol związku. Współczynnik δ , wyrażający niestechiometrię tlenową, również jest wyrażony jako ułamek molowy nieobsadzonych pozycji tlenowych.

$$\beta_{Co\ 4\rightarrow 3} = \frac{1}{\Delta\delta} \cdot \frac{2((\delta_0 - \delta) \cdot V_{Co^{4+}} + (\delta - \delta_0) \cdot V_{Co^{3+}})}{(1 - 2\delta_0) \cdot V_{Co^{4+}} + (2\delta + 1) \cdot V_{Co^{3+}}} \quad (18)$$

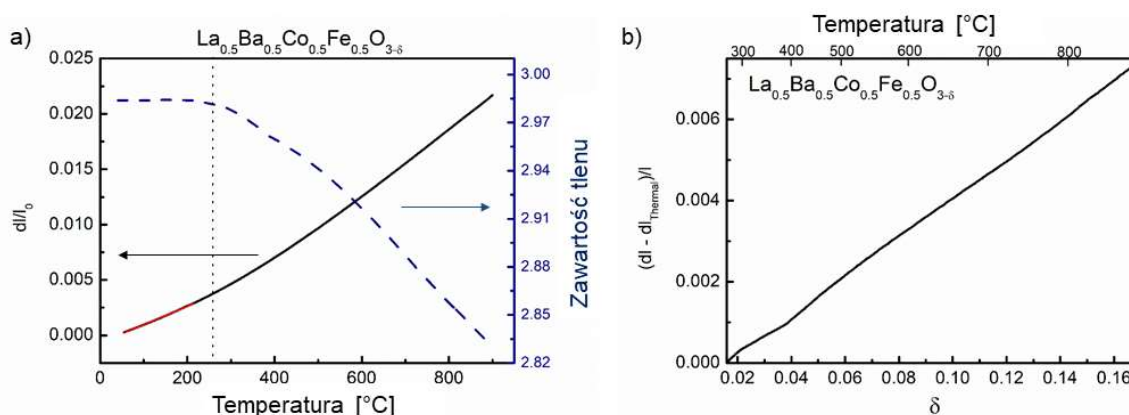
Znając odpowiednie wartości δ , δ_0 oraz promieni jonowych kationów kobaltu na odpowiednim stopniu utlenienia można wyznaczyć współczynnik $\beta_{Co\ 4\rightarrow 3}$. Podobne rozważania można przeprowadzić dla $\beta_{Co\ 3\rightarrow 2}$ (co jest przedstawione w P3). $\beta_{V_O^{\bullet\bullet}}$ można wyznaczyć ze wzoru (9) przy β_{red} wyznaczonym jako nachylenie prostej na wykresach z Rysunku 14, a β_{Co} obliczonym z odpowiednich modeli na podstawie danych o niestechiometrii tlenowej. Omawiane współczynniki dla każdego z zakresów niestechiometrii tlenowej ($Co^{AVG} < +3$ oraz $Co^{AVG} > +3$) znajdują się w Tabeli 1. Warto zauważyć, że analiza rozszerzalności chemicznej, pomimo jej istotności, jest rzadko dyskutowana w literaturze, a rozbieżności jej na czynniki pochodzące od powstawania poszczególnych defektów jest niezwykle rzadkie i jeśli już jest analizowane to jedynie na podstawie modelowania komputerowego [32], a nie danych eksperymentalnych. Wyznaczenie eksperymentalne takich współczynników jest niewątpliwie istotnym osiągnięciem w inżynierii materiałowej.

Tabela 1. Współczynniki rozszerzalności chemicznej wyznaczone dla związków $BaLnCo_2O_{6-\delta}$ w różnych zakresach niestechiometrii tlenowej. Źródło: P3.

Związek		β_{red}	β_{Co}	$\beta_{V_O^{\bullet\bullet}}$
BaLaCo ₂ O _{6-δ}	$\delta < 0,5$	$\beta_{red} = 0,007$	$\beta_{Co\ 4\rightarrow 3} = 0,355$	$\beta_{V_O^{\bullet\bullet}} = -0,703$
	$\delta > 0,5$	$\beta_{red} = 0,019$	$\beta_{Co\ 3\rightarrow 2} = 0,822$	$\beta_{V_O^{\bullet\bullet}} = -1,624$
BaNdCo ₂ O _{6-δ}	$\delta < 0,5$	$\beta_{red} = 0,029$	$\beta_{Co\ 4\rightarrow 3} = 0,353$	$\beta_{V_O^{\bullet\bullet}} = -0,677$
	$\delta > 0,5$	$\beta_{red} = 0,034$	$\beta_{Co\ 3\rightarrow 2} = 0,822$	$\beta_{V_O^{\bullet\bullet}} = -1,610$
BaPrCo ₂ O _{6-δ}	$\delta < 0,5$	$\beta_{red} = 0,028$	$\beta_{Co\ 4\rightarrow 3} = 0,361$	$\beta_{V_O^{\bullet\bullet}} = -0,694$
	$\delta > 0,5$	$\beta_{red} = 0,019$	$\beta_{Co\ 3\rightarrow 2} = 0,822$	$\beta_{V_O^{\bullet\bullet}} = -1,625$

Związki $La_{0,5}Ba_{0,5}Co_{1-x}Fe_xO_{3-\delta}$ ze względu na to, że mają strukturę regularną nie mogą wykazywać anizotropii we współczynnikach rozszerzalności. Równocześnie miareczkowanie jodometryczne nie pozwala uzyskać danych dotyczących osobno stopnia utlenienia kobaltu i stopnia utlenienia żelaza, a jedynie średni stopień utlenienia obu. W tym przypadku można zastosować jedynie ogólny model rozszerzalności chemicznej wynikający z równania (8). W publikacji P2 zaprezentowałem wyniki pomiaru rozszerzalności metodą dylatometryczną i wykorzystując wyniki pomiaru niestechiometrii tlenowej rozdzielono wpływ rozszerzalności cieplnej i chemicznej. Rysunek 15 przedstawia przykładowy wynik obu pomiarów oraz krzywą rozszerzalności z odjętym komponentem termicznym wykreśloną w funkcji niestechiometrii

tlenowej. Na tej podstawie wyznaczyłem współczynniki rozszerzalności cieplnej i chemicznej i zebrałem je w Tabeli 2. Warto zwrócić uwagę, że zaproponowane podstawianie żelazem kobaltu prowadzi do znaczącej redukcji współczynnika rozszerzalności cieplnej. Zatem, poprzez kontrolę koncentracji podstawnika można zmieniać kluczowe parametry funkcjonalne tych ceramik.



Rysunek 15. Względna zmiana długości oraz zmiana niestechiometrii tlenowej w funkcji temperatury (a) oraz względna zmiana długości po odjęciu komponentu termicznego wykreślona w funkcji δ (b). Źródło: P2.

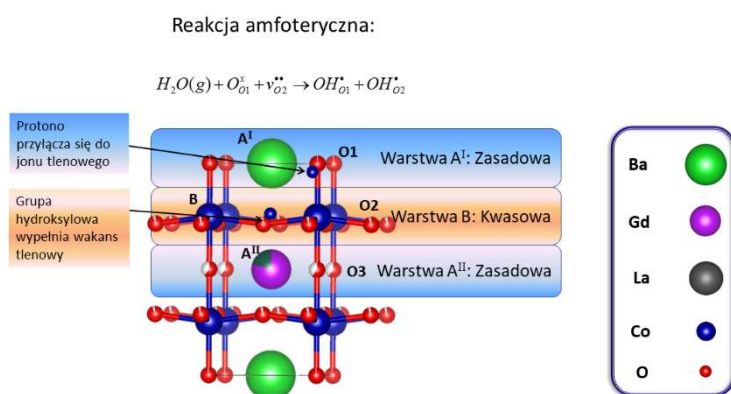
Tabela 2. Współczynniki rozszerzalności chemicznej wyznaczone dla związków $\text{La}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$. Źródło: P2.

Związek	α (10^{-6} K^{-1})*	β_{red}
$\text{La}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$	18,3(3)	0,037(8)
$\text{La}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{Co}_{0.75}\text{Fe}_{0.25}\text{O}_{3-\delta}$	18,5(2)	0,033(7)
$\text{La}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$	16,8(2)	0,048(4)
$\text{La}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{Co}_{0.25}\text{Fe}_{0.75}\text{O}_{3-\delta}$	14,9(2)	0,054(5)
$\text{La}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{FeO}_{3-\delta}$	10,9(3)	0,059(5)

Opracowane modele analizy rozszerzalności chemicznej nie tylko pozwalają na odseparowanie wpływu redukcji termicznej na rozszerzalność materiału, ale umożliwiają kontrolę wpływu rozszerzalności chemicznej na procesy wytwarzania oraz użytkowania wysokotemperaturowych ogniw elektrochemicznych. Przykładowo, poprzez dobranie warunków wytwarzania lub wstępną obróbkę w postaci wygrzewania materiału w odpowiednich warunkach można wpłynąć na niestechiometrię tlenową i zminimalizować zmiany niestechiometrii, czyli *de facto* zmniejszyć wpływ rozszerzalności chemicznej. Warto nadmienić, że bardzo wysoki współczynnik rozszerzalności kobaltytów, który często stoi na przeszkodzie zastosowania tych materiałów w praktyce, w dużej mierze wynika z rozszerzalności chemicznej. Z tego powodu osiągnięte przeze mnie rezultaty badań rozszerzalności chemicznej są bez wątpienia istotne dla rozwoju inżynierii materiałowej.

4.1.7. Defekty protonowe

Motywacją do przeprowadzenia badań nad powstawaniem defektów protonowych w podwójnych perowskitach $\text{BaLnCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ była ich struktura oraz jej możliwy wpływ na uwodnienie tych materiałów. Schemat obrazujący hipotezę, wg. której uwodnienie miałyby zachodzić łatwiej w tlenkach o strukturze podwójnego perowskitu przedstawiono na Rysunku 16.



Rysunek 16. Schemat prezentujący ideę wpływania na uwodnienie materiału poprzez odpowiednie „zaprojektowanie” struktury materiału. A^I oznacza Ba, A^{II} i A^{II*} to lantanowce, większe niebieskie kule to jony kobaltu, kule czerwone to jony tlenowe oraz mniejsze kule niebieskie to protony. Źródło: [33]

Reakcja uwodnienia (1) jest reakcją amfoteryczną (również nazywaną reakcją kwas-zasada), tzn. cząsteczka $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ reagując z tlenkiem dysocjuje na H^+ (część kwasowa) i OH^- (część zasadowa), przy czym H^+ wiąże się z tlenem strukturalnym $\text{O}_{\text{O}1}^{\bullet}$, a grupa OH^- wbudowuje się w pustą pozycję tlenową $\text{v}_{\text{O}2}^{\bullet\bullet}$. W ten

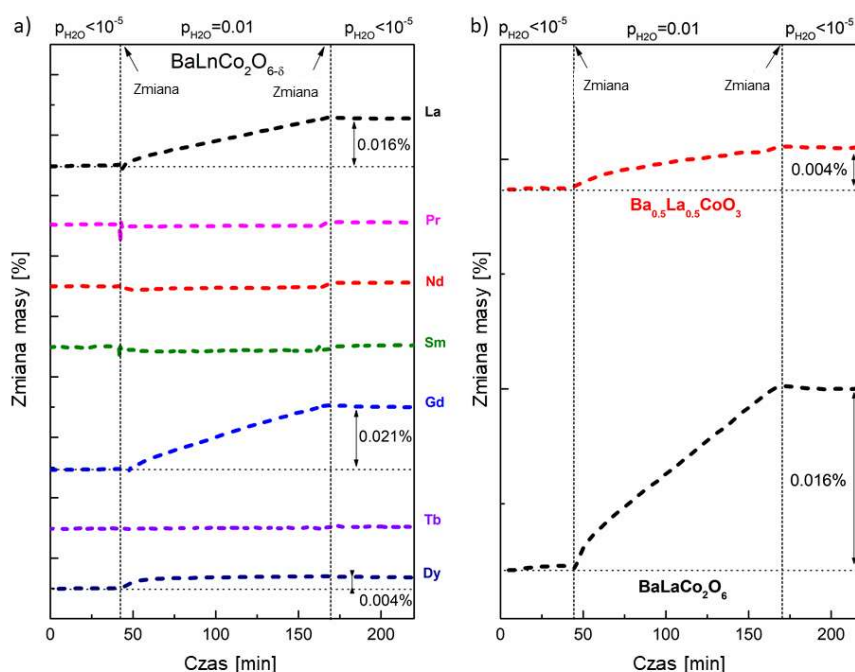
sposób powstają dwa defekty protonowe $\text{OH}_{\text{O}1}^{\bullet}$, czyli grupy OH^- zajmujące pozycje tlenowe w kryształach tlenku. Zazwyczaj nie rozróżnia się tych dwóch defektów, ponieważ w większości tlenków wszystkie pozycje tlenowe mają podobne, lub wręcz takie same, otoczenie chemiczne.

W związku z tym przyjmuje się, że są to takie same defekty

pomimo ich różnej ścieżki powstawania. Inaczej się sprawa ma w podwójnych perowskitach, które mają strukturę warstwową – naprzemiennie ułożone płaszczyzny krystaliczne zawierające Ba-O; Co-O; Ln-O, Co-O itd. Przy odpowiednim „zaprojektowaniu” składu chemicznego można otrzymać perowskit z naprzemiennie występującymi warstwami wypełnionymi kationami o bardziej zasadowym i kwasowym charakterze. Aby uściślić co mam na myśli poprzez kationy zasadowe i kwasowe posłużę się definicją kwasów Brønsteda-Lowry'ego, w myśl której kwas to substancja mogąca odłączać H^+ ze swojej cząsteczki [34]. Zatem, im silniejsze jest wiązanie pomiędzy wybranym kationem i jonem wodorowym tym mniejsza zdolność odłączania H^+ i bardziej zasadowy charakter kationu. Z kolei im słabsze i bardziej polarne (jonowe) wiązanie tym bardziej kwasowy charakter kationu. Przekładając to na właściwości poszczególnych pierwiastków i ich kationów można powiedzieć, że wraz ze wzrostem elektroujemności oraz stopnia utlenienia kationy stają się bardziej kwasowe. Kation baru ma ładunek +2 oraz niską elektroujemność (0,94 wg. Allreda-Rochowa) zatem ma

charakter zasadowy. Podobnie lantanowce, które pomimo +3 stopnia utlenienia, mają relatywnie niskie elektroujemności – od 1,08 dla La do 1,14 dla Lu. Kationy kobaltu mogą mieć stopnie utlenienia +2, +3 lub +4, a ich elektroujemność wynosi 1,7. Zatem, warstwy Ba-O oraz Ln-O mają charakter bardziej zasadowy, a Co-O bardziej kwasowy. W wyniku takiej budowy tlenki o strukturze podwójnego perowskitu mogłyby stabilizować poszczególne ścieżki powstawania defektów protonowych w amfoterycznej reakcji uwodnienia. Zmieniając podstawnik Ln można sterować zasadowością warstwy Ln-O. Dodatkowo, jeśli poprzez odpowiednio dobraną metodę syntezy uda się wytworzyć związek o strukturze regularnego perowskitu, dla którego istnieje odpowiednik o strukturze podwójnego perowskitu o tym samym składzie chemicznym, można zbadać wpływ samego ułożenia warstwowego na uwodnienie.

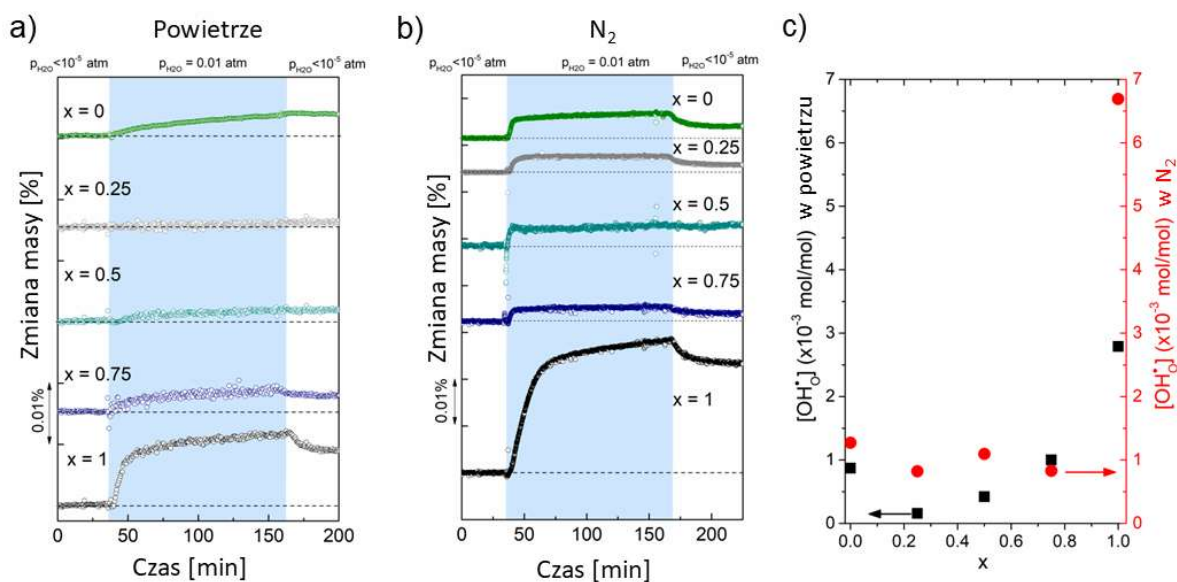
Publikacja P1 przedstawia jaki jest wpływ podstawnika i zmian strukturalnych na tworzenie się defektów protonowych. W tym celu przeprowadzono pomiar termograwimetryczny, w którym przełączano gaz z suchego powietrza na mokre i odwrotnie. Wyniki pomiaru przeprowadzonego w powietrzu przedstawia Rysunek 17.



Rysunek 17. Zmiana masy wywołana zmianą z suchego na mokre powietrze i na odwrót, dla (a) podwójnych perowskitów BaLnCo₂O_{6-δ} oraz (b) porównanie zmiany masy dla związku o strukturze regularnego La_{0,5}Ba_{0,5}CoO_{3-δ} i podwójnego perowskitu BaLaCo₂O_{6-δ}. Źródło: P1.

Analizując wpływ użytego podstawnika można stwierdzić, że przyrost masy w warunkach mokrych jest obserwowany jedynie dla związków zawierających La lub Gd. Oznacza to, że nie ma korelacji pomiędzy zasadowością podstawnika i tworzeniem defektów protonowych. Co więcej, parametry strukturalne, takie jak rozmiar komórki elementarnej lub obsadzenie

poszczególnych pozycji tlenowych, zależą od promienia jonowego, a zatem te zmiany strukturalne również nie mają wpływu na tworzenie się defektów protonowych. Co prawda widać na przykładzie porównania wyników dla związku z La o strukturze regularnej i podwójnego perowskitu, że obecność uporządkowania warstwowego kationów zwiększa czterokrotnie przyrost masy w warunkach wilgotnych, ale na tym efekty strukturalne się kończą. Porównanie wyników utlenienia i uwodnienia pokazuje również, że powstawanie defektów protonowych nie koreluje również z niedoborem tlenu, który rośnie wraz z malejącym promieniem jonowym lantanowca. Udało się stwierdzić, że ani zasadowość ani nawet sam promień jonowy, i zmiany strukturalne z nim związane, nie mają wpływu na powstawanie defektów protonowych. Postawiłem zatem inną hipotezę – tym co łączy La i Gd, i jednocześnie odróżnia je od pozostałych lantanowców, jest zerowy orbitalny moment pędu L, który występuje tylko dla tych dwóch pierwiastków na +3 stopniu utlenienia. La^{3+} ma pustą podpowłokę 4f, a Gd^{3+} ma każdy orbital podpowłoki 4f zapełniony jednym elektronem. Należy zaznaczyć, że można odrzucić tutaj wpływ spinowego momentu pędu S, jak i całkowitego momentu pędu J, gdyż mają one różne wartości dla La^{3+} i Gd^{3+} . Był to wynik zupełnie nieoczekiwany i dlatego tak ważny dla zrozumienia zjawiska uwadniania się przewodników mieszanych.



Rysunek 18. Zmiana masy wywołana zmianą warunków z suchych na mokre na odwrót w powietrzu (a) i w azocie (b). Oszacowana koncentracja defektów protonowych obliczona przy założeniu, że dominuje reakcja uwodnienia. Źródło: P2

W przypadku związków $\text{La}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$ o strukturze regularnego perowskitu badania uwodnienia przedstawia publikacja P2. W tym przypadku również wykonano pomiar TG przy

zmianie z warunków suchych na mokre, ale tym razem przeprowadzono go w powietrzu i w azocie. Wynik badania przedstawiono na Rysunku 18.

Zaobserwowałem, że przy dużych zawartościach żelaza ($x > 0,5$) koncentracja protonów się zwiększa. Istotne również było to, że w zależności od składu chemicznego i warunków zmienia się charakter zmiany masy w przypadku ekspozycji na mokrą atmosferę. Dla związków bez lub z małą zawartością żelaza ($x \leq 0,25$) w warunkach utleniających można zaobserwować powolny, niemalże liniowy wzrost masy, w znacznej mierze nieodwracalny przy powrocie do warunków suchych. Taki sam typ procesu był obserwowany dla kobaltytów o strukturze podwójnego perowskitu w P1 (Rysunek 17). Jest to bez wątpienia nietypowy proces, który nie był obserwowany w innych ceramikach protonowych. Badania właściwości elektrycznych tych związków wskazały na możliwą interakcję pomiędzy defektami protonowymi i elektronowymi. W warunkach utleniających dla związków o większej zawartości żelaza ($x > 0,5$) oraz w azocie krzywa zmiany masy prezentuje kształt typowo obserwowany dla uwodnienia tlenków. Jest to eksponencjalny wzrost masy po zmianie warunków na mokre, a następnie saturację dla pewnej wartości wynikającej z osiągnięcia równowagi termodynamicznej. Na podstawie otrzymanych danych nie jest możliwe stwierdzenie jaka dokładnie reakcja prowadzi do powstawania defektów protonowych. W przypadku elektrolitów przyjmuje się, że jest to reakcja uwodnienia. W przypadku przewodników mieszanych może to być też reakcja uwodornienia^{xiii}:



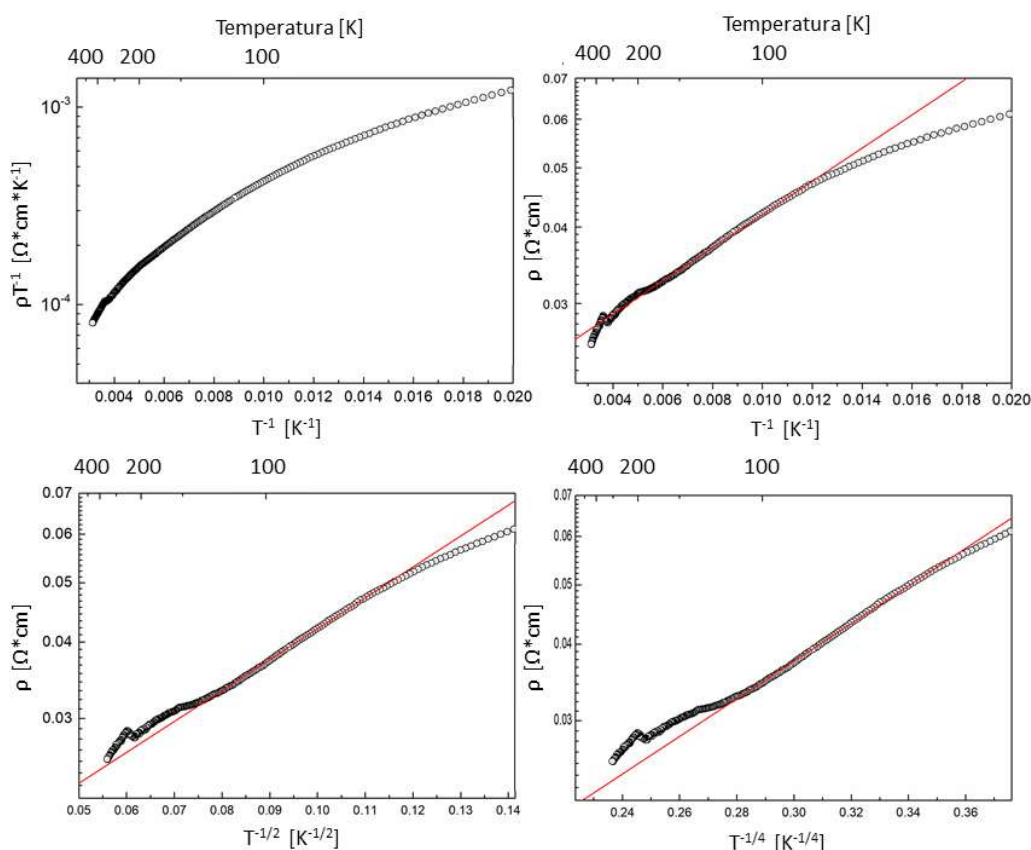
W takiej reakcji wzrost koncentracji defektów protonowych odbywa się kosztem malejącej koncentracji dziur elektronowych. Najprawdopodobniej, w omawianym przypadku defekty protonowe powstają w obu reakcjach w pewnych proporcjach, które są dodatkowo zależne od ciśnienia parcjalego tlenu. Niemniej jednak, aby móc oszacować koncentrację należało przyjąć pewne założenia i przy założeniu, że defekty protonowe powstają głównie w reakcji uwodnienia uzyskałem wartości koncentracji przedstawione na Rysunku 18.c. Uzyskane wartości okazały się typowe dla przewodników mieszanych, dla których koncentracja protonów zazwyczaj przyjmuje wartości rzędu 10^{-3} mol/mol [11].

Podsumowując, badania uwodnienia tlenków z grupy $BaLnCo_2O_{6-\delta}$ i $La_{0,5}Ba_{0,5}Co_{1-x}Fe_xO_{3-\delta}$ wskazują, że są to obiecujące materiały na elektrody dla ogniw elektrochemicznych. Uzyskane wyniki pozwalają przewidywać jak, poprzez kontrolę podstawników w podsieci A i B, można wpływać na uwodnienie tych związków.

^{xiii} Istnieje też alternatywna wersja tej reakcji, w której wyniku zwiększa się koncentracja elektronów: $H_2O_{(g)} + 2O_O^x \rightarrow 2OH_O^\bullet + 2e' + \frac{1}{2}O_{(g)}$

4.1.8. Przewodność elektryczna

Publikacja P5 przedstawia wyniki badań właściwości elektrycznych związku $\text{La}_{0,5}\text{Ba}_{0,5}\text{CoO}_{3-\delta}$ w niskich temperaturach tj. w zakresie 2 do 300 K po to, żeby przeanalizować transport elektronowy w warunkach, w których nie zmienia się koncentracja defektów związanych ze zmianami stechiometrii. W publikacji uwzględniono cztery modele właściwości elektrycznych: hopping małych polaronów, transport pasmowy w półprzewodniku, mechanizm Efrosa-Shklovskiego oraz hopping zmiennozasięgowy. Wyniki dopasowania zostały zaprezentowane na Rysunku 19.

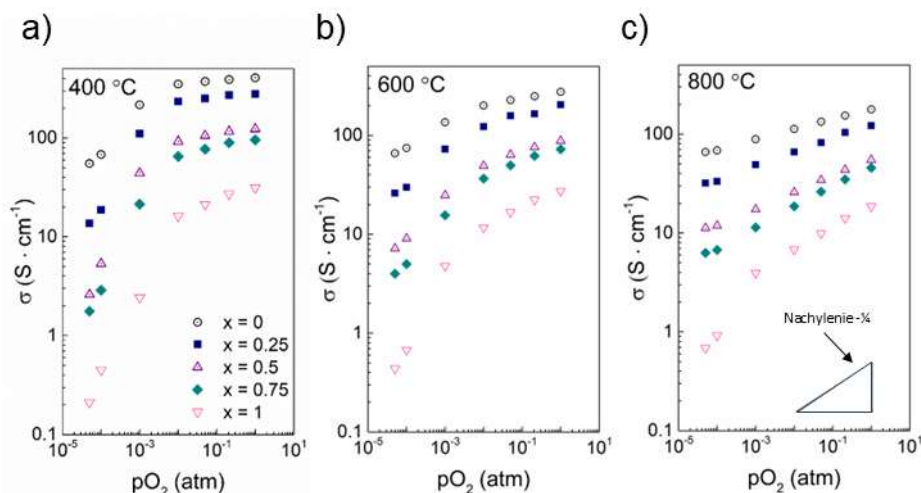


Rysunek 19. Próby dopasowania zależności temperaturowej oporu właściwego w zakresie 2 – 300 K różnymi modelami: (a) hopping małych polaronów, (b) transport pasmowy, (c) mechanizm Efrosa-Shklovskiego oraz (d) hopping zmiennozasięgowy. Źródło: P5.

Z przeprowadzonej analizy wynika, że poniżej 50 K wraz ze spadkiem temperatury wartość oporności zmierza do wartości stałej oporu resztkowego. W temperaturach pomiędzy 50 – 140 K model hoppingu zmiennozasięgowego najlepiej opisuje właściwości elektryczne związku. W zakresie 140 – 300 K aktywowany termicznie hopping małych polaronów najlepiej opisuje właściwości związku. Może to mieć związek z aktywacją nowych stanów przewodzących, co pozwala na zmianę z hoppingu zmiennozasięgowego na inny model przewodnictwa.

Przewodność w zakresie temperatur 400 – 1100 K szczegółowo przeanalizowałem w publikacji P2, która przedstawia wyniki badań właściwości elektrycznych związków

$\text{La}_{0,5}\text{Ba}_{0,5}\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$. Rysunek 20 prezentuje przewodność materiałów w funkcji ciśnienia parcjalego tlenu.



Rysunek 20. Przewodność związków $\text{La}_{0,5}\text{Ba}_{0,5}\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$ w funkcji ciśnienia parcjalego tlenu w 400°C (a), 600°C (b) oraz 800°C (c). Źródło: P2.

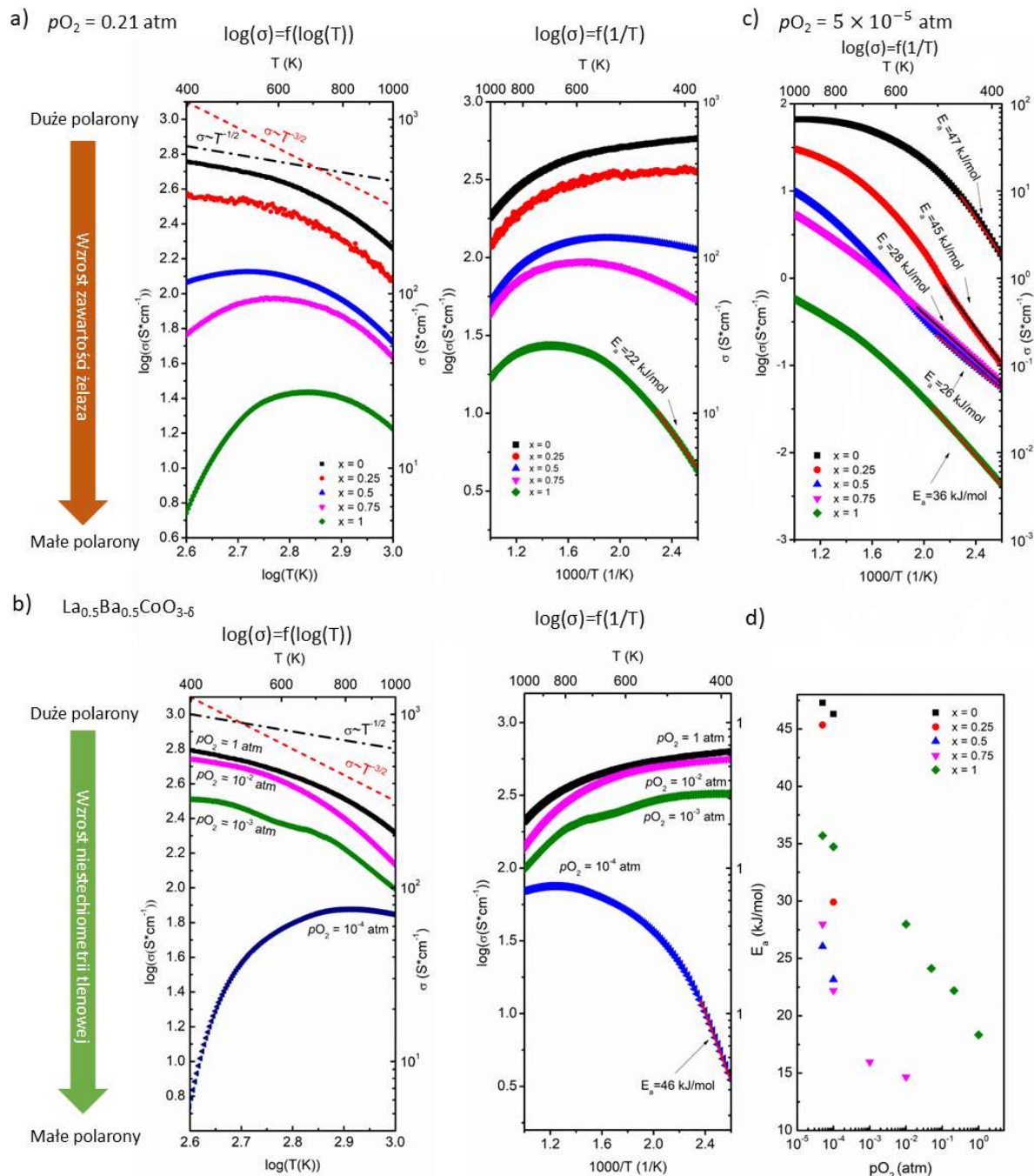
Zaobserwowałem, że przewodność maleje wraz z zawartością żelaza i dla wartości $x > 0,5$ może, w zależności od temperatury i ciśnienia parcjalego tlenu, spaść poniżej wymaganego dla elektrod urządzeń elektrochemicznych progu 100 S/cm. Oznacza to, że zwiększając zawartość żelaza można zredukować współczynnik rozszerzalności cieplnej (zob. 4.1.6) i zwiększyć koncentrację defektów protonowych (zob. 4.1.7), ale kosztem obniżenia przewodności całkowitej. Kolejna obserwacja jest taka, że dla wszystkich badanych związków przewodność rośnie wraz z ciśnieniem parcjalego tlenu, co świadczy o tym, że dziury elektronowe to dominujący nośnik ładunku. Jako wytłumaczenie zaproponowałem odpowiedni model chemii defektów. LaCoO_3 przyjąłem jako związek odniesienia, którego zmodyfikowaną wersją są związki $\text{La}_{0,5}\text{Ba}_{0,5}\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$. Jest to podejście zgodne z innymi danymi literaturowymi dotyczącymi związków o strukturze regularnego perowskitu [35]. Oznacza to, że Co^{3+} jest stanem odniesienia dla kationów metali przejściowych Co i Fe, a Ba jest podstawnikiem akceptorowym pod lantan. Stosując notację KV wprowadziłem równanie elektroobojętności dla badanych związków:

$$2[\text{v}_\text{O}^{\bullet\bullet}] + [\text{M}_\text{M}^{\bullet}] = [\text{Ba}'_\text{La}] + [\text{M}'_\text{M}] \quad (20)$$

gdzie Ba'_La to podstawnik akceptorowy, $\text{M}_\text{M}^{\bullet}$ to Co^{4+} lub Fe^{4+} , a M'_M to Co^{2+} lub Fe^{2+} . Można przyjąć, że $\text{M}_\text{M}^{\bullet}$ reprezentuje zlokalizowaną dziurę elektronową, a M'_M zlokalizowany elektron w pozycji M. Zatem, znając średni stopień utlenienia i koncentrację wakansów tlenowych (od 0 do 0,15 mol/mol w temperaturze pokojowej) oraz zawartość podstawnika $[\text{Ba}'_\text{La}] =$

0.5 mol/mol można stwierdzić, że dziury elektronowe są dominującym nośnikiem ładunku w badanych związkach, co jest zgodne z zaobserwowanymi wynikami.

Analiza zależności temperaturowych przedstawiona na Rysunku 21 pozwala głębiej zrozumieć mechanizmy przewodnictwa powyżej temperatury pokojowej.



Rysunek 21. Przewodność związków $La_{0.5}Ba_{0.5}Co_{1-x}Fe_xO_{3-\delta}$ wykreślona w funkcji temperatury używając różnych modeli (a) $\log(\sigma)$ w funkcji $\log(T)$ oraz w funkcji $1/T$ w powietrzu, (b) $\log(\sigma)$ w funkcji $\log(T)$ oraz w $1/T$ dla $La_{0.5}Ba_{0.5}CoO_{3-\delta}$ w różnych ciśnieniach pO_2 (linie przerywane to linie pomocnicze prezentujące teoretycznie obliczone zależności $\sigma \propto T^{-1/2}$ or $\sigma \propto T^{-3/2}$), (c) $\log(\sigma)$ w funkcji $1/T$ dla $pO_2 = 5 \times 10^{-5} \text{ atm}$, oraz d) energia aktywacji obliczona dla niskich temperatur reprezentująca entalpię ruchliwości małych polaronów.

Analiza zależności temperaturowej przewodności $\text{La}_{0,5}\text{Ba}_{0,5}\text{CoO}_{3-\delta}$ w powietrzu wykazała, że do około 600 K przewodność maleje i zależy jak $T^{-1/2}$ co jest charakterystyczne dla transportu dużych polaronów. Podobnie jest dla zawartości żelaza ($x = 0.25$, ale związki z większą zawartością żelaza cechują się tym, że przewodność rośnie z temperaturą. W przypadku $\text{La}_{0,5}\text{Ba}_{0,5}\text{FeO}_{3-\delta}$ można zaobserwować zależność odpowiadającą aktywowanemu termicznie hoppingowi małych polaronów. Oznacza to, że wraz ze wzrostem zawartości podstawnika Fe dziury stają się bardziej zlokalizowane w pozycji M. Jest to spójne z wynikami pomiarów XAS, które wskazują na to, że wiązanie M-O wraz ze wzrostem zawartości Fe ma coraz bardziej jonowy charakter, co przekłada się na większą lokalizację ładunku wokół M. Podobnie zaobserwowałem, że wraz ze wzrostem koncentracji wakansów tlenowych zmienia się mechanizm przewodnictwa związków. Nawet dla małych zawartości żelaza w warunkach obojętnych (tj. $p_{\text{O}_2} = 2 \times 10^{-5} \text{ atm}$) wszystkie związki cechują się aktywowaną termicznie przewodnością typową dla hoppingu małych polaronów.

W temperaturach powyżej 600 K przewodność wszystkich związków spada wraz z temperaturą. Taka obserwacja pokrywa się z analizą niestechiometrii tlenowej, ponieważ właśnie dla tego zakresu temperatur związek ulega termicznej redukcji, w wyniku której zmniejsza się koncentracja dziur na mocy reakcji:

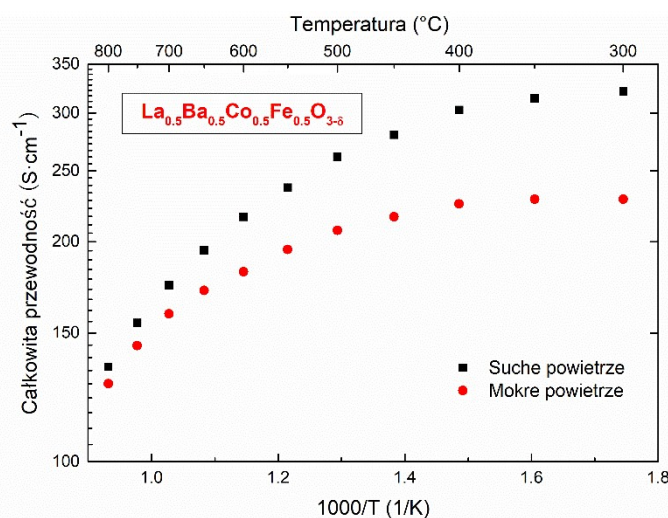


W związku z powyższym w temperaturach powyżej 600 K przewodność powinna maleć, ponieważ maleje koncentracja dziur. Należy zauważyć, że zależność malejącej przewodności z temperaturą jest często opisywana w literaturze jako typu metalicznego (ze względu na podobieństwo do właściwości elektrycznych metali), ale z analizy zmian niestechiometrii tlenowej jasno wynika, że podstawą tej obserwacji jest zupełnie inne zjawisko – spadek koncentracji dziur w wyniku redukcji termicznej tlenku.

Dzięki przeprowadzonym badaniom udało się zidentyfikować mechanizmy przewodnictwa w badanych związkach i to jak na mechanizm przewodnictwa wpływa podstawienie żelazem oraz zmiana niestechiometrii tlenowej. Są to bardzo ważne wyniki, ponieważ pozwalają zrozumieć jak poprzez zmianę składu chemicznego lub warunków, w których znajdują się materiały można wpływać zarówno na wartość przewodności, jak i mechanizm przewodnictwa.

Porównanie wyników uwodnienia (Rysunek 18) i właściwości elektrycznych (Rysunek 21) prowadzi do interesującej obserwacji. Mianowicie, jeśli dany materiał (np. $\text{La}_{0,5}\text{Ba}_{0,5}\text{CoO}_{3-\delta}$) w danych warunkach (np. powietrze) wykazuje mechanizm przewodnictwa dużych polaronów to krzywa uwodnienia ma powolny charakter liniowy. Natomiast, dla materiałów i warunków, w

których przewodnictwo związków wynika z hoppingu małych polaronów obserwuje się szybki eksponencjalny wzrost masy podczas badania uwodnienia. Wskazuje to na interakcję pomiędzy defektami protonowymi i dziurami elektronowymi. Jest to eksperymentalne potwierdzenie możliwych interakcji proton-dziura elektronowa, które były postulowane już w literaturze dla innych związków[11]. Niemniej jednak, jest to jeden z nielicznych przypadków, w których w tak bezpośredni sposób obserwuje się interakcje pomiędzy defektami protonowymi i dziurami elektronowymi. Kolejne wskazanie na interakcje pomiędzy defektami widać w wynikach pomiarów przewodności elektrycznej $\text{La}_{0,5}\text{Ba}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}_{3-\delta}$ pokazanych w publikacji P6. Pomiary przeprowadzono w warunkach wilgotnego i suchego powietrza i zaprezentowałem na Rysunku 22. Można zaobserwować, że przewodność w warunkach mokrych wynosi około 2/3 wartości przewodności w warunkach suchych. Taka różnica mogłaby być wynikiem reakcji uwodornienia (19). W tej sytuacji defekty protonowe powstają niejako kosztem koncentracji dziur elektronowych, co doprowadziłoby do spadku przewodności. Niemniej jednak, koncentracja defektów protonowych w tych materiałach jest zbyt niska (Rysunek 18), żeby mogła prowadzić do tak dużego efektu. Oznacza to, że powstanie defektów protonowych musiało wpłynąć na mechanizm transportu dziur elektronowych w materiale.



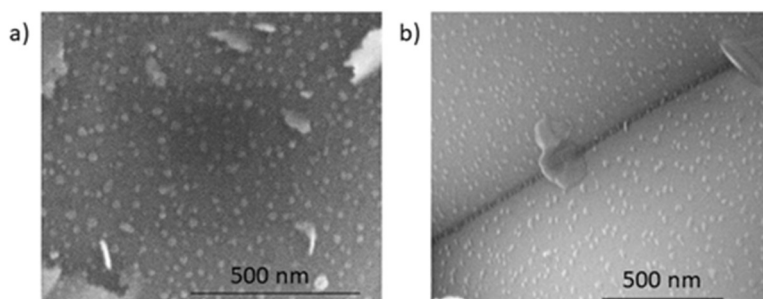
Rysunek 22. Przewodność całkowita $\text{La}_{0,5}\text{Ba}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}_{3-\delta}$ w mokrym i suchym powietrzu. Źródło: P6.

4.1.9. Wytrącanie nanocząstek na powierzchni ceramik metodą eksolucji

Badania mikroskopowe związków $\text{BaLnCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ oraz $\text{La}_{0,5}\text{Ba}_{0,5}\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$ wykazały, że na powierzchni ziaren niektórych próbek znajdują się nanocząstki, które wydają być dobrze zakotwiczone. Była to przesłanka do tego, że w tych związkach może pojawić się zjawisko wytrącania z fazy stałej tzw. metodą eksolucji. Jest to proces, w którym jeden lub więcej kationów danego materiału jest wytrącanych na powierzchnię w wyniku czego powstają dobrze zakotwiczone w materiale nanocząstki zbudowane z wytrąconych metali lub ich związków. To

zjawisko zostało dobrze zbadane i opisane dla przypadków, w których wytrącanie przebiega w atmosferze redukującej [36–41]. Zaobserwowałem, że w wyniku redukcji tlenku jeden z kationów, najczęściej nikiel, ulegał redukcji do metalu i wytrąceniu na powierzchnię gdzie tworzył nanocząstkę metalu. Po pierwszych obserwacjach wytrącania się nanocząstek stwierdziłem, że stanowi to nowy i interesujący temat badawczy, który może umożliwić modyfikację powierzchniową ceramicznych elektrod pracujących w warunkach utleniających dobrze zakotwiczonymi nanocząstkami aktywnymi katalitycznie. W momencie rozpoczęcia moich badań procesu eksolucji, wytrącanie nanocząstek w warunkach utleniających stanowiło badawczą nowość, z bardzo nielicznymi doniesieniami w literaturze (np. [42]).

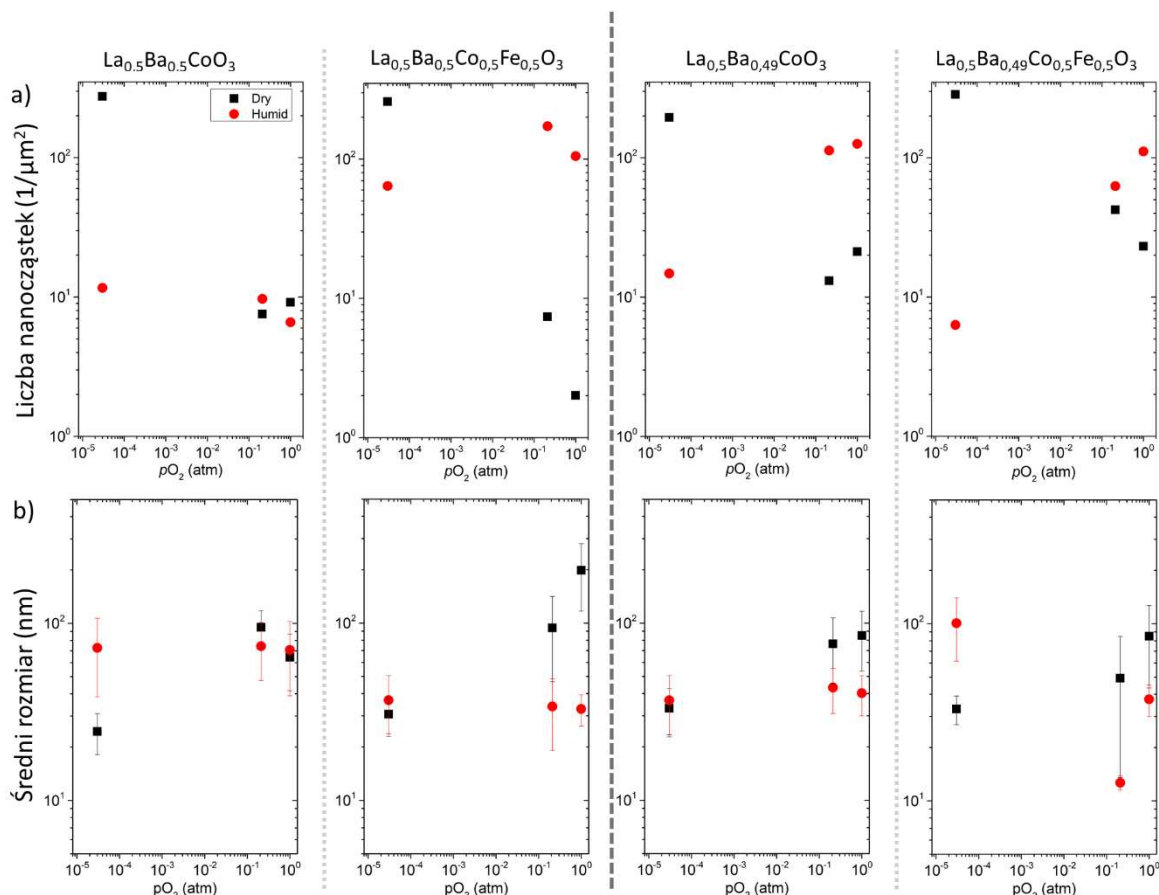
Publikacja P7 przedstawia wyniki badań wytrącania nanocząstek w związkach $\text{La}_{0,5}\text{Ba}_{0,5}\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($y = 0; 0,01$). Głównym celem badań było sprawdzenie wpływu atmosfery wygrzewania na rozmiar i ilość nanocząstek przypadających na jednostkę powierzchni. Próbkę wygrzewano w atmosferze azotu, powietrza oraz tlenu, zarówno w warunkach suchych, jak i mokrych. Wprowadzona została też dodatkowa niestechiometria w podsięci baru (dla $y = 0,01$), której wpływ na proces wytrącania również został zbadany. W pierwszej kolejności zaobserwowałem, że dla próbek bez żelaza ($x = 0$) oraz z mieszaniną żelaza i kobaltu w podsięci B ($x = 0,5$) nanocząstki są obecne od razu po syntezie w związku, ale ich ilość i wielkość zmienia się pod wpływem wygrzewania w różnych atmosferach. Przykłady zdjęć z mikroskopu SEM z wytrąconymi nanocząstkami przedstawiono na Rysunku 23. W przypadku związku zawierającego jedynie żelazo w podsięci B ($x = 1$) nie zaobserwowałem żadnych nanocząstek, niezależnie od warunków wygrzewania.



Rysunek 23. Wytrącenia nanocząstek na powierzchni (a) $\text{La}_{0,5}\text{Ba}_{0,5}\text{CoO}_{3-\delta}$ i (b) $\text{La}_{0,5}\text{Ba}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}_{3-\delta}$ po wygrzaniu w suchym azocie. Źródło: P7, SI.

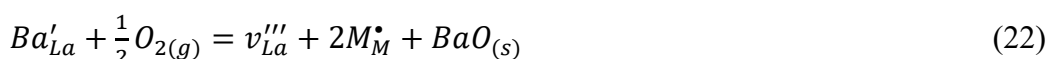
Rysunek 24 prezentuje zarówno rozmiar, jak i ilość nanocząstek w funkcji ciśnienia parcjalego tlenu dla różnych próbek i warunków wilgotności. Zaobserwowano, że w warunkach suchych liczba nanocząstek rośnie wraz ze spadkiem ciśnienia parcjalego tlenu atmosfery użytej podczas wygrzewania, natomiast rozmiar maleje. Odwrotną zależność zaobserwowałem w warunkach wilgotnych. Dokładna ilość wytrąconej materii nie może być obliczona, ponieważ kształt nanocząsteczek nie jest całkowicie jednorodny (kulisty). Można natomiast oszacować

objętość wytrąconej nanocząstki korzystając ze wzoru $V_{NP} = \frac{4}{3}\pi\left(\frac{\text{rozmiar nanocząstki}}{2}\right)^\alpha$, gdzie $\alpha \approx 3$ (w zależności od kształtu i wymiarowości nanocząstek). Jednocześnie całkowita objętość wytrąconej materii wyrażona jest jako $V_{tot} = V_{NP} * \text{ilość nanocząstek}$. Całkowita objętość (a tym samym ilość) wytrąconej materii silniej zależy od wielkości nanocząstek niż od ich liczby. Biorąc pod uwagę zmiany zaobserwowane na Rysunku 24, można powiedzieć, że ilość wytrąconego materiału w warunkach suchych zwiększa się wraz z pO_2 .



Rysunek 24. Liczba nanocząstek na jednostkę powierzchni (a) oraz średni rozmiar nanocząstki (b) w funkcji ciśnienia parcjalnego tlenu. Źródło: P7.

Za pomocą mikroskopii TEM połączonej z EDX udało się ustalić skład chemiczny nanocząstek i w przypadku związku $La_{0.5}Ba_{0.5}CoO_{3-\delta}$ wytrącone nanocząstki składały się głównie z baru i tlenu. Przyjmując założenia chemii defektów opracowane w Publikacji P2 (wzory 20 i 21) zaproponowałem model chemii defektów^{xiv}, który tłumaczył obserwowane zależności. Przykładowo, tlenek baru może się wytrącić w następującej reakcji:



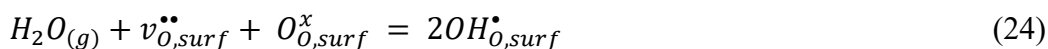
^{xiv} Oznaczenia dziur elektronowych w publikacjach P2 i P7 nieznacznie się różniły. Na potrzeby autoreferatu oznaczenia ujednolicono.

Z powyższej reakcji można wyznaczyć zależność koncentracji wakansów w podsieci A od ciśnienia parcjalego tlenu:

$$[v_A'''] = K_{(22)}[Ac, eff_A']^{-1} pO_2^{\frac{1}{2}} \quad (23)$$

gdzie $K_{(22)}$ to stała reakcji (22), a $[Ac, eff_A']$ to efektywna koncentracja akceptorów (Ba w pozycji La oraz wakansów w podsieci A wynikających z niestechiometrii barowej). Ponieważ ilość wytrąconego BaO jest proporcjonalna do $[v_A''']$ to można stwierdzić, że wraz z rosnącym ciśnieniem parcjalego tlenu ilość wytrąconej materii będzie rosła co jest zgodne z zaobserwowanymi zależnościami.

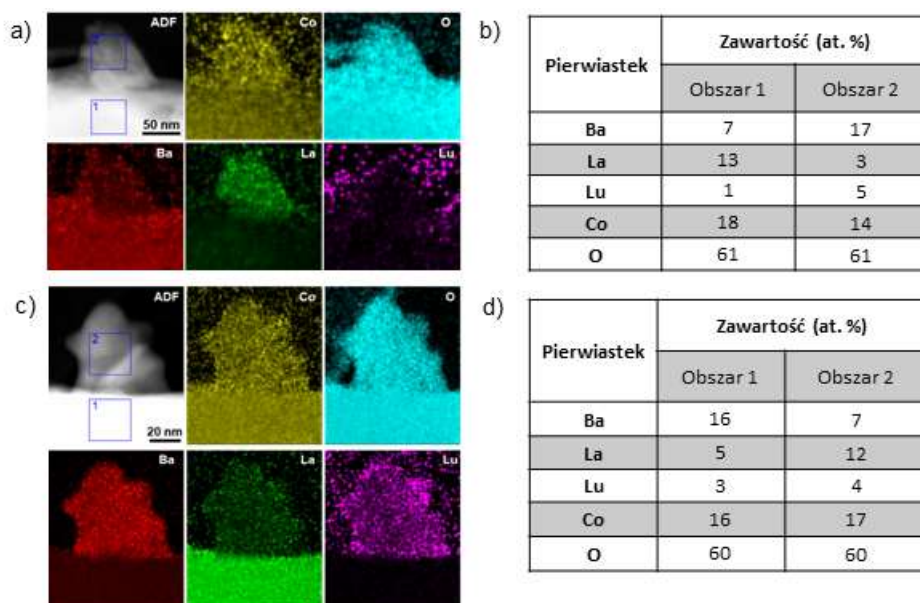
W warunkach wilgotnych średni rozmiar nanocząstki słabo zależy od ciśnienia parcjalego tlenu, a liczba nanocząstek przypadająca na jednostkę powierzchni rośnie wraz ze wzrostem ciśnienia. Oznacza to, że całkowita objętość wytrąconej materii również rośnie wraz ze wzrostem ciśnienia parcjalego tlenu, tak jak w warunkach suchych, ale objawia się to raczej poprzez zarodkowanie nowych nanocząstek a nie ich wzrost. Jako wytłumaczenie tej obserwacji zaproponowałem, że jeśli przypowierzchniowe wakanse tlenowe uczestniczą w procesie wzrostu nanocząstek to poprzez następującą reakcję z parą wodną ten proces może być blokowany:



Przeprowadzone badania i zaproponowane modele chemii defektów pozwalają przewidywać w jaki sposób poprzez dobór atmosfery wygrzewania można sterować morfologią wytrąconych nanocząstek i stanowią istotny krok w zrozumieniu procesu eksolucji w warunkach utleniających.

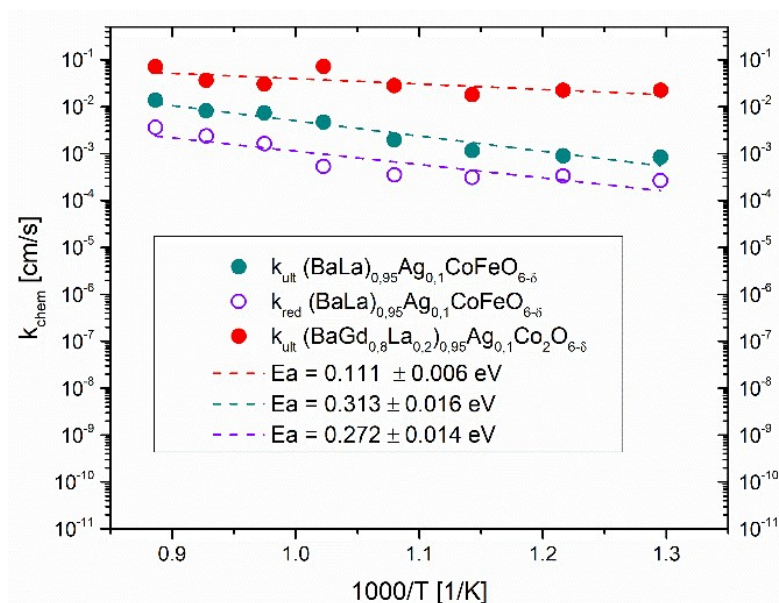
Publikacja P8 prezentuje inne podejście do wywołania eksolucji w kobałtytach o strukturze perowskitu. Przedmiotem publikacji była próba zsyntezowania $La_{0,4}Lu_{0,1}Ba_{0,5}CoO_3$. Lutet ma dużo mniejszy promień jonowy niż lantan, więc domieszkowanie miało na celu wprowadzenie naprężenia w sieci krystalicznej. Z doniesień literaturowych wynikało, że naprężenie w niektórych przypadkach prowadzi do eksolucji [40,43]. Badania strukturalne wykazały, że lutet jest za mały, żeby wbudować się w podsieci A, a zamiast tego staje się podstawnikiem kobaltu w podsieci B. Prowadzi to do powstania wielofazowego kompozytu, w którym dwie główne fazy to $La_{0,5}Ba_{0,5}Co_{1-x}Lu_xO_3$ oraz $BaCo_{1-y}Lu_yO_3$. Wykryto również istnienie trzeciej fazy w śladowych ilościach: $BaLuCo_4O_7$. Na powierzchni ziaren krystalicznych dwóch głównych faz kompozytu wykryto wytrącone nanocząstki. Analiza wyników badań TEM z EDX, przedstawiona na Rysunku 25, pokazuje, że na ziarnach jednej z głównych faz krystalicznych, np. $La_{0,5}Ba_{0,5}Co_{1-x}Lu_xO_3$, wytrącają się nanocząstki drugiej fazy, np. $BaCo_{1-y}Lu_yO_3$, i na

odwrót. Jest to niewątpliwie ciekawy przykład wzajemnego mechanizmu wytrącania się faz tlenkowych w procesie eksolucji, który nie był wcześniej obserwowany w literaturze.



Rysunek 25. Mapa EDX oraz tabela z zawartością atomową nanocząstek $BaCo_{1-y}Lu_yO_3$ wytrąconych na $La_{0.5}Ba_{0.5}Co_{1-x}Lu_xO_3$ (a,b) i na odwrót (c,d). Źródło: P8.

Publikacja P9 przedstawia trzecie podejście do wytrącania nanocząstek, którym było zastosowanie srebra jako domieszki w podsięci A kobaltytów. Badanymi związkami były $(BaGd_{0.8}La_{0.2})_{1-x}Ag_xCo_2O_{6-\delta}$ oraz $(BaLa)_{1-x}Ag_xCoFeO_{6-\delta}$. Mój pomysł polegał na użyciu takiej domieszki, która wytrącała się jako metal w wysokich temperaturach nawet w powietrzu, a srebro jest łatwo redukowalnym jonem i jest stabilne jako metal również w powietrzu. Próbkę po zsyntezowaniu wygrzewano w atmosferach suchego i wilgotnego powietrza oraz azotu w trzech różnych temperaturach: 450, 600 oraz 850°C. Badania mikroskopowe wykazały, że po wygrzewaniu na powierzchni pojawiły się nanocząstki, a dyfrakcja rentgenowska z wykorzystaniem promieniowania synchrotronowego wykazała, że wytrącane fazy to metaliczne srebro oraz CoO. Każde wygrzewanie prowadziło do powstania nanocząstek, ale wygrzewanie w 450°C w mokrym azocie doprowadziło do równomiernego pokrycia powierzchni nanocząstkami o rozmiarze około 50 nm w ilości od około 400 do 600 nanocząstek na μm^2 , odpowiednio dla $(BaGd_{0.8}La_{0.2})_{0.95}Ag_{0.1}Co_2O_{6-\delta}$ i $(BaLa)_{0.95}Ag_{0.1}CoFeO_{6-\delta}$. Najważniejszym aspektem pracy było wykazanie za pomocą badania metodą relaksacji przewodnictwa, że badane materiały mają bardzo niskie wartości współczynnika wymiany powierzchniowej przy reakcji utleniania oraz redukcji, a także bardzo niskie energie aktywacji wymiany powierzchniowej. Wskazuje to na potencjalnie dużą aktywność katalityczną wytrąconych nanocząstek. Wyniki tego badania podsumowałem na Rysunku 26



Rysunek 26. Współczynnik wymiany powierzchniowej w reakcji utleniania i redukcji zmierzony z wykorzystaniem relaksacji przewodnictwa. Źródło: P9.

Podsumowując zaproponowałem szereg podejść do wytrącania w fazie stałej metodą eksolucji w warunkach utleniających. Przenalizowałem wpływ ciśnienia parcjalego tlenu i wilgotności na wytrącanie nanocząstek w związkach $\text{La}_{0,5}\text{Ba}_{0,5-y}\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($y = 0; 0,01$) i poprzez zastosowanie chemii defektów zaproponowałem możliwe wyjaśnienie mechanizmu wytrącania w tych materiałach. Domieszkowanie lutetem prowadzi do powstania nowego układu wielofazowego, w którym można naprzemiennie wytrącać nanocząstki o dwóch różnych stechiometriach. W układzie domieszkowanym srebrem wykazałem, że można utworzyć materiały z nanocząstkami metalu wytrącanymi w warunkach utleniających o bardzo wysokim współczynniku wymiany powierzchniowej w reakcji utlenienia i redukcji. Wszystko to otwiera nowe drogi dla ceramiek funkcjonalizowanych powierzchniowo nanocząstkami poprzez eksolucję w warunkach utleniających.

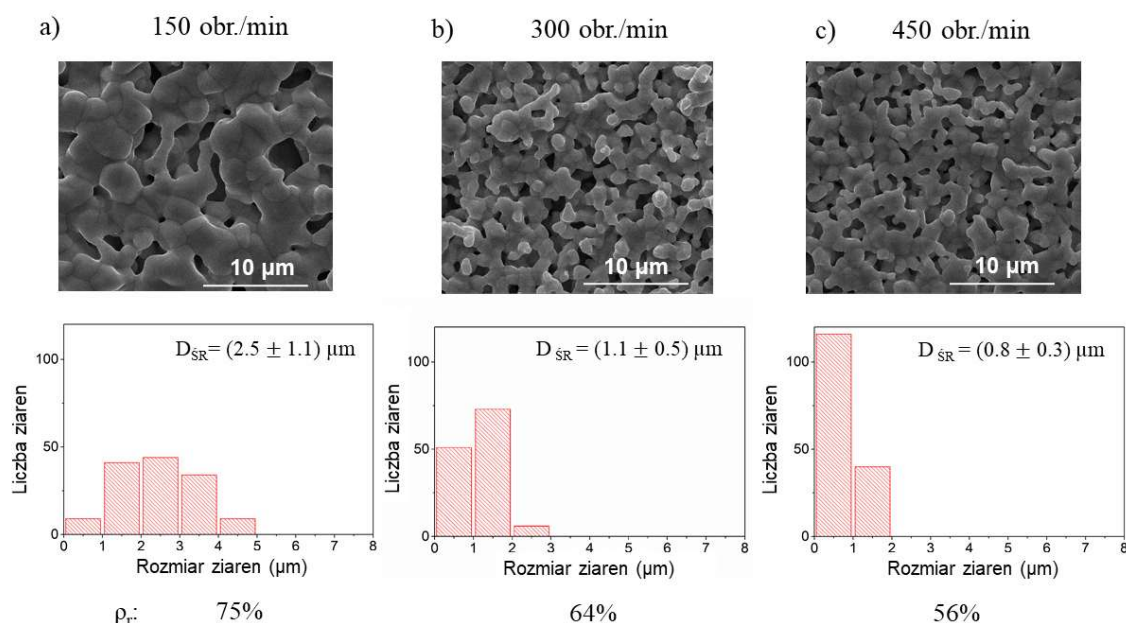
4.1.10. Mikrostruktura oraz addytywne metody wytwarzania

Jednym z ważniejszych elementów z perspektywy stosowania materiałów ceramicznych jako elektrod jest umiejętność kontroli ich mikrostruktury poprzez optymalizację parametrów wytwarzania. Publikacja P6 przedstawia szeroki zakres badań wpływu poszczególnych parametrów wytwarzania na mikrostrukturę $\text{La}_{0,5}\text{Ba}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}_{3-\delta}$. Badania obejmowały:

- wpływ parametrów mielenia mieszaniny substratów (tj. La_2O_3 , BaCO_3 , Co_3O_4 oraz Fe_2O_3) przed syntezą na końcową mikrostrukturę pastylek po spieczeniu, badałem wpływ prędkości obrotowej, rozmiaru kul mielących oraz czasu mielenia,
- wpływ ciśnienia prasowania próbek na mikrostrukturę pastylek po spieczeniu,
- wpływ temperatury oraz czasu spiekania na mikrostrukturę pastylek po spieczeniu,

- wpływ parametrów mielenia zsyntezowanej ceramiki na mikrostrukturę proszku ceramicznego, badałem wpływ prędkości obrotowej, rozmiaru kul mielących oraz czasu mielenia.

W przypadku pastylek badałem takie parametry mikrostruktury jak gęstość oraz rozkład wielkości ziaren, a w przypadku proszków rozkład wielkości ziaren oraz powierzchnia właściwa. Rysunek 27 przedstawia przykładowy wynik z publikacji P6, który podsumowuje wpływ prędkości mielenia substratów przed syntezą na końcową mikrostrukturę pastylek.



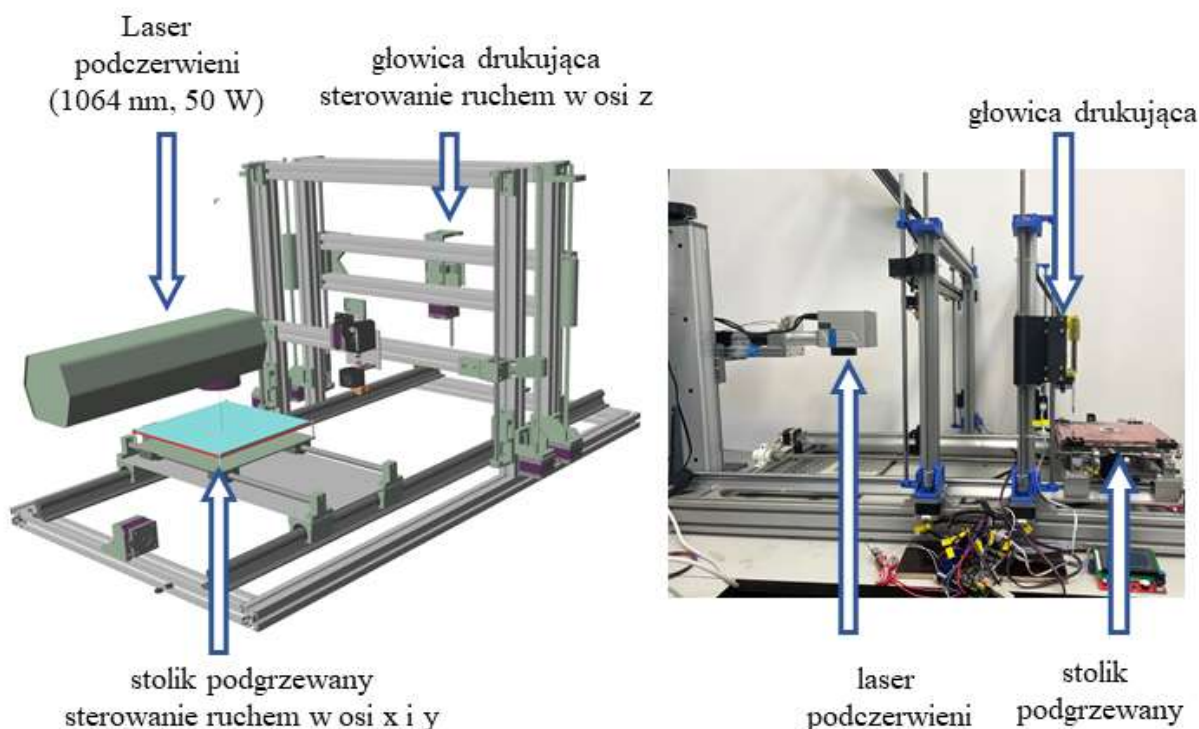
Rysunek 27. Wyniki mikroskopii SEM, rozkładu wielkości ziaren oraz pomiaru gęstości względnej pastylek p_r , których substraty były mielone z prędkością obrotową (a) 150 obr./min, (b) 300 obr./min oraz (c) 450 obr./min. Źródło: P6.

Ważnym elementem badań mikrostrukturalnych przedstawionych w publikacji P6 było opracowanie metody mielenia w młynie kulowym tak aby otrzymać o średnim rozmiarze 0,6 μm . Otrzymanie proszków o kontrolowanej morfologii było kluczowe dla opracowania metody wytwarzania addytywnego (tzw. druku 3D) warstw ceramicznych. Wyniki prac badawczych nad drukiem 3D zaprezentowałem w publikacji P10.

Z uwagi na to, że w przeciwieństwie do związków organicznych ceramiki nie są plastyczne ani tym bardziej płynne w temperaturach typowych dla komercyjnych drukarek 3D (100-150°C) nie jest możliwe bezpośrednie zastosowanie dostępnych technologii wytwarzania addytywnego do ceramiki. Moją propozycją rozwiązania tego problemu technicznego było zastosowanie kompozytowego żelu organiczno-ceramicznego jako tuszu w druku 3D typu DIW (z ang. Direct Ink Writing) zwanego również Robocastingiem oraz integracja drukarki z laserem do obróbki termicznej. Zastosowanie żelu złożonego z frakcji polimerowej oraz ceramiki pozwala na wykorzystanie płynnego tuszu, który łatwo można tłoczyć podczas wydruku. Równocześnie

wysoka lepkość żelu zapobiega rozplywaniu się warstwy po wydruku co wspomaga retencję kształtu drukowanych warstw. Integracja drukarki z głowicą laserową pozwala na obróbkę termiczną każdej warstwy bezpośrednio po wydruku, w wyniku której wypalana jest frakcja polimerowa oraz spiekany proszek ceramiczny.

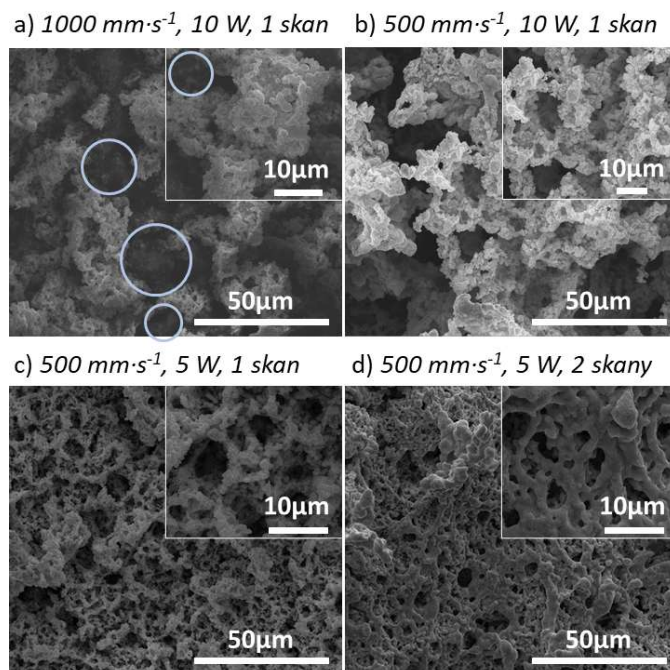
Rysunek 28 przedstawia projekt oraz budowę prototypu drukarki, na którą składa się rama z głowicą drukującą umożliwiającą ruch w osi Z, podgrzewany stolik roboczy wydruku poruszający się w płaszczyźnie XY oraz głowica lasera podczerwonego do obróbki cieplnej. Głowica drukująca jest zbudowana ze strzykawki z elektronicznie kontrolowanym tłokiem, który wytłaczał żel w trakcie wydruku. Żel składał się z wodnego roztworu alkoholu poliwinylowego oraz proszku ceramicznego o kontrolowanej morfologii uzyskanego na podstawie badań z P6. Zbadałem żele o różnych proporcjach wagowych polimer-ceramika, ale w praktyce najlepszy okazał się żel o proporcji 1:2. Do spiekania wykorzystałem laser podczerwony fibrowy o mocy maksymalnej 50W oraz długości fali 1,07 μm . Laser pracował w trybie przemiatania powierzchni wiązką laserową z różnymi prędkościami (500 – 1000 mm/s), ilościami przejazdu (1-2) oraz mocą lasera (5-10 W).



Rysunek 28. Projekt budowanej drukarki (po lewej) oraz zbudowany na jego podstawie prototyp (po prawej) z oznaczonymi kluczowymi elementami urządzenia. Źródło: P10.

Wydrukowane i wypalone warstwy ceramiki $\text{La}_{0,5}\text{Ba}_{0,5}\text{Co}_{0,25}\text{Fe}_{0,75}\text{O}_{3-\delta}$ zbadałem wykorzystując dyfrakcję rentgenowską oraz mikroskopię SEM z EDX. Przykładowy wynik badań mikroskopowych warstw po wypaleniu wykorzystującym różne parametry pracy lasera

przedstawia Rysunek 29. Najlepsze wyniki otrzymałem wykorzystując prędkość skanowania 500 mm/s, moc 5W oraz jeden lub dwa skanowania. W tych przypadkach otrzymywałem porowate, ciągłe warstwy wolne od pozostałości związków organicznych. W przypadku wyższych prędkości skanowania wykryłem pozostałości polimeru, a przy zastosowaniu 10W zaobserwowałem lokalne nadtopienia ceramiki oraz częściową dekompozycję materiału.



Rysunek 29. Zdjęcia mikroskopowe warstw elektrod wypalane w procesach z różnymi parametrami pracy lasera: (a) 1000 mm/s, 10 W, 1 skan, (b) 500 mm/s, 5W, 1 skan, (c) 500 mm/s, 5 W, 1 skan oraz (d) 500 mm/s, 5W, 2 skan. Obszary oznaczone okręgiem zawierają pozostałości polimeru. Źródło: P10.

Podsumowując, przeprowadzone prace dostarczyły nową wiedzę w zakresie kontrolowania mikrostruktury materiałów ceramicznych poprzez zmianę parametrów syntezy oraz mielenia. Bardzo istotnym elementem było opracowanie metody wytwarzania proszków o kontrolowanej wielkości ziaren. Opracowałem również nową metodę wytwarzania warstw ceramicznych o kontrolowanej geometrii ze zintegrowanym procesem wypalania laserowego, które wyróżnia się wielokrotnie krótszymi czasami (rzędu sekund lub minut) oraz mocą (rzędu 5-10 W) potrzebną do spiekania ceramiki niż w przypadku metod konwencjonalnych.

4.1.11. Stabilność w atmosferach zawierających H_2S

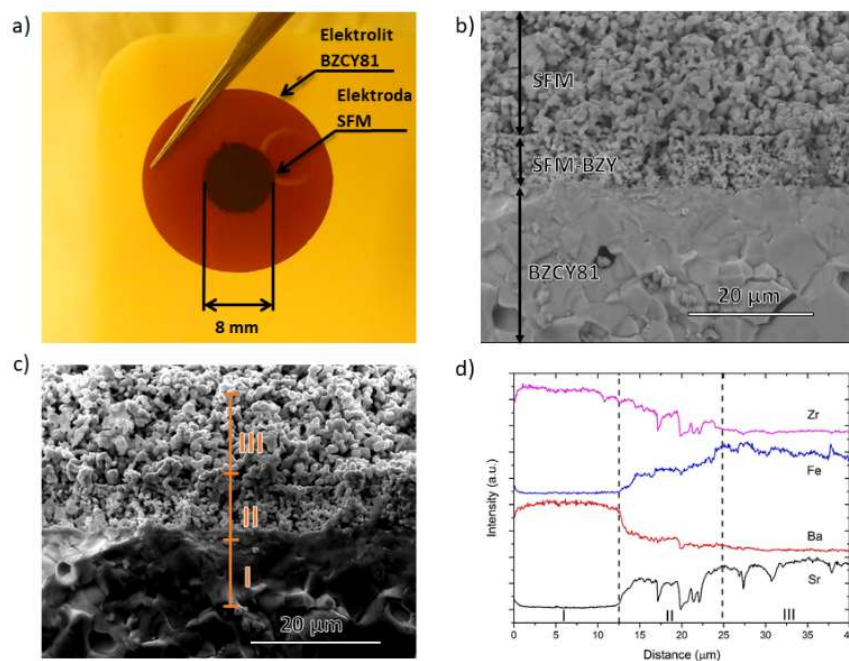
Badania zaprezentowane w publikacji P11 miały na celu praktyczne zastosowanie ceramiki PCC w warunkach pracy, tj. w ogniwie paliwowym. W trakcie prac do tej publikacji opracowałem ogniwo symetryczne z budowane z tlenków o strukturze perowskitu:

- $BaZr_{0,8}Ce_{0,1}Y_{0,1}O_{3-\delta}$ (BZCY81) został użyty jako elektrolit
- $SrFe_{0,75}Mo_{0,25}O_{3-\delta}$ (SFM) jako elektrody.

Celem było zbadanie czy takie ogniwo mogłoby być kandydatem do pracy z biogazem, którego najbardziej problematycznym zanieczyszczeniem jest H_2S . Siarkowodor prowadzi do wielu niekorzystnych zjawisk – od zasiarczenia elektrod, co drastycznie obniża wydajność, do całkowitego zniszczenia ogniwa w wyniku korozji.

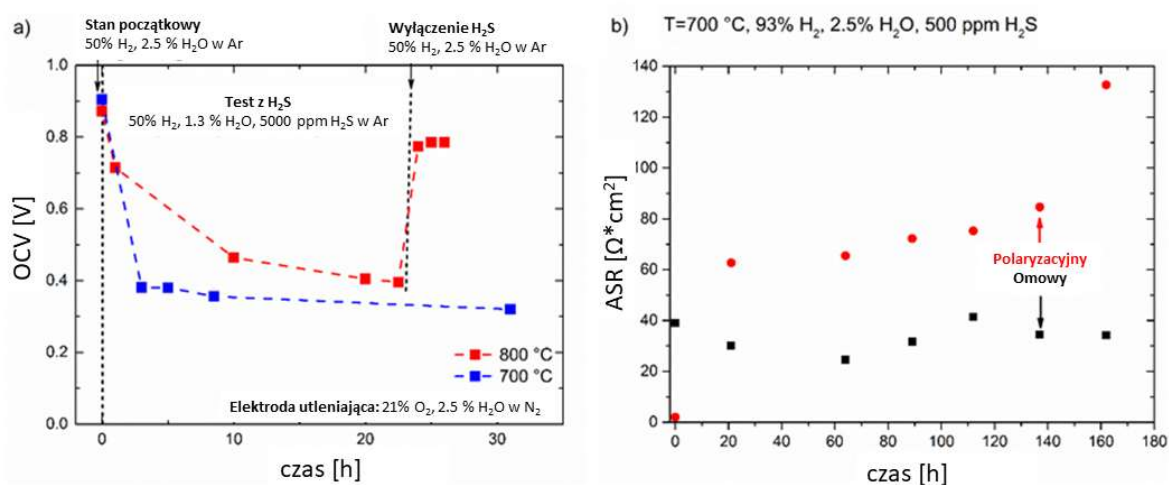
SFM to żelazian o strukturze regularnego perowskitu. Podstawnik Mo pod żelazo stosuje się po to, żeby zwiększyć jego stabilność. Doniesienia literaturowe wskazują na to, że związek jest stabilny zarówno w powietrzu jak i w wodorze [44] co czyni go interesującym kandydatem na elektrodę do ogniw symetrycznych. Co więcej, SFM został zbadany pod kątem pracy z CO oraz CH_4 i wykazuje się odpornością na osadzanie węgla na powierzchni elektrod [45]. Wstępne badania [45] nad odpornością względem H_2S wykazały, że na powierzchni materiału podczas ekspozycji na gaz zawierający 800 ppm H_2S powstają związki siarki, ale w śladowych ilościach co również otwiera perspektywy na pracę tego związku z biogazem.

W pracy badawczej na elektrolit naniosłem najpierw warstwę kompozytu złożonego z $\text{BaZr}_{0.85}\text{Y}_{0.15}\text{O}_{3-\delta}$ i SFM w celu minimalizacji różnic w rozszerzalności temperaturowej pomiędzy elektrodą i elektrolitem. Następnie na warstwę pośrednią naniosłem SFM jako elektrodę. Czynność była przeprowadzona po obu stronach elektrolitu i w ten sposób wytworzyłem symetryczne ogniwo. Zdjęcie wykonanego ogniwa wraz z przekrojami zobrazowanymi za pomocą mikroskopii SEM oraz zanalizowane z użyciem EDX przedstawione zostało na Rysunku 30.



Rysunek 30. Wykonane symetryczne ogniwo paliwowe (a), przekrój poprzeczny warstwy elektrodowej wykonany za pomocą mikroskopii SEM (b), obraz mikroskopowy miejsca skanu liniowego EDX (c) oraz wykres składu pierwiastkowego uzyskany ze spektroskopii EDX (d). Źródło: P11

Tak przygotowane ogniwo zbadałem używając mieszaniny 50% H_2 oraz 2,5 % H_2O w Ar jako paliwa i mokrego (2,5% H_2O) powietrza jako utleniacza uzyskując wynik referencyjny. Ten wynik porównałem z wynikami badania ogniwa, w którym w mieszaninie paliwa znajdowało dodatkowo się 500 lub 5000 ppm H_2S . Pomiar referencyjny wykazał, że SFM jest dobrym materiałem elektrodowym, ponieważ jego opór polaryzacyjny był rzędu kilku omów. To przy perspektywie optymalizacji mikrostrukturalnej, która może znacząco zmniejszyć opór polaryzacyjny jest obiecującym wynikiem. Wyniki z paliwem z H_2S zostały przedstawione na Rysunku 31.



Rysunek 31. Badania ogniwa w atmosferach zawierających H_2S : zmiana OCV podczas pracy z paliwem zawierającym 5000 ppm H_2S (a) oraz wpływ H_2S na opór polaryzacyjny i omowy (b). Źródło: P11

Pomiary wykazały degradację ogniwa poprzez spadek napięcia otwartego OCV ogniwa oraz wzrost oporów polaryzacyjnych. Co ciekawe, ogniwo działało nadal, ale z gorszymi parametrami. Spadek był częściowo odwracalny przy przełączeniu z powrotem do mieszanki paliwowej niezawierającej H_2S . Interesującym jest również to, że opór omowy, który jest związany głównie z oporem samego elektrolitu, nie ulegał żadnym znaczącym zmianom podczas eksperymentu. Badania SEM i XRD ogniwa wykonane po ekspozycji na H_2S wykazały, że elektroda SFM ulega dekompozycji do siarczków żelaza, strontu oraz molibdenu. Ogniwo działało nadal, ponieważ niektóre z tych faz są przewodzące, a elektroda nawet po zdekomponowaniu nie uległa całkowitemu rozpadowi i/lub delaminacji. Ponadto, SFM przy pracy z mieszkanką zawierającą 500 ppm H_2S uległ jedynie częściowej dekompozycji – faza perowskitu była nadal obecna. Bardzo istotnym odkryciem jest to, że elektrolit po operacji w H_2S nie uległ żadnym zmianom, które mogłyby być wykryte przez XRD lub SEM.

Podsumowując, udało się wykazać, że elektrolit BZCY81 jest odporny na działanie H_2S , a elektroda SFM jest częściowo odporna na jego działanie. Ogniwo działa nadal po ekspozycji

na H_2S , ale z gorszymi parametrami. Badania wskazują też na potencjalne zastosowanie siarczków lub kompozytów tlenkowo-siarczkowych do ogniw paliwowych pracujących z biogazem.

4.1.12. Wnioski

Przeprowadzone przeze mnie prace badawcze umożliwiły znaczący rozwój wiedzy z zakresu inżynierii materiałowej w kontekście perowskitowych ceramiek PCC stosowanych jako elektrody.

Badania strukturalne wykazały jak uporządkowanie podwójnego perowskitu jest powiązane z niestechiometrią tlenową. Przede wszystkim po raz pierwszy zaobserwowałem bezpośrednio, za pomocą mikroskopii TEM, uporządkowanie wakansów tlenowych w strukturze rombowej, a dodatkowe badania SR-PXD w połączeniu z analizą niestechiometrii wynikającą z termograwimetrii pokazały, że wraz z rosnącą koncentracją wakansów wzrasta zawartość fazy rombowej kosztem tetragonalnej. Zaproponowałem model, który tłumaczy jak powstawanie wakansów tlenowych jest związane z przemianą fazy tetragonalnej w rombową. W związkach z podstawnikiem żelaza udało się uzyskać serię materiałów, w których grupa symetrii nie zmienia się wraz z rosnącą zawartością podstawnika co stworzyło platformę do badania wpływu zmiany składu chemicznego na właściwości materiału.

Połączenie badań rozszerzalności, zmierzonych dylatometrycznie bądź pozyskanych z wyników badań strukturalnych SR-PXD, z badaniami niestechiometrii tlenowej oraz opracowaniem modeli chemii defektów pozwoliło na odseparowanie wpływu cieplnego i chemicznego na całkowitą rozszerzalność. Wyzaczyłem współczynniki rozszerzalności cieplnej i chemicznej związanej z redukcją, a dla wybranych materiałów udało mi się wyznaczyć współczynniki rozszerzalności związane z powstawaniem poszczególnych defektów w strukturze krystalicznej, np. wakansów tlenowych. Warto zauważyć, że wyznaczenie takich współczynników eksperymentalnie jest bardzo trudne. Dodatkowo, stwierdziłem, że poprzez podstawienie kobaltu żelazem można zmniejszyć współczynnik rozszerzalności cieplnej co tworzy możliwość minimalizacji niedopasowania współczynników rozszerzalności pomiędzy poszczególnymi elementami ogniwa elektrochemicznego.

Spośród badanych kobaltytów jedynie te zawierające La lub Gd wykazują uwodnienie przy ekspozycji na parę wodną. Wykazałem również, że można zwiększyć koncentrację defektów protonowych poprzez podstawienie kobaltu żelazem. Jest to kolejna ścieżka optymalizacji właściwości materiałowych, która stała się dostępna dzięki tym badaniom.

Badania przewodności elektrycznej wykazały, że dominującym nośnikiem ładunku we wszystkich badanych związkach są dziury elektronowe. W warunkach utleniających

przewodność kobaltytów jest zdominowana przez mechanizm transportu dużych polaronów. Natomiast w warunkach obojętnych kobaltyty przewodzą poprzez hopping małych polaronów. W związkach o zawartości żelaza $x \geq 0,5$ hopping małych polaronów zachodzi w całym zakresie ciśnień parcyjnych użytych w badaniu. Wykazałem, że zaobserwowany spadek przewodności w temperaturach powyżej 350°C jest związany ze spadkiem koncentracji dziur wynikającym z redukcji termicznej tlenku w tych temperaturach. Jedną z najważniejszych obserwacji było powiązanie zjawisk obserwowanych w badaniach uwodnienia i przewodności, z których wynika, że w badanych materiałach dziury elektronowe i defekty protonowe nie są od siebie niezależne.

Zaproponowałem trzy podejścia do dodatkowej modyfikacji powierzchni badanych związków nanocząstkami wytrąconymi w procesie eksolucji. W związkach $\text{La}_{0,5}\text{Ba}_{0,5}\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$ można kontrolować rozmiar i ilość wytrąconych nanocząstek poprzez zmianę ciśnienia parcyjnego tlenu oraz wilgotność. Zaproponowany przeze mnie model chemii defektów wyjaśnia obserwowane zależności. W drugim podejściu, poprzez domieszkowanie Lu udało mi się uzyskać kompozyt z dwoma rodzajami nanocząstek wytrącanymi naprzemiennie na dwóch różnych fazach kompozytu. Natomiast domieszkowanie srebrem doprowadziło do wytrącenia nanocząstek metalicznego srebra oraz tlenku kobaltu nawet w warunkach utleniających oraz pozwoliło na uzyskanie materiału o bardzo dużym współczynniku wymiany powierzchniowej w reakcji utleniania i redukcji.

Istotnym elementem badań było określenie jak poszczególne parametry syntezy oraz mielenia w młynie kulowym wpływają na mikrostrukturę spieków oraz proszków ceramicznych. Opracowanie metody wytwarzania proszków o kontrolowanej morfologii umożliwiło użycie ceramiki w druku 3D. Opracowałem nową metodę druku 3D będącą połączeniem druku w technologii Robocastingu ze spiekaniem ceramiki wiązką światła laserowego.

Zbadałem również stabilność żelazianów jako elektrod pracujących w gazach zawierających siarkowodór. Wykazałem, że jest możliwe zastosowanie tych materiałów pomimo tego, że ich parametry pracy ulegają pogorszeniu po kontakcie z siarkowodorem.

Przeprowadzone badania tworzą komplementarny przegląd tego jak poprzez zmiany składu chemicznego można kontrolować kluczowe parametry materiałowe ceramiki przeznaczonych do pracy jako elektrody w ceramicznych protonowych ogniwach elektrochemicznych.

**4.2. Osiągnięcie II –
„Badania przemian fazowych i przewodnictwa protonowego w tlenkach o
wzorze ogólnym ABO_4 ”**

4.2.1. Wprowadzenie do tematu badawczego

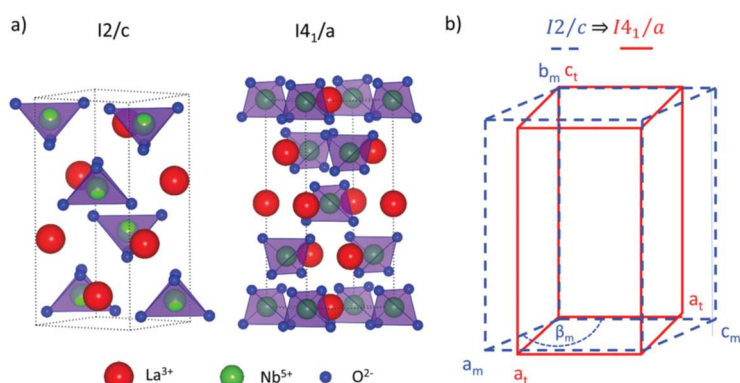
Omawiane osiągnięcie dotyczy badań tlenków ABO_4 , w których interesowało mnie to jak poprzez modyfikacje podsieci A oraz B mogą wpłynąć na przemiany strukturalne oraz przewodnictwo elektryczne, w szczególności na przewodnictwo protonowe. Omawiane badania pozwoliły rozwinąć wiedzę związaną z tą grupą bardzo interesujących elektrolitów stałych z dominującą składową przewodności protonowej. Lista publikacji zawierających wyniki omawianych badań została zebrana w Tabeli 3

Tabela 3. Lista publikacji przedstawiających wyniki z badań tlenków ABO_4

ID	Dane bibliograficzne
A1	S.L. Wachowski*, B. Kamecki, P. Winiarz, K. Dzierzgowski, M. Jurkowski, J. Dzisevič, A. Mielewczyk-Gryń, M. Gazda, <i>Fabrication and Structural Properties of $LaNb_{1-x}As_xO_4$ Ceramics</i> , ChemistrySelect. 4 (2019) 8645–8651. https://doi.org/10.1002/slct.201902024
A2	S. Wachowski*, B. Kamecki, P. Winiarz, K. Dzierzgowski, A. Mielewczyk-Gryń, M. Gazda, <i>Tailoring structural properties of lanthanum orthoniobates through an isovalent substitution on the Nb-site</i> , Inorg. Chem. Front. 5 (2018) 2157–2166. https://doi.org/10.1039/C8QI00524A .
A3	A. Mielewczyk-Gryń*, S. Wachowski, K. Dzierzgowski, I. Szpunar, J. Strychalska-Nowak, T. Klimczuk, M. Sawczak, M. Gazda, <i>Vibrational properties of $LaNb_{0.8}M_{0.2}O_{4-\delta}$ ($M = As, Sb, V$, and Ta)</i> , ChemPhysChem 24, 1, (2023). https://doi.org/10.1002/cphc.202200368
A4	P. Winiarz*, M. Gazda, S. Wachowski, <i>Electrical properties of Ca-doped $LaNb_{1-x}As_xO_{4-\delta}$ ceramics</i> , Solid State Ionics 409, (2024) https://doi.org/10.1016/j.ssi.2024.116516
A5	K. Dzierzgowski*, S. Wachowski, M. Łapiński, A. Mielewczyk-Gryń, M. Gazda, <i>Praseodymium Orthoniobate and Praseodymium Substituted Lanthanum Orthoniobate: Electrical and Structural Properties</i> , Materials. 15 (2022) 2267. https://doi.org/10.3390/ma15062267
A6	P. Winiarz, K. Dzierzgowski, A. Mielewczyk-Gryń, M. Gazda, S. Wachowski*, <i>High-Temperature Proton Conduction in $LaSbO_4$</i> , Chem. Eur. J. 27 (2021) 5393–5398. https://doi.org/10.1002/chem.202004561

Wśród tlenków ABO_4 można znaleźć wiele przykładów tlenków przewodzących protonowo, w szczególności tych na bazie lantanowców i pierwiastków na piątym stopniu utlenienia, np. V, Nb, Ta, P, As, tj. $LnNbO_4$, $LnVO_4$, itd. [46–50]. Wymienione materiały to elektrolity stałe tzn. jonowa składowa przewodnictwa, tutaj protonowa, determinuje przewodność całkowitą.

Najwyższą przewodność w całej grupie przewodzących protonowo ABO_4 wykazuje domieszkowany akceptorowo tlenek LaNbO_4 osiągając wartości rzędu 10^{-3} Scm^{-1} w 800°C [46]. Jednym z głównych problemów związanych z zastosowaniem niobianu lantanu jest przemiana fazowa z niskotemperaturowej jednoskośnej struktury fergusonitu (grupa przestrzenna $I2/c$) do wysokotemperaturowej tetragonalnej struktury szelitu (grupa przestrzenna $I4_1/a$). Komórki elementarne fazy jednoskośnej i tetragonalnej wraz z graficznym przedstawieniem odpowiadającym sobie oznaczeniom parametrów komórki elementarnej przedstawiono na Rysunku 32.



Rysunek 32. Komórka elementarna struktury jednoskośnej fergusonitu (a), tetragonalnej szelitu (b) oraz schematyczny rysunek pokazujący parametry jednoskośnej (niebieska, przerywana linia) oraz tetragonalnej (czerwona, ciągła linia) komórki elementarnej (c). Źródło: A2.

W przemianie ze struktury jednoskośnej do tetragonalnej zmieniają się właściwości materiału. W szczególności, zmienia się energia aktywacji ruchliwości defektów protonowych z 57 kJ/mol na 35 kJ/mol [51]. Wyższa energia aktywacji jest niekorzystna dla przewodnictwa i stąd niepożądana z punktu widzenia zastosowań. Odpowiednia zmiana jest widoczna również we współczynniku rozszerzalności cieplnej, który zmienia się z wartości rzędu $(14 - 18) \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ do $(7 - 8) \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [52]. W tym przypadku nie tyle sama wartość, ale fakt drastycznej zmiany wartości współczynnika jest niekorzystny, ponieważ utrudnia znalezienie kompatybilnych termochemicznie materiałów do konstrukcji ogniwa i może przyspieszać degradację.

Przedstawione wyniki są kontynuacją wcześniejszych prac przeprowadzonych w ramach doktoratu. W pracy doktorskiej skupiłem się na poszukiwaniu takich pierwiastków, które po podstawieniu w podsieci B tlenku ABO_4 stabilizują strukturę tetragonalną przez co obniżają temperaturę przemiany fazowej LaNbO_4 . Do tego celu wybrane zostały cztery pierwiastki: Ta, V, Sb i As i dla trzech z nich cel został osiągnięty, tj. dla V, Sb oraz As. Głównym celem pracy doktorskiej było znalezienie stabilizatorów fazy tetragonalnej.

Pomimo analizy przeprowadzonej w ramach rozprawy doktorskiej, poznanie i zrozumienie właściwości tej ciekawej grupy materiałów ABO_4 wymaga dalszych, szerszych badań. W

ramach rozprawy znaleziono kilka stabilizatorów fazy tetragonalnej, ale nie było jasne jakie parametry danego pierwiastka mają kluczowy wpływ na stabilizację struktury. Nie przeanalizowano też jak podstawnik As wpływa na przewodnictwo protonowe. Innym wątkiem badawczym zasługującym na rozwinięcie jest wpływ podstawiania izowalencyjnego na mody drgań sieci – w trakcie doktoratu wykazałem, że podstawnik Sb „zmiękcza” mody drgań związane z fononami akustycznymi. Podobne wyniki można było znaleźć w danych literaturowych dotyczących materiałów z podstawnikiem V. Niestety różne modele matematyczne oraz warunki pomiarowe zastosowane w tych pracach uniemożliwiają inne niż jakościowe porównanie danych, a same obserwacje opierają się jedynie na dwóch pierwiastkach podstawnikowych.

Selekcja podstawników izowalencyjnych zastosowanych w LaNbO_4 bazowała na założeniu, że podstawnik w niewielkim stopniu wpłynie na przewodnictwo protonowe. Wynikało to z faktu, że LaTaO_4 , LaVO_4 oraz LaAsO_4 , podobnie jak LaNbO_4 , to zbadane przewodniki protonowe [46–48]. Nie wiadomo było natomiast czy LaSbO_4 jest przewodnikiem protonowym.

Jako ciekawy temat badawczy uznałem również sprawdzenie jak domieszkowanie donorowe lantanowcami w podsieci A wpływa na przewodność i czy możliwym jest zsyntezowanie związku ABO_4 o mieszanym przewodnictwie protonowo-elektronowym. Ponadto, zastosowanie lantanowca jako domieszki otwiera potencjalną drogę do przekroczenia bardzo niskiego progu rozpuszczalności domieszek w podsieci A (próg rozpuszczalności w tym wypadku wynosi najwyżej kilka %) [53,54] ze względu na chemiczne podobieństwo innych lantanowców do lantanu.

Jako cele badawcze przyjąłem:

- Opracowanie nowej metody wytwarzania jednofazowego $\text{LaNb}_{1-x}\text{As}_x\text{O}_4$ dla $x \leq 0.3$ (A1)
- Zbadanie właściwości strukturalnych $\text{LaNb}_{1-x}\text{As}_x\text{O}_4$ (A1-A2)
- Analiza jakie właściwości pierwiastków izowalencyjnych względem niobu (V, Ta, As, Sb) są kluczowe dla stabilizacji fazy tetragonalnej i obniżenia temperatury przemiany fazowej (A2)
- Analiza wpływu podstawników izowalencyjnych na właściwości fononowe materiału (A3)
- Zbadanie jak podstawnik As wpływa na przewodnictwo protonowe $\text{LaNb}_{1-x}\text{As}_x\text{O}_4$ (A4)
- Zbadanie LaNbO_4 domieszkowanego Pr w podsieci A jako potencjalnego źródła domieszki donorowej (A5)
- Wytworzenie oraz zbadanie właściwości strukturalnych i przewodnictwa LaSbO_4 (A6)

W kontekście wyżej wymienionych celów podstawowymi aspektami mojego zainteresowania są: jaki jest wpływ danego podstawnika/domieszki na właściwości strukturalne, w

szczegółności na przemiany fazowe oraz powstałe w wyniku domieszkowania defekty punktowe, oraz wpływ wywołanych zmian strukturalnych na fonony, rozszerzalność cieplną oraz przewodność elektryczną.

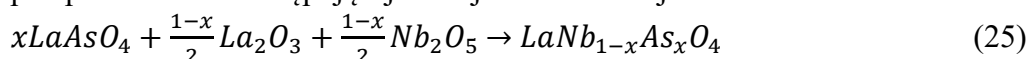
Prowadzone przeze mnie prace naukowe, których rezultaty składają się na przedstawiane tutaj osiągnięcie „Badania przemian fazowych i przewodnictwa protonowego w tlenkach o wzorze ogólnym ABO_4 ”, dotyczyły pięciu głównych zagadnień badawczych:

- 1) Metody syntezy niobanu lantanu z podstawnikiem As
- 2) Struktura i przemiany fazowe niobianu lantanu z różnymi podstawnikami izowalencyjnymi
- 3) Przewodnictwo protonowe niobianu lantanu z podstawnikiem As
- 4) Przewodnictwo protonowe antymonianu lantanu
- 5) Mieszane przewodnictwo protonowo-elektronowe niobianu lantanu domieszkowanego donorowo

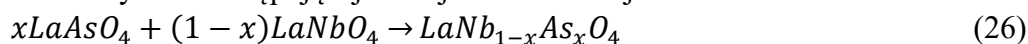
4.2.4. Opis otrzymanych wyników

Publikacja A1 przedstawia wyniki prac mających na celu opracowanie nowej metody wytwarzania związków $LaNb_{1-x}As_xO_4$. W ramach publikacji przebadalem związki zsyntezowane trzema różnymi metodami. Metoda I to metoda referencyjna, w której skorzystano z syntezy w fazie stałej, w której jako substraty użyłem Nb_2O_5 , La_2O_3 oraz As_2O_3 . W związku z tym, że As_2O_3 jest lotny już w temperaturze około $200^\circ C$ [34] to przy obróbce wysokotemperaturowej będzie odparowywać. W efekcie powstaje niedobór kationów B co prowadzi do powstawania dodatkowej fazy obcej w postaci związku typu A_3BO_7 . Alternatywnym podejściem jest wykorzystanie metody współstrącania do wytworzenia $LaNb_{1-x}As_xO_4$. Problematicznym elementem tego podejścia jest słaba rozpuszczalność związków niobu [55] co utrudnia bezpośrednią syntezę. W pracy przyjęto podejście mieszane, tzn. metodą współstrącaniową opracowaną na podstawie istniejących doniesień literaturowych [48] wytworzono $LaAsO_4$, a następnie wykorzystałem ten związek jako odczynnik do syntezy reakcją w fazie stałej. W ramach pracy badawczej opracowałem dwa podejścia:

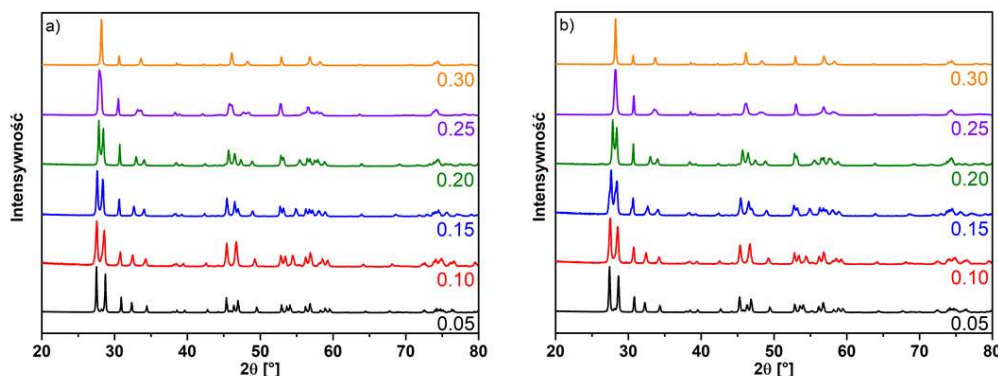
- Metoda II: Wytworzenie $LaAsO_4$ metodą współstrącaniową i w etapie drugim przeprowadzenie następującej reakcji w fazie stałej:



- Metoda III: Wytworzenie $LaAsO_4$ metodą współstrącaniową, wytworzenie $LaNbO_4$ metodą reakcji w fazie stałej z La_2O_3 i Nb_2O_5 , a następnie wytworzenie związków docelowych w następującej reakcji w fazie stałej:



W efekcie uzyskałem jednofazowe związki w pełnym zakresie stosowania podstawnika $x \in (0; 0,3)$ dla obu metod syntezy. Potwierdziły to badania XRD, których wyniki przedstawione są na Rysunku 33. W przypadku związków o zawartości arsenu $x \leq 0,2$ otrzymałem materiały o strukturze jednoskośnej fergusonitu, a dla $x = 0,3$ o strukturze tetragonalnej szelitu. W przypadku $x = 0,25$ związek jest mieszaniną faz jednoskośnej i tetragonalnej, w stosunku wagowym wynoszącym około 70:30.

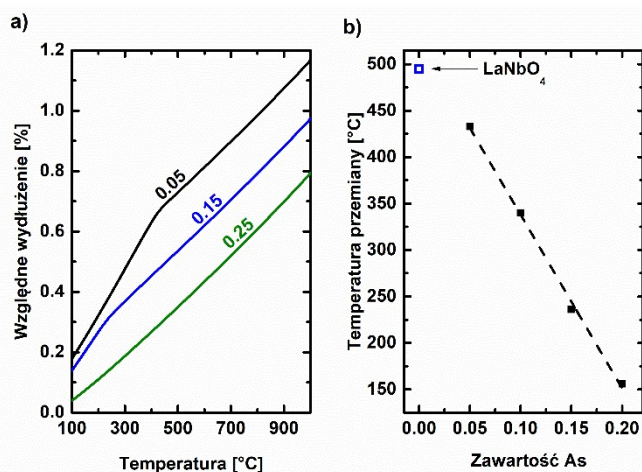


Rysunek 33. Dyfraktogramy związków $\text{LaNb}_{1-x}\text{As}_x\text{O}_4$ otrzymanych Metodą II (a) i Metodą III (b). Źródło: A1.

Z wykorzystaniem analizy Rietvelda wyznaczono parametry komórki elementarnej. Wykazałem, że metoda syntezy nie wpływa na strukturę krystaliczną i wyniki dla obu metod są praktycznie takie same. As jest typowym stabilizatorem struktury tetragonalnej i wraz ze wzrostem jego zawartości komórka elementarna zmienia się zbliżając się do symetrii tetragonalnej, tj. wartości parametrów komórki elementarnej a_m i c_m zbliżają się do siebie, a kąt jednoskośny β_m dąży do 90° . Ostatecznie, dla dostatecznie dużej zawartości podstawnika As, struktura tetragonalna jest ustabilizowana w temperaturze pokojowej. Związki wytworzone Metodą III osiągnęły wyższą gęstość – wszystkie próbki wytworzone tą metodą osiągały gęstość względną powyżej 90%. Z uwagi na to, że na późniejszych etapach planowałem badania przewodności elektrycznej, a w tym przypadku preferowane są materiały o wyższej gęstości względnej, zatem wykorzystałem materiały uzyskane Metodą III.

W publikacji A2 przedstawiona jest kontynuacja badań nad $\text{LaNb}_{1-x}\text{As}_x\text{O}_4$, w której zbadałem wpływ domieszkowania izowalencyjnego w podsięci B na przemiany strukturalne w materiale. Porównałem wyniki uzyskane dla podstawnika As zestawia z pozostałymi uzyskanymi wcześniej, tj. V, Ta i Sb. Wykonałem badania rozszerzalności cieplnej i wyznaczono zarówno temperaturę przemiany fazowej, jak i współczynniki rozszerzalności cieplnej dla obu odmian polimorficznych badanych związków. Rysunek 34 przedstawia wykres wydłużenia względnego materiału w funkcji temperatury, na którym widać charakterystyczny punkt przegięcia związany z przemianą fazową ABO_4 , oraz wykres temperatury przemiany fazowej

T_p w funkcji zawartości podstawnika As. Natomiast w Tabeli 4 zestawilem wyznaczone na podstawie dylatometrii współczynniki rozszerzalności cieplnej.



Rysunek 34. Wynik pomiaru dylatometrycznego (a) oraz wyznaczona temperatura przemiany fazowej w funkcji zawartości As (b). Źródło: A2.

Tabela 4. Współczynniki rozszerzalności cieplnej dla poszczególnych faz. Źródło: A2.

Zawartość As	Współczynnik rozszerzalności cieplnej [10^{-6} K^{-1}]	
	Faza	Faza
	jednoskośna	tetragonalna
0,05	15,0(1)	8,7(1)
0,10	13,9(1)	8,6(2)
0,15	12,6(2)	8,6(1)
0,20	9,4(3)	8,2(2)
0,25	-	8,4(1)
0,30	-	8,3(1)

Temperatura przemiany fazowej maleje wraz z rosnącą zawartością podstawnika As, co potwierdza efekt stabilizacji fazy tetragonalnej. Jest to również zgodne z zaobserwowanymi wcześniej zmianami strukturalnymi otrzymanymi w badaniach dyfrakcyjnych. Co ciekawe, domieszkowanie As redukuje również różnicę pomiędzy współczynnikami rozszerzalności cieplnej fazy jednoskośnej i tetragonalnej co jest efektem pożądanym, ponieważ gwałtowne zmiany tego współczynnika zwiększają naprężenia mechaniczne w urządzeniach elektrochemicznych powstałe podczas wygrzewania tych urządzeń.

Istotnym elementem badawczym, na którym skupilem się w A2 było porównanie wpływu poszczególnych podstawników na przemianę fazową. Postanowiłem sprawdzić jaki wpływ mają promień jonowy oraz elektroujemność domieszki na stabilizację poszczególnych faz. W szczególności pokazuje to zaproponowana przeze mnie metoda analizy odchyłki temperatury przemiany fazowej δT_p w funkcji odchyłki średniego promienia jonowego kationów w pozycji B $\delta r_{\text{ion,eff}}$ oraz odchyłki średniej elektroujemności kationów B $\delta \chi_{\text{eff}}$. Wymienione parametry określone są następująco:

$$\delta T_p = T_p - T_{p,0} \quad (27)$$

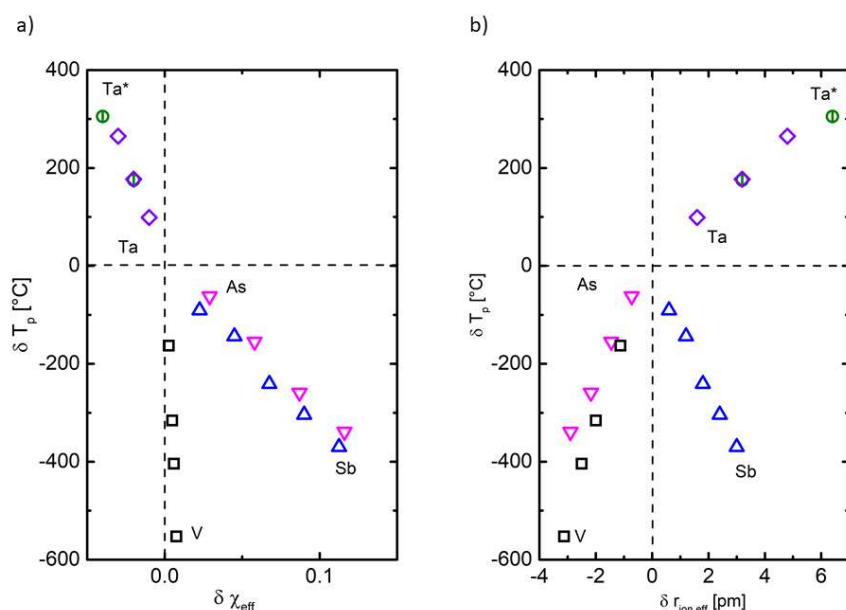
$$\delta r_{\text{ion,eff}} = r_{\text{ion,eff}} - r_{\text{Nb}} \quad (28)$$

$$\delta \chi_{\text{eff}} = \chi_{\text{eff}} - \chi_{\text{Nb}} \quad (29)$$

gdzie T_p to temperatura przemiany fazowej badanego związku, $T_{p,0}$ to temperatura przemiany fazowej LaNbO₄ bez podstawników, $r_{\text{ion,eff}}$ i χ_{eff} to odpowiednio średni promień jonowy

oraz średnia elektroujemność kationów zajmujących pozycję B w badanym związku, a r_{Nb} i χ_{Nb} to odpowiednio promień jonowy i elektroujemność Nb.

Wykresy odchyłki temperatury przemiany fazowej zestawiono na Rysunku 35. Kluczową obserwacją jest to, że każdy podstawnik stabilizujący fazę tetragonalną, tj. V, As i Sb, ma niższą elektroujemność niż Nb. Niemniej jednak, odchyłka elektroujemności dla V jest bardzo niewielka, a odchyłka temperatury przemiany fazowej największa. Wydaje się zatem, że całkowity efekt jest złożeniem dwóch parametrów – elektroujemności, która warunkuje typ stabilizacji oraz promienia jonowego, który ma większy wpływ na wielkość odchyłki temperaturowej, tzn. im mniejszy promień jonowy podstawnika w stosunku do niobu, tym większa odchyłka temperatury przemiany.

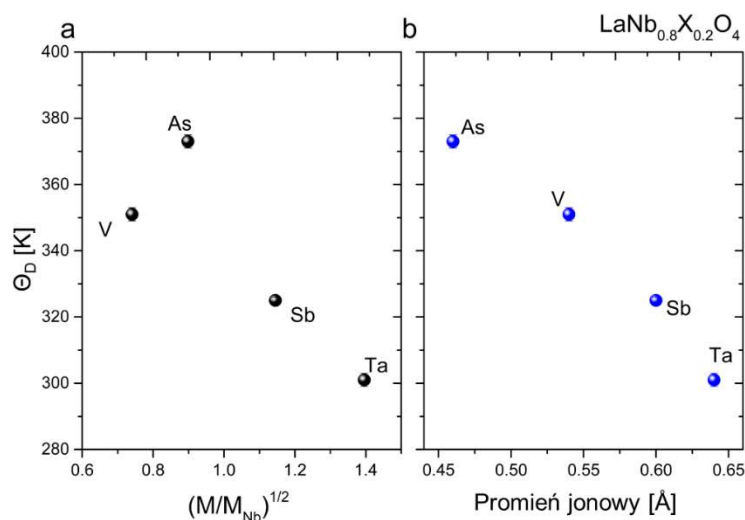


Rysunek 35. Odchyłka temperatury przemiany fazowej w funkcji odchyłki elektroujemności (a) oraz odchyłki promienia jonowego (b) kationów w podsieci B. Źródło: A2

Publikacja A3 przedstawia wyniki badań właściwości drgań atomów w sieci krystalicznej związków $\text{LaNb}_{0.8}\text{M}_{0.2}\text{O}_4$ ($\text{M} = \text{V}, \text{Ta}, \text{As}$ lub Sb). W tej pracy wybrałem szereg materiałów z różnymi podstawnikami, ale zawsze o tej samej zawartości podstawnika i porównałem ich właściwości. Interesowała mnie czy temperatura Debye'a, jest związana z temperaturą przemiany fazowej.

Rysunek 36 przedstawia temperaturę Debye'a dla przebadanych związków wykreśloną w funkcji pierwiastka masy oraz promienia jonowego podstawnika. Otrzymane wyniki badań pokazały, że temperatura Debye'a nie jest skorelowana ze zmianą temperatury przemiany fazowej wywołaną przez podstawnik. Najbardziej dobitnie pokazuje to $\text{LaNb}_{0.8}\text{Ta}_{0.2}\text{O}_4$, którego temperatura przemiany fazowej jest najwyższa, a temperatura Debye'a najniższa. Badania wykazały, że największe znaczenie dla temperatury Debye'a ma promień jonowy podstawnika.

W związku z tym szukałem innych parametrów mających wpływ na temperaturę Debye’a, Na podstawie przeprowadzonych badań postawiliśmy hipotezę, że zmiana promienia jonowego poprzez podstawienie wpływa na naprężenie sieci krystalicznej. Spadek naprężenia powoduje „zmiękczenie” modów drgań fononów akustycznych co przekłada się na spadek temperatury Debye’a.



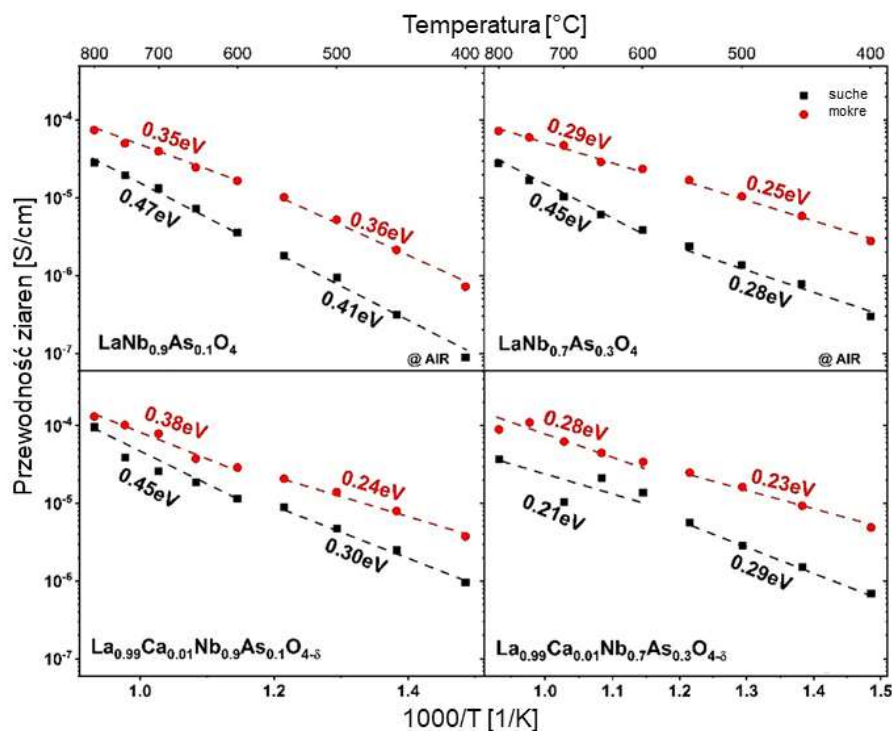
Rysunek 36. Temperatura Debye’a wykreślona w funkcji pierwiastka zmiany masy (a) oraz promienia jonowego domieszki (b). Źródło: A3.

Publikacja A4 przedstawia wyniki badań wpływu zawartości podstawnika As na przewodność związku $\text{LaNb}_{1-x}\text{As}_x\text{O}_4$. Aby dodatkowo zwiększyć przewodność jonową zsyntezowałem również serię związków domieszkowanych akceptorowo $\text{La}_{0.99}\text{Ca}_{0.01}\text{Nb}_{1-x}\text{As}_x\text{O}_4$. Pomiary przewodności elektrycznej zostały wykonane m. in. w funkcji temperatury w suchym powietrzu oraz w powietrzu zawierającym pary H_2O lub D_2O ^{xv}. Oprócz tego zmierzono przewodność w funkcji ciśnienia parcjalego tlenu oraz ciśnienia parcjalego pary wodnej.

Przedstawione na Rysunku 37 wyniki przewodności całkowitej w suchym i mokrym powietrzu jasno wskazują, że w atmosferze bogatej w pary H_2O przewodność rośnie o około rząd wielkości co jest cechą charakterystyczną przewodników protonowych. Kolejny pomiar, próba izotopowa, również potwierdziła protonowy charakter przewodnictwa. Efekt izotopowy charakteryzuje się tym, że w atmosferach z D_2O przewodności jest nieznacznie niższa – zgodnie z tzw. teorią klasyczną powinna wynosić $\frac{\sqrt{2}}{2}$ wartości przewodności w atmosferze z H_2O [56].

^{xv} We wszystkich pracach dotyczących tlenków ABO_4 pojęcie suchego powietrza oznacza gaz o następujących zawartościach składowych N_2 – 80%, O_2 – 20%, H_2O – 10^{-3} %, pozostałe zanieczyszczenia – 10^{-3} %. Powietrze zawierające pary H_2O (określane alternatywnie mokrym) ma zawartość N_2 – 78,4%, O_2 – 19,6%, H_2O – 2%, pozostałe zanieczyszczenia – 10^{-3} %. Powietrze zawierające D_2O ma parametry analogiczne do tego zawierającego H_2O . W przypadku innych gazów (tlen, azot itp.) suchy i mokry zawsze odpowiadają odpowiednio 10^{-3} % i 2 % zawartości pary wodnej. Wyjątkiem są pomiary w funkcji ciśnienia parcjalego pary wodnej, w których zawartość H_2O jest zawsze dana na wykresie.

Taki efekt jest obserwowany wyłącznie dla przewodników protonowych i jest obserwowany również w przypadku badanych materiałów.



Rysunek 37. Przewodność całkowita przedstawiona na wykresie Arrheniusa zmierzona w suchy, uwodnionym H₂O oraz uwodnionym D₂O powietrzu. Źródło: A4.

Wyniki porównałem z właściwościami LaNbO₄ bez podstawników. Analiza wykazała, że wartości przewodności LaNbO₄, LaNb_{0.9}As_{0.1}O₄ oraz LaNb_{0.7}As_{0.3}O₄ są praktycznie takie same w wysokich temperaturach. Przykładowo, w warunkach mokrego powietrza w 800°C przewodności wynoszą odpowiednio $2 \times 10^{-5} \text{ Scm}^{-1}$, $2 \times 10^{-5} \text{ Scm}^{-1}$ i $3 \times 10^{-5} \text{ Scm}^{-1}$. Z tego wynika, że As działa jako podstawnik izowalencyjny i nie wpływa na koncentracje defektów (czyli na przewodność), a jedynie wywołuje zmiany strukturalne. Różnice natomiast są obserwowane w temperaturach niskich, np. 400°C, gdzie przewodność rośnie wraz z zawartością As. Tę zmianę można wytłumaczyć tym, że As stabilizuje fazę tetragonalną w niskich temperaturach, która charakteryzuje się niższą energią aktywacji ruchliwości. Osiągnięto zatem planowany cel – udało mi się zmienić strukturę materiału poprzez stabilizację fazy tetragonalnej i jednocześnie nie wpłynąć negatywnie na przewodność protonową niobianu lantanu. Wręcz przeciwnie, obserwowany efekt jest pozytywny.

W ramach badań przedstawionych w publikacjach A1-A4 pokazałem w jaki sposób, poprzez odpowiedni dobór typu oraz koncentracji podstawnika, można wpływać na strukturę materiału, i poprzez to kontrolować właściwości takie jak rozszerzalność cieplną oraz przewodność elektryczną. Zaproponowałem również odpowiednie modele teoretyczne wiążące skład

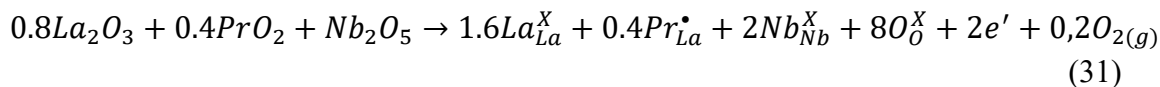
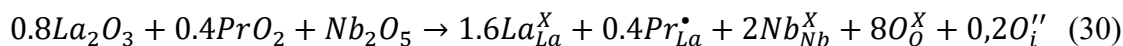
chemiczny ze zmianą właściwości. Przeprowadzone badania pokazały również jaki jest wpływ typu syntezy na mikrostrukturę otrzymanych ceramiek.

Podobnie jak w przypadku podstawników w podsieci B niobian lantanu można podstawiać w podsieci A. Problemem w tym przypadku jest bardzo niski próg rozpuszczalności domieszek, w szczególności aliowalencyjnych (akceptorowych lub donorowych) [53,57]. Aby rozwiązać ten problem, w publikacji A5 postanowiłem zastosować podstawnik Pr, który należy do lantanowców. Zastosowanie lantanowca umożliwia przekroczenie niskiego progu rozpuszczalności [46,58]. Istotnym elementem podstawiania Pr jest to, że Pr może być zarówno na +3 jak i +4 stopniu utlenienia, przez co Pr może być donorem. Domieszkowanie donorowe może prowadzić do materiałów o mieszanym przewodnictwie protonowo-elektronowym. Analizując możliwą stechiometrię związku w tej sytuacji należałoby się spodziewać, że zawartość tlenu będzie przekraczać 4, co oznacza, że będziemy mieli do czynienia ze związkiem typu $ABO_{4+\delta}$. W publikacji A5 przedstawiono wyniki badań związków $La_{1-x}Pr_xNbO_{4+\delta}$ podstawianych prazeodymem w zakresie $0 < x < 0.3$ oraz właściwości $PrNbO_{4+\delta}$. Moją główną rolą w tej pracy badawczej była analiza tego jak podstawniki w podsieci A wpływają na defekty punktowe oraz opracowanie na tej podstawie modelu chemii defektów. Wyznaczałem podstawowe założenia modelu, po czym wspólnie z dr Dzierzgowskim przeprowadzaliśmy odpowiednie przekształcenia. Prowadziłem też walidacje modelu oraz sprawdzałem jak opracowane zależności łączą się z otrzymanymi wynikami badań właściwości fizykochemicznych, w szczególności elektrycznych.

Badania strukturalne w pracy A5 wykazały, że wszystkie badane związki w temperaturze pokojowej mają strukturę jednoskośną fergusonitu – dotyczy to zarówno niobianu lantanu z podstawnikiem prazeodymu, jak i niobianu prazeodymu. Przeprowadzono również pomiar termogravimetryczny, w którym wszystkie materiały zawierające podstawnik Pr wykazały wzrost masy podczas grzania w powietrzu – oznacza to, że związek się utlenia ($Pr^{3+} \rightarrow Pr^{4+}$). Oprócz tego wykonałem pomiary XPS, na podstawie których oszacowałem, że zawartość Pr^{4+} może sięgać około 2/3 całkowitej zawartości Pr w związku. Oznacza to, że w istocie jest to materiał, w którym występuje domieszka donorowa. Pomiary termogravimetryczne uwodnienia wykazały, że w związku powstają defekty protonowe w warunkach mokrych.

W związku z powyższym podjąłem się opracowania modelu chemii defektów. W pierwszej kolejności należy rozważyć procesy zachodzące podczas syntezy związków z podstawnikiem Pr. W syntezie użyty został Pr_6O_{11} , który zawiera mieszaninę Pr na +3 i +4 stopniu utlenienia. Dla uproszczenia przedstawię tylko jaki wpływ na syntezę związku miałyby wbudowywanie się Pr^{4+} z odpowiadającym mu tlenkowi PrO_2 . Korzystając z notacji K-V Pr^{4+} będę oznaczać

jako $Pr_{La}^\bullet$. W przypadku wbudowania się Pr^{4+} bezpośrednio w strukturę możemy rozważyć dwa scenariusze:



Można zauważyć, że reakcja (30) prowadzi do powstania tlenów międzywęzłowych, a (31) prowadzi do powstania materiału z dużą koncentracją elektronów w paśmie przewodnictwa, które byłyby dobrymi przewodnikami. Same wartości przewodności badanych związków nie wskazują na to. Biorąc pod uwagę wyniki z XRD, XPS i termogravimetrii przyjąłem, że najbardziej do opisu chemii defektów w omawianym materiale jest reakcja (30). Pr^{4+} może powstać w materiale również w reakcji utlenienia Pr^{3+} :



Zatem jako warunek elektroobojętności można zaproponować $[Pr_{La}^\bullet] = 2[O_i'']$. Przed kontynuacją analizy należy zauważyć, że w wielu związkach prazeodymu podstawę przewodnictwa elektrycznego stanowi mechanizm hoppingu małych polaronów [59,60], w których elektron dokonuje przeskoku pomiędzy jonami Pr^{3+} i Pr^{4+} zmieniając ich stopień utlenienia. Zatem, defekt $Pr_{La}^\bullet$ należy traktować jako zlokalizowaną dziurę przemieszczającą się jako mały polaron. Podsumowując, przewodność całkowita materiału σ_{TOT} powinna być wypadkową jonowego przewodnictwa σ_O pochodzącego od ruchliwych O_i'' oraz, w warunkach mokrych, protonowego przewodnictwa $\sigma_{OH^\bullet}$ od $OH_O^\bullet$, i przewodnictwa elektronowego $\sigma_{Pr_{La}^\bullet}$ od $Pr_{La}^\bullet$:

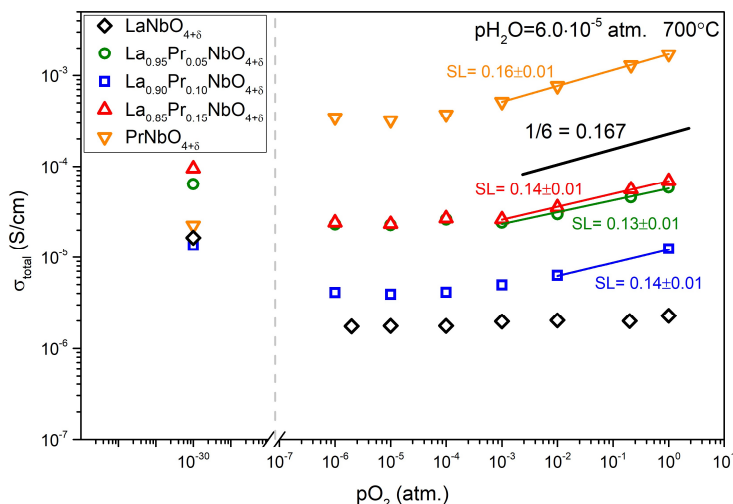
$$\sigma_{TOT} = \sigma_{Pr_{La}^\bullet} + \sigma_O + \sigma_{OH^\bullet} \approx e\mu_{Pr_{La}^\bullet}[Pr_{La}^\bullet] + 2e\mu_{O_i''}[O_i''] \quad (33)$$

gdzie e to ładunek elementarny, a μ to ruchliwość odpowiedniego nośnika ładunku. Wartość przybliżona po prawej stronie równania (33) odpowiada warunkom suchym. Koncentracje $[Pr_{La}^\bullet]$ oraz $[O_i'']$ wyznaczyłem obliczając stałą równowagi reakcji utlenienia (32) K'_{OX} i podstawiając do niej warunek elektroobojętności:

$$[Pr_{La}^\bullet] = K'_{OX}{}^{\frac{1}{3}} \cdot 2^{\frac{1}{3}} \cdot p_{O_2}{}^{\frac{1}{6}} \quad (34)$$

$$[O_i''] = K'_{OX}{}^{\frac{1}{3}} \cdot 2^{-\frac{2}{3}} \cdot p_{O_2}{}^{\frac{1}{6}} \quad (35)$$

Na Rysunku 38 przedstawiono wyniki pomiarów przewodności elektrycznej w funkcji ciśnienia parcjalego tlenu w warunkach suchych zarówno dla niobianu lantanu z podstawnikiem praeodymu oraz dla niobianu praeodymu. Można zaobserwować, że w



Rysunek 38. Przewodność $La_{1-x}Pr_xNbO_4$ oraz $PrNbO_4$ wykreślona w funkcji ciśnienia parcjalego tlenu. Źródło: A5

każdym z tlenków zawierającym praeodym dla odpowiednio dużego ciśnienia parcjalego przewodność zaczyna rosnąć i nachylenie funkcji jest zbliżone do wartości $1/6$ – co oznacza, że opracowany model w ramach równań (33) – (35) prawidłowo opisuje właściwości materiału.

Nie da się odpowiedzieć na podstawie samego modelu,

który z nośników ładunku ma większy wpływ na przewodność, ponieważ **koncentracje obu** zależą w ten sam sposób od ciśnienia, ale można domniemywać, że hopping polaronów będzie cechować się większą ruchliwością niż transport dużych anionów tlenowych w pozycjach międzywęzłowych.

Dla $LaNbO_4$ bez podstawnika przewodność jest niezależna od ciśnienia parcjalego tlenu. To samo można zaobserwować dla materiałów z Pr, ale dla wartości ciśnienia parcjalego poniżej $10^{-3} - 10^{-4}$ atm (w zależności od wybranego związku). Taką obserwację można wytłumaczyć tym, że w sytuacji, gdy wszystkie jony w podsieci A są na +3 stopniu utlenienia, bo jest tam albo sam lantan albo cały praeodym jest zredukowany nie obowiązuje wcześniejszy warunek elektroobojętności, a w materiale dominują generowane termicznie anionowe defekty Frenkla:



Reakcja (36) nie zależy od ciśnienia parcjalego tlenu, więc koncentracja tych defektów również od nich nie zależy, co dobrze tłumaczy zaobserwowaną zależność.

W warunkach mokrych powstają defekty protonowe. Nie można tutaj zastosować klasycznej reakcji uwodnienia (1), ponieważ to wymaga obecności wakansów tlenowych. Postanowiliśmy zatem zaproponować reakcję, w której powstają defekty protonowe oraz tleny międzywęzłowe:



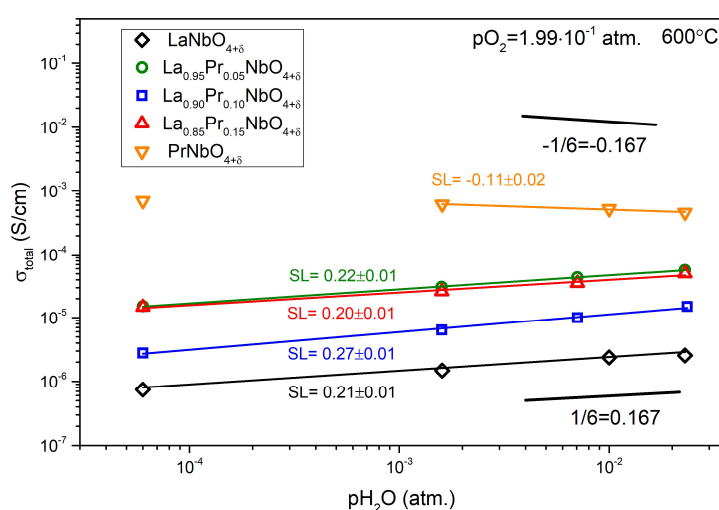
Wyznaczono stałą reakcji (37) K'_{OH} przyjmując jako warunek elektroobojętności $[OH_O^\bullet] = [O_i'']$. Na tej podstawie wyznaczono zależność koncentracji defektów protonowych i tlenów międzywęzłowych od ciśnienia parcjalego pary wodnej:

$$[OH_O^\bullet] = K'_{OH}{}^{\frac{1}{3}} \cdot 2^{-\frac{1}{3}} \cdot p_{H_2O}{}^{\frac{1}{3}} \quad (38)$$

$$[O_i''] = K'_{OH}{}^{\frac{1}{3}} \cdot 2^{-\frac{4}{3}} \cdot p_{H_2O}{}^{\frac{1}{3}} \quad (39)$$

W następnym kroku korzystając z reakcji (32), równania (39) i stałej reakcji utlenienia można wyznaczyć zależność dla $Pr_{La}^\bullet$:

$$[Pr_{La}^\bullet] = K'_{OX}{}^{\frac{1}{2}} \cdot K'_{OH}{}^{-\frac{1}{6}} \cdot 2^{\frac{2}{3}} \cdot p_{O_2}{}^{\frac{1}{4}} \cdot p_{H_2O}{}^{-\frac{1}{6}} \quad (40)$$



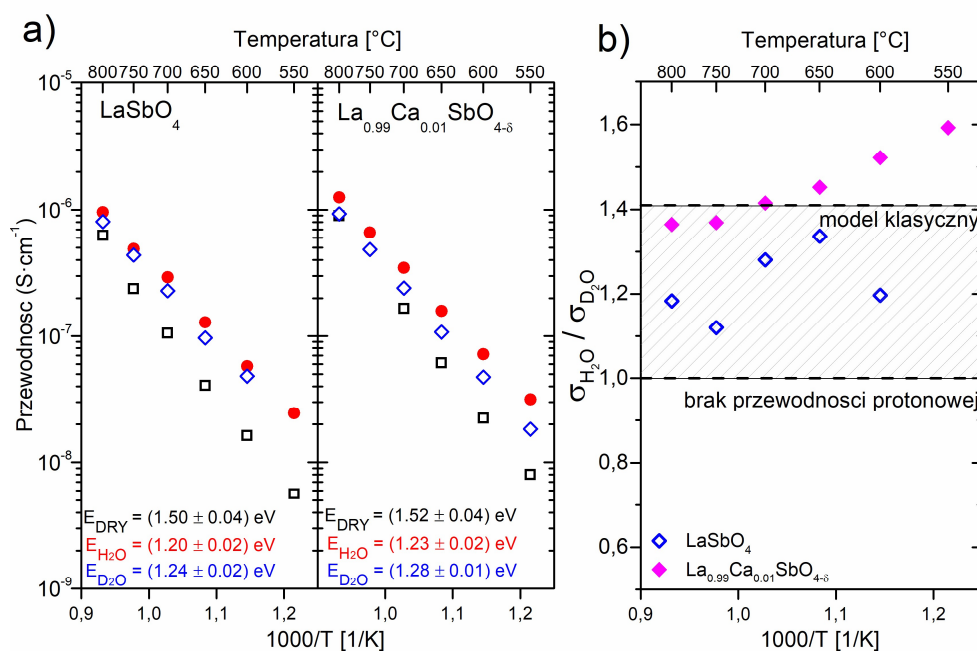
Rysunek 39. Przewodność $La_{1-x}Pr_xNbO_4$ oraz $PrNbO_4$ wykreślona w funkcji ciśnienia parcjalego pary wodnej. Źródło: A5

ciśnieniem parcjalego pary wodnej. Nachylenie jest bliskie 1/3. Wynika z tego, że co prawda koncentracja defektów protonowych rośnie i mają one istotne znaczenie dla przewodności całkowitej, ale równocześnie koncentracja polaronów maleje, co ze względu na dużą ruchliwość tych nośników ładunku, może powodować odchylenie od oczekiwanego w ramach modelu współczynnika nachylenia. Oznacza to, że związki $La_{1-x}Pr_xNbO_{4+\delta}$ są mieszanymi przewodnikami protonowo-elektronowymi z dominującym wkładem przewodnictwa protonowego i mniejszościowym dziurowego. W przypadku $PrNbO_4$ można zaobserwować spadek przewodności wraz ze wzrostem ciśnienia o współczynniku nachylenia zbliżonym do -1/6 co dobrze odpowiada sytuacji, w której przewodność materiału jest w pełni zdominowana przez mechanizm transportu polaronowego. Wynika to bezpośrednio z równania (40). Przedstawione wyniki są spójne z zaproponowanym przeze mnie modelem chemii defektów. Zatem, w tym materiale również udało się powiązać to jak zmiany składu chemicznego wpływają na defekty w strukturze i determinują właściwości elektryczne materiału.

Jak można zaobserwować koncentracja defektów protonowych oraz tlenów międzywęzłowych rośnie wraz z ciśnieniem parcjalego tlenu, a koncentracja polaronów maleje. Na Rysunku 39 można zaobserwować, że dla wszystkich materiałów za wyjątkiem $PrNbO_4$ przewodność rośnie wraz z

Publikacja A6 wynikała z mojego pomysłu, aby sprawdzić czy związek, w którym w podsięci B występuje tylko antymon jest przewodnikiem protonowym. Wykorzystaliśmy metodę syntezy w fazie stałej do wytworzenia LaSbO_4 oraz $\text{La}_{0.99}\text{Ca}_{0.01}\text{SbO}_4$. Następnie zbadaliśmy jego strukturę, rozszerzalność cieplną oraz właściwości elektryczne. Z punktu widzenia strukturalnego oba związki mają strukturę jednoskośną z grupy przestrzennej $P2_1/n$.

Wyniki badań właściwości elektrycznych w powietrzu suchym oraz mokrym, wzbogaconym o pary H_2O lub D_2O zostały przedstawione na Rysunku 40. Różnica przewodności w suchym i mokrym powietrzu wskazuje na protonowy charakter przewodnictwa. Zazwyczaj oczekuje się różnicy rzędu wielkości, a obserwowany efekt jest mniejszy co wskazuje, że możemy mieć do czynienia z częściowym przewodnictwem jonów tlenowych nawet w warunkach mokrych. Próba izotopowa również potwierdza protonowy charakter przewodnictwa, wartości stosunku przewodnictwa są zbliżone do charakterystycznej wartości wynikającej z klasycznego modelu przewodnictwa protonowego. Wartość stosunku zbliża się do 1 wraz z rosnącą temperaturą co wskazuje na to, że w wysokich temperaturach defekty protonowe są niestabilne. Pokrywa się to z obserwacją zmniejszającej się różnicy przewodności w warunkach suchych i mokrych widoczną w wysokich temperaturach.



Rysunek 40. Przewodność całkowita w funkcji odwrotności temperatury zmierzona w powietrzu z różnymi zawartościami par H_2O i D_2O (a) oraz wynik analizy próby izotopowej (b). Źródło: A6.

Co ciekawe, różnice pomiędzy przewodnością związku z i bez domieszki akceptorowej Ca są bardzo niewielkie, co wskazuje na to, że domieszkowanie akceptorowe nie odniosło zamierzonego efektu. Możliwe, że strategie domieszkowania typowe dla LaNbO_4 nie zadziałają

w przypadku tego związku i potrzebne jest nowe podejście. Niemniej jednak, w przedstawionej pracy udało się mi wykazać, że LaSbO_4 jest nowym przewodnikiem protonowym.

4.2.7. Wnioski

Podsumowując przedstawioną część badań dotyczącą tlenków ABO_4 mogę stwierdzić iż wykazałem, że za pomocą zmian składu chemicznego wpływać na strukturę i, w efekcie, zmieniać inne właściwości fizykochemiczne związku. W szczególności, udało mi się opracować metodę syntezy nowych związków przewodzących protonowo czyli $\text{LaNb}_{1-x}\text{As}_x\text{O}_4$. Następnie przeanalizować i wykazać jakie właściwości pierwiastków podstawnikowych (promień jonowy i elektroujemność) w podsieci B mają kluczowy wpływ na temperaturę przemiany fazowej w LaNbO_4 . Pokazałem jak podstawniki wpływają na właściwości fononowe na przykładzie temperatury Debye'a. Następnie opracowałem model chemii defektów wyjaśniający właściwości elektryczne niobianu lantanu z podstawnikiem As. Na koniec udało mi się wykazać za pomocą modelu chemii defektów jak podstawnik prazeodymu, o charakterze donorowym, wpływa na przewodność protonową LaNbO_4 . Opracowany model pokazuje, że w przypadku takiego związku otrzymujemy przewodnik mieszany z dużą składową protonową w przewodnictwie całkowitym. Zbadałem też przewodnictwo protonowe w nowym tlenku – antymonianie lantanu.

4.3. Bibliografia

- [1] M.A. Peña, J.L.G. Fierro, Chemical Structures and Performance of Perovskite Oxides, Chem. Rev. 101 (2001) 1981–2018. <https://doi.org/10.1021/cr980129f>.
- [2] H. He, Z. Yang, Y. Xu, A.T. Smith, G. Yang, L. Sun, Perovskite oxides as transparent semiconductors: a review, Nano Converg. 7 (2020) 32. <https://doi.org/10.1186/s40580-020-00242-7>.
- [3] C. Sun, J.A. Alonso, J. Bian, Recent Advances in Perovskite-Type Oxides for Energy Conversion and Storage Applications, Adv. Energy Mater. 11 (2021) 2000459. <https://doi.org/10.1002/aenm.202000459>.
- [4] H. Nan, X. Hu, H. Tian, Recent advances in perovskite oxides for anion-intercalation supercapacitor: A review, Mater. Sci. Semicond. Process. 94 (2019) 35–50. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2019.01.033>.
- [5] A. Žužić, A. Ressler, J. Macan, Perovskite oxides as active materials in novel alternatives to well-known technologies: A review, Ceram. Int. 48 (2022) 27240–27261. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.06.152>.
- [6] Z.B. Yan, J.-M. Liu, Resistance switching memory in perovskite oxides, Ann. Phys. (N. Y). 358 (2015) 206–224. <https://doi.org/10.1016/j.aop.2015.03.028>.
- [7] K.-D. Kreuer, Proton Conductivity: Materials and Applications, Chem. Mater. 8 (1996) 610–641. <https://doi.org/10.1021/cm950192a>.
- [8] T. Norby, Solid-state protonic conductors: principles, properties, progress and

- prospects, *Solid State Ionics*. 125 (1999) 1–11. [https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(99\)00152-6](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(99)00152-6).
- [9] E. Vøllestad, R. Strandbakke, M. Tarach, D. Catalán-Martínez, M.-L. Fontaine, D. Beeaff, D.R. Clark, J.M. Serra, T. Norby, Mixed proton and electron conducting double perovskite anodes for stable and efficient tubular proton ceramic electrolyzers, *Nat. Mater.* 18 (2019) 752–759. <https://doi.org/10.1038/s41563-019-0388-2>.
- [10] R. Strandbakke, V.A. Cherepanov, A.Y. Zuev, D.S. Tsvetkov, C. Argirusis, G. Sourkouni, S. Prünke, T. Norby, Gd- and Pr-based double perovskite cobaltites as oxygen electrodes for proton ceramic fuel cells and electrolyser cells, *Solid State Ionics*. 278 (2015) 120–132. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2015.05.014>.
- [11] R. Zohourian, R. Merkle, G. Raimondi, J. Maier, Mixed-conducting perovskites as cathode materials for protonic ceramic fuel cells: understanding the trends in proton uptake, *Adv. Funct. Mater.* 1801241 (2018) 1–10. <https://doi.org/10.1002/adfm.201801241>.
- [12] S. Ricote, N. Bonanos, H.J. Wang, B. a. Boukamp, Conductivity study of dense BaZr_{0.9}Y_{0.1}O_(3-δ) obtained by spark plasma sintering, *Solid State Ionics*. 213 (2012) 36–41. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2011.02.011>.
- [13] S. Ricote, N. Bonanos, G. Caboche, Water vapour solubility and conductivity study of the proton conductor BaCe_(0.9-x)Zr_xY_{0.1}O_(3-δ), *Solid State Ionics*. 180 (2009) 990–997. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2009.03.016>.
- [14] J. Tong, D. Clark, M. Hoban, R. O’Hayre, Cost-effective solid-state reactive sintering method for high conductivity proton conducting yttrium-doped barium zirconium ceramics, *Solid State Ionics*. 181 (2010) 496–503. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2010.02.008>.
- [15] K. Katahira, Y. Kohchi, T. Shimura, H. Iwahara, Protonic conduction in Zr-substituted BaCeO₃, *Solid State Ionics*. 138 (2000) 91–98. [https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(00\)00777-3](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(00)00777-3).
- [16] J. Lagaeva, D. Medvedev, A. Demin, P. Tsiakaras, Insights on thermal and transport features of BaCe_{0.8-x}Zr_xY_{0.2}O_{3-δ} proton-conducting materials, *J. Power Sources*. 278 (2015) 436–444. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.12.024>.
- [17] K.D. Kreuer, Proton-conducting oxides, *Annu. Rev. Mater. Res.* 33 (2003) 333–359. <https://doi.org/10.1146/annurev.matsci.33.022802.091825>.
- [18] E. Fabbri, A. D’Epifanio, E. Di Bartolomeo, S. Licoccia, E. Traversa, Tailoring the chemical stability of Ba(Ce_{0.8-x}Zr_x)Y_{0.2}O_{3-δ} protonic conductors for Intermediate Temperature Solid Oxide Fuel Cells (IT-SOFCs), *Solid State Ionics*. 179 (2008) 558–564. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2008.04.002>.
- [19] G. Raimondi, F. Giannici, A. Longo, R. Merkle, A. Chiara, M.F. Hoedl, A. Martorana, J. Maier, X-ray Spectroscopy of (Ba,Sr,La)(Fe,Zn,Y)O_{3-δ} Identifies Structural and Electronic Features Favoring Proton Uptake, *Chem. Mater.* 32 (2020) 8502–8511. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.0c02655>.
- [20] C. Duan, R.J. Kee, H. Zhu, C. Karakaya, Y. Chen, S. Ricote, A. Jarry, E.J. Crumlin, D. Hook, R. Braun, N.P. Sullivan, R. O’Hayre, Highly durable, coking and sulfur tolerant, fuel-flexible protonic ceramic fuel cells, *Nature*. 557 (2018) 217–222.

<https://doi.org/10.1038/s41586-018-0082-6>.

- [21] C. Duan, J. Tong, M. Shang, S. Nikodemski, M. Sanders, S. Ricote, A. Almansoori, R. O'Hayre, R. O'Hayre, Readily processed protonic ceramic fuel cells with high performance at low temperatures, *Science* (80-.). 349 (2015) 1321–1326. <https://doi.org/10.1126/science.aab3987>.
- [22] S. Choi, C.J. Kucharczyk, Y. Liang, X. Zhang, I. Takeuchi, H.-I. Ji, S.M. Haile, Exceptional power density and stability at intermediate temperatures in protonic ceramic fuel cells, *Nat. Energy*. 3 (2018) 202–210. <https://doi.org/10.1038/s41560-017-0085-9>.
- [23] E. Vøllestad, M. Schrade, J. Segalini, R. Strandbakke, T. Norby, Relating defect chemistry and electronic transport in the double perovskite $\text{Ba}_{1-x}\text{Gd}_{0.8}\text{La}_{0.2+x}\text{Co}_2\text{O}_{6-\delta}$ (BGLC), *J. Mater. Chem. A*. 5 (2017) 15743–15751. <https://doi.org/10.1039/c7ta02659e>.
- [24] B.C.H. Steele, Survey of materials selection for ceramic fuel cells: II. Cathodes and anodes, *Solid State Ionics*. 86–88 (1996) 1223–1234. [https://doi.org/10.1016/0167-2738\(96\)00291-3](https://doi.org/10.1016/0167-2738(96)00291-3).
- [25] R. Pelosato, G. Cordaro, D. Stucchi, C. Cristiani, G. Dotelli, Cobalt based layered perovskites as cathode material for intermediate temperature Solid Oxide Fuel Cells: A brief review, *J. Power Sources*. 298 (2015) 46–67. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.08.034>.
- [26] D.S. Tsvetkov, V.V. Sereda, A.Y. Zuev, Oxygen nonstoichiometry and defect structure of the double perovskite $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$, *Solid State Ionics*. 180 (2010) 1620–1625. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2009.10.014>.
- [27] W. Skubida, K. Świerczek, Structural properties and presence of protons in $\text{Ba}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{Zr}_{1-x-y}\text{Sn}_x\text{In}_y\text{O}_{3-(y-0.1)/2}$ perovskites, *Funct. Mater. Lett.* 09 (2016) 1641005. <https://doi.org/10.1142/S1793604716410058>.
- [28] G. Hudish, A. Manerbino, W.G. Coors, S. Ricote, Chemical expansion in $\text{BaZr}_{0.9-x}\text{Ce}_x\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ ($x = 0$ and 0.2) upon hydration determined by high-temperature X-ray diffraction, *J. Am. Ceram. Soc.* 101 (2018) 1298–1309. <https://doi.org/10.1111/jace.15275>.
- [29] C. Hiraiwa, D. Han, A. Kuramitsu, A. Kuwabara, H. Takeuchi, M. Majima, T. Uda, Chemical Expansion and Change in Lattice Constant of Y-Doped BaZrO_3 by Hydration/Dehydration Reaction and Final Heat-Treating Temperature, *J. Am. Ceram. Soc.* 96 (2013) 879–884. <https://doi.org/10.1111/jace.12172>.
- [30] A. Løken, R. Haugrud, T.S. Bjørheim, Unravelling the fundamentals of thermal and chemical expansion of BaCeO_3 from first principles phonon calculations, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 18 (2016) 31296–31303. <https://doi.org/10.1039/C6CP05710A>.
- [31] T. Norby, A Kröger-Vink Compatible Notation for Defects in Inherently Defective Sublattices, *J. Korean Ceram. Soc.* 47 (2010) 19–25. <https://doi.org/10.4191/KCERS.2010.47.1.019>.
- [32] D. Marrocchelli, N.H. Perry, S.R. Bishop, Understanding chemical expansion in perovskite-structured oxides, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 17 (2015) 10028–10039. <https://doi.org/10.1039/C4CP05885B>.

- [33] T. Norby, R. Strandbakke, M.H. Sørby, A. Mielewczyk-Gryn, S.L. Wachowski, J.M. Serra, *Governing Principles in Hydration of Mixed Conducting Oxides*, (2016). <https://www.mn.uio.no/smn/english/research/projects/chemistry/GoPHY MiCO/> (accessed February 20, 2020).
- [34] D.R. Lide, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, (2005) 3485. <https://doi.org/978-1466571143>.
- [35] D.A. Malyshev, A.Y. Novikov, D.S. Tsvetkov, Oxygen content and defect structure of the perovskite $\text{La}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$, *Chim. Techno Acta.* 5 (2018) 117–124. <https://doi.org/10.15826/chimtech.2018.5.4.04>.
- [36] D. Neagu, G. Tsekouras, D.N. Miller, H. Ménard, J.T.S. Irvine, In situ growth of nanoparticles through control of non-stoichiometry, *Nat. Chem.* 5 (2013) 916–923. <https://doi.org/10.1038/nchem.1773>.
- [37] X. Sun, H. Chen, Y. Yin, M.T. Curnan, J.W. Han, Y. Chen, Z. Ma, Progress of Exsolved Metal Nanoparticles on Oxides as High Performance (Electro)Catalysts for the Conversion of Small Molecules, *Small.* 17 (2021). <https://doi.org/10.1002/sml.202005383>.
- [38] D. Neagu, V. Kyriakou, I.-L.L. Roiban, M. Aouine, C. Tang, A. Caravaca, K. Kousi, I. Schreur-Piet, I.S. Metcalfe, P. Vernoux, M.C.M.M. Van De Sanden, M.N. Tsampas, In Situ Observation of Nanoparticle Exsolution from Perovskite Oxides: From Atomic Scale Mechanistic Insight to Nanostructure Tailoring, *ACS Nano.* 13 (2019) 12996–13005. <https://doi.org/10.1021/acsnano.9b05652>.
- [39] G. Yang, W. Zhou, M. Liu, Z. Shao, Enhancing Electrode Performance by Exsolved Nanoparticles: A Superior Cobalt-Free Perovskite Electrocatalyst for Solid Oxide Fuel Cells, *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 8 (2016) 35308–35314. <https://doi.org/10.1021/acsami.6b12157>.
- [40] H. Han, J. Park, S.Y. Nam, K.J. Kim, G.M. Choi, S.S.P. Parkin, H.M. Jang, J.T.S. Irvine, Lattice strain-enhanced exsolution of nanoparticles in thin films, *Nat. Commun.* 10 (2019) 1–8. <https://doi.org/10.1038/s41467-019-09395-4>.
- [41] Y.-F. Sun, Y.-Q. Zhang, J. Chen, J.-H. Li, Y.-T. Zhu, Y.-M. Zeng, B.S. Amirkhiz, J. Li, B. Hua, J.-L. Luo, New Opportunity for in Situ Exsolution of Metallic Nanoparticles on Perovskite Parent, *Nano Lett.* 16 (2016) 5303–5309. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.6b02757>.
- [42] D.S. Tsvetkov, I.L. Ivanov, D.A. Malyshev, A.Y. Zuev, Oxygen content, cobalt oxide exsolution and defect structure of the double perovskite $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$, *J. Mater. Chem. A.* 4 (2016) 1962–1969. <https://doi.org/10.1039/c5ta08390g>.
- [43] J. Wang, J. Yang, A.K. Opitz, W. Bowman, R. Bliem, G. Dimitrakopoulos, A. Nenning, I. Waluyo, A. Hunt, J.-J. Gallet, B. Yildiz, Tuning Point Defects by Elastic Strain Modulates Nanoparticle Exsolution on Perovskite Oxides, *Chem. Mater.* 33 (2021) 5021–5034. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.1c00821>.
- [44] A.J. Fernández-Ropero, J.M. Porras-Vázquez, A. Cabeza, P.R. Slater, D. Marrero-López, E.R. Losilla, High valence transition metal doped strontium ferrites for electrode materials in symmetrical SOFCs, *J. Power Sources.* 249 (2014) 405–413. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.10.118>.

- [45] K. Zheng, K. Świerczek, J.M. Polfus, M.F. Sunding, M. Pishahang, T. Norby, Carbon Deposition and Sulfur Poisoning in $\text{SrFe}_{0.75}\text{Mo}_{0.25}\text{O}_3$ - and $\text{SrFe}_{0.5}\text{Mn}_{0.25}\text{Mo}_{0.25}\text{O}_3$ - Electrode Materials for Symmetrical SOFCs, *J. Electrochem. Soc.* 162 (2015) F1078–F1087. <https://doi.org/10.1149/2.0981509jes>.
- [46] R. Haugrud, T. Norby, Proton conduction in rare-earth ortho-niobates and ortho-tantalates, *Nat. Mater.* 5 (2006) 193–196. <https://doi.org/10.1038/nmat1591>.
- [47] M. Huse, T. Norby, R. Haugrud, Proton Conductivity in Acceptor-Doped LaVO_4 , *J. Electrochem. Soc.* 158 (2011) B857–B865. <https://doi.org/10.1149/1.3594145>.
- [48] T.S. Bjørheim, T. Norby, R. Haugrud, Hydration and proton conductivity in LaAsO_4 , *J. Mater. Chem.* 22 (2012) 1652–1661. <https://doi.org/10.1039/C1JM14192A>.
- [49] O. Ertzeid, Ionic and electronic conductivity in the LaNbO_4 - LaTaO_4 system, 2009. <https://www.duo.uio.no/handle/10852/12858> (accessed November 19, 2014).
- [50] T. Norby, N. Christiansen, Proton conduction in Ca- and Sr-substituted LaPO_4 , *Solid State Ionics.* 77 (1995) 240–243. [https://doi.org/10.1016/0167-2738\(94\)00274-V](https://doi.org/10.1016/0167-2738(94)00274-V).
- [51] H. Fjeld, K. Toyoura, R. Haugrud, T. Norby, Proton mobility through a second order phase transition: theoretical and experimental study of LaNbO_4 , *Phys. Chem. Chem. Phys.* 12 (2010) 10313–10319. <https://doi.org/10.1039/c002851g>.
- [52] S. Wachowski, A. Mielewczyk-Gryn, M. Gazda, Effect of isovalent substitution on microstructure and phase transition of $\text{LaNb}_{1-x}\text{MxO}_4$ (M= Sb, V or Ta; x= 0.05–0.3), *J. Solid State Chem.* 219 (2014) 201–209.
- [53] M. Ivanova, S. Ricote, W.A. Meulenberg, R. Haugrud, M. Ziegner, Effects of A- and B-site (co-) acceptor doping on the structure and proton conductivity of LaNbO_4 , *Solid State Ionics.* 213 (2012) 45–52. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2011.06.012>.
- [54] G.E. Syvertsen, A. Magrasó, R. Haugrud, M.A. Einarsrud, T. Grande, The effect of cation non-stoichiometry in LaNbO_4 materials, in: *Int. J. Hydrogen Energy*, 2012: pp. 8017–8026. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2011.10.113>.
- [55] M. Amsif, D. Marrero-López, J.C. Ruiz-Morales, S. Savvin, P. Núñez, Low temperature sintering of LaNbO_4 proton conductors from freeze-dried precursors, *J. Eur. Ceram. Soc.* 32 (2012) 1235–1244. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2011.11.027>.
- [56] N. Bonanos, A. Huijser, F.W. Poulsen, H/D isotope effects in high temperature proton conductors, *Solid State Ionics.* 275 (2015) 9–13. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2015.03.028>.
- [57] G.E. Syvertsen, A. Magrasó, R. Haugrud, M.-A. Einarsrud, T. Grande, The effect of cation non-stoichiometry in LaNbO_4 materials, *Int. J. Hydrogen Energy.* 37 (2012) 8017–8026. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2011.10.113>.
- [58] D. Errandonea, F. Manjon, Pressure effects on the structural and electronic properties of ABX_4 scintillating crystals, *Prog. Mater. Sci.* 53 (2008) 711–773. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2008.02.001>.
- [59] K. Michel, T.S. Bjørheim, T. Norby, J. Janek, M.T. Elm, Importance of the Spin–Orbit Interaction for a Consistent Theoretical Description of Small Polarons in Pr-Doped CeO_2 , *J. Phys. Chem. C.* 124 (2020) 15831–15838.

<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.0c05352>.

- [60] M. Nauer, C. Ftikos, B.C.H. Steele, An evaluation of Ce-Pr oxides and Ce-Pr-Nb oxides mixed conductors for cathodes of solid oxide fuel cells: Structure, thermal expansion and electrical conductivity, *J. Eur. Ceram. Soc.* 14 (1994) 493–499. [https://doi.org/10.1016/0955-2219\(94\)90118-X](https://doi.org/10.1016/0955-2219(94)90118-X).
- [61] D. Poetzsch, R. Merkle, J. Maier, Proton conductivity in mixed-conducting BSFZ perovskite from thermogravimetric relaxation, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 16 (2014) 16446–16453. <https://doi.org/10.1039/C4CP00459K>.
- [62] V.F. Sears, Neutron scattering lengths and cross sections, *Neutron News*. 3 (1992) 26–37. <https://doi.org/10.1080/10448639208218770>.

5. Informacja o wykazywaniu się istotną aktywnością naukową albo artystyczną realizowaną w więcej niż jednej uczelni, instytucji naukowej lub instytucji kultury, w szczególności zagranicznej.

W trakcie swojej pracy badawczej nawiązałem i rozwijałem współpracę oraz prowadziłem pracę z szeregiem instytucji. Tabela 5 podsumowuje wizyty i staże w instytucjach innych niż Politechnika Gdańska.

Tabela 5. Podsumowanie pobytów w jednostkach zewnętrznych w trakcie mojej kariery naukowej.

Okres	Kraj	Jednostka	Szczegóły
04.2023	Włochy	Synchrotron Elettra	Wizyta związana z badaniami dyfrakcyjnymi SR-PXD w ramach projektu CERIC-ERIC 20227123, w którym byłem wykonawcą
09.2022	Włochy	Synchrotron Elettra	Wizyta związana z badaniami dyfrakcyjnymi SR-PXD w ramach projektu CERIC-ERIC 20217096, którego byłem kierownikiem
03-04.2022	Włochy	Synchrotron Elettra	Wizyta związana z badaniami dyfrakcyjnymi SR-PXD w ramach projektu CERIC-ERIC 20217042, którego byłem kierownikiem
03.2022	Hiszpania	Instituto de Tecnología Química, UPV-CSIC	Wizyta związana z realizacją projektu badawczego: FunKeyCat, w którym byłem kierownikiem. W trakcie wizyty wygłosiłem seminarium.
10.2019	Norwegia	Instytut SINTEF oraz Uniwersytet w Oslo	Wizyta związana z realizacją dwóch projektów badawczych: GoPhyMiCO oraz FunKeyCat. W pierwszym byłem wykonawcą, a w drugim kierownikiem. W trakcie wizyty wygłosiłem seminarium.
05.2019	Rumunia	Narodowy Instytut Fizyki Materiałów	Wizyta związana z badaniami TEM w ramach projektu CERIC-ERIC 20187079, którego byłem kierownikiem.
03.2019	Włochy	Synchrotron Elettra	Wizyta związana z badaniami dyfrakcyjnymi SR-PXD w ramach projektu CERIC-ERIC 20187079, którego byłem kierownikiem
02.2019	Norwegia	Institute for Energy Technology oraz Uniwersytet w Oslo	Wizyta w dwóch norweskich instytucjach związana z realizacją projektu GoPhyMiCO, w którym byłem wykonawcą. W ramach wizyty zostałem zaproszony do wygłoszenia seminarium przed grupą prof. T. Norby'ego.
10.2018	Polska	Synchrotron Solaris	Wizyta związana z badaniami absorpcji promieniowania rentgenowskiego w kobałtytach w ramach projektu 181MS001, którego byłem wykonawcą.

03.2018	Hiszpania	Instituto de Tecnología Química, UPV-CSIC	Wizyta w grupie prof. J. Serra'y związana z realizacją międzynarodowego projektu GoPHyMiCO. Wygłosiłem również seminarium przed członkami grupy.
01.2018	Niemcy	Instytut Maxa Plancka w Stuttgarcie	Wizyta badawcza w grupie prof. J. Majera mająca na celu zapoznanie z najnowszymi metodami badań ceramicznych przewodników jonowych. W trakcie wizyty wygłosiłem seminarium przed jego grupą.
10.2015-05.2016	Norwegia	Uniwersytet w Oslo	Staż badawczy w grupie prof. T. Norby'ego związany z realizacją projektu BIOPCFC, w trakcie którego byłem zatrudniony na pełen etat jako Researcher.
07-08.2014	Norwegia	Coorstek Membrane Sciences (Protia AS)	Staż w spółce spin-off Uniwersytetu, prace badawczo rozwojowe dot. tlenków przewodzących protonowo
03-05.2014	Norwegia	Uniwersytet w Oslo	Staż badawczy w grupie prof. T. Norby'ego związany z badaniem półogniów protonowych o symetrii cylindrycznej

W swojej pracy przejawiałem aktywność badawczą poprzez rozwój współpracy badawczej z różnymi jednostkami na świecie. Jako główne instytucje można wymienić:

- a) **Uniwersytet w Oslo, Norwegia.** Współpraca z grupą badawczą prof. Trulsa Norby'ego trwa nieprzerwanie od 2014 roku. Rozpoczęła się od trzymiesięcznego stażu, który odbyłem w ramach studium doktoranckiego. W trakcie stażu prowadziłem badania cylindrycznych ogniów electrochemicznych na bazie ceramiki protonowej $\text{BaZr}_{1-x-y}\text{Ce}_x\text{Y}_y\text{O}_{3-\delta}$ oraz przewodnictwa protonowego $\text{LaNb}_{1-x}\text{Sb}_x\text{O}_4$. Pierwsze badania były na zlecenie partnera przemysłowego, a następne były już bezpośrednio związane z tematyką doktoratu. Po stażu na Uniwersytecie w Oslo w tym samym roku zostałem zatrudniony w spółce spin-off założonej przez prof. T. Norby'ego o nazwie Protia AS. Spółka prowadziła badania rozwojowe będące kontynuacją prac badawczych z Uniwersytetem celem komercjalizacji badań ceramiek protonowych. W trakcie stażu firma została przejęta przez międzynarodowy koncern Coorstek Inc. Odbyłem w nim dwumiesięczny staż, w czasie którego prowadziłem prace badawczo-rozwojowe dotyczące elektrod miedzianych do protonowych ogniów elektrochemicznych pracujących z węglowodorami oraz ceramicznymi czujnikami gazu dla przemysłu motoryzacyjnego. Obie tematyki badań miały związek z produktami rozwijanymi przez tę firmę. Ze względu na komercyjny charakter przedsięwzięcia wyniki nie były publikowane.

W latach 2015-16 zostałem zatrudniony przez Uniwersytet na stanowisku researcher w celu przeprowadzenia badań protonowych elektrod ceramicznych odpornych na działanie siarkowodoru w ramach projektu badawczego BioPCFC dot. ogniw paliwowych zasilanych biogazem^{xvi}.

Od roku 2017 współpraca jest kontynuowana w ramach dwóch projektów badawczych finansowanych przez M.ERA-NET, w których Politechnika Gdańska jest jednym z partnerów, a Uniwersytet w Oslo liderem konsorcjum. Pierwszy projekt *Governing Principles in Hydration of Mixed Conducting Oxides (GoPHy MiCO)*, w którym byłem zatrudniony jako post-doc na Politechnice Gdańskiej, zakończył się w 2020 roku. Kolejny projekt *Functional Grading by Key doping in Catalytic electrodes for Proton Ceramic Cells (FunKeyCat)* jest realizowany od 2019 roku i jestem w nim kierownikiem polskiej części projektu. Oprócz tego byłem wykonawcą projektu rozwoju współpracy pomiędzy Politechniką Gdańską, a Uniwersytetem w Oslo w ramach projektu finansowanego ze środków Narodowego Centrum Badań i Rozwoju w 2017 roku.

Wielokrotnie byłem również zapraszany do wygłoszenia seminarium na Uniwersytecie, łącznie było to siedem seminariów w latach 2014 – 2019. Oprócz wymienionych działalności wymiernym rezultatem współpracy jest łącznie 14 artykułów opublikowanych wspólnie z tym partnerem, w tym dwóch publikacji, w których jestem podwójnie afiliowany.

- b) **Instituto de Tecnología Química, Universitat Politècnica de València oraz Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Hiszpania.** Współpraca z grupą badawczą prof. Jose Serra została rozpoczęta w 2017 roku od projektu badawczego *Governing Principles in Hydration of Mixed Conducting Oxides*, a potem kontynuowana w ramach *Functional Grading by Key doping in Catalytic electrodes for Proton Ceramic Cells*. W obu projektach Politechnika Gdańska oraz ITQ są partnerami konsorcjum. Oprócz wspólnie prowadzonych badań w ramach projektów odbyłem łącznie dwie kilkudniowe wizyty w tej jednostce, każda połączona z wygłoszeniem seminarium. Wymiernym wyznacznikiem współpracy jest łącznie 9 publikacji ze współpracownikami z tej jednostki.
- c) **Institute for Energy Technology, Norwegia.** Współpraca z dr. Magnusem Sørby, specjalistą w dziedzinie badań strukturalnych z wykorzystaniem promieniowania neutronowego. Rozpoczęła się w 2017 od projektu *Governing Principles in Hydration of Mixed Conducting Oxides*, w którym partnerami byli Politechnika Gdańska oraz IFE. W

^{xvi} <https://www.sintef.no/en/projects/2012/biopcf/>

2019 roku odbyła się dwudniowa wizyta w tym ośrodku, połączona w wygłoszeniem seminarium. Od końca projektu w 2020 roku nie prowadzimy wspólnych badań, ale nadal pojawiają się publikacje będące wynikiem współpracy. Wspólnie prowadzone prace badawcze zaowocowały 5 publikacjami.

- d) **SINTEF Industry, Norwegia.** Prywatno-publiczny ośrodek badawczy, z którym współpraca badawcza trwa od 2015 roku. Najpierw współpraca odbywała się w ramach wspólnych badań w projekcie BioPCFC, w którym SINTEF był jednym z partnerów. Część pomiarów projektu BioPCFC wykonałem w tej instytucji (P11). Następnie współpraca była rozwijana ramach projektu *Functional Grading by Key doping in Catalytic electrodes for Proton Ceramic Cells*, w którym zarówno Politechnika Gdańska, jak i SINTEF są partnerami konsorcjum. Wspólnie opublikowaliśmy 6 publikacji.
- e) **Aktywność w innych jednostkach badawczych.** Oprócz staży, wspólnych badań, projektów oraz rozwijania współpracy z wymienionymi jednostkami staram się prowadzić aktywną działalność z innymi jednostkami. Bardzo rozwiniętą współpracę prowadziłem w latach 2018-21 z prof. S. Ricote z Colorado School of Mines. Współpraca rozpoczęła się w 2018, kiedy zaprosiłem ją do wspólnej pracy nad publikacją o rozszerzalności cieplnej i chemicznej przewodników protonowych. W latach 2020-21 wspólnie z prof. Ricote byliśmy edytorami wydania specjalnego w czasopiśmie Crystals. Jako przykłady innej aktywności można również wymienić badania synchrotronowe w zakresie dyfrakcji oraz absorpcji promieniowania rentgenowskiego, które prowadziłem w ramach czterech wyjazdów badawczych do synchrotronu Elettra we Włoszech oraz jednego do Solaris w Polsce w latach 2019-23. Ponadto, w 2019 roku wyjeżdżałem w celach badawczych do Narodowego Instytutu Fizyki Materiałów w Rumunii, gdzie prowadziłem badania TEM oraz obecnie współpracuję w zakresie badań EPR z tą grupą. Kolejnym przykładem aktywności jest wyjazd do Instytutu Badań Ciała Stałego im. Maxa Plancka w Stutgarcie gdzie w 2018 roku przebywałem, z krótką wizytą studyjną, podczas której poznałem techniki pracy badawczej oraz wygłosiłem seminarium przed grupą prof. Joachima Maiera. Dalszymi przykładami są wspólne publikacje będące rezultatem współpracy z prof. Aleksandrą Navrotsky z UC Davis/Arizona State University, w zakresie badań właściwości cieplnych, z prof. Stephenem Skinnerem z Imperial College London, w zakresie badań transportu jonowego, z prof. Isaackiem Abrahamsem z Queens Mary College London, w zakresie badań strukturalnych, czy z prof. Georgem Marnellosem z University of Western Macedonia w zakresie badań elektrodowych. Oprócz wspólnej działalności z jednostkami

zagranicznymi współpracuję również z jednostkami polskimi, np. z prof. Konradem Świerczkiem z Akademii Górniczo-Hutniczej w Krakowie.

6. Informacja o osiągnięciach dydaktycznych, organizacyjnych oraz popularyzujących naukę lub sztukę.

6.1. Osiągnięcia dydaktyczne

- a) Opracowałem przedmiot obieralny „Przewodnictwo jonowe w kryształach”, oraz jego anglojęzyczny odpowiednik „Ionic conductivity in Crystals”, składający się z 30 godzin wykładu i 15 godzin seminarium. Przedmiot był dedykowany dla studiów II stopnia Inżynierii Materiałowej oraz II stopnia Nanotechnologii. W wersji anglojęzycznej przedmiot był dedykowany studentom II stopnia Nanotechnologii w języku angielskim oraz II stopnia interdyscyplinarnych studiów podwójnego dyplomowania InterMaths oraz RealMaths realizowanym wspólnie przez Politechnikę Gdańską i Uniwersytet w l'Aquila we Włoszech.
- b) Od 2019 roku prowadzę wykład Basics of Nanophysics dla studentów II stopnia Nanotechnologii w języku angielskim oraz II stopnia interdyscyplinarnych studiów podwójnego dyplomowania InterMaths realizowanym wspólnie przez Politechnikę Gdańską i Uniwersytet w l'Aquila we Włoszech.
- c) Opracowałem i prowadzę wykład „Zarządzanie Projektami” dla studentów II stopnia Inżynierii Materiałowej oraz Nanotechnologii
- d) Od 2019 roku jestem opiekunem przedmiotu „Projekt Zespołowy” dla II stopnia kierunku Nanotechnologia.
- e) W 2020 roku opracowałem i przeprowadziłem nowy przedmiot laboratoryjny, w tym wszystkie instrukcje oraz ćwiczenia laboratoryjne, pt. „Metody badawcze w Nanotechnologii i Inżynierii Materiałowej” skierowany do ostatniego semestru studiów II stopnia Nanotechnologii, którzy ze względu na pandemię COVID nie mieli żadnych stacjonarnych zajęć laboratoryjnych przed tym przedmiotem. Przedmiot obejmował 75 godzin laboratorium z bardzo szerokiego zakresu badawczego, w tym syntezy materiałów nieorganicznych, badań z zakresu dyfrakcji rentgenowskiej, mikroskopii elektronowej, różnych metod z zakresu termooanalizy oraz addytywnych metod wytwarzania materiałów (tzw. druk 3D).
- f) Jestem tłumaczem i współautorem adaptacji otwartego podręcznika akademickiego „Fizyka dla szkół wyższych. Tom 1” wydanego jako polska wersja „College Physics” przygotowanego przez University of Rice i wydawanego przez fundację OpenStax. Jestem autorem adaptacji rozdziału 7 tego podręcznika oraz uczestniczyłem w pracach

redakcyjnych oraz korekcy merytorycznej innych rozdziałów. Podręcznik został wydany w 2017 roku i jest dostępny nieodpłatnie online pod adresem: <https://openstax.org/details/books/fizyka-dla-szk%C3%B3%C5%82-wy%C5%BCszych-tom-1>

- g) Pełniłem funkcję promotora 15 prac inżynierskich, 8 magisterskich oraz byłem promotorem pomocniczym 2 rozpraw doktorskich – szczegółowy wykaz wraz z kierunkami studiów, tytułami prac oraz latami obrony znajduje się w Tabeli 6. Ponadto pełniłem funkcję recenzenta w 14 pracach inżynierskich i 1 magisterskiej.

Tabela 6. Wykaz prac dyplomowych oraz rozpraw doktorskich, w których pełniłem funkcję promotora lub promotora pomocniczego

Kierunek studiów	Dyplomant/tka	Tytuł	Rok
Prace inżynierskie - promotor			
Inżynieria materiałowa	Karol Leszczyński	Optymalizacja procesu spiekania ceramiek kobaltowych	2021
Inżynieria materiałowa	Martyna Pieragowska	Analiza wpływu warunków mielenia na rozmiar ziaren ceramicznych	2021
Inżynieria materiałowa	Zuzanna Krzemkowska	Opracowanie metody syntezy wysokoentropowego tlenku z grupy ABO ₄	2021
Nanotechnologia	Karolina Literska	Analiza technicznych możliwości wykorzystania druku 3D w wytwarzaniu ogniwi paliwowych	2021
Nanotechnologia	Kinga Waniek	Analiza wpływu warunków mielenia na morfologię i gęstość spieków ceramicznych	2021
Inżynieria materiałowa	Karolina Reniecka	Wpływ ciśnienia prasowania na gęstość spieków ceramicznych	2021
Inżynieria materiałowa	Anna Szewczyk	Opracowanie metody wytwarzania nanocząstek złota metodą biosyntezy	2022
Inżynieria materiałowa	Paulina Cekała	Opracowanie metody wytwarzania nanocząstek srebra metodą biosyntezy	2022
Nanotechnologia	Sebastian Baltrukas	Opracowanie metody wytwarzania nanocząstek tlenku tytanu metodą biosyntezy	2022
Nanotechnologia	Mikołaj Sowiński	Opracowanie metody wytwarzania nanocząstek tlenku cynku metodą biosyntezy	2024
Nanotechnologia	Daniel Mucha	Cement Sorela o zwiększonej odporności na działanie wody dzięki zawartości nanododatków	2024

Nanotechnologia	Maria Sywanycz	Wysokoentropowe materiały dla energetyki na przykładzie ósmiolantanowcowych kobałtytów	2025
Nanotechnologia	Paula Rosiak	Wpływ ilości podstawników na właściwości ceramicznych elektrod kobałtytowych do zastosowań w energetyce wodorowej	2025
Nanotechnologia	Maja Bendarz	Optimalizacja procesu przetwarzania końcowego kompozytów polimerowo-ceramicznych używanych w druku 3D technologią FDM	2025
Nanotechnologia	Maciej Kasperski	Wpływ ilości podstawników na właściwości ceramicznych elektrod o zubożonej zawartości kobaltu do zastosowań w energetyce wodorowej	2025
Prace magisterskie - promotor			
Inżynieria materiałowa	Daria Balcerzak	Elektrody ceramiczne funkcjonalizowane powierzchniowo nanocząstkami tlenków	2020
Nanotechnology	Francis Oseko	Non-stoichiometric electrodes with exsolved catalytically active oxide nanoparticles	2021
Nanotechnologia	Joanna Pośpiech	Wytwarzanie powłok ceramicznych za pomocą druku 3D ^{xvii}	2021
Inżynieria materiałowa	Karol Leszczyński	Wpływ domieszkowania żelazem na strukturę i właściwości elektryczne perowskitu $\text{BaLa}_{0.7}\text{Gd}_{0.3}\text{Co}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_6$	2022
Inżynieria materiałowa	Kinga Waniek	Przewodność elektryczna wysokoentropowych kobałtytów	2022
Inżynieria materiałowa	Zuzanna Krzemkowska	Badania przewodników mieszanych z powierzchnią funkcjonalizowaną nanocząstkami srebra jako katod do ogniw z ceramicznym przewodnikiem protonowym	2022
Joint Master's double-degree program: Nanotechnology at Gdańsk Tech and Solid State Physics at University in l'Aquila	Ashraf Abdelrahman Assadig Elameen	Proton conductivity in high entropy oxides	2023
Joint Master's double-degree program: Nanotechnology at	Md Shatil Islam Shanto	Optimization combined with machine learning of 3D printing of proton ceramic fuel cell components	2023

^{xvii} Praca wyróżniona w 2023 roku w konkursie Prezydenta Miasta Gdyni na najlepsze prace dyplomowe im. Romualda Szczęsnego

Gdańsk Tech and Mathematics
at University in l'Aquila

Rozprawy doktorskie – promotor pomocniczy

Fizyka, dziedzina nauk fizycznych	Piotr Winiarz	Właściwości strukturalne i elektryczne domieszkowanego niobianu i tytanianu itru	2019
Inżynieria materiałowa, dziedzina nauk inżynieryjno-technicznych	Iga Szpunar	The lanthanide influence on selected properties of $\text{BaLnCo}_2\text{O}_{6-\delta}$	2023

- h) Prowadziłem szereg zajęć laboratoryjnych (Krystalografia, Materiały Funkcjonalne 1 i 2, Nanomateriały Funkcjonalne, Wstęp do elektroniki i elektrotechniki, Układy elektroniczne, Fizyka Fazy Skondensowanej, Physics of Materials, Pracownia Fizyczna, Elektryczność i magnetyzm, Fizyka Materiałów i inne), ćwiczeń rachunkowych (Fizyka podstawowa dla budownictwa, Fizyka I, Fizyka II, Układy elektroniczne, Elektryczność i magnetyzm, Elektroceramika, Physics of Materials), seminarium (Materiały funkcjonalne 2, Elektroceramika) oraz wykład (Właściwości transportowe materiałów i nadprzewodnictwo).
- i) Od 2023 roku jestem członkiem Komisji Programowej Kierunku Nanotechnologia gdzie opracowujemy nowy program studiów dla tego kierunku
- j) Jestem opiekunem studentki realizującej Indywidualne Studia Badawcze na II st kierunku Nanotechnologia (w jęz. ang.). Realizacja tego programu jest wspierana przez dwa projekty: TECHNETIUM o nr. 1/1/2024/IDUB/III.4c/Tc oraz RADIUM o nr. 3/1/2023/IDUB/III.1a/Ra, w których jestem kierownikiem. Środki przyznano w ramach programu IDUB PG.

6.2. Osiągnięcia organizacyjne

- a) W latach 2019-2024 byłem członkiem Rady Dyscypliny Inżynieria Materiałowa (RD IM).
- b) W latach 2019-2024 byłem Pełnomocnikiem Dziekana Wydziału Fizyki Technicznej i Matematyki Stosowanej ds. Promocji. Jednocześnie byłem przewodniczącym Zespołu ds. Promocji Wydziału FTIMS, który zajmuje się strategią i koordynowaniem działań z zakresu promocji studiowania kierunków tj. Fizyka Techniczna, Matematyka, Inżynieria Materiałowa oraz Nanotechnologia. Osobiście koordynowałem organizację Wydziałowych Dni Otwartych – w latach 2019 - 2023. Z uwagi na pandemię i potrzebę zorganizowania zdalnych Dni Otwartych stworzyliśmy studio telewizyjne w jednym z audytoriów, dzięki czemu możemy prowadzić transmisję online z wydarzeń na WFTIMS.

- c) Od 2019 roku jestem członkiem Wydziałowej Komisji ds. nagród rektora PG, która zajmuje się ewaluacją merytoryczną wniosków o nagrodę rektora, przed przekazaniem jej do komisji centralnej Uczelni.
- d) Poszerzam swoje kompetencje w zakresie zarządzania projektami. Po doktoracie ukończyłem studia podyplomowe z zakresu zarządzania projektami na Wyższej Szkole Bankowej, uzyskałem certyfikat z zakresu zarządzania projektami PRINCE2® - Foundation (nr certyfikatu GR656054655SW) oraz certyfikat z zakresu zarządzania ryzykiem M_o_R® - Foundation (nr certyfikatu GR639008766SW).
- e) Od roku 2015 wspieram organizację konkursu Wygraj Indeks na Wydziale FTIMS oraz Olimpiady Fizycznej organizowanej przez Polskie Towarzystwo Fizyczne na Politechnice Gdańskiej. Moja rola skupia się głównie na ewaluacji prac konkursowych.

6.3. Osiągnięcia w zakresie popularyzacji nauki

Tabela 7. Wykaz osiągnięć w zakresie popularyzacji nauki

Rok	Osiągnięcie	Rola
Od 2021	Stoisko promocyjne Uczelni na Akademii Sztuk Przepięknych na Pol'and'Rock festiwal	Współkoordynator, Animator pokazów, Wykładowca
2025	Organizacja dnia otwartego dla kandydatów na studia II stopnia na Politechnice Gdańskiej	Prezentujący kierunek Inżynierię Materiałową, wygłoszenie wykładu popularyzującego energetykę wodorową ^{xviii}
Od 2024	Organizacja Dni Otwartych na Wydziale FTIMS PG	Członek komitetu organizacyjnego
2023-2021	Organizacja Dni Otwartych na Wydziale FTIMS PG	Koordynator
2020	Organizacja Wirtualnych Dni Otwartych na Wydziale FTIMS PG	Koordynator
2023	Wykład otwierający I Ogólnopolski Dzień Otwarty Inżynierii Materiałowej na WFTIMS PG ^{xix} połączony z biciem Rekordu Polski największej lekcji inżynierii materiałowej ^{xx}	Wykładowca
2024	Pomorska Noc Naukowców na Politechnice Gdańskiej	Wykładowca, Animator
Od 2008	Bałtycki Festiwal Nauki	Animator, Współorganizator
2022-2019	Promocja projektu badawczo-naukowego „FunKeyCat”	Jako kierownik polskiej części projektu, udzieliłem wywiadów, na podstawie

^{xviii} News promujący wydarzenie: <https://pg.edu.pl/rekrutacja/2025-01/dzien-otwarty-dla-kandydatow-na-studia-ii-stopnia-zapraszamy>

^{xix} Link do nagrania wykładu online: https://www.youtube.com/watch?v=KA86N_XatHQ

^{xx} News o pobiciu rekordu Polski: <http://ptm-materials.pl/aktualnosci-biezace/najwieksza-lekcja-inzynierii-materialowej--mamy-rekord-polski->

		których powstały artykuły prasowe ^{xxi} . Projekt wybrany do kalendarza NCN na rok 2021 i opisany na stronie www ^{xxii} .
2021	Wykład popularno-naukowy w Gdyńskim Centrum Nauki Experiment pt. „Najlżejszy pierwiastek. O energii z wodoru” ^{xxiii}	Wykładowca
2020	Audycja w Radiu Gdańsk pt. „Naukowe popołudnia z Politechniką Gdańską” dot. materiałów w energetyce wodorowej ^{xxiv}	Zaproszony gość
2019	Audycja w Radiu Gdańsk pt. „Pomysłowy Włodzimierz” dot. materiałów w energetyce wodorowej	Zaproszony gość
2021-2019	„Politechnika Wielu Pokoleń” – projekt popularyzacji nauki przez PG	Autor przedmiotu „Materiały przyszłości” Prowadzący przedmioty „Materiały przyszłości” „I ty zostaniesz inżynierem” Gość w audycji telewizyjnej promującej projekt
2018-17	Projekt popularyzujący naukę „LABORATORIUM KOMPETENCJI – Podniesienie jakości edukacji ogólnej wiejskiej Gminy Sadlinki poprzez wsparcie uczniów oraz nauczycieli w rozwijaniu kompetencji kluczowych wymaganych na rynku pracy”	Prowadzący zajęcia
2022-21	Wizyty w szkołach podstawowych z pokazami promującymi inżynierię materiałową	Animator pokazów, wykładowca ^{xxv}
2017-2014	Szkoły patronackie – wykłady otwarte dla szkół ponadpodstawowych na Politechnice Gdańskiej	Wykładowca

^{xxi} Materiały prasowe: <https://magazynpomorski.eu/pl/projekt-funkeycat-na-politechnice-gdanskiej-energia-z-wodoru>
<https://www.gramwzielone.pl/magazynowanie-energii/101352/naukowcy-z-gdanska-z-grantem-na-technologie-magazynowania-energii>
<https://sozosfera.pl/nauka-i-srodowisko/zmagazynowac-energie/>

^{xxii} News o projekcie na stronie NCN: <https://www.ncn.gov.pl/finansowanie-nauki/przyklady-projektow/wachowski>

^{xxiii} News o wykładzie: <https://experiment.gdynia.pl/events/science-cafe-najlzejszy-pierwiastek-o-energii-z-wodoru/>

^{xxiv} News o audycji: <https://pg.edu.pl/aktualnosci/2020-07/samochody-przyszlosci-oczami-dr-inz-sebastiana-wachowskiego-w-radiu-gdansk>

^{xxv} News o wizycie w szkołach: <https://fims.pg.edu.pl/aktualnosci/2023-01/naukowiec-do-konca-zycia-musi-pozostac-dzieckiem>

7. Inne informacje, ważne z mojego punktu widzenia, dotyczące kariery zawodowej (oprócz kwestii wymienionych w pkt. 1-6).

- a) W 2021 roku otrzymałem Stypendium Ministra Edukacji i Nauki dla wybitnych młodych naukowców.
- b) Publikacja P11 “Performance and stability in H₂S of SrFe_{0,75}Mo_{0,25}O₃₋₈ as electrode in proton ceramic fuel cells” opublikowana w *Journal of the European Ceramic Society* otrzymała wyróżnienie w konkursie Nagroda Gdańskiego Oddziału PAN dla młodych naukowców w kategorii nauki technicznych w 2019 roku.
- c) W 2016 roku otrzymałem nagrodę uznania od International Centre for Diffraction Data za zgłoszenie ponad 10 nowych struktur krystalicznych do bazy danych Powder Diffraction File™ Release 2016.
- d) Potwierdzeniem aktywnej działalności z zakresu naukowego, organizacyjnego oraz dydaktycznego są liczne Nagrody Rektora Politechniki Gdańskiej zestawione w Tabeli 8.

Tabela 8. Wykaz Nagród Rektora Politechniki Gdańskiej

Rok	Typ	Za
2023	Zespołowa I st.	Osiągnięcia organizacyjne
2021	Zespołowa III st.	Osiągnięcia organizacyjne
2021	Zespołowa III st.	Osiągnięcia organizacyjne
2019	Indywidualna I st.	Działalność badawczo-rozwojowa
2018	Zespołowa I st.	Osiągnięcia dydaktyczne
2018	Zespołowa III st.	Osiągnięcia organizacyjne
2018	Indywidualna dla Młodych Pracowników Nauki	Osiągnięcia naukowe
2017	Indywidualna III st.	Osiągnięcia naukowe

- e) Za lata 2021 -2022 otrzymałem rokrocznie Nagrody Dziekana WFTIMS za wyróżniającą działalność na rzecz promocji Wydziału. W 2024 roku otrzymałem nagrodę Dziekana WFTIMS za prace nad moim wnioskiem Starting Grant ERC.
- f) Udział w projektach badawczych i pracach badawczo-rozwojowych finansowanych ze źródeł zewnętrznych jest podsumowany w Tabeli 9.

Tabela 9. Wykaz projektów, w których brałem udział.

Lata	Tytuł	Typ i numer	Funkcja	Osiągnięcia
Kierowanie projektami badawczymi				
2024-trwający	The effect of high configurational entropy on conductivity and	Inicjatywa doskonałości – Uczelnia Badawcza, program RADIUM Learning Through	Kierownik	Kierowanie pracami badawczymi oraz mentoring studentki realizujących studia

	thermoelectric properties of mixed ionic-electronic perovskites	Research Programs, Nr: 3/1/2023/IDUB/III.1a/Ra		magisterskie poprzez prace badawcze. Badania związków perowskitowych zawierających równocześnie od 8 do 14 podstawników lantanowcowych w podseci A. Do tej pory wyniki prac badawczych zostały zawarte w 1 jednej pracy, w której jestem pierwszym autorem.
2024-trwający	Przewodnictwo elektronowe w tlenkach wysokoentropowych	Inicjatywa doskonałości – Uczelnia Badawcza, TECHNETIUM Talent Management Grants, Nr: 1/1/2024/IDUB/III.4c/Tc	Kierownik	Kierowanie pracami badawczymi nad związkami wysokoentropowymi zawierającymi od 3 do 8 pierwiastków w jednej podseci. Do tej pory wyniki prac badawczych zostały zawarte w 1 jednej pracy, w której jestem pierwszym autorem.
2019-2023	FunKeyCat – „Gradient funkcjonalny uzyskany poprzez kluczowe domieszkowanie w katalitycznie aktywnych elektrodach dla ogniw z ceramicznym przewodnikiem protonowym”	Projekt międzynarodowy M-ERA.NET, Realizowany w konsorcjum z Uniwersytetem w Oslo (lider), ITQ CSIC (Hiszpania), PG (Polska) i SINTEF (Norwegia) Nr: 2018/30/Z/ST5/00915	Kierownik, w polskim podmiocie konsorcjum	Badania materiałów bazowych do elektrod o gradientowej kompozycji chemicznej, opracowanie metody druku 3D tych elektrod, badania nad procesem eksolucji w warunkach utleniających. Wyniki prac badawczych zostały zawarte w 7 publikacjach, w tym w 4 występowałem jako ostatni autor, a w 2 jako pierwszy.
2021-2022	Structural phase transitions and oxygen ionic defects in cobaltites and ferrites with perovskite structure	CERIC-ERIC 20217096	Kierownik	Badania strukturalne silnie utlenionych kobałtytów i żelazianów, wyniki w trakcie opracowania
2021-2022	Defect structure, local coordination and electron interactions in BaLnCo ₂ O ₆ -d layered perovskites	CERIC-ERIC 20217042	Kierownik	Badania strukturalne oraz rezonansu paramagnetycznego elektronów, wyniki w trakcie opracowania
2020-2021	Studies of electron structure and its relation to proton conductivity in triple conducting BaLnCo ₂ O ₆ layered perovskites	CERIC-ERIC 20207027	Kierownik	Badania rezonansu paramagnetycznego elektronów, wyniki w trakcie opracowani
2018-2019	Structural defects, cation ordering and phase transitions in triple conducting BaLnCo ₂ O ₆ double perovskites	CERIC-ERIC 20187079	Kierownik	Badania strukturalne i TEM kobałtytów o strukturze podwójnego perowskitu. Wyniki zawarte w 2 publikacjach, w tym 1 jako pierwszy autor

2016-2018	„Właściwości strukturalne i mechanizmy przewodnictwa jonowego w domieszkowanych związkach typu ABO ₄ ”	Projekt krajowy NCN, PRELUDIUM, Nr: 2015/17/N/ST5/02813	Kierownik	Badania dotyczyły właściwości elektrycznych i strukturalnych przewodników protonowych o ogólnym wzorze ABO ₄ . Wyniki prac badawczych zostały zawarte w 7 publikacjach, w tym w 3 występowałem jako ostatni autor, a w 3 jako pierwszy.
Udział w projektach badawczych				
2020-2024	Tlenki wysokoentropowe dla konwersji energii	Projekt krajowy NCN, OPUS, nr: 2019/35/B/ST5/00888	Wykonawca	Badania głównie dotyczą nowych przewodników protonowych o wysokiej entropii. Wyniki prac badawczych zostały zawarte w 3 publikacjach, w tym w 1 jako pierwszy autor.
2022-2023	Structural analysis of silver-doped barium lanthanide cobaltite and chemical analysis of exsolved nanoparticles	CERIC-ERIC 20227123	Wykonawca	Badania nanocząstek wytrąconych metodą eksolucji w kobałtytach domieszkowanych srebrem, współautor 1 publikacji
2017-2020	GoPhyMiCO – „Podstawy zjawisk związanych z uwodnieniem tlenków o mieszanym przewodnictwie”	Projekt międzynarodowy M-ERA.NET, Realizowany w konsorcjum z Uniwersytetem w Oslo (lider), ITQ CSIC (Hiszpania), PG (Polska) i IFE (Norwegia) Nr: 2016/22/Z/ST5/00691	Wykonawca „Post-doc”	Badania strukturalne, uwodnienia oraz elektryczne podwójnych perowskitów na bazie kobaltu jako materiałów na elektrody w elektrolizerach pary wodnej. Wyniki prac badawczych zostały zawarte w 7 publikacjach, w tym w 1 występowałem jako ostatni autor, a w 1 jako pierwszy
2017-2021	Tlenki tróprzewodzące	Projekt krajowy NCN, OPUS, nr: 2016/23/B/ST5/02137	Wykonawca	Badania dotyczyły tlenków o mieszanym protonowo-tlenowo-elektronowym przewodnictwie. Prace dotyczyły badań strukturalnych, mikrostrukturalnych i elektrycznych tych związków. Wyniki prac badawczych zostały zawarte w 8 publikacjach.
2016-2020	Badanie wysokotemperaturowych właściwości materiałów ceramicznych za pomocą analizy termicznej	Projekt krajowy MNiSW, Iuventus-Plus, nr: 0513/IP2/2016/74	Wykonawca	Prace dotyczyły głównie badań uwodnienia tlenków z wykorzystaniem narzędzi analizy termicznej. Wyniki prac badawczych zostały zawarte w 5 publikacjach.

2018	Determination of spin state transition in Ba(La,Gd)Co ₂ O ₆ layered perovskites	SOLARIS 181MS001	Wykonawca	Badania absorpcji promieniowania rentgenowskiego w kobaltytach, publikacja w opracowaniu
2015-16	BIOPCFC – „Biogas operated proton ceramic fuel cells with novel S-tolerant functional materials”	Projekt krajowy norweski, realizowany w konsorcjum Uniwersytetu w Oslo (lider) i SINTEF, nr: 219731	Wykonawca zatrudniony na pełen etat „Researcher”	Opracowanie symetrycznego ogniwa paliwowego oraz zbadanie jego stabilność w H ₂ S. Wyniki prac badawczych zostały zawarte w 1 jednej pracy, w której jestem pierwszym autorem.
Udział w projektach rozwijających współpracę badawczą				
2018	Nawiązanie stałej współpracy badawczej pomiędzy Uniwersytetem w Oslo a Politechniką Gdańską	Projekt NCBiR	Wykonawca	Wizyta w Oslo, powołanie grupy roboczej na rzecz rozwoju przewodników protonowych
Udział w projektach badawczo-rozwojowych w przemyśle				
2020-2022	Projekt „Autorski system do automatycznego oczyszczania wód z zanieczyszczeń ropopochodnych i biologicznych” w firmie NNT Sp. z o.o.	Projekt krajowy, Fundusze Europejskie, Regionalny Program Operacyjny Województwa Pomorskiego - Poddziałanie 1.1.1 Ekspansja przez innowacje, nr: RPPM.01.01.01-22-0029/18	Ekspert ds. inżynierii materiałowej, członek zespołu B+R	Badanie sorbentów chłonnących odpady ropopochodne z powierzchni wód, opracowanie warstw ochronnych oleofobowych kadłuba
2017-2020	Projekt „Opracowanie innowacyjnego systemu aluminiowych profili przeciwpożarowych” w firmie Morad sp. z o.o.	Projekt krajowy, Fundusze Europejskie, Program Operacyjny Inteligentny Rozwój, nr: POIR.01.01.01-00-1149/17	Inżynier materiałowy, członek zespołu B+R	Dobór i analiza materiałów stosowanych jako wypełniacze ognioodporne w profilach okiennych klasy EI30 i EI60
Zlecone prace badawczo-rozwojowe dla przemysłu				
2022-2024	Prace badawczo-rozwojowe dla firmy Apator Metrix S.A.	Prace badawczo-rozwojowe finansowane ze środków przedsiębiorstwa	Wykonawca	Badania degradacji różnych elementów gazomierzy pod wpływem ekspozycji na H ₂ w okresie dnia, miesiąca, 3-, 6- i 12-m-cy.
2023	Prace badawczo-rozwojowe dla firmy Rockfin sp. z o.o.	Prace badawczo-rozwojowe finansowane ze środków przedsiębiorstwa	Wykonawca	Weryfikacja prawidłowości działania stacji analizy gazów używając różnych mieszanek gazów z H ₂ . Urządzenia były przeznaczone dla elektrowni jądrowych i konwencjonalnych.

.....
(podpis wnioskodawcy)