

Politechnika Gdańska
Wydział Fizyki Technicznej i Matematyki Stosowanej
Katedra Fizyki Ciała Stałego



ROZPRAWA DOKTORSKA

mgr inż. Aleksandra Mielewczyk-Gryń

Właściwości strukturalne i transportowe ceramicznego
przewodnika protonowego – domieszkowanego niobanu
lantanu

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

Gdańsk 2013

Tomkowi

Podziękowania

*Serdecznie dziękuję w pierwszej kolejności mojej Promotor, **profesor Marii Gaździe**, za wszelką pomoc i życzliwość mi okazywaną w trakcie pracy badawczej oraz pisania rozprawy.*

*Dziękuję również **profesorowi Piotrowi Jasińskiemu** za umożliwienie mi pracy w swoim laboratorium oraz za rady i pomoc .*

*Podziękowania kieruję również do całego zespołu zajmującego się badaniem materiałów ceramicznych w Katedrze Fizyki Ciała Stałego Wydziału FTiMS oraz Katedrze Inżynierii Biomedycznej Wydziału ETI, ze szczególnym uwzględnieniem, **dr. inż. Sebastiana Molina**, **mgr inż. Kasi Gduli-Kasicy**, **mgr inż. Beaty Bochentyn**, **dr. inż. Kuby Karczewskiego** oraz **mgr. inż. Sebastiana Wachowskiego**.*

Dziękuję również wszystkim osobom, które kiedykolwiek pomogły mi w pracy badawczej lub udzieliły mi cennych rad.

Pragnę podziękować również całej mojej wielkiej „patchworkowej” Rodzinie – wszystkim razem i każdemu z osobna, która mnie wspierała w wyborze kariery naukowej i wytrzymała ze mną przez cały nerwowy okres składania rozprawy.

Spis treści

Streszczenie.....	4
Abstract.....	6
1. Cel pracy.....	8
2. Przewodniki protonowe.....	10
2.1 Rodzaje przewodników protonowych	10
2.2 Mechanizmy przewodnictwa protonowego.....	13
2.3 Zastosowania ceramicznych przewodników protonowych.....	17
3. Charakterystyka niobanu lantanu	19
3.1 Informacje ogólne	19
3.2 Budowa krystaliczna.....	20
3.3 Domieszkowanie niobanu lantanu	24
3.3.1 Domieszkowanie w podsieci A	25
3.3.2 Domieszkowanie w podsieci B	26
3.4 Defekty i przewodnictwo elektryczne niobanu lantanu	28
3.4.1 Notacja Krögera-Vinka.....	28
3.4.2 Nedomieszkowany nioban lantanu	29
3.4.3 Domieszkowany nioban lantanu.....	29
3.5 Przemiany fazowe.....	31
3.5.1 Teoria Landau'a	31
3.5.2 Tensor odkształceń samoistnych.....	33
4 Metody pomiarowe	36
4.1 Metoda rentgenografii strukturalnej (XRD)	36
4.1.1 Podstawy teoretyczne	36
4.1.2 Metoda Rietvelda	39
4.2 Skaningowa mikroskopia elektronowa (SEM).....	40
4.3 Spektroskopia impedancyjna (EIS).....	41
4.4 Analiza termograwimetryczna (TGA)	43
4.5 Spektroskopia mas.....	44
4.6 Dylatometria	45
4.7 Pomiar napięcia otwartego obwodu ogniwa stężeniowego	47

5	Metody syntezy	48
5.1	Metoda syntezy w fazie stałej.....	48
5.2	Metoda syntezy w stopionej soli	49
6.	Synteza domieszkowanego niobanu lantanu.....	51
6.1	Metoda syntezy w fazie stałej.....	51
6.1.1	Preparatyka w metodzie syntezy w fazie stałej	51
6.1.2	Analiza składu fazowego proszków wytworzonych metodą syntezy w fazie stałej.....	52
6.1.3	Morfologia próbek wytworzonych metodą syntezy w fazie stałej.....	53
6.2	Metoda syntezy w stopionej soli	54
6.2.1	Preparatyka przy pomocy metody syntezy w stopionej soli.....	54
6.2.2	Analiza składu fazowego proszków wytworzonych metodą syntezy w stopionej soli	55
6.2.3	Analiza morfologii proszków wytworzonych metodą syntezy w stopionej soli	56
6.2.3	Morfologia proszków niobanu lantanu domieszkowanego magnezem.....	63
6.2.4	Dobór temperatury spiekania proszków wytworzonych metodą syntezy w stopionej soli	63
7.1	Ferroelastyczna przemiana fazowa pomiędzy fazą jednoskośną a tetragonalną w domieszkowanych niobanach lantanu.	67
7.2	Analiza rentgenograficzna próbek litych $La_{0,97}Mg_{0,02}NbO_4$	72
7.3	Wysokotemperaturowa analiza strukturalna $La_{0,98}Mg_{0,02}NbO_4$	74
7.3.1	Wyniki analizy metodą wysokotemperaturowej dyfraktometrii rentgenowskiej	74
7.3.2	Analiza wpływu temperatury na stałe sieci $La_{0,98}Mg_{0,02}NbO_4$	75
7.4	Parametr Landau'a i tensory odkształceń samoistnych dla $La_{0,98}Mg_{0,02}NbO_4$	80
7.3	Współczynnik rozszerzalności liniowej $La_{0,98}Mg_{0,02}NbO_4$ – badania dylatometryczne	84
7.4	Analiza termogravimetryczna $La_{0,98}Mg_{0,02}NbO_4$	86
8.	Wyniki badań właściwości elektrycznych $La_{0,98}Mg_{0,02}NbO_4$	89
8.1	Zależność widm impedancyjnych od porowatości próbek	89
8.2	Analiza widm impedancyjnych	92
8.3	Analiza przewodności elektrycznej domieszkowanego magnezem niobanu lantanu.....	98
8.4	Przewodność protonowa	104
9.	Podsumowanie	107

9.1 Realizacja tez badawczych.....	107
9.2 Podsumowanie wyników	108
10. Spis skrótów.....	111
11. Spis symboli	113
12. Spis tabel i rysunków.....	115
12.1 Spis tabel.....	115
12.2 Spis rysunków.....	116
13. Literatura	121

Streszczenie

Przewodniki protonowe są grupą związków, wzbudzających szerokie zainteresowanie badawcze, ze względu na swoje potencjalne zastosowanie w różnego rodzaju urządzeniach elektrochemicznych. W związku z tym zainteresowaniem w ciągu ubiegłych kilkunastu lat odkryto szeroką gamę różnych związków wykazujących przewodnictwo tego typu. Wśród tych związków dużym zainteresowaniem różnych grup badawczych cieszył się w ciągu ostatnich ośmiu lat domieszkowany nioban lantanu. Nioban lantanu w formie niedomieszkowanej wykazuje znikome przewodnictwo protonowe, jednakże w przypadku zastosowania domieszkowania akceptorowego jego przewodność jonowa znacząco rośnie.

W niniejszej pracy badano właściwości fizyczne oraz fizykochemiczne domieszkowanego niobanu lantanu. Wybrany do badań materiał został wytworzony metodami syntezy w fazie stałej oraz metodą syntezy w stopionej soli. Prace badawcze skupiły się jednakże nad drugą z metod, która została optymalizowana oraz zbadany został wpływ warunków syntezy na właściwości wytworzonych nią proszków ceramicznych.

Metodą syntezy w stopionej został wytworzony jednofazowy nioban lantanu domieszkowany w 2% magnezem – $\text{La}_{0,98}\text{Mg}_{0,02}\text{NbO}_4$. Badania nad wykorzystaniem magnezu jako domieszki w domieszkowanym niobanie lantanu zostały po raz pierwszy przeprowadzone oraz opublikowane w trakcie przygotowania niniejszej pracy. Również zastosowanie metody syntezy w stopionej soli w celu wytworzenia proszków ceramicznych niobanu lantanu stanowi innowację w stosunku do badań innych grup badawczych. Wytworzone proszki ceramiczne zostały zbadane pod względem strukturalnym metodami skaningowej mikroskopii elektronowej oraz rentgenografii strukturalnej. Badania strukturalne rozszerzono o badania rentgenograficzne prowadzone w wysokiej temperaturze, na podstawie tych badań wyznaczono stałe sieci w różnych temperaturach. Ponadto badania rentgenowskie prowadzone w wysokich temperaturach umożliwiły analizę ferroelestycznego przejścia fazowego zachodzącego w badanym związku w temperaturze około 490°C.

Wyznaczono również zależności pomiędzy wartościami poszczególnymi stałymi sieci dla fazy jednoskośnej oraz tetragonalnej. Na podstawie wyznaczonych stałych sieci wyznaczono wartości składowych tensora odkształceń samoistnych oraz wyznaczono parametr porządku Landau'a, który wynosił 11,57. Proszki ceramiczne zbadano również przy pomocy analizy termogravimetrycznej. Zbadano spadek masy w trakcie wzrostu temperatury oraz przeanalizowano skład gazów wylotowych metodą spektrometrii mas. Na podstawie tej analizy ustalono procesy emisji jakich gazów są skorelowane z konkretnymi spadkami masy próbki.

Na podstawie widm impedancyjnych, wykorzystując odpowiednio dobrany obwód zastępczy, dla gęstej próbki (2% porowatości) wyznaczono wartości przewodności właściwej ziaren oraz granic międzyziarnowych w zakresie temperatur 420°C-720°C. Przewodność ziaren w temperaturze 720°C w wilgotnym wodorze wynosiła 2×10^{-3} S/cm i była o rząd wielkości większa niż przewodność granic międzyziarnowych. W przypadku pomiarów w powietrzu atmosferycznym przewodność wynosiła 2×10^{-4} S/cm. Wyznaczono energię aktywacji przewodnictwa w badanym zakresie temperatur. Zaobserwowano zmianę jej wartości na skutek przemiany fazowej i wyodrębniono energię aktywacji dla fazy jednoskośnej i tetragonalnej.

Abstract

Proton conductors are the wide group of compounds which are under strong scientific interest for last decades. The interest of researches is focused mainly on applicability of this group of materials especially in different electrochemical devices. For this interest many different proton conducting ceramics have been developed for few past years. The one of the most investigated compounds is doped lanthanum niobate. Undoped lanthanum niobate is very poor proton conductor but while acceptor doped it reaches considerably high value of proton conductivity.

In this work the physical and electrochemical properties of acceptor doped lanthanum niobate has been measured. The chosen materials has been synthesized by both solid state and molten salt synthesis method but the second one has been chosen for further investigation of compound properties. The optimization of this methods has been fulfilled and influence of synthesis parameters determined. The molten salt synthesis has been used in lanthanum niobate synthesis for the first time.

Magnesium doped lanthanum niobate ($\text{La}_{0,98}\text{Mg}_{0,02}\text{NbO}_4$) has been synthesized by molten salt synthesis route. The introduction of magnesium as a dopant has been firstly reported while preparing this dissertation. The synthesized ceramic powders properties was investigated by scanning electron microscopy and X-ray diffraction methods. The X-ray diffraction method was undertaken under ambient and high temperature in order to determine the compound high temperature structural behavior. Special attention was paid to the phase transition between the monoclinic and tetragonal phases occurring at 490°C . The values of spontaneous strain on the basis of unit cell parameter, obtained by Rietveld refinement, have been calculated as well as Landau order parameter – with value of 11,573. The thermal expansion coefficient (TEC) of compound was measured by dilatometry and its value was determined for low and high temperature phase. The powders were also investigated by thermogravimetry, the correlation between gas emission and mass loss has been determined.

The dense pellets prepared from MSS synthesized powders have been measured by electrochemical impedance spectroscopy. The measurements were

provided in order to determine transport properties of material. From the impedance data the total conductivity of samples have been calculated. The value of conductivity at 720⁰C was 1×10^{-3} S/cm and 2×10^{-4} S/cm in wet hydrogen and atmospheric air respectively.

1. Cel pracy

Materiały ceramiczne są grupą związków o wielu zastosowaniach, które wykorzystywane są w technice od wielu lat. Jedną z grup należącą do tych materiałów są przewodniki jonowe. Wśród przewodników jonowych wyróżnić można przewodniki zarówno jonów dodatnich – kationów, jak i jonów ujemnych – anionów.

Przedmiotem prezentowanej pracy są materiały będące przewodnikami protonowymi. Wybrane materiały należą do grupy niobanu lantanu, związku o szczególnie interesujących właściwościach a także o potencjalnym możliwym zastosowaniu w rozwiązaniach technicznych jako elektrolit w ogniwach paliwowych czy też czujnikach gazu. Materiały te wykazują szczególnie interesujące właściwości pod względem struktury, mikrostruktury i transportu jonowego. Jako główny materiał badawczy wybrano nioban lantanu domieszkowany w 2% magnezem ($\text{La}_{0,98}\text{Mg}_{0,98}\text{NbO}_4$). Wyniki prezentowane w niniejszej pracy są pierwszymi opublikowanymi wynikami badań niobanu lantanu domieszkowanego magnezem. Jako metodę syntezy wybrano syntezę w stopionej soli, która również nie była do tej pory wykorzystywana do wytwarzania tej grupy ceramiki.

