

Przewodnictwo protonowe nanoceramik perowskitowych otrzymanych metodą syntezy mechanicznej - optymalizacja własności z punktu widzenia zastosowań w urządzeniach elektrochemicznych

Miejsce realizacji: Instytut Fizyki Molekularnej PAN,
Zakład Ferroelektryków

Kontakt:

Opiekun: dr hab. inż. Ewa Markiewicz
ewa.markiewicz@ifmpan.poznan.pl

Opiekun pomocniczy: dr inż. Paweł Ławniczak

Wprowadzenie: Perowskity to krystaliczne ciała stałe o stosunkowo prostej strukturze ABX_3 oraz o wielkim bogactwie własności i w związku z tym możliwości zastosowań. Cechą charakterystyczną wielu z nich jest ich defektowa struktura, a w szczególności istnienie w ich sieci krystalicznej luk tlenowych. Luki tlenowe mają własność absorpcji i dysocjacji molekuł wody z otoczenia, na skutek czego powstaje w sieci krystalicznej perowskitu sieć wiązań wodorowych umożliwiającą przewodnictwo protonowe. Proces taki odbywa się w podwyższonej temperaturze (powyżej 500 – 600°C) i wymaga wystarczająco wilgotnej atmosfery, czyli obecności pary wodnej o właściwej prężności cząstkowej. Perowskitami, które samoistnie wykazują duże przewodnictwo protonowe są np. $BaCeO_3$, $SrCeO_3$, $BaZrO_3$. Parametrem, od którego zależy wartość przewodnictwa protonowego jest koncentracja luk tlenowych. Zależy ona od właściwego doboru pierwiastków tworzących dany kryształ, można też zmieniać ten parametr stosując domieszki innych pierwiastków w procesie wytwarzania. Jedną z możliwości zwiększania przewodnictwa protonowego w ceramikach perowskitowych jest zmniejszenie rozmiarów ziaren w ceramice, aż do rozmiarów nanometrowych celem otrzymania, tzw. nanoceramiki. W nanoceramice powierzchnia efektywna ziaren wzrasta i zwiększa się koncentracja luk tlenowych, prowadząc do zwiększenia przewodnictwa.

Cel naukowy pracy i proponowane metody badawcze: Celem pracy jest otrzymanie ceramiek perowskitowych o dużym przewodnictwie protonowym, przeznaczonych do zastosowań w wysokotemperaturowych urządzeniach elektrochemicznych oraz zbadanie ich własności elektrycznych. Do otrzymywania nanoceramiki zostanie wykorzystana zmodyfikowana metoda konwencjonalna, która polega na rozdrabnianiu substratów (są nimi najczęściej komercyjne tlenki pierwiastków wchodzących w skład badanego perowskitu) i syntezie przez odpowiednią obróbkę termiczną. Modyfikacja tej konwencjonalnej metody polega na zastosowaniu do rozdrabniania młyna planetarnego, w którym nie tylko następuje rozdrobnienie krystalitów do rozmiarów nanometrowych, ale przy odpowiednim doborze parametrów mechanicznych procesu może zachodzić również mechaniczna inicjacja syntezy chemicznej substratów, zwana też syntezą mechaniczną lub popularniej mechanosyntezą. Planowane są badania ceranu i cyrkonianu baru ($BaCeO_3$, $BaZrO_3$) a także domieszkowanie tych związków jonami, np. itru (Y). Przewiduje się optymalizację technologii wytwarzania przewodzących protonowo ceramiek perowskitowych poprzez odpowiedni dobór parametrów syntezy mechanicznej, co pozwoli na otrzymanie różnych struktur tego samego materiału, złożonego z ziaren krystalicznych o małej rezystancji i granic między ziarnami o większej rezystancji elektrycznej. Właściwa proporcja obydwu tych rezystancji powinna wpływać na wartość przewodnictwa.

Podstawową metodą badawczą przewodników jonowych jest metoda spektroskopii impedancyjnej. Zakład Ferroelektryków IFM PAN dysponuje szerokopasmowym spektrometrem impedancyjnym/dielektrycznym firmy Novocontrol Technologies, pozwalającym mierzyć właściwości elektryczne materiałów w zakresie częstotliwości od $3 \cdot 10^{-6}$ Hz do $3 \cdot 10^9$ Hz i temperatur -150 – 1200°C. Do badań wytworzonych ceramiek wykorzystane zostaną również inne metody spektroskopowe (podczerwień(IR), Raman, EPR, NMR), a także badania w skaningowym mikroskopie elektronowym (SEM) morfologii oraz składu ilościowego (EDS) ceramiek.