

Politechnika Gdańska

Wydział Fizyki Technicznej i Matematyki Stosowanej
Katedra Fizyki Ciała Stałego

Streszczenie Rozprawy Doktorskiej

mgr inż. Sebastian Lech Wachowski

Wpływ domieszkowania na strukturę i właściwości elektryczne niobianu lantanu

promotor

prof. dr hab. inż. Maria Gazda , prof. nadzw. PG

promotor pomocniczy:

dr inż. Aleksandra Mielewczyk-Gryń

Gdańsk 2016

Motywacja oraz tezy badawcze pracy:

Ceramiczne przewodniki protonowe oraz zjawisko przewodnictwa protonowego stanowią bardzo interesujące zagadnienia ze względu na ich możliwe zastosowania w technologiach pozyskiwania, detekcji i transportu wodoru oraz konwersji energii chemicznej paliwa wodorowego na energię elektryczną. Opracowanie dobrego ceramicznego przewodnika protonowego może otworzyć drogę do komercjalizacji technologii wodorowych i w efekcie umożliwić przejście od energetyki wykorzystującej paliwa kopalne do energetyki wodorowej. Badania przewodników protonowych są istotnym elementem rozwoju technologii konwersji energii, bezpiecznych dla środowiska naturalnego.

Niobian lantanu, który jest przedmiotem badań prezentowanej pracy, należy do grupy ceramik będących przewodnikami protonowymi. W ramach tej pracy zbadano wpływ domieszkowania izowalencyjnego na własności strukturalne, mikrostrukturę oraz przewodnictwo protonowe tego związku. Materiałami, które wytworzono i zbadano był niobianu lantanu domieszkowany izowalencyjnie arsenem, antymonem, tantalem lub wanadem ($\text{LaNb}_{1-x}\text{A}_x\text{O}_4$ gdzie $\text{A} = \text{As}, \text{Sb}, \text{Ta}, \text{V}; 0 \leq x \leq 0,3$). Część materiałów wytworzono również w wersji zawierającej dodatkowo domieszki akceptorowe celem modyfikacji własności elektrycznych badanych materiałów. Wyniki otrzymane w pracy są pierwszymi, które prezentują wpływ domieszkowania pierwiastkami z grupy 15 układu okresowego, antymonem i arsenem, na właściwości materiału.

Jako punkt wyjścia do prac badawczych przeprowadzonych w ramach rozprawy postawiono następujące tezy badawcze:

- Poprzez częściowe zastąpienie niobu pierwiastkiem izowalencyjnym w niobianie lantanu możliwy jest:
 - wpływ na temperaturę strukturalnej przemiany fazowej,
 - uzyskanie materiału o tetragonalnej strukturze szelitu w temperaturze pokojowej i o stałym współczynniku rozszerzalności temperaturowej do 1000°C .
- Możliwe jest uzyskanie za pomocą domieszkowania izowalencyjnego materiału o wyższej niż w przypadku niedomieszkowanego niobianu lantanu całkowitej przewodności elektrycznej w temperaturze $500 - 900^\circ\text{C}$.
- W materiale uzyskanym poprzez domieszkowanie izowalencyjne defekty protonowe są dominującymi nośnikami ładunku.

- Na podstawie badań przeprowadzonych w ramach pracy możliwe jest zaproponowanie modelu defektów opisującego właściwości elektryczne materiału.

Struktura rozprawy

Rozprawa ma 147 stron i składa się z 9 rozdziałów poprzedzonych streszczeniami w języku polskim i angielskim oraz wykazem ważniejszych skrótów i symboli. W pracy znajdują się 44 rysunki, 19 tabel, 93 równania oraz 190 odnośników literaturowych.

Pierwsza część niniejszej rozprawy (rozdziały 1–3) zawiera przegląd literaturowy oraz analizę teoretyczną zagadnień związanych z wysokotemperaturowym przewodnictwem protonowym niobianu lantanu. Rozdział 1 opisuje cele badawcze oraz tezy rozprawy. W rozdziale 2 znajdują się podstawy teoretyczne związane z mechanizmem przewodnictwa protonowego w tlenkach oraz ich zastosowaniami. Rozdział 3 prezentuje podstawowe informacje dotyczące niobianu lantanu i jego właściwości.

Następna część pracy szczegółowo opisuje procedury eksperymentalne badań przeprowadzonych na potrzeby niniejszej rozprawy. W rozdziale 4 przedstawiono podstawy teoretyczne metod badawczych oraz szczegółowy opis przeprowadzonych pomiarów. Opis procesu syntezy oraz przygotowania materiałów do badań został przedstawiony w rozdziale 5.

Trzecia część rozprawy przedstawia wyniki przeprowadzonych pomiarów, ich dyskusję, wnioski oraz podsumowanie. Rozdział 6 zawiera wyniki prac badawczych. Podzielony został na cztery główne części, z których każda zawiera wyniki wszystkich pomiarów, oraz odpowiadającą im dyskusję, należących do pewnej klasy właściwości tj. strukturalnych, mikrostruktury, cieplnych oraz elektrycznych. W rozdziale 7 zawarto podsumowanie rozprawy.

Rozdziały 8 i 9, tworzące końcową część rozprawy, zawierają odpowiednio: spis tabel i rysunków oraz bibliografię.

Techniki badawcze użyte w pracy:

Na techniki eksperymentalne użyte w tej pracy składały się:

- dyfrakcja rentgenowska z analizą Rietvelda,
- spektroskopia fotoelektronów w zakresie promieniowania X,
- skaningowa mikroskopia elektronowa,

- dylatometria,
- termogravimetria i skaningowa kalorymetria różnicowa,
- kalorymetria „drop-solution”,
- nisko- oraz wysokotemperaturowe pomiary ciepła właściwego,
- elektrochemiczna spektroskopia impedancyjna,
- pomiar współczynnika dyfuzji jonów tlenowych z wykorzystaniem spektroskopii mas jonów wtórnych.

Podsumowanie badań

Wyniki przeprowadzonych badań podzielono na cztery zasadnicze części przedstawiające odpowiednio właściwości strukturalne, mikrostruktury, cieplne oraz elektryczne.

Z punktu widzenia właściwości strukturalnych niedomieszkowany niobian lantanu posiada dwie odmiany polimorficzne: nisko- oraz wysokotemperaturową o strukturze, odpowiednio, jednoskośnej oraz tetragonalnej. Temperatura, w której zachodzi przemiana pomiędzy tymi polimorfami wynosi około 500°C. Badania strukturalne przeprowadzone w tej pracy miały na celu określić jaki wpływ ma koncentracja oraz rodzaj zastosowanej domieszki na strukturę materiału oraz temperaturę przemiany fazowej. Wyniki pomiarów metodą dyfraktometrii rentgenowskiej wykazały, że trzy domieszki, tj. antymon, arsen i wanad, są stabilizatorami wysokotemperaturowej struktury tetragonalnej, a czwarta z nich – tantal – stabilizuje niskotemperaturową strukturę jednoskośną. Otrzymane wyniki przeanalizowano pod kątem istniejącej teorii, według której decydujący wpływ na strukturę tych związków ma promień jonowy domieszki. Fakt iż antymon, pomimo promienia jonowego większego od jonu niobu, stabilizuje strukturę tetragonalną wskazuje na to, że ten czynnik nie jest jedynym, który ma istotny wpływ na zmiany strukturalne. W związku z tym zaproponowano inny model, w ramach którego jako istotny parametr mający wpływ na strukturę badanych związków uznano elektryczność pierwiastków domieszek.

Badania mikrostrukturalne wytworzonych ceramiek wykazały, że rodzaj domieszki ma wpływ na wielkość ziaren krystalicznych. W związkach domieszkowanych wanadem ziarna są większe niż w pozostałych próbkach. Zaobserwowano także skokowy wzrost wielkości ziaren w materiałach zawierających tantal. Pierwszą z obserwacji wytłumaczono przyspieszonym wzrostem wynikającym z obecności stopionego tlenku V_2O_5 podczas

syntezy, a drugą zjawiskiem szybkiej dyfuzji pomiędzy tlenkami tantalum i niobu. W pozostałych badaniach skupiono się na związkach domieszkowanych antymonem.

Przebadano właściwości cieplne takie jak współczynnik rozszerzalności temperaturowej, entalpia tworzenia oraz ciepło właściwe i odkształcenie samoistne w funkcji temperatury. Badania wykazały, że przemiana fazowa w tym materiale jest drugiego rodzaju, a temperatura w której przemiana zachodzi maleje liniowo wraz z koncentracją antymonu. Zaobserwowano, że niobian lantanu domieszkowany antymonem w 30% mol. posiada strukturę tetragonalną w temperaturze pokojowej i nie ulega przemianie fazowej do 1000°C. Wytworzenie takiego materiału było jednym z głównych celów tej pracy. Pomiar ciepła właściwego pozwoliły na wyznaczenie temperatury Debye'a i Einsteina badanych związków. Te wielkości dostarczyły dodatkowych informacji na temat wiązań chemicznych, które mają wpływ zarówno na właściwości strukturalne jak i na transport protonów w materiale. Wskazano na korelację pomiędzy takimi parametrami jak temperatura przemiany fazowej i energia aktywacji przewodnictwa a temperatura Debye'a i Einsteina.

Na podstawie pomiarów przewodności elektrycznej stwierdzono, że w wilgotnych atmosferach utleniających niobian lantanu domieszkowany antymonem jest przewodnikiem protonowym w temperaturach poniżej 800°C. Natomiast w wyższych temperaturach albo w warunkach bardziej suchych rośnie koncentracja dziur elektronowych oraz ich wkład do przewodności całkowitej. Niski współczynnik dyfuzji własnej jonów tlenowych w materiale wskazuje na to, że przewodnictwo tych jonów ma znikomy wkład do całkowitego. Maksymalna całkowita przewodność, która może zostać powiązana z przewodnictwem protonowym, jest rzędu 10^{-4} S/cm (600–800°C, $p_{O_2} = 0,21$ baru, $p_{H_2O} = 0,035$ baru). Są to wartości zbliżone do tych przedstawionych w literaturze dotyczącej domieszkowanego akceptorowo niobianu lantanu.

W pracy nakreślono możliwe ścieżki dalszej optymalizacji materiału pod kątem jego przewodności protonowej, wskazano m.in. na możliwość optymalizacji mikrostruktury poprzez np. zmianę metody wytwarzania lub odpowiednie dobranie domieszki akceptorowej i optymalizację jej koncentracji.

Badania przeprowadzone w tej pracy stanowią część projektu finansowanego przez Narodowe Centrum Nauki w ramach programu PRELUDIUM 9. Projekt „*Właściwości strukturalne i mechanizmy przewodnictwa jonowego w domieszkowanych związkach typu ABO_4* ” (nr ref. 2015/17/N/ST5/02813) będzie kontynuować badania nad domieszkowanym

izowalencyjnie niobianie lantanu. Szczególny nacisk zostanie położony na opracowanie nowej metody wytwarzania związków $\text{LaNb}_{1-x}\text{As}_x\text{O}_4$ oraz na bardziej szczegółowe badania struktury $\text{LaNb}_{1-x}\text{Sb}_x\text{O}_4$ poprzez wykorzystanie dyfraktometrii neutronowej.

Dorobek naukowy autora

Artykuły opublikowane w czasopismach z listy Journal Citation Report

- **Wachowski S.**, Mielewczyk-Gryń A., Gazda M. Effect of isovalent substitution on microstructure and phase transition of $\text{LaNb}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_4$ (M=Sb, V or Ta; $x=0.05-0.3$) w *Journal of Solid State Chemistry* **219**, 2014 r., str. 201–209
- **Wachowski S.**, Mielewczyk-Gryń A., Zagórski K., Li C., Jasiński P., Skinner S.J., Haugsrud R., Gazda M. Influence of Sb-substitution on ionic transport Lanthanum Orthoniobates w *Journal of Materials Chemistry A* **4**, 2016 r., str. 11696–11707
- Mielewczyk-Gryń A., **Wachowski S.**, Lilova K.I., Guo X., Gazda M., Navrotsky A. Influence of antimony substitution on spontaneous strain and thermodynamic stability of lanthanum orthoniobate w *Ceramics International* **41**, 2015 r., str. 2128–2133
- Mielewczyk-Gryń A., **Wachowski S.**, Strychalska J., Zagórski K., Klimczuk T., Navrotsky A., Gazda M. Heat capacities and thermodynamic properties of antimony substituted lanthanum orthoniobates w *Ceramics International* **42**, 2016 r., str. 7054–7059
- Gazda M., Mielewczyk-Gryń A., Gdula-Kasica K., **Wachowski S.** Proton Conducting Ceramic Powder Synthesis by a Low Temperature Method w *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* **15**, 2015 r., str. 3626–3635
- Mielewczyk-Gryń A., **Wachowski S.**, Zagórski K., Jasiński P., Gazda M. Characterization of magnesium doped lanthanum orthoniobate synthesized by molten salt route w *Ceramics International* **41**, 2015 r., str. 7847–7852

Publikacje w języku polskim w materiałach pokonferencyjnych

- **Wachowski S.**, Materiały pokonferencyjne „Młodzi naukowcy dla polskiej nauki. Część 10”: „Urządzenia elektrochemiczne wykorzystujące wysokotemperaturowe przewodniki protonowe”, Wyd. Creativetime, Kraków 2013, ISBN 978-83-63058-27-2, konferencja „Wpływ młodych naukowców na osiągnięcia polskiej nauki IV edycja” w Gdańsku 2013r.
- **Wachowski S.**, Materiały pokonferencyjne „Młodzi naukowcy dla polskiej nauki. Część 7”: „Wpływ domieszkowania w podsięci B wysokotemperaturowego przewodnika protonowego LaNbO_4 ”, Wyd. Creativetime, Kraków 2012, ISBN 978-83-63058-21-0, konferencja „Wpływ młodych naukowców na osiągnięcia polskiej nauki III edycja” w Poznaniu 2012r.

Rozdziały w monografiach

- **Wachowski S.**, rozdział „Wysokotemperaturowe przewodnictwo protonowe w tlenkach” w monografii „Nowe trendy w naukach inżynierskich 4”. Wyd. Creativetime, Kraków 2013, ISBN 978-83-63058-30-2
- **Wachowski S.**, rozdział „Tlenkowe ogniwa paliwowe wykorzystujące wysokotemperaturowe przewodniki protonowe” w monografii „Nowe trendy w naukach inżynierskich 3”. Wyd. Creativetime, Kraków 2012, ISBN 97 8-83-63058-42-1

Wystąpienia konferencyjne

- Międzynarodowa konferencja 5th Polish Forum: SMART ENERGY conversion & storage and 14th Symposium on Fast Ionic Conductors, Białka Tatrzańska, 2015 r., współautor trzech posterów
- Międzynarodowe seminarium Transport Processes in Oxides for Hydrogen Technology IX, Oslo, Norwegia, 2014 r., wystąpienie ustne
- Międzynarodowa konferencja 11th International Symposium on Systems with Fast Ionic Transport, Gdańsk, 2014 r. współautor czterech posterów
- Międzynarodowa konferencja Conference for Young Scientists in Ceramics, Novi Sad, Serbia, 2013 r., dwa wystąpienia ustne
- Międzynarodowa konferencja 4th Polish Forum: SMART ENERGY conversion & storage, Krynica Górska, 2013 r., współautor trzech posterów
- Międzynarodowa konferencja The 10th Conference on Functional and Nanostructured Materials, wyspy Poros, Grecja, 2013 r., współautor posteru
- Międzynarodowa konferencja 15th Summer School on Crystal Growth, Gdańsk 2013 r., współautor posteru
- Międzynarodowa konferencja Materials Today: Virtual Conference Nanotechnology, 2013 r., współautor posteru
- Udział łącznie w pięciu konferencjach krajowych na przestrzeni lat 2011-2015, na których przedstawiłem trzy postery oraz wygłosiłem trzy wystąpienia ustne

Inne – udział w projektach badawczych, staże i wyjazdy naukowe:

- 02.2016-obecnie: kierownik projektu „*Właściwości strukturalne i mechanizmy przewodnictwa jonowego w domieszkowanych związkach typu ABO_4* ” (nr ref. 2015/17/N/ST5/02813) finansowanego przez Narodowe Centrum Nauki w ramach programu PRELUDIUM 9
- 10.2015-05.2016: researcher w projekcie „*BIOPCFC Biogas operated proton ceramic fuel cells with novel S-tolerant functional materials*” realizowanym na Uniwersytecie w Oslo i finansowanym w ramach programu NANO2021 przez Norweską Radę Naukową
- 07.2014-08.2014: staż w firmie R&D Coorstek Membrane Sciences (dawniej Protia AS) w Oslo, udział w projektach związanych z komercjalizacją funkcjonalnych materiałów ceramicznych, w tym wysokotemperaturowych przewodników protonowych
- 03.2014-05.2014: staż badawczy na Uniwersytecie w Oslo finansowany przez projekt unijny InterPhD realizowany w ramach 7th Framework Programme