Na etapie wstępnym realizacji pracy postawiono trzy podstawowe tezy badawcze:

- 1) *możliwa jest synteza domieszkowanego magnezem niobanu lantanu metodą syntezy w stopionej soli,*
- 2) *zastosowanie metody stopionej soli w syntezie domieszkowanego powoduje wytworzenie materiału o wyróżnionym kierunku krystalograficznym,*
- 3) *domieszkowanie magnezem niobanu lantanu wpływa na jego właściwości strukturalne i elektryczne.*

Jednym ze wstępnych celów pracy była optymalizacja metody syntezy w stopionej soli w taki sposób aby materiał wytworzony tą metodą miał określone właściwości fizyko-chemiczne. W celu analizy wpływu poszczególnych parametrów syntezy dokonano badań dyfraktometrycznych oraz mikroskopowych, których wyniki oraz analizę zaprezentowano w rozdziale 6 pracy. W szczególności dokonano optymalizacji procesu syntezy niobanu lantanu domieszkowanego w 2% magnezem ($\text{La}_{0,98}\text{Mg}_{0,98}\text{NbO}_4$). Wyniki badań poszczególnych etapów wytwarzania począwszy od proszków ceramicznych do litych próbek stanowią również część rozdziału 6.

Głównym celem niniejszej pracy, była realizacja założonych tez badawczych, a w tym zbadanie właściwości strukturalnych i transportowych $\text{La}_{0,98}\text{Mg}_{0,98}\text{NbO}_4$. W pracy opisano kompleksowo właściwości strukturalne tego związku, które zostały zbadane metodami dyfraktometrii rentgenowskiej (w tym wysokotemperaturowej dyfraktometrii rentgenowskiej) oraz skaningowej mikroskopii elektronowej. Zbadano ponadto wysokotemperaturowe właściwości związku za pomocą analizy termograwimetrycznej. Przeprowadzono szczegółową analizę ferroelastycznego przemiany fazowej zachodzącej w domieszkowanym niobanie lantanu. Wyznaczono parametr wartości odkształceń samoistnych wynikających z przemiany fazowej. Wyniki oraz ich interpretacja zostały zamieszczone w rozdziale 7. W rozdziale 8 zaprezentowano wyniki pomiarów impedancyjnych wraz z ich interpretacją.

W rozdziale 9 zawarto podsumowanie rozprawy. Rozdziały 10,11,12 zawierają odpowiednio: spis skrótów stosowanych w pracy, spis symboli oraz spis tabel oraz rysunków. Na końcu rozprawy umieszczono spis literatury z której korzystano w trakcie jej przygotowywania.

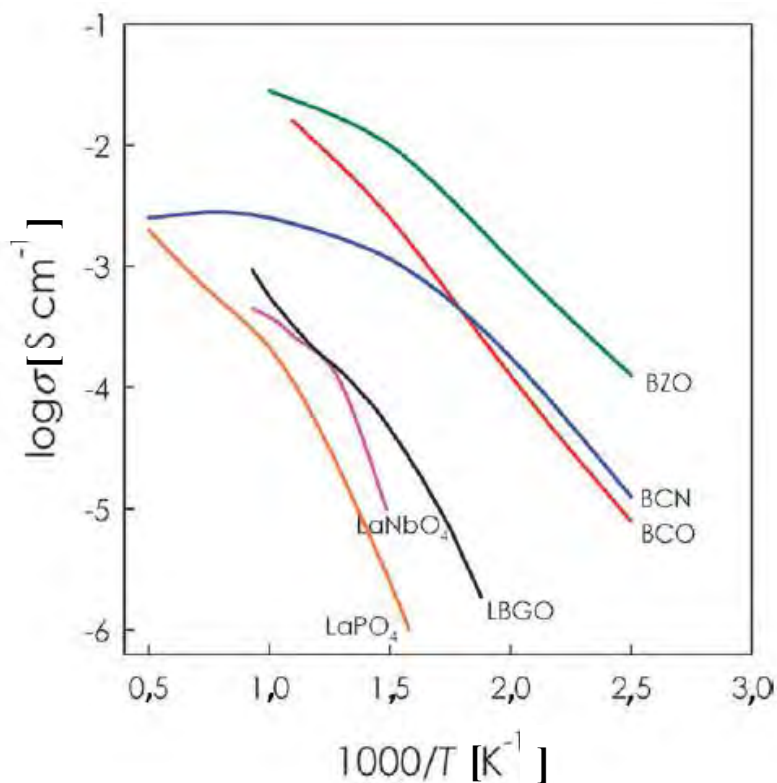
2. Przewodniki protonowe

Wiele ciał stałych nieprzewodzących elektronowo charakteryzuje się wysoką przewodnością jonową. Są to tzw. przewodniki superjonowe lub elektrolity stałe. Nośnikami ładunku elektrycznego w elektrolitach stałych mogą być zarówno jony dodatnie jak i ujemne. Promienie jonowe jonów dodatnich są zazwyczaj mniejsze a ruchliwość większa niż odpowiednio promienie jonowe i ruchliwość anionów, dlatego wiele elektrolitów stałych jest przewodnikami kationowymi. Kationy będące nośnikami ładunku w przewodnikach superjonowych to np. jony litu Li^{1+} , sodu Na^{1+} , potasu K^{1+} i srebra Ag^{1+} . Wśród przewodników jonów dodatnich szczególnie interesującą grupę stanowią przewodniki protonowe. Przewodniki protonowe są obecnie głównie wykorzystywane jako elektrolity w różnych urządzeniach elektrochemicznych takich jak czujniki, separatory wodoru, elektrolizery i ogniwa paliwowe.

2.1 Rodzaje przewodników protonowych

Przewodniki protonowe jako grupa związków obejmuje materiały, będące elektrolitami stałymi, w których nośnikami ładunku elektrycznego są protony. Do tej grupy materiałów zaliczają się związki będące materiałami ceramicznymi (np. ceran baru), szklami (np. szkła fosforanowo-krzemianowe) bądź polimerowymi (np. Nafion®).

Ceramiczne przewodniki protonowe są to ceramiki, które nie zawierają wodoru w swoim składzie, ale w atmosferze zawierającej wodór, w wysokich temperaturach przewodzą protonowo. Przewodność protonowa w tych materiałach jest rzędu 10^{-5} – 10^{-2} S/cm w temperaturze około 700°C w zależności od rodzaju związku i jego domieszkowania [1]. Na rysunku 2.1 zaprezentowano zależność przewodności protonowej od temperatury dla kilku przykładowych przewodników protonowych.



Rysunek 2.1: Przewodność protonowa w funkcji odwrotności temperatury wybranych ceramic: $BaCe_{0,9}Y_{0,1}O_3$ (BCO); $BaZr_{0,8}Y_{0,2}O_3$ (BZO); $La_{0,9}Sr_{0,1}PO_4$; $Ba_3Ca_{1,18}Nb_{1,82}O_{8,73}$ (BCN); $La_{0,99}Ca_{0,01}NbO_4$; $La_{0,8}Ba_{1,2}GaO_{3,9}$ (LBGO) [1].

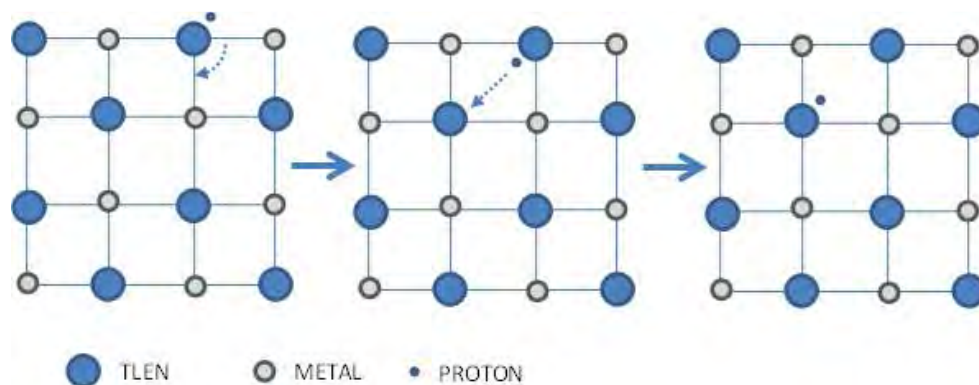
Największą grupą ceramicznych przewodników protonowych są materiały o strukturze perowskitu (ABO_3). Są to najczęściej związki domieszkowane w podsieci B pierwiastkiem o niższej wartościowości niż pierwiastek rodzimy. Do najwszechstronniej poznanych materiałów perowskitowych należą m.in. cyrkonian i ceran baru lub strontu. Związki te, a szczególnie domieszkowany ceran baru, wykazują wysoką przewodność protonową. Na przykład Amsif i in. uzyskali przewodność w $700^{\circ}C$ na poziomie 14 mS/cm [2]. H. Matsumoto i in. stwierdzili ponadto, że im większy promień jonowy domieszki tym większa jest wartość przewodności przy tym samym stopniu domieszkowania [3]. Domieszkowany ceran baru, który wykazuje najwyższą w grupie perowskitów przewodność protonową ze względu na swoją zasadowość jest niestabilny chemicznie w atmosferze CO_2 , H_2S oraz SO_2 . Z kolei cyrkoniany, które są stabilne chemicznie mają mniejszą niż cerany

przewodność, oraz wytrzymałość mechaniczną. W celu wytworzenia materiału o zaletach zarówno cyrkonianu jak i ceranu baru, obecnie badania prowadzone są nad roztworami stałymi tych związków [np. 4,5]. W pracy Kreuera można znaleźć informację, że dodatek małych ilości ceranu baru do domieszkowanego itrem cyrkonianu baru powoduje zwiększenie jego stabilności mechanicznej [6]. Z kolei wprowadzenie innych domieszek niż itr wpływa zarówno na stabilność jak i przewodność związków [7]. Problemem dotyczącym zarówno ceranu, cyrkonianu baru jak ich roztworów stałych jest wysoka temperatura syntezy niezbędna do wytworzenia próbek o wysokiej gęstości. W celu obniżenia temperatury koniecznej do uzyskania próbek litych stosuje się np. substancje wspomagające spiekanie. Są to m.in. tlenek niklu, kobaltu lub cynku [8,9].

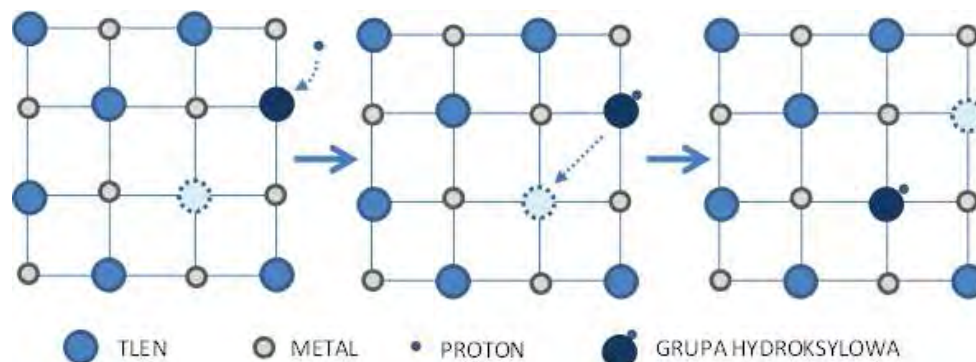
Odrębną grupę materiałów ceramicznych przewodzących protonowo są domieszkowane związki o strukturze fergusonitu (ABO_4). Związki te mają niższą przewodność protonową niż związki baru (około 1mS/cm w 700°C), jednakże są one stabilne chemicznie oraz mechanicznie [10]. Wśród nich szczególną rolę pełni domieszkowany nioban lantanu, ze względu na to, że ma najwyższą przewodność protonową w tej grupie związków. Istotną zaletą domieszkowanego niobanu lantanu jest również brak składowej elektronowej przewodnictwa poniżej 1000°C [11]. Domieszkowany nioban lantanu jest przedmiotem badań zawartych w niniejszej pracy i zostanie on opisany szczegółowo w dalszych rozdziałach.

2.2 Mechanizmy przewodnictwa protonowego

Zjawiska związane z transportem protonów w różnych materiałach były i są badane przez specjalistów z tak odmiennych dziedzin jak biologia, chemia, fizyka i inne. Mimo różnorodnych badań, zjawiska te nie są jeszcze w pełni wyjaśnione. Wynika to między innymi ze szczególnego charakteru atomu i jonu wodoru. Kiedy wodór jest wprowadzony do struktury krystalicznej zwykle traci on elektron i w formie zdysocjowanej staje się protonem. Proton, jako jedyny jon nie ma chmury elektronowej, przez co bardzo silnie oddziałuje z elektronami w swoim otoczeniu. Jednocześnie, ma on zbyt dużą gęstość ładunku aby występować jako samodzielny defekt w strukturze. W rezultacie, proton ma tendencję do wiązania się z atomami elektroujemnymi np. z tlenem lub azotem. W niemetalach proton silnie oddziałuje z elektronami walencyjnymi jednego lub dwóch najbliższych sąsiadów [12]. W przypadku gdy atomem, z którym oddziałuje proton jest tlen oddalony od innych elektroujemnych atomów, wówczas powstaje wiązanie wodorowe (O-H) o długości mniejszej niż 100 pm. Gdy proton oddziałuje z tlenem, który znajduje się w średniej odległości od innego atomu tlenu (250 – 280 pm), wówczas tworzą się dwa wiązanie wodorowe (O-H•••O) o różnej długości. Gdy atomy tlenu znajdują się jeszcze bliżej siebie (240 pm), wówczas mogą powstać nawet symetryczne wiązanie wodorowe (O-H-O). Transport protonów przez strukturę materiału wymaga ekranowania jego ładunku wzdłuż całej drogi dyfuzji przez elektrony znajdujące się w jego otoczeniu. Znane są dwa główne mechanizmy transportu protonów spełniające ten warunek. Są to tzw. mechanizm nośnikowy (z ang. vehiclemechanism) i mechanizm Grotthusa [13]. Rysunki 2.2 i 2.3 pokazują schemat transportu ładunku w przypadku obu mechanizmów przewodnictwa protonowego.



Rysunek 2.2: Mechanizm Grotthussa przewodnictwa protonowego. Na podstawie [14].

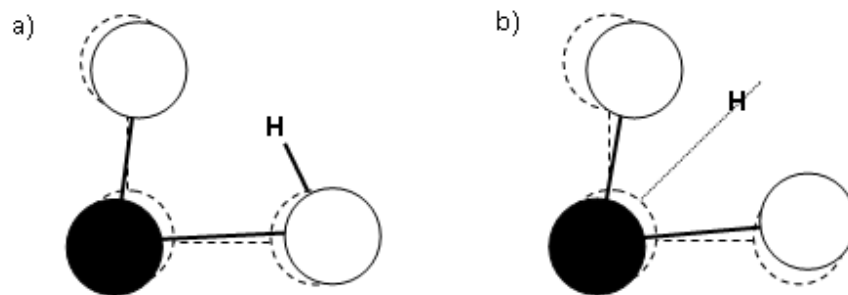


Rysunek 2.3: Mechanizm nośnikowy przewodnictwa protonowego. Na podstawie [14].

Mechanizm nośnikowy polega na tym, że proton przemieszcza się przez strukturę materiału razem z większą cząsteczką (nośnikiem). Na przykład proton może być związany z jonem tlenu tworząc grupę OH^- , z cząsteczką wody tworząc grupę H_3O^+ , z cząsteczką amoniaku tworząc NH_4^+ itd. W przypadku gdy nośnikiem jest O^{2-} oznacza to, że proton w pierwszym etapie wiąże się z atomem tlenu tworząc grupę hydroksylową, a następnie grupa ta dyfunduje przez strukturę tak samo jak zwykły anion tlenowy (Rysunek 2.3). Charakterystyczne dla tego procesu jest to, że jego energia aktywacji jest mniejsza niż w przypadku samodzielnych jonów tlenowych, ze względu na to, że grupa hydroksylowa ma mniejszy rozmiar. Mechanizm nośnikowy jest charakterystyczny dla związków o małych cząsteczkach luźno ze sobą związanych

takich jak Nafion®, kwasowe wodorotlenki czy HCl [14]. W przypadku tlenków mechanizm ten występuje w β -Al₂O₃.

Mechanizm Grotthusa ma miejsce wtedy, gdy cząsteczka, najczęściej jon tlenu, z którym proton tworzy wiązanie wodorowe nie może przemieszczać się przez materiał. Wtedy proton musi być przekazywany pomiędzy sąsiednimi jonami. Proces ten składa się z dwóch etapów: obrotu wiązania O-H oraz przeskoku protonu pomiędzy sąsiednimi jonami tlenu. Innymi słowy, proton przeskakuje od jednego atomu tlenu do drugiego po tym jak dokona obrotu do odpowiedniej pozycji pomiędzy tymi atomami (Rysunek 2.2). Ze względu na przeskok protonu z jednego położenia do drugiego mechanizm ten często nazywany jest z języka angielskiego hoppingowym (z ang. to hop – skakać). Mechanizm Grotthusa jest charakterystyczny dla przewodnictwa protonowego w wodzie, stałych solach kwasów czy w materiałach o strukturze perowskitu (np. ceranie baru) [15]. W celu opisu przewodnictwa protonowego w perowskitach zgodnego z mechanizmem Grotthusa przeprowadzone były symulacje metodą dynamiki molekularnej [16]. W trakcie procesu przewodnictwa protonowego istotnym zjawiskiem jest dyfuzja rotacyjna protonu oraz przeniesienie go do sąsiadującego tlenu. Ruch obrotowy grupy OH jest na tyle szybki, że pozwala na przeorientowanie się protonu w stronę kolejnego atomu tlenu przed całkowitym przeniesieniem tego jonu. Proces przeniesienia protonu może zostać opisany za pomocą dwóch stanów konfiguracyjnych: stanu podstawowego (z ang. ground state) – kiedy proton jest związany z jonem tlenu, oraz stanu barierowego (z ang. barrier state), kiedy znajduje się on w równej odległości od dwóch sąsiednich jonów tlenu. Wizualizację tych stanów zaprezentowano na rysunku 2.4. Różnica energetyczna pomiędzy tymi dwoma stanami dla większości perowskitów wynosi 0,2 eV co stanowi jedynie ułamek energii aktywacji przewodnictwa protonowego w tych związkach (np. dla ceranu baru około 0,4 eV [17]). W związku z tym można stwierdzić, że większa część energii aktywacji jest związana ze zmianą położenia protonu i ma związek ze zmianami w samej strukturze krystalicznej. Modelowanie potwierdza tę hipotezę, ponieważ obliczona wartość energii potrzebnej do uzyskania stanu równowagi pomiędzy sąsiadującymi jonami tlenu jest równa wyznaczonej doświadczalnie energii aktywacji przewodnictwa [16].



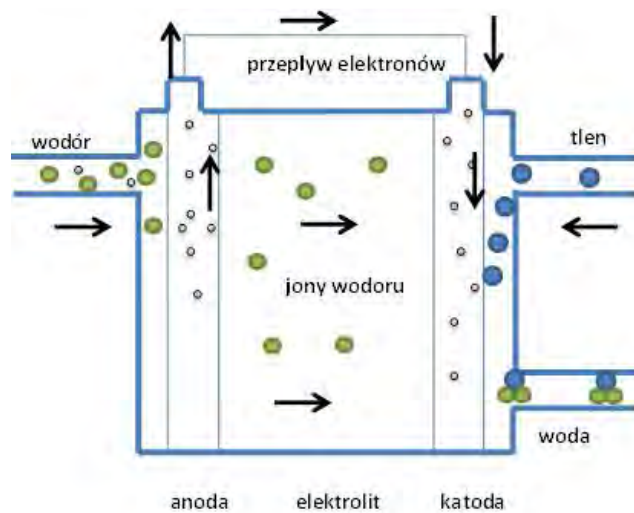
Rysunek 2.4: Stan konfiguracyjny a) podstawowy i b) barierowy protonu pomiędzy dwoma, sąsiadującymi w strukturze, jonami tlenu. Linie kreskowane reprezentują strukturę idealną natomiast ciągłe w stanie relaksacji. Na podstawie [16]

Można oczekiwać, że ze względu na podobieństwa pomiędzy strukturą perowskitu, fergusonitu i szelitu powyższy model przewodnictwa protonowego można zastosować również do tych materiałów.

2.3 Zastosowania ceramicznych przewodników protonowych

Ceramiczne przewodniki protonowe mają wiele zastosowań m.in. w pompach i separatorach wodoru, czujnikach wilgotności oraz ogniwach paliwowych. Do najważniejszych należą ogniwa paliwowe. Ogniwa paliwowe to urządzenia służące do produkcji prądu elektrycznego z wykorzystaniem reakcji elektrochemicznej zachodzącej pomiędzy wodorem a tlenem. Ogniwo paliwowe składa się z elektrolitu, który znajduje się pomiędzy dwiema elektrodami: anodą i katodą. Elektrolit, który może być albo ciekły, albo stały, powinien wykazywać tylko przewodnictwo jonowe, natomiast nie może w nim zachodzić przepływ elektronów.

Ogniwa paliwowe nie są wynalazkiem nowym. Ich historia sięga XIX wieku kiedy Christian Friedrich Schönbein, szwajcarski chemik, opracował konstrukcję pierwszego ogniwa wodorowego. Na podstawie jego pracy walijski naukowiec sir William Grove skonstruował pierwsze działające ogniwo paliwowe [18]. Jednakże dopiero rozwój badań kosmicznych skłonił naukowców do opracowania technicznych zastosowań ogniw paliwowych. W czasach obecnych technologia ogniw paliwowych rozwija się w kierunku zmierzającym do uzyskania jak najlepszej ich wydajności. Szczególnym zainteresowaniem w ostatnich latach cieszą się tlenkowe ogniwa paliwowe wykorzystujące przewodniki protonowe jako elektrolit. Zastosowanie przewodnika jonów wodoru, zamiast przewodnika jonów tlenu, umożliwia zmniejszenie temperatury pracy ogniwa do temperatury niższej niż 800°C przez co ogniwa takie stanowią konkurencję dla ogniw wykorzystujących jako elektrolit przewodniki tlenu. Schemat działania ogniwa paliwowego wykorzystującego przewodnik protonowy jako elektrolit przedstawiono na rysunku 2.5. Działanie ogniwa opisują reakcje (2.1-2.3).



Rysunek 2.5: Schemat budowy i działania tlenkowego ogniwa paliwowego opartego na elektrolicie przewodzącym protony (z ang. proton conducting fuel cell – PCFC).

Reakcja anodowa polega na reakcji utlenienia wodoru zgodnie z reakcją (2.1). Z kolei reakcja katodowa związana jest z formowaniem się wody (2.2). Reakcję sumaryczną tworzenia wody przedstawia reakcja (2.3).



3. Charakterystyka niobanu lantanu

3.1 Informacje ogólne

Nioban lantanu (LaNbO_4) jest związkami, który w postaci niemodyfikowanej jest izolatorem o właściwościach ferroelastycznych. Już w latach siedemdziesiątych Takei i Tsukenawa [19,20] syntezowali monokryształy niobanu lantanu o właściwościach ferroelastycznych. Zbadali oni również niektóre właściwości materiału, np. temperaturę topnienia ($T_t=1670\pm 20^\circ\text{C}$) oraz współczynnik rozszerzalności termicznej. W późniejszych latach nioban lantanu w postaci niedomieszkowanej był badany wielokrotnie przez różne zespoły naukowców pracujące nad modyfikacją jego właściwości w celu wykorzystania ich w technice. LaNbO_4 jest materiałem o przerwie energetycznej o wielkości 4,8 eV. Stwierdzono ponadto, że związek ten jest zdolny do emisji światła o barwie niebieskiej oraz nadfioletu, gdy jest pobudzany odpowiednio za pomocą nadfioletu bądź promieniowania rentgenowskiego [21].

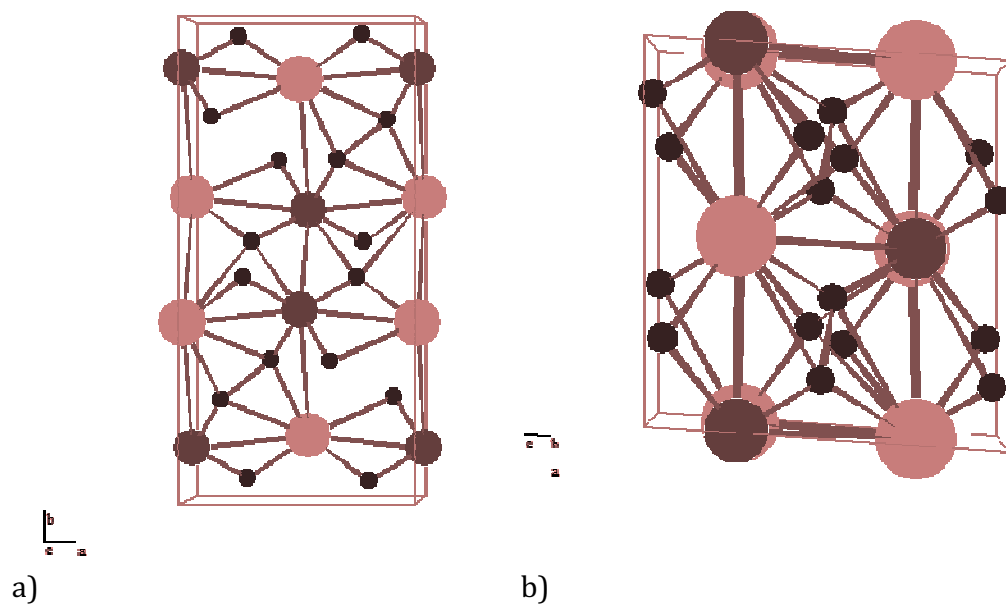
Na początku XXI wieku zainteresowano się właściwościami elektrycznymi niobanu lantanu. Wykazuje on w formie niedomieszkowanej przewodnictwo protonowe jednakże nie na wystarczającym poziomie dla aplikacji technicznych. Zespół Norby i współpracownicy w 2006 roku opracowali metodę domieszkowania akceptorowego niobanu lantanu wapniem [3]. Pokazali oni, że przewodność protonowa $\text{La}_{0.98}\text{Ca}_{0.02}\text{NbO}_4$ jest rzędu 10^{-2} S/cm w 900°C .

3.2 Budowa krystaliczna

Grupa niobanów ziem rzadkich ze szczególnym uwzględnieniem niobanu lantanu występuje w dwóch odmianach polimorficznych. W niskich temperaturach stabilna jest faza ferroelastyczna o strukturze fergusonitu (struktura jednoskośna, I2/c, grupa punktowa 2/m), natomiast w temperaturach wyższych – faza para-elastyczna o strukturze szelitu (struktura tetragonalna, I41/a, grupa punktowa 4/m). Strukturalna przemiana fazowa zachodzi w temperaturze zależnej od składu związku, w przypadku niedomieszkowanego niobanu lantanu przemiana ta następuje w temperaturze około 500°C [22]. Komórki elementarne fergusonitu i szelitu zostały opisane oraz zaprezentowane graficznie odpowiednio w tabeli 3.1 i 3.2 oraz na Rys 3.1 i 3.2.

Tabela 3.1: Położenie atomów w komórce elementarnej oraz stałe sieci fazy jednoskośnej $LaNbO_4$ [23].

Grupa przestrzenna: I2/c, grupa punktowa: 2/m			
a[Å]	b[Å]	c[Å]	β [stopnie]
5,5626(02)	11,519(61)	5,2013(06)	94,06(89)
Atom	x	y	z
La	0	0,6304(33)	0,25
Nb	0	0,1047(83)	0,25
O(1)	0,2265(31)	0,0378(13)	0,0497(30)
O(2)	0,1424(34)	0,2089(13)	0,4827(22)

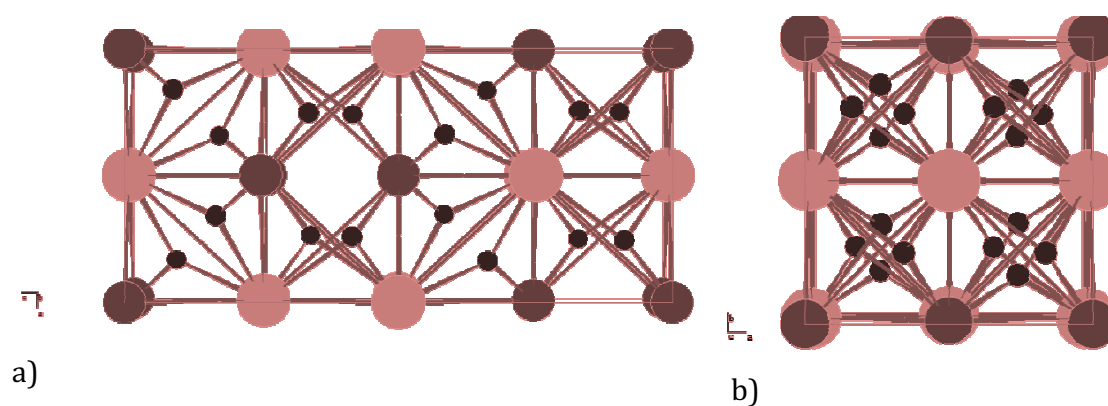


Rysunek 3.1: Schemat komórki elementarnej LaNbO_4 o strukturze jednoskośnej. Widok od strony płaszczyzny krystalograficznej a) (001) b) (010) Rysunek wykonany przy pomocy oprogramowania PowderCell.

W obu postaciach strukturalnych kationy La^{3+} mają liczbę koordynacyjną 8 natomiast kationy Nb^{5+} 4. W związku z przemianą fazową dochodzi do zmiany stałych sieciowych. Parametry komórki elementarnej wysokotemperaturowej struktury tetragonalnej zostały po raz pierwszy określone przez Davida[24].

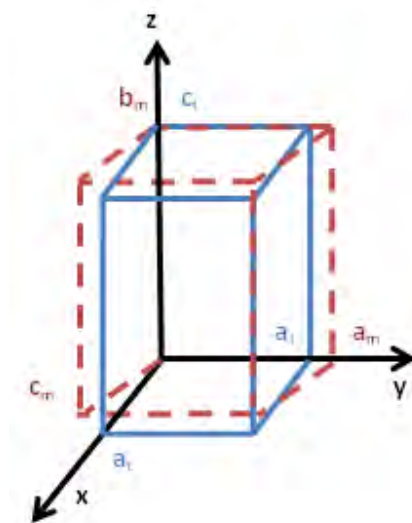
Tabela 3.2: Położenie atomów w komórce elementarnej oraz stałe sieci fazy tetragonalnej LaNbO_4 [24]

Grupa przestrzenna: $I41/a$, grupa punktowa: $4/m$			
a[Å]		c[Å]	
5,4001(2)		11,6661(2)	
Atom	x	y	z
La	0	0	0,5
Nb	0	0	0
O	0,2441(5)	0,1599(3)	0,0850(3)



Rysunek 3.2: Schemat komórki elementarnej LaNbO_4 o strukturze tetragonalnej. Widok od strony płaszczyzny krystalograficznej a) (001) b) (010) Rysunek wykonany przy pomocy oprogramowania PowderCell.

Przemiana fazowa pomiędzy strukturą jednoskośną a tetragonalną związane jest z przeorientowaniem układu krystalograficznego. Oś c w strukturze tetragonalnej odpowiada osi b w strukturze jednoskośnej. Przeorientowanie osi krystalograficznych zostało zaprezentowane na rysunku 3.3.

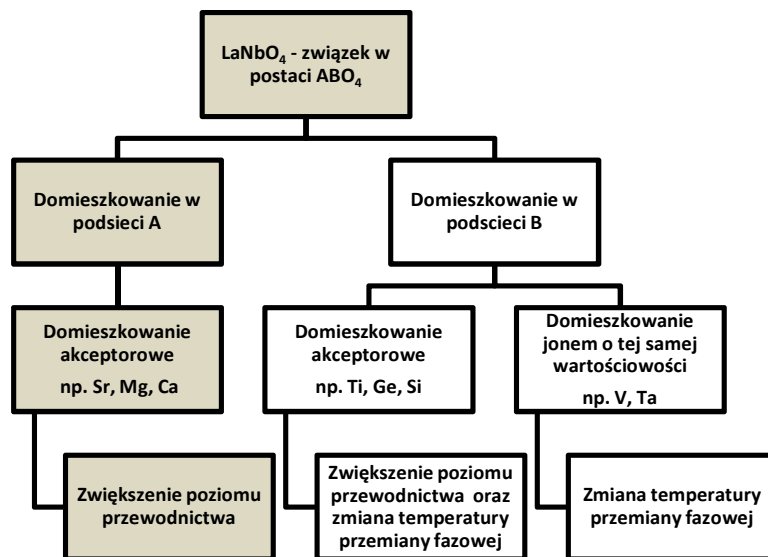


Rysunek 3.3: Orientacja komórek elementarnych i osi krystalograficznych struktur jednoskośnej (linia przerywana) i tetragonalnej (linia ciągła) niobanu. Na podstawie [22].

W efekcie przemiany fazowej dochodzi do zmiany położenia atomów w komórce. Odległości pomiędzy płaszczyznami zawierającymi tetraedry niobowo-tlenowe zwiększają się o około 10% przy przemianie ze struktury jednoskośnej do tetragonalnej [25].

3.3 Domieszkowanie niobanu lantanu

Nioban lantanu, LaNbO_4 , może być domieszkowany zarówno poprzez częściowe zastąpienie przez inny pierwiastek lantanu (domieszkowanie w podsięci A) jak i niobu (domieszkowanie w podsięci B). Domieszkowanie prowadzi się w celu modyfikacji właściwości takich jak przewodność elektryczna lub temperatura przemiany fazowej. Rysunek 3.4 przedstawia schemat ideowy możliwości domieszkowania niobanu lantanu.



Rysunek 3.4: Schemat ideowy możliwości domieszkowania niobanu lantanu. Pola szare oznaczają domieszkowanie zastosowane w prezentowanej pracy, natomiast białe - potencjalnie możliwe, przewidziane w dalszych pracach badawczych.

3.3.1 Domieszkowanie w podsieci A

Przewodnictwo protonowe w związkach z grupy niobanów lantanu jest związane z wprowadzeniem do ich struktury w pozycje A kationów o wartościowości niższej niż kation rodzimy. Skutkiem takiego domieszkowania jest powstanie ujemnie naładowanych defektów strukturalnych, których ładunek musi być skompensowany defektami dodatnimi – wakancjami tlenowymi lub międzywęzłowymi protonami. Dzięki temu, tego typu domieszkowanie powoduje wzrost przewodności elektrycznej. Pokazano to już w pierwszych badaniach dotyczących domieszkowania w podsieci A, które były prowadzone przez grupę norweską od 2006 [10,11].

W celu dobrania odpowiedniego pierwiastka jako domieszki brane są pod uwagę dwa czynniki:

- walencyjność domieszki,
- promień jonowy domieszki.

W 2010 roku Mather i współpracownicy opublikowali pracę, w której na podstawie obliczeń numerycznych zaproponowali pierwiastki będące możliwymi kandydatami jako domieszki w niobanie lantanu [26]. W podsieci A wymienione zostały: wapń, stront, bar, żelazo oraz magnez. Dotychczas z sukcesem zastosowano w pracy doświadczalnej: wapń [10], stront [27], bar [28] i magnez [29-32]. Żelazo pomimo, że teoretycznie powinno również być domieszką powodującą wzrost przewodności elektrycznej niobanu lantanu, nie zostało zastosowane z sukcesem przez żadną z grup w domieszkowaniu w podsieci A.

Poza doбором odpowiedniego pierwiastka wykorzystywanego w domieszkowaniu, istotnym zagadnieniem jest próg rozpuszczalności danego pierwiastka w strukturze niobanu lantanu. Od 2006 roku stosowanym poziomem domieszkowania było w przypadku zarówno strontu jak wapnia 2% [10,11] jednakże począwszy od 2011 w niektórych pracach zmniejszano procent domieszkowania do 0,5% [33,34]. Wynikało to z tego, że w przypadku strontu w dokładnej analizie składu granic międzyziarnowych odnaleziono wytrącenia innej fazy [35]. Przewidywano, że wytrącenia obcych faz, zwiększając opór granic międzyziarnowych, mogą zmniejszać przewodność elektryczną związku. Jednakże nie zostało to

udowodnione, stwierdzono natomiast, że nawet widoczne odejście od stechiometrii nie wpływa znacząco na wartość przewodności [34]. Zastosowanie domieszkowania na poziomie ułamków procent jest ponadto trudne do osiągnięcia ze względów technicznych przy zastosowaniu laboratoryjnych sposobów syntezy, w których otrzymywane jest maksymalnie kilkadziesiąt gramów proszków ceramicznych. Obecnie, ośrodki wykorzystujące proszki wykonane metodą syntezy w fazie stałej, zol-żel i innymi stosują najczęściej domieszkowanie na poziomie 2% [11].

Warto zauważyć, że większość badań nad domieszkowanym niobanem lantanu dotyczy wpływu domieszkowania na przewodność elektryczną. Dopiero od 2010 pojawiły się pierwsze doniesienia na temat wpływu domieszkowania na przemianę fazową, a w tym również wyniki prezentowane w ramach niniejszej pracy [30,36].

3.3.2 Domieszkowanie w podsioci B

Domieszkowanie w podsioci B może powodować zarówno zwiększenie przewodności jak zmianę właściwości strukturalnych materiału [28]. Wprowadzenie do struktury domieszki w podsioci niobu w postaci atomu o mniejszej wartościowości może powodować zwiększenie liczby wakancji tlenowych analogicznie do domieszkowania akceptorowego w podsioci lantanu. Huse i in. w niobanie lantanu domieszkowanym tytanem w podsioci niobu uzyskali przewodność 0,1 mS/cm w 800°C oraz 1mS/cm w 800°C dla domieszkowania jednocześnie w podsioci lantanu wapniem oraz tytanem. Warto zauważyć, że materiał domieszkowany tytanem oraz tytanem i niobem wykazywał, słabą, w porównaniu z materiałem domieszkowanym tylko w podsioci lantanu, zależność przewodności od ciśnienia parcjalnego tlenu. Ponadto, materiał ten wykazywał składową elektronową przewodnictwa w temperaturach powyżej 750°C, podczas gdy dla domieszkowania w podsioci lantanu ma to miejsce powyżej 1000°C [37]. W przypadku domieszkowania pierwiastkiem o takiej samej wartościowości co niob obserwowana jest zmiana temperatury przemiany fazowej. Ten typ domieszkowania został przedstawiony m.in. w pracy Brandao i in., w której zastosowano 15% domieszkowanie wanadem.

Dzięki temu domieszkowaniu obniżono temperaturę przemiany fazowej $\text{La}_{0.98}\text{Sr}_{0.02}\text{NbO}_4$ z 503°C do 253°C . Jest to bardzo ciekawy wynik, szczególnie ze względu na to, że nioban lantanu o strukturze tetragonalnej ma w porównaniu z niobanem o strukturze jednoskośnej większą przewodność elektryczną. Ponadto, obniżenie temperatury przemiany fazowej jest korzystne z punktu widzenia przyszłych zastosowań technicznych ze względu na powodowaną przez przemianę fazową zmianę współczynnika rozszerzalności liniowej. [37,38]

3.4 Defekty i przewodnictwo elektryczne niobanu lantanu

3.4.1 Notacja Krögera-Vinka

W celu oznaczania defektów punktowych w strukturach krystalicznych stosowana jest tzw. notacja Krögera-Vinka [39]. W notacji tej za pomocą odpowiedniego zapisu przedstawiany jest zarówno ładunek jak położenie defektu punktowego w strukturze. Ogólnie można zapisać dowolny defekt w postaci A_C^B gdzie A-rodzaj defektu, B- ładunek defektu względem struktury niezdefektowanej, C-położenie defektu w sieci krystalicznej. W szczególności przykłady symboli defektów występujących w domieszkowanym niobanie lantanu umieszczono w tabeli 3.3.

Tabela 3.3: *Przykład defektów występujących w domieszkowanym niobanie lantanu w notacji Krögera-Vinka.*

Zapis w notacji Krögera-Vinka	Objaśnienie symbolu
O_O^x	Obojętny tlen w pozycji tlenu
$V_O^{..}$	Wakancja tlenowa o efektywnym ładunku +2
Ca'_{La}	Wapń w pozycji lantanu o efektywnym ładunku -1.
e'	Wolny elektron
O''_i	Tlen międzywęzłowy o efektywnym ładunku -2.

3.4.2 Niedomieszkowany nioban lantanu

Obecność wakacji tlenowych w stechiometrycznym niedomieszkowanym niobanie lantanu wynika z powstawania samoistnych, anionowych defektów Frenkla (reakcja 3.1).



Ponieważ energia utworzenia anionowego defektu Frenkla jest duża (np. w niobanie litu energia utworzenia tlenowego defektu Frenkla wynosi 4,33 eV na atom [40]), zatem koncentracja wakacji tlenowych umożliwiających przepływ jonów jest mała i co za tym idzie, nioban lantanu w formie niedomieszkowanej wykazuje względnie małą przewodność protonową.

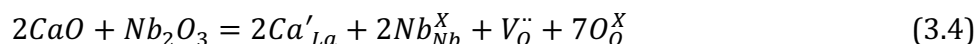
Wakacje tlenowe mogą również powstawać na skutek wymiany tlenu gazowego z atmosferą zewnętrzną. W atmosferze redukującej elektroobojętny atom tlenu jest usuwany ze struktury i opuszcza ją jako tlen w postaci gazowej, pozostawiając przy tym w strukturze wakancję tlenową oraz zgodnie z warunkiem elektroneutralności, dwa elektrony. Stała reakcji jest zgodna z równaniem (3.2) gdzie $[V_o'']$ odpowiada koncentracji wakacji tlenowych powstających na skutek reakcji (3.3).



$$K_{atm} = [V_o'']n^2 P_{O_2}^{1/2} [O_o^X]^{-1} \quad (3.3)$$

3.4.3 Domieszkowany nioban lantanu

Norby i współpracownicy w [11] opisali reakcje tworzenia wakacji tlenowych na skutek domieszkowania akceptorowego wapniem $LaNbO_4$. Zastąpienie dwóch atomów lantanu dwuwartościowym wapniem prowadzi, zgodnie z reakcją (3.4) do powstania jednej wakacji tlenowej.



Stała reakcji (3.4) tworzenia wakacji tlenowych może zostać, zatem, zapisana w postaci (3.5).

$$K = [Ca'_{La}]^2 [Nb^x_{Nb}]^2 [V_{O}^{\cdot\cdot}] [O_O^x]^7 \quad (3.5)$$

Biorąc pod uwagę, że ładunek domieszki akceptorowej jest równoważony poprzez efektywny ładunek wakancji tlenowej oraz protonu wprowadzonego do struktury, warunek elektroobojętności można napisać w postaci równania (3.6). Gdzie $[Ca'_{La}]$ odpowiada koncentracji domieszki wapnia w podsieci lantanu, natomiast obecność defektów OH_O wynika stąd, że wodór nie może stanowić elementu struktury tlenków i jest on związany z jonem tlenu.

$$[Ca'_{La}] = 2[V_{O}^{\cdot\cdot}] + [OH_O] \quad (3.6)$$

Dla badanego związku może również zachodzić reakcja z gazowym wodorem. Każda cząsteczka wodoru tworzy dwa defekty OH_O zgodnie z reakcją (3.7) oraz dwa wolne elektrony. Stała tej reakcji może być opisana równaniem (3.8).



$$K_{H_2} = [OH_O]^2 n^2 P_{H_2}^{-1} [O_O^x]^2 \quad (3.8)$$

Protony mogą zostać również wprowadzone do sieci krystalicznej domieszkowanego $LaNbO_4$ na skutek rozkładu wody poprzez reakcję z parą wodną zgodnie z równaniem (3.9).



Stała tej reakcji może zostać zapisana zgodnie z (3.10).

$$K_{H_2O} = [2OH_O]^2 P_{H_2O}^{-1} [V_{O}^{\cdot\cdot}] [O_O^x]^{-1} \quad (3.10)$$

Analogiczne rozważania mogą zostać przeprowadzone dla dowolnego domieszkowania w podsieci A.

3.5 Przemiany fazowe

Klasyfikację przemian fazowych poprzez ich związek z nieciągłością pochodnych potencjału termodynamicznego przedstawił Ehrenfest w latach trzydziestych dwudziestego wieku. Zgodnie z tym opisem jeśli pierwsza pochodna potencjału termodynamicznego wykazuje nieciągłość w punkcie przemiany fazowej, mowa jest o przemianie fazowej pierwszego rodzaju, w przypadku ciągłości pierwszej pochodnej, natomiast nieciągłości drugiej pochodnej potencjału termodynamicznego w punkcie przemiany fazowej jest to przemiana drugiego rodzaju [41]. Kryterium przemian fazowych zgodnie z tym opisem można zapisać w postaci: *Przemiana fazowa jest n-tego rodzaju, jeżeli potencjał termodynamiczny wraz jego (n-1) pochodną są funkcjami ciągłymi, natomiast n-ta pochodna wykazuje nieciągłość.*

Przemiany fazowe można również podzielić ze względu na zmianę symetrii kryształu bądź jej brak. W przypadku gdy dochodzi do zmiany symetrii są to przemiany strukturalne, w przypadku braku zmiany – przemiany izostrukuralne. W ciałach stałych ze względu na ich budowę zwykle dochodzi do strukturalnych przemian fazowych.

3.5.1 Teoria Landau'a

W 1937 Landau rozszerzył ideę termodynamicznego opisu przemian fazowych zaproponowaną przez Ehrenfesta [41]. Teoria Landau'a zakłada istnienie wielkości termodynamicznej, której niewielka zmiana powoduje zmianę symetrii układu [42]. Wielkość ta nazywana jest parametrem porządku bądź parametrem uporządkowania, oznacza się go literą - η . W przemianach fazowych drugiego rodzaju parametr porządku zmienia się w sposób ciągły, tak samo jak pierwsze pochodne potencjału termodynamicznego. Skokowo natomiast zmieniają się pochodne parametru porządku. Parametr porządku w przypadku przemian drugiego rodzaju ponadto musi mieć następujące właściwości:

- w fazie o wyższej symetrii musi wynosić zero,
- musi on dążyć do zera w sposób ciągły,

- poniżej punktu krytycznego w tych samych warunkach może przyjmować różne wartości (tj. nie musi być koniecznie funkcją różnowartościową). Zgodnie z teorią Landau'a gęstość potencjału termodynamicznego zależna jest zarówno od temperatury, ciśnienia, składu, jak i wielo- lub jednoskładnikowego parametru porządku.

$$\Phi = \Phi(p, T, \eta) \quad (3.11)$$

Jednocześnie potencjał termodynamiczny musi zachowywać wartość w przypadku operacji symetrii na parametrze porządku tj. musi zachodzić relacja (3.12).

$$\Phi(\eta) = \Phi(\eta^*) \quad (3.12)$$

W celu spełnienia warunku stabilności układu parametr porządku musi spełniać warunki (3.13) i (3.14).

$$\frac{\partial \Phi}{\partial \eta} = 0 \quad (3.13)$$

$$\frac{\partial^2 \Phi}{\partial \eta^2} > 0 \quad (3.14)$$

Dla przemiany drugiego rodzaju potencjał termodynamiczny można rozwinąć w szereg potęgowy względem parametru porządku, ze względu na to, że w otoczeniu przemiany fazowej przyjmuje on wartości dążące do zera. Rozwinięcie to ma postać równania (3.15).

$$\Phi(\eta) = \Phi_0 + \frac{d\Phi}{d\eta} \Big|_{\eta=\eta_0} (\eta - \eta_0) + \frac{d^2\Phi}{d\eta^2} \Big|_{\eta=\eta_0} (\eta - \eta_0)^2 + \dots + \frac{d^n\Phi}{d\eta^n} \Big|_{\eta=\eta_0} (\eta - \eta_0)^n \quad (3.15)$$

Dla potencjału termodynamicznego niezmienniczego względem zmiany znaku parametru porządku, rozwinięcie w otoczeniu $\eta_0=0$ ma postać równania (3.16).

$$\Phi(\eta) = \Phi_0 + a_2\eta^2 + a_4\eta^4 + a_6\eta^6 + \dots + a_n\eta^n \quad (3.16)$$

W przypadku przemiany fazowej występującej w niobanie lantanu pierwsza oraz trzecia potęga parametru porządku ulega wyzerowaniu ze względu na symetrię układu. Zaniedbując wyższe wyrazy rozwinięcia równania (3.16) można zapisać w postaci równości (3.17).

$$\Phi(\eta) = \Phi_0 + a_2\eta^2 + a_4\eta^4 \quad (3.17)$$

Φ_0 można przyjąć jako równe zero, ponieważ jest potencjałem termodynamicznym

fazy o wysokiej symetrii i stanowi punkt odniesienia dla pozostałych potencjałów termodynamicznych. W związku z tym, ze względu na warunek zachowania ciągłości funkcji potencjału termodynamicznego, współczynnik a_2 musi wynosić zero w punkcie przemiany fazowej ($T=T_0$). Jednocześnie kiedy $a_2 < 0$ potencjał termodynamiczny opisuje przemianę fazową z ciągłą zmianą parametru porządku – przemianę fazową II rodzaju.

W związku z tym, że współczynnik a_2 musi dążyć do zera gdy temperatura dąży do temperatury przemiany fazowej to musi zachodzić proporcjonalność $a_2 \propto T - T_0$. Najczęściej zakłada się, że parametr a_2 zależy w sposób liniowy od objętości układu, zatem można go zapisać w postaci $a_2 = \frac{\alpha V}{2} \frac{T - T_0}{T_0}$. Jednocześnie przyjmując $a_4 = \frac{\beta V}{4}$ i minimalizując całkowity potencjał termodynamiczny w zakresie temperatur poniżej przemiany fazowej otrzymuje się $\eta = \pm \sqrt{-\frac{\alpha}{\beta} \frac{T - T_0}{T_0}}$. W związku z tym i z niezależnością α oraz β od temperatury, proporcjonalność pomiędzy parametrem Landau'a a temperaturą można zapisać zgodnie z równaniem (3.18).

$$\eta \propto \sqrt{\frac{T_0 - T}{T_0}}$$

(3.18)

gdzie T_0 jest temperaturą przemiany fazowej.

3.5.2 Tensor odkształceń samoistnych

Strukturalne przemiany fazowe w ciałach stałych są związane ze zmianą geometrii sieci krystalicznej tych materiałów. Układ atomów w nowej sieci krystalicznej odbiega od układu w jakim znajdowały się one przed przemianą fazową. Orientacja krystalograficzna w trakcie przemiany ulega zmianie, jednakże orientacje pośrednie można traktować jako równoważne [43]. Dla przemian ferroelastycznych każda orientacja, a właściwie jej zmiana, jest związana z pojawieniem się odkształceń związanych ze zmianą położenia atomów w komórce elementarnej oraz wzajemnych odległości pomiędzy nimi. Odkształcenia te mogą zostać opisane za pomocą tensora

odkształceń samoistnych oraz skalarne odkształcenia samoistnego. Zgodnie z definicją Aizu jeżeli w kryształach istnieją odrębne, odpowiadające sobie stany zorientowania kryształu ferro-elastycznego, tensor odkształceń samoistnych $e_s(S_i)$ można zapisać za pomocą wzoru (3.20) [44].

$$e_s(S_i) = e(S_1) - \frac{1}{q} \sum_{k=1}^q e(S_k) \quad (3.20)$$

gdzie S_k – stany orientacji kryształu, q – liczba możliwych orientacji, $e(S_k)$ – tensor odkształcenia w stanie S_k ,

W przemianie fazowej szelit - fergosonit następuje obniżenie symetrii z 4/m do 2/m, co prowadzi do powstania dwóch możliwych orientacji, S_1 i S_2 , struktury jednoskośnej. Na podstawie obliczeń Schlenkera [45] dla dwóch współistniejących orientacji kryształu tensory odkształcenia samoistnego można zapisać w postaci macierzy (3.21).

$$e_{ij}(S_1) = \begin{pmatrix} \varepsilon_{11} & \varepsilon_{21} & 0 \\ \varepsilon_{12} & \varepsilon_{22} & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_{33} \end{pmatrix} \quad (3.21)$$

$$e_{ij}(S_2) = \text{Re}_{ij}(S_1)R^T \quad (3.22)$$

Gdzie ε_{ij} są składowymi tensora odkształcenia samoistnego a R i R^T są odpowiednio macierzą rotacji 90° wokół osi z oraz jej transpozycją. Jednocześnie na podstawie wartości stałych sieci krystalicznej można wyznaczyć poszczególne składowe tensora w postaci (3.23-3.25).

$$\varepsilon_{22} = \frac{a_M}{a_T} - 1 \quad (3.23)$$

$$\varepsilon_{33} = \frac{b_M}{c_T} - 1 \quad (3.24)$$

$$\varepsilon_{12} = \varepsilon_{21} = \frac{1}{2} \frac{c_M \sin \beta}{a_T} \quad (3.25)$$

Gdzie a_M , b_M , c_M , β i a_T , c_T są odpowiednio parametrami komórki struktury

jednoskośnej i tetragonalnej dla danego kryształu. Pozostałe składowe ze względu na symetrię są zerowe.

W celu wyznaczenia wartości tensora odkształcenia samoistnego wprowadzić można również pojęcie odkształcenia samoistnego jako $u = \frac{1}{2}(\varepsilon_{22} - \varepsilon_{11})$, oraz odkształcenia ścinającego w postaci $v = \varepsilon_{12} = \varepsilon_{21}$. W związku z tym można zapisać tensor odkształcenia samoistnego w postaci macierzy (3.26) i (3.27).

$$e_{ij}^s(S_1) = \begin{pmatrix} -u & v & 0 \\ v & u & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (3.26)$$

$$e_{ij}^s(S_2) = \begin{pmatrix} u & -v & 0 \\ -v & -u & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (3.27)$$

Wartość skalarne odkształcenia samoistnego jest zdefiniowane jako:

$$\varepsilon_s^2 = \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 \varepsilon_{ij}^2 \quad (3.28)$$

gdzie ε_{ij} są składowymi tensora $e_s(Sk)$.

4 Metody pomiarowe

4.1 Metoda rentgenografii strukturalnej (XRD)

4.1.1 Podstawy teoretyczne

Rentgenografia strukturalna (z ang. XRD- X-ray diffraction method) jest to metoda należąca do metod dyfrakcyjnych. Do tej rodziny metod należą również: metoda dyspersji energii (ED-Energy Dispersion), neutronografia (ND – Neutron Diffraction) , dyfrakcja elektronów (ED – Electron Diffraction) oraz badanie subtelnej struktury absorpcji promieniowania X (EXAFS – Extended X – Ray Absorption Fine Structure). Przedmiotem badań rentgenografii proszkowej są materiały polikrystaliczne. Polega ona na dyfrakcji i późniejszej interferencji monochromatycznego promieniowania rentgenowskiego na poszczególnych płaszczyznach krystalograficznych (hkl). Zależność pomiędzy kątem, pod którym nastąpi wzmocnienie interferencyjne, długością fali promieniowania rentgenowskiego i odległością między płaszczyznami (hkl) opisuje prawo Braggów zgodnie z zależnością (4.1). Rysunek 4.1 przedstawia schemat dyfrakcji Braggów na materiale polikrystalicznym.

$$n\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta \quad (4.1)$$

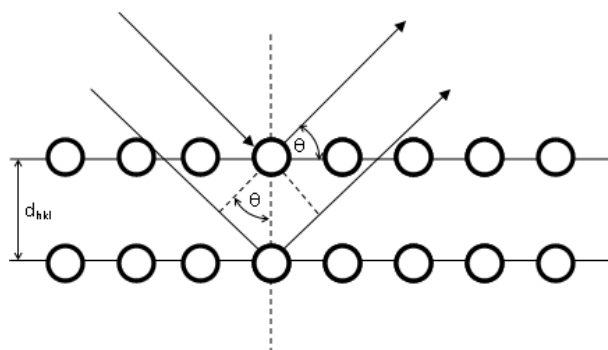
Gdzie:

$n = 1, 2, 3, 4 \dots$ rząd refleksu dyfrakcyjnego

λ – długość fali

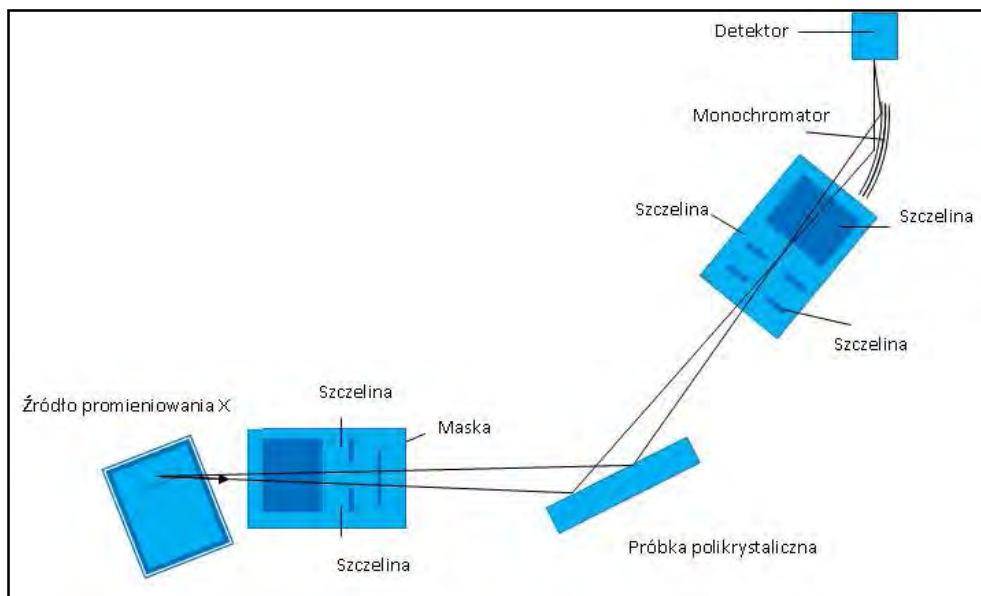
d_{hkl} – odległość międzypłaszczyznowa

θ – kąt padania wiązki na próbkę



Rysunek 4.1: *Dyfrakcja Braggów na materiale krystalicznym.*

Podstawowym urządzeniem wykorzystywanym w XRD jest dyfraktometr rentgenowski w którym źródłem promieniowania jest lampa rentgenowska. Rysunek 4.2 ilustruje schemat dyfraktometru rentgenowskiego. Badana polikrystaliczna próbka umieszczona jest w uchwycie, na którym znajdują się także: ruchoma lampa rentgenowska, monochromator i detektor promieniowania. Pomiar polega na tym, że lampa i detektor obracają się wokół próbki w taki sposób, że kąt padania (θ) jest równy kątowi odbicia. W metodzie wykorzystującej prawo Braggów mierzone jest natężenie wiązki dla różnych kątów ustawienia próbki względem promienia. Wynikiem badania jest tzw. dyfraktogram, czyli wykres przedstawiający intensywność refleksów dyfrakcyjnych w funkcji podwojonego kąta ugięcia wiązki promieniowania.



Rysunek 4.2: Schemat dyfraktometru rentgenowskiego [46].

W badaniach wykorzystano dyfraktometr rentgenowski firmy Philips model X'pert Pro MPD, wyposażony w ceramiczną lampę rentgenowską z anodą miedzianą emitującą promieniowanie rentgenowskie o długości fali $\lambda=1,540 \text{ \AA}$, goniometr θ - θ (PW3050/60) oraz detektor proporcjonalny (PW3011/20).

W niniejszej pracy poza klasyczną rentgenografią proszkową wykorzystano również wysokotemperaturową rentgenografię strukturalną (z ang. High Temperature X-ray diffractometry – HT-XRD). Metoda pozwala na prowadzenia badań dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego w zakresie wysokich temperatur.

4.1.2 Metoda Rietvelda

W celu analizy struktury krystalicznej oraz parametrów komórki elementarnej najczęściej wykorzystywaną metodą jest tzw. analiza Rietvelda. Jest to metoda analizy dyfraktogramów oparta na nieliniowej metodzie najmniejszych kwadratów i została opracowana przez Hugo Rietvelda [47].

W celu wyznaczenia, a ściślej udokładnienia, parametrów komórki elementarnej na podstawie otrzymanego dyfraktogramu bazuje się na porównaniu zmierzonego dyfraktogramu z obliczonym. Dysponując danymi na temat struktury danego ciała stałego tzn. rodzaju atomów czy jonów budujących substancję oraz ich rozmieszczenia w komórce elementarnej można dokonać analizy strukturalnej tej substancji. Pod względem matematycznym analiza Rietvelda oparta jest na minimalizacji funkcji χ^2 będącej sumą kwadratów różnicy pomiędzy wartościami intensywności promieniowania rozproszonego zmierzonych y_d i obliczonych na podstawie modelu struktury krystalicznej y_t [48]. Funkcję tę można zapisać w postaci:

$$\chi^2 = \sum_i \omega_i [y_{di} - y_{ti}]^2 \quad (4.2)$$

$$y_{ti} = s \sum_j m_j L_j |F_j|^2 G(\Delta\theta_{ji}) + b_i \quad (4.3)$$

Gdzie:

y_{di} - intensywność promieniowania rozproszonego zmierzona w punkcie i ;

y_{ti} - intensywność promieniowania rozproszonego obliczona w punkcie i jako suma wkładów pochodzących od j -tego refleksu Bragga i tła b_i ;

$\omega_i = 1/y_i(d)$ -waga statystyczna,

s - czynnik skali

L_j - czynnik polaryzacyjny Lorentza dla refleksu j , m_j - krotność, F_j - czynnik struktury,

$\Delta\theta_{ij} = 2\theta_i - 2\theta_j$, gdzie $2\theta_j$ jest obliczonym położeniem refleksu Bragga;

$G(\Delta\theta_{ij})$ - funkcja kształtu refleksu dyfrakcyjnego

Kształt mierzonych refleksów dyfrakcyjnych zależy od wielu czynników wynikających z rodzaju, mikrostruktury i stanu naprężeń badanego materiału oraz z zastosowanej aparatury badawczej (źródło promieniowania rentgenowskiego,

szerokość szczelin, rodzaj detekcji itd.). Opisanie wszystkich możliwych czynników poprzez zdefiniowanie funkcji opisującej kształt refleksu dyfrakcyjnego nie jest proste. W analizie Rietvelda najczęściej stosowaną funkcją kształtu jest tzw. funkcja pseudo-Voigt [49], która jest liniową kombinacją składowych Lorentza i Gaussa.

W celu oceny dokładności dopasowania modelu do struktury empirycznej R. Young zaproponował zdefiniowanie współczynnika R w postaci równości (4.4) [50].

$$R_{wp}^2 = \frac{\sum_i \omega_i [y_{di} - y_{ti}]^2}{\sum_i \omega_i [y_{ti}]^2} \quad (4.4)$$

Jednocześnie wprowadził on pojęcie oczekiwanej wartości R (którą miałyby idealne dopasowanie) opisane zależnością (4.5).

$$R_{exp}^2 = \frac{N}{\sum_i \omega_i [y_{ti}]^2} \quad (4.5)$$

Gdzie N jest liczbą punktów pomiarowych. Oczekiwana wartość R_{exp} jest tym mniejsza im większa jest liczba punktów pomiarowych brana pod uwagę w dopasowaniu. Innym czynnikiem, który jest uważany za znaczący w ocenie jakości dopasowania [51] jest tzw. jakość dopasowania GOF (z ang. goodness of fit) zdefiniowana jako kwadrat stosunku R_{wp} i R_{exp} . Im niższa jest wartość współczynnika R_{wp} (im GOF jest bliższy 1) tym dopasowanie jest bardziej dokładne a otrzymany dyfraktogram jest bardziej zbliżony do teoretycznego. Jednakże zgodnie z analizą przeprowadzoną przez Toby'ego w pracy dla International Centre for Diffraction Data w niektórych przypadkach sama kalkulacja parametrów χ^2 oraz R może prowadzić do zafałszowania wyników [52]. Dlatego też istotna jest również analiza graficzna dopasowania impulsów dyfrakcyjnych widma teoretycznego oraz doświadczalnego.

W pracy wykorzystano wersję program opartą na kodzie źródłowym LHPM1 [53].

4.2 Skaningowa mikroskopia elektronowa (SEM)

Skaningowa mikroskopia elektronowa (z ang. Scanning electron microscopy – SEM) jest metodą analizy mikrostruktury. Skaningowy mikroskop elektronowy wykorzystuje skolimowaną wiązkę elektronów, które emitowane są w kierunku badanej próbki. Wiązka omiata obserwowany obszar linia po linii. Mikroskop tego

typu może być wyposażony w szereg detektorów. Najczęściej wykorzystywanymi detektorami są:

- detektor niskoenergetycznych elektronów wtórnych emitowanych przez próbkę w wyniku pobudzenia próbki przez elektrony wiązki (SE – Secondary Electrons)
- detektor elektronów odbitych (BSE – Back Scattered Electrons)
- detektory promieniowania rentgenowskiego wzbudzanego w próbce przez wiązkę - spektroskopia długości fal (WDS – Wavelength Dispersion Spectroscopy) lub energii (EDS – Energy Dispersion Spectroscopy zwana także EDX – Energy Dispersive X-ray Analysis) wzbudzanego promieniowania.

W pracy wykorzystano mikroskop Hitachi TM 3000, Zeiss EVO-40 (z detektorem SE, BSE oraz detektorem EDS firmy Bruker) , Hitachi S3400N (z z detektorem SE, BSE oraz detektorem oraz detektorem EDS firmy Oxford) oraz FEI Phenom Pro (z detektorem SE).

4.3 Spektroskopia impedancyjna (EIS)

Spektroskopia impedancyjna (z ang. Electrochemical Impedance spectroscopy – EIS) należy do grupy metod zmiennoprądowych służących do pomiaru właściwości elektrycznych elektrolitów stałych. Polega ona na pomiarze liniowej elektrycznej odpowiedzi badanego materiału na pobudzenie małym sygnałem elektromagnetycznym w szerokim paśmie częstotliwości i analizę tej odpowiedzi. Wynikiem pomiaru są wartości części rzeczywistej i urojonej impedancji lub admitancji obiektu, zmieniające się w funkcji czasu lub częstotliwości. Pomiar prowadzi do określenia wartości amplitudy prądu płynącego przez próbkę i przesunięcia fazowego między prądem a przyłożonym napięciem. Ponieważ różne procesy mają różną stałą czasową, odpowiedź układu jest zależna od częstotliwości sygnału. W ten sposób można rozdzielić większość procesów w stopniu wystarczającym do ich identyfikacji i analizy. Podstawowym wynikiem analizy EIS są zależności części urojonej od rzeczywistej impedancji (wykres Nyquista), modułu

impedancji w funkcji częstotliwości oraz kąta przesunięcia fazowego w funkcji częstotliwości (wykresy Bode'ego) [54].

Na podstawie otrzymanych wyników za pomocą różnego rodzaju modeli elektrycznych można określić m.in. przewodność materiału. Analiza wyników polega na doborze dla danej próbki odpowiedniego obwodu zastępczego reprezentującego zarówno wszystkie elementy morfologii próbki np. ziarna i granice międzyziarnowe, jak i procesy zachodzące w jej obrębie np. procesy dyfuzyjne. Obwód zastępczy składa się, w przypadku modelowania przewodników jonowych, najczęściej z oporników, kondensatorów lub elementów o stałym kącie fazowym. W ogólności do obwodu zastępczego mogą wchodzić również elementy w postaci indukcyjności. Elementy są ze sobą połączone w sposób szeregowy bądź równoległy, tak aby widmo symulowane dobranego obwodu zastępczego najlepiej odpowiadało rzeczywistym pomiarom impedancyjnym oraz możliwym procesom zachodzącym w mierzonym układzie.

Elementy RLC w widmie impedancyjnym (wykres Nyquista) mają następującą reprezentację ($i = -1$):

- opór (opornik) – $Z = R$ (R – opór)
- pojemność (kondensator) – $Z = -\frac{1}{i\omega C}$ (C – pojemność)
- indukcyjność (cewka) – $Z = i\omega L$ (L – indukcyjność)
- element o stałym kącie fazowym (z ang. CPE – ConstantPhase Element) $Z = \frac{1}{Z_0(i\omega)^n}$ (n – współczynnik niedoskonałości elementu);

Element o stałym kącie fazowym (CPE) to element związany z dyfuzją i niedoskonałością powierzchni, gdzie n zawiera się w przedziale (-1,1). Przy tym gdy n dąży do jedności, to element przypomina coraz bardziej idealny kondensator ($n = 1$), gdy natomiast dąży do zera, to element przyjmuje cechy idealnego opornika ($n = 0$),. Gdy parametr n jest bliski wartości minus jeden wówczas element staje się podobny do idealnej cewki ($n = -1$). W przypadku $n = 0,5$, CPE odpowiada impedancji Warburga. Impedancja Warburga, wynika z ograniczeń dyfuzyjnych układu elektrochemicznego. W rzeczywistości wiele procesów przybliża się elementem CPE, gdyż elementy możliwe do przybliżenia elementem idealnym w praktyce stanowią

mniejszość.

Na podstawie pomiarów impedancyjnych wyznaczyć można całkowitą rezystancję danego elementu układu – poprzez dopasowanie odpowiedniego obwodu zastępczego zawierającego element opornościowy. Na podstawie wyznaczonego oporu możliwe jest wyznaczenie oporności układu na podstawie zależności (4.6).

$$\rho = \frac{R \cdot S}{l} [\Omega m] \quad (4.6)$$

Gdzie R- wyznaczona na podstawie pomiarów impedancyjnych rezystancja, S- powierzchnia elektrod, l-grubość próbki.

Na podstawie wyznaczonej oporności elektrycznej można wyznaczyć przewodność elektryczną próbki na podstawie zależności (4.7).

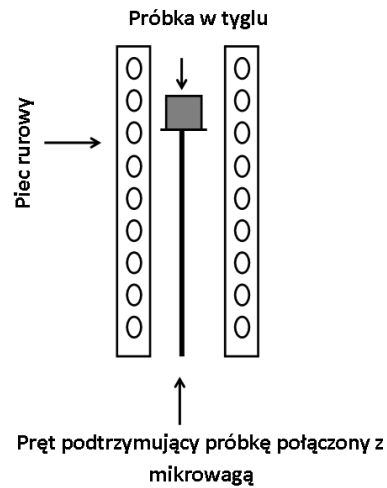
$$\sigma = \frac{1}{\rho} [S/m] \quad (4.7)$$

W pracy wykorzystywano analizator impedancji Solatron® 1260 i Solatron® 1294 oraz analizator impedancji Novocontrol®. Okrągłe platynowe elektrody zostały wykonane metodą pędzelkową a następnie wypalone w temperaturze 900°C. Analizy wyników pomiarowych dokonano za pomocą oprogramowania ZView®.

4.4 Analiza termogravimetryczna (TGA)

Analiza termogravimetryczna (z ang. Thermogravimetical analysis – TGA) jest metodą analizy wysokotemperaturowej substancji chemicznych. Metoda ta polega na pomiarze masy substancji w funkcji temperatury (rysunek 4.3). Określoną ilość materiału (zwykle 10-100 mg) umieszcza się w tyglu. Tygiel umieszcza się w piecu połączonym z mikrowagą, która w trakcie pomiaru mierzy masę substancji. Pomiar temperatury substancji dokonywany jest automatycznie za pomocą termopary. W pracy został wykorzystany sprzęt pomiarowy NETZSCH STA 449 C oraz NETZSCH STA 449F3 połączony ze spektrometrem mas QMS 403. Połączenie termogravimetru ze spektrometrem mas pozwala na ustalenie emisja jakich jonów jest skorelowana ze zmianą masy próbki. Jednocześnie zastosowanie różnych gazów w atmosferze

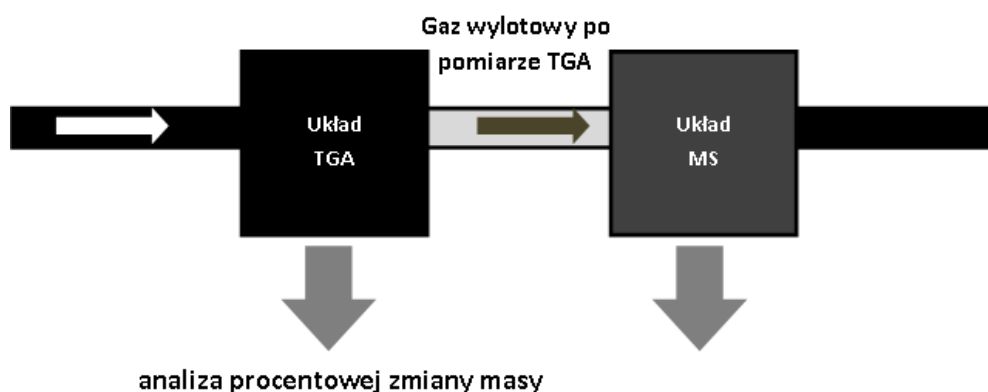
pomiary pozwala na zbadanie ich wpływu na zachowanie się próbki w trakcie zmiany temperatury.



Rysunek 4.3: Schemat komory pomiarowej mikrowagi.

4.5 Spektroskopia mas

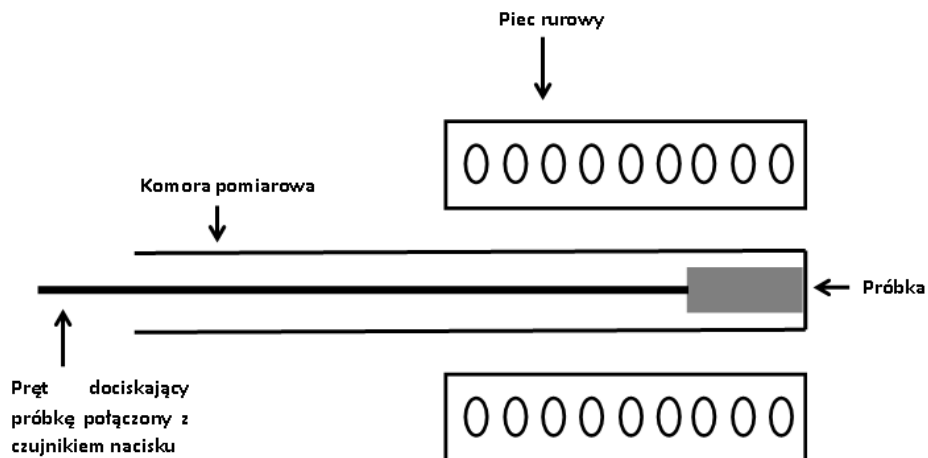
Spektroskopia mas (z ang. Mass Spectrometry – MS) jest metodą pomiarową u której podstaw leży badanie stosunku masy danego jonu do jego ładunku. Zjonizowany i przyspieszony w polu elektrycznym gaz przechodzi przez odpowiednio ukształtowane pole magnetyczne na skutek czego dochodzi do separacji jonów o określonym stosunku m/z . Następnie liczba jonów o danym stosunku m/z jest rejestrowana przez detektor. Z otrzymanego widma mas wyznacza się wartości mas oraz względną zawartość składników badanej substancji. W niniejszej pracy spektrometr mas został wykorzystany w połączeniu z analizatorem termogravimetrycznym. Spektrometrem mas badano skład gazu, który był wydzielany przez próbkę w trakcie zmiany temperatury. Schemat blokowy połączenia układu termogravimetr-spektrometr masowy zaprezentowano na rysunku 4.4..



Rysunek 4.4: Schemat połączenia układu termograwimetr-spektrometr masowy.

4.6 Dylatometria

Dylatometria (z ang. dilatometry - DIL) jest metodą służącą do precyzyjnego wyznaczania zmian wymiarów ciał stałych oraz cieczy w funkcji narzuconego programu temperaturowego. Metoda ta jest wykorzystywana w celu zbadania procesów spiekania materiałów oraz badania materiałów w formie spieczonej w celu uzyskania informacji na temat procesu rozszerzalności termicznej. W niniejszej pracy wykorzystano dylatometr NETZSCH DIL 402C – dylatometr z głowicą pomiarową w układzie poziomym wykonaną ze stopu Invar. Rysunek 4.5 przedstawia schemat układu pomiarowego dylatometru. Zasada działania dylatometru tego typu polega na tym, że pręt wykonany z materiału wykonanego z materiału odpornego na temperaturę i jednocześnie niewykazującego rozszerzalności liniowej w zakresie temperatur pomiaru działa siłą ściskającą na próbkę. Z drugiej strony pręta zlokalizowany jest czujnik nacisku. Czujnik ten mierzy zmianę nacisku spowodowaną zwiększaniem bądź zmniejszaniem wymiarów geometrycznych badanej próbki. Taka konfiguracja umożliwia pomiar procesu spiekania proszków ceramicznych oraz pomiar współczynnika rozszerzalności liniowej spieczonych ceramiek.



Rysunek 4.5: Schemat układu pomiarowego dylatometru.

Współczynnik rozszerzalności termicznej z ang. thermal expansion coefficient (TEC) jest z jednym z parametrów charakteryzujących materiał ceramiczny. Szczególne znaczenie ma on w przypadku zastosowania danego materiału wymagającego pracy w wysokiej temperaturze w kontakcie z innymi materiałami. Współczynnik rozszerzalności liniowej zdefiniowany jest za pomocą zależności (4.6) i (4.7).

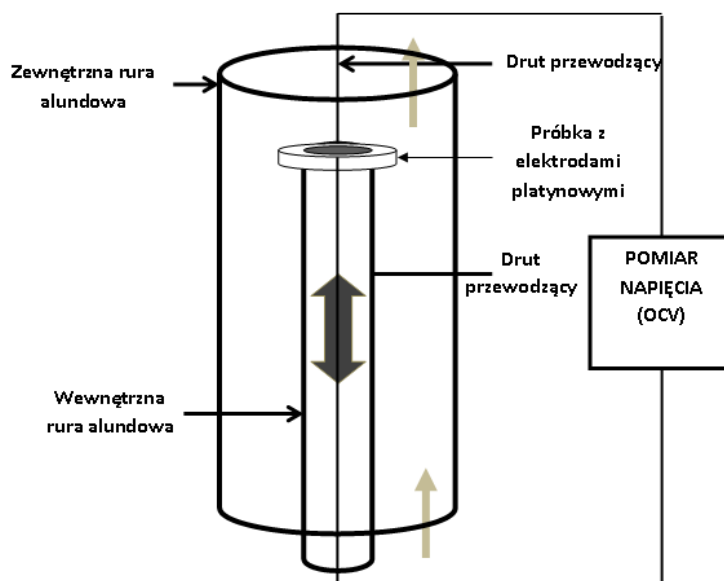
$$\frac{l_f - l_0}{l_0} = \alpha_l (T_f - T_0) \quad (4.6)$$

$$\alpha_f = \frac{1}{l} \frac{dl}{dT} \quad (4.7)$$

Gdzie l_0 i T_0 i l_f i T_f odpowiadają odpowiednio początkowym i końcowym wartościom długości próbki i temperatury. Wartość współczynnika może być zależna od sposobu jego definiowania. Może być on opowiadać chwilowej zmianie długości próbki, bądź średnim współczynnikiem wynikającym z kolejnych pomiarów w trakcie wzrostu/spadku temperatury.

4.7 Pomiar napięcia otwartego obwodu ogniwa stężeniowego

W celu pomiaru napięcia otwartego obwodu ogniwa stężeniowego (z ang. open circuitvoltage – OCV), w którym elektrolit stanowił badany materiał zastosowano komorę pomiarową oraz układ pomiarowy przedstawione na rysunku 4.6. Układ pomiarowy umieszczony był w wysokotemperaturowym piecu rurowym kontrolowanym poprzez pomiar temperatury w pobliżu próbki.



Rysunek 4.6 Komora pomiarowa do pomiaru napięcia otwartego obwodu w ogniwie stężeniowym.

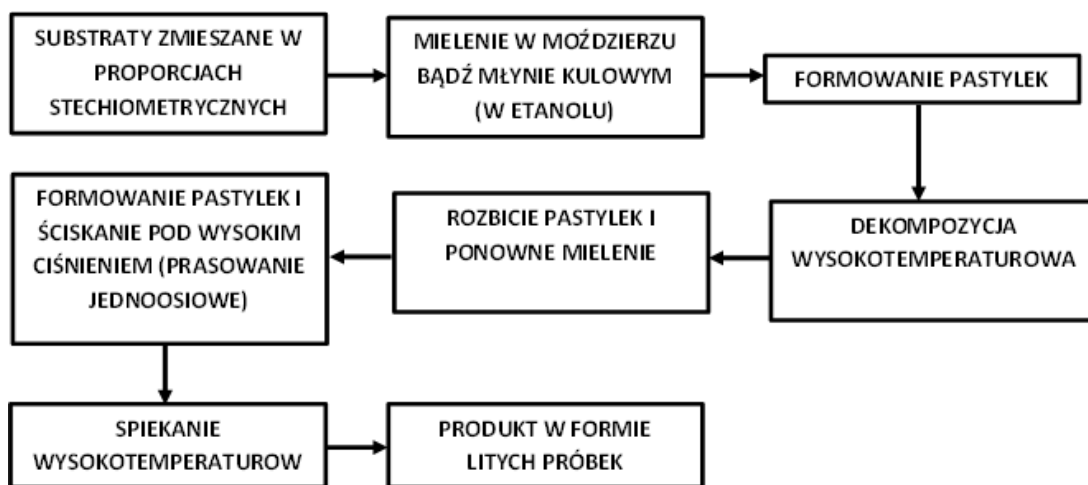
W wewnętrznej rurze wykonanej z tlenku glinu następował przepływ syntetycznego powietrza, natomiast w rurze zewnętrznej zachodził przepływ wodoru. Wykorzystywano wodór wytworzony za pomocą generatora wodoru. Dzięki różnicy ciśnień parcjalnych tlenu po obu stronach ogniwa stężeniowego pojawiała się na nim różnica potencjałów, która mierzona była przy pomocy miernika napięcia.

5 Metody syntezy

5.1 Metoda syntezy w fazie stałej

Metoda syntezy w fazie stałej (z ang. solid state synthesis – SSS) jest najbardziej wykorzystywaną metodą w syntezie materiałów ceramicznych. W metodzie tej wykorzystuje się reakcję chemiczną zachodzącą pomiędzy stałymi substratami w wysokiej temperaturze.

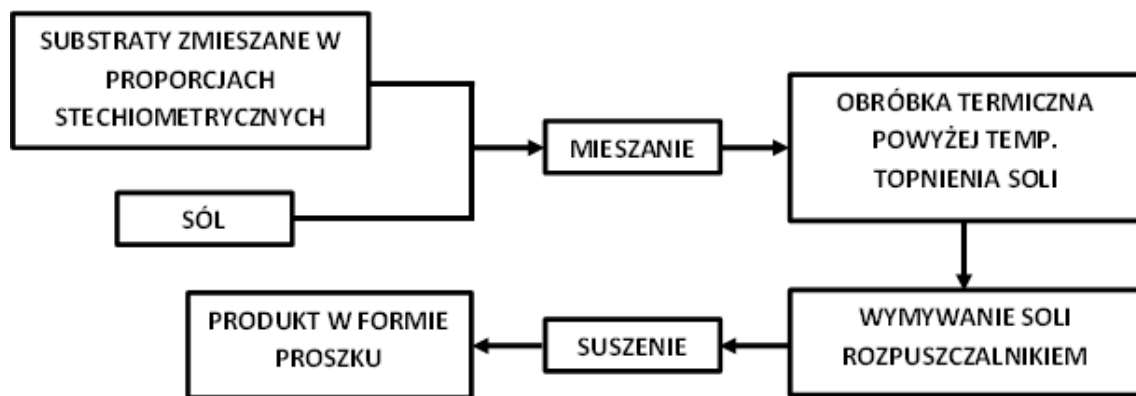
Odpowiednie ilości substratów mieszane są, w moździerzu bądź w młynie kulowym, a następnie wypiekane w wysokiej temperaturze. Pierwszym etapem procesu obróbki termicznej jest proces dekompozycji substratów odbywający się powyżej temperatury rozkładu, drugim etapem jest proces spiekania, którego produktem jest gotowy związek formowany w postaci pastylek lub elementów o innym kształcie wynikający z kształtu matrycy.



Rysunek 5.1.: Schemat ideowy przygotowywania próbek metodą syntezy w fazie stałej (z ang. solid state synthesis – SSS).

5.2 Metoda syntezy w stopionej soli

Metoda syntezy w stopionej soli (z ang. molten salt synthesis – MSS) jest metodą służącą do wytwarzania proszków ceramicznych. Polega ona na wykorzystaniu medium wspomagającego syntezę w postaci stopionej soli. W metodzie tej mieszanina substratów łączona jest z solą w odpowiednim stosunku a następnie wygrzewana w temperaturze powyżej temperatury topnienia danej soli. Rysunek 5.2 przedstawia schemat ideowy produkcji proszków metodą MSS.



Rysunek 5.2: Schemat ideowy przygotowywania proszków metodą syntezy w stopionej soli (z ang. molten salt synthesis – MSS).

Po etapie syntezy w stopionej soli mieszanina jest chłodzona do temperatury pokojowej. Otrzymana mieszanina ceramiki i soli następnie przemywana jest rozpuszczalnikiem soli. Po odsączeniu roztworu soli uzyskany materiał suszony jest w celu odparowania resztek rozpuszczalnika. Tak uzyskany proszek może posłużyć dalszej obróbce temperaturowej w celu wytworzenia np. pastylek.

Sama synteza w stopionej soli może być podzielona na dwa etapy [55]:

- etap reakcji,
- etap wzrostu ziaren.

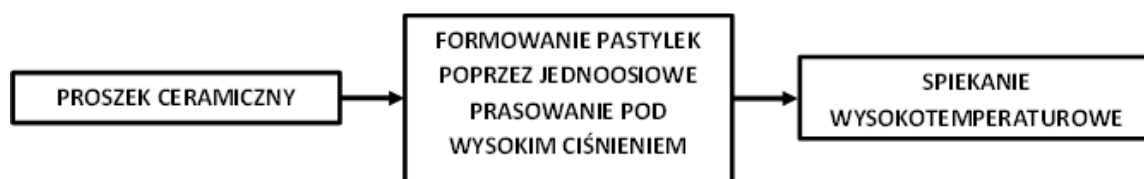
W etapie reakcji dochodzi do formowania się ziaren produktu w obecności stałych ziaren substratów. Ziarna substratów zostają rozpuszczone w stopionej soli i dochodzi do syntezy ziaren produktu. W momencie kiedy wszystkie ziarna

substratów przereagują rozpoczyna się etap wzrostu ziaren. Na tym etapie w wysokiej temperaturze współistnieją stałe ziarna produktu oraz stopiona sól. Ziarna o większym rozmiarze ulegają rozrostowi poprzez dojrzewanie Ostwalda (z ang. Ostwald ripening), jest ono spowodowane tym, że ze względu na mniejszy promień krzywizny ziarna atomy w ziarnach mniejszych mają większy potencjał chemiczny niż te same atomy w ziarnach większych. Ruch dyfuzyjny zatem prowadzi do tego, że więcej substratów znajdować się będzie w obrębie ziaren dużych, a mniej w małych. W rezultacie, małe ziarna ulegają rozpuszczeniu w roztworze. Mniejsze ziarna w związku tym osadzają się na powierzchni ziaren dużych powodując ich rozrost [56].

Główne cechy morfologiczne proszków wytworzonych metodą syntezy w stopionej soli:

- homogeniczność ziaren – każde ziarno z osobna ma taki sam skład,
- niska tendencja do aglomeracji ziaren – dzięki syntezie w fazie ciekłej ziarna nie łączą się ze sobą,
- możliwość uzyskania ziaren o dużych rozmiarach,
- możliwość uzyskania ziaren o jednakowej morfologii np. płaskich bądź podłużnych.

Rysunek 5.3 przedstawia schemat ideowy wytwarzania próbek litych wykorzystując proszki przygotowane metodą w stopionej soli.



Rysunek 5.3: Schemat ideowy przygotowania próbek litych z uprzednio przygotowanych proszków ceramicznych.

6. Synteza domieszkowanego niobanu lantanu.

6.1 Metoda syntezy w fazie stałej

6.1.1 Preparatyka w metodzie syntezy w fazie stałej

Przygotowanie próbek metodą syntezy w fazie stałej miało miejsce zgodnie z założeniami tej metody opisanej w rozdziale 5.1. W syntezie wykorzystano następujące substraty:

1. tlenek lantanu - La_2O_3 (Sigma Aldrich, 99,99%) ze względu na swoją higroskopijność oraz tendencję do adsorpcji ditlenku węgla, przed ważeniem, został on wygrzany w temperaturze 900°C przez 4h,
2. tlenek niobu - Nb_2O_5 (POCH, 99,99%),
3. w zależności od zastosowanej domieszki: węgiel strontu - SrCO_3 (Sigma Aldrich, 99,9%), węgiel wapnia CaCO_3 (Sigma Aldrich, 99,9%), tlenek magnezu - MgO (Sigma Aldrich, 99,9%),

Synteza materiałów składała się z następujących etapów:

ETAP I

- i. Mieszanie substratów w etanolu za pomocą agatowego moździerza,
- ii. Formowanie pastylek w matrycy prostopadłościennej,
- iii. Jednoosiowe ściskanie pastylek w prasie hydraulicznej pod ciśnieniem około 2 MPa,
- iv. Dekompozycja w piecu komorowym w temperaturze 1200°C przez 12 h, przy szybkości grzania i chłodzenia $3^\circ/\text{min}$,
- v. Rozbijanie pastylek w celu otrzymania proszku ceramicznego.

ETAP II

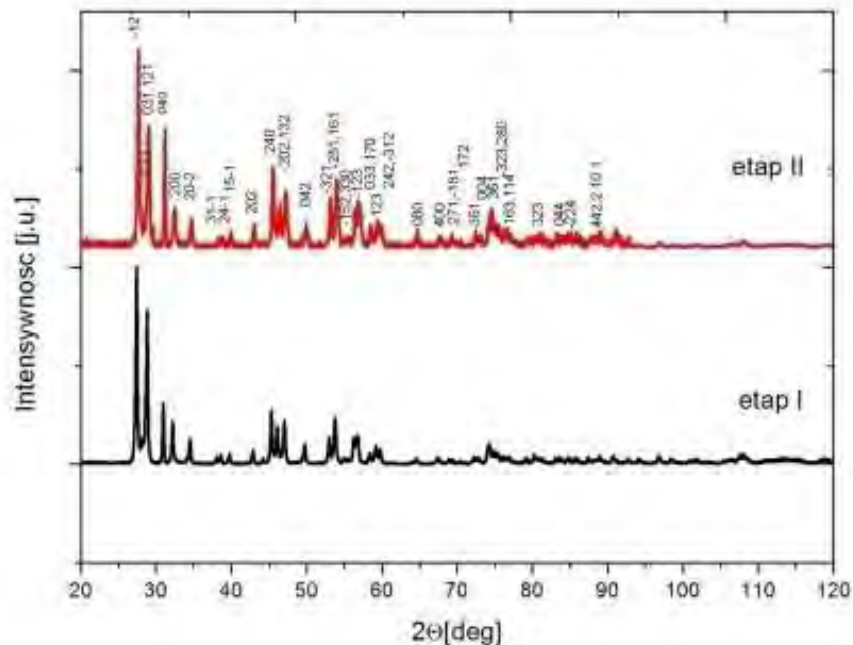
- i. Mielenie uzyskanych w poprzednim etapie proszków ceramicznych w etanolu za pomocą młyna kulowego przez 24 h, przy wykorzystaniu kul oraz tygli z tlenku cyrkonu,
- ii. Formowanie pastylek o masie około 0,8 g w matrycy cylindrycznej,

- iii. Jednoosiowe ściskanie pastylek w prasie hydraulicznej pod ciśnieniem około 100 MPa,
- iv. Spiekanie w piecu komorowym w temperaturze z zakresu od 1200°C do 1500°C przez 12 h, przy szybkości grzania 3^o/min, chłodzenia 1^o/min,

Stopień domieszkowania dla wszystkich próbek wytworzonych w pracy wyniósł 2% molowo. Ogólny wzór sumaryczny wytworzonych związków: $La_{0,98}M_{0,02}NbO_4$ gdzie $M=Sr, Ca$ bądź Mg .

6.1.2 Analiza składu fazowego proszków wytworzonych metodą syntezy w fazie stałej

Analizę składu fazowego proszków wytworzonych metodą syntezy w fazie stałej przeprowadzono poprzez analizę dyfraktogramów uzyskanych metodą rentgenografii strukturalnej XRD. Przykładowe dyfraktogramy pokazano na rysunku 6.1.

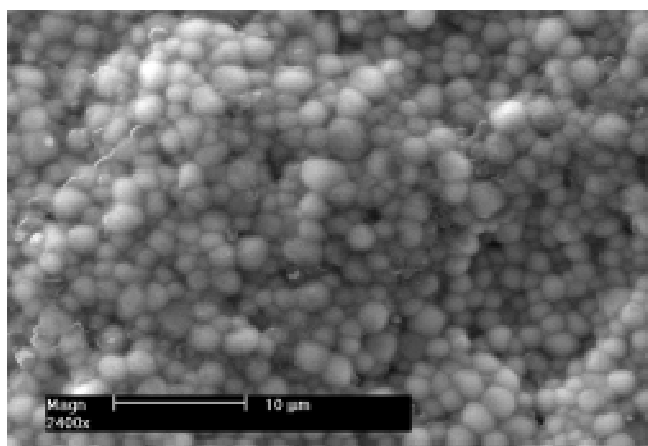


Rysunek 6.1: Przykładowe dyfraktogramy próbki niobanu lantanu domieszkowanego magnezem ($La_{0,98}Mg_{0,02}NbO_4$) po pierwszym i drugim etapie syntezy w fazie stałej.

Jak pokazano na rysunku 6.1, wszystkie refleksy dyfrakcyjne widoczne w dyfraktogramach otrzymanych, zarówno po pierwszym jak i drugim etapie syntezy odpowiadają strukturze fazy jednoskośnej niobanu lantanu. