



Streszczenie rozprawy doktorskiej

Niniejsza rozprawa doktorska przedstawia wyniki badań strukturalnych i elektrycznych domieszkowanego niobianu itru Y_3NbO_7 , tytanianu itru $Y_2Ti_2O_7$ oraz ich roztworów stałych o wzorze sumarycznym $Y_{2+x}Ti_{2-2x}Nb_xO_7$. Materiały te ze względu na ich własności fizykochemiczne można potencjalnie wykorzystać w wielu urządzeniach elektrochemicznych, np.: w ogniwach paliwowych typu SOFC, IT-SOFC oraz PCFC, lub w czujnikach gazów.

Niobian itru o wzorze sumarycznym Y_3NbO_7 krystalizuje w strukturze tzw. zdefektowanego fluorytu, która posiada niecałkowicie obsadzoną podsieć tlenową. Powoduje to istnienie samoistnych wakansów tlenowych, które są niezbędne do przewodnictwa jonowego, w tym również protonowego. Najciekawszą i niezbadaną dotąd własnością tej struktury jest fakt, iż położenia kationów itru i niobu nie są identyczne w sąsiednich komórkach elementarnych, choć z punktu widzenia krystalografii jony te zajmują takie same położenia węzłowe. Efektem tego jest lokalne zaburzenie struktury, które wpływa na własności elektryczne tego materiału. Ponadto, akceptorowe domieszkowanie tytanem w podsieci niobu powoduje zwiększenie ilości wakansów tlenowych, zgodnie z zasadą zachowania elektroobojętności materiału. W efekcie może prowadzić to do zwiększenia przewodności całkowitej. Istnieje zatem kilka zjawisk fizycznych występujących jednocześnie, które wpływają na zwiększenie i/lub zmniejszenie przewodności jonowej niobianu itru.

Tytanian itru posiada strukturę pirochloru o stechiometrii $A_2B_2O_7$, gdzie A i B to kationy metali. Jony itru oraz tytanu są ułożone wzdłuż rodziny kierunków krystalograficznych $\langle 110 \rangle$. Podsieć tlenowa jest również niecałkowicie obsadzona, podobnie jak w przypadku Y_3NbO_7 . Wakanse tlenowe tworzą się w lukach tetraedrycznych pomiędzy sąsiadującymi jonami tytanu. Struktura cechuje się wysoką symetrią przestrzenną, pomimo tego, że komórka elementarna jest dosyć duża ($a \approx 10,1 \text{Å}$).

Istnieje kilka czynników, które mogą sugerować, że możliwe jest wytworzenie jednofazowego roztworu stałego niobianu itru i tytanianu itru. Pierwszym z nich jest fakt, iż z punktu widzenia krystalografii, struktura zdefektowanego fluorytu i struktura pirochloru są superstrukturami fluorytu. Obydwie z nich cechuje wysoka symetria – odpowiednio $Fm\bar{3}m$ (nr grupy 225) oraz $Fd\bar{3}m$ (nr grupy 227). Ponadto, wartości promieni jonowych oraz stopnie utlenienia tytanu i niobu są zbliżone. Entalpie tworzenia tych związków z tlenków są porównywalne, co może świadczyć o podobnych własnościach termodynamicznych. W związku z powyższym, zsyntezowano i zbadano własności wyżej wymienionych roztworów stałych dwóch związków.

W badaniach poświęconych $Y_3Nb_{1-x}Ti_xO_{7-\delta}$, skupiono się na związkach, w których zawartość tytanu mieściła się w zakresie od $x = 0$ do $x = 0,15$. Wartość $x = 0,15$ uznano za limit rozpuszczalności, ponieważ dla większych ilości tytanu, wytworzone materiały nie były jednofazowe. Wszystkie próbki materiału zostały wytworzone metodą syntezy w fazie stałej, którą zoptymalizowano w celu uzyskania próbek cechujących się najniższą porowatością. Badania mikrostruktury otrzymanych ceramiek wykazały, że zawartość tytanu nie wpływa znacząco na średni rozmiar ziaren krystalicznych, a w objętości próbek występuje porowatość otwarta i zamknięta. Analiza wyników otrzymanych metodą rentgenowskiej spektroskopii fotoelektronów umożliwiła wyznaczenie stopni utlenienia itru oraz niobu, które wynosiły odpowiednio 3+ oraz 5+. Jednakże tytan w materiale może występować zarówno w 3+ jak i 4+ stopniu utlenienia, chociaż w objętości materiału Ti^{4+} znacznie przewyższa udział Ti^{3+} . Wyznaczone stopnie utlenienia pierwiastków są zgodne z wynikami otrzymanymi metodą spektroskopii absorpcyjnej. Ponadto metoda ta, dzięki szczegółowej analizie pasm tytanu przed jego krawędzią absorpcji, umożliwiła wyznaczenie energii centroidu pasm tytanu. Dzięki temu ustalono, że tytan może zastępować niob w strukturze posiadając otoczenie tetraedryczne lub oktaedryczne, w zależności od lokalnej koordynacji wynikającej z rozmieszczenia wakansów tlenowych w sąsiednich komórkach elementarnych. Badania termogravimetryczne potwierdziły, że w próbkach materiału dochodzi do procesu uwodnienia, co sugeruje potencjalną możliwość przewodzenia protonowego. Koncentracja defektów protonowych rośnie liniowo wraz ze wzrostem zawartości tytanu w badanych próbkach. Analiza wyników dylatometrycznych pokazała, że materiały z różną zawartością tytanu mają zbliżony oraz niezmienny wraz ze zmianą temperatury, współczynnik rozszerzalności cieplnej. Jest to ważną cechą w przypadku zastosowania takich materiałów np. w ogniwie paliwowym jako elektrolit stały. Wartości tych współczynników są rzędu $10^{-6} K^{-1}$. Dzięki pomiarom elektrycznym wykonanym przy pomocy elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej, określono charakter przewodnictwa, wyznaczono przewodności całkowite zbadanych próbek oraz energie aktywacji na podstawie równania typu Arrheniusa. Z wykresów Nyquista, na podstawie pojemności dopasowanych obwodów zastępczych ustalono, że przewodnictwo jonowe w tych materiałach odbywa się za pośrednictwem ziaren krystalicznych. Otrzymane przewodności całkowite w atmosferze mokrego powietrza są wyższe w porównaniu do przewodności w atmosferze suchego powietrza. Jest to jeden z dowodów na to, że materiały przewodzą protonowo. Ponadto wartości energii aktywacji były niższe w atmosferze mokrego powietrza. Pomiaru przewodności całkowitej w funkcji ciśnienia parcjalego tlenu pokazały, że w atmosferach silnie redukujących niobian itru charakteryzuje się przewodnictwem elektronowym.

Przeprowadzono również szereg badań strukturalnych, termicznych oraz elektrycznych dla roztworów stałych $Y_{2+x}Ti_{2-2x}Nb_xO_7$, gdzie $0 \leq x \leq 1$. Badania zostały poprzedzone optymalizacją metody syntezy. Sprawdzone wpływ: wysokoenergetycznego mielenia w młynie kulowym, temperatury wygrzewania oraz czas spiekania ceramiki. Analiza Rietvelda pokazała, że w zależności od zawartości x , materiał krystalizuje w strukturze zdefektowanego fluorytu lub pirochloru. Objętość komórki elementarnej rośnie wraz ze wzrostem zawartości x w całym zakresie. Stopnie utlenienia pierwiastków występujących w materiale $Y_2Ti_2O_7$ wyznaczono przy pomocy rentgenowskiej spektroskopii fotoelektronów. Itr oraz tytan występuje w strukturze odpowiednio na 3+ i 4+ stopniu utlenienia. W pomiarach termogravimetrycznych w każdej zbadanej próbce po zmianie atmosfery z suchej na moką, obserwuje się wzrost masy. Wyznaczona na tej podstawie koncentracja defektów protonowych, rośnie wraz ze wzrostem x w roztworach stałych $Y_{2+x}Ti_{2-2x}Nb_xO_7$. Przewodności całkowite zmierzone w atmosferze mokrego powietrza były wyższe w porównaniu do atmosfery suchej. Energie aktywacji były niższe w powietrzu mokrym. Ze względu na to, że w niskich pO_2 tytanian itru wykazuje przewodnictwo typu „n”, przewodność całkowita próbek roztworów stałych w atmosferze wodoru były wyższe w porównaniu z atmosferą powietrza. Wykreślono zależność stosunku przewodności całkowitej w wodrze do powietrza, w której zauważono ciekawą tendencję związaną ze zmianami energii aktywacji. Stosunek przewodności maleje wraz ze wzrostem x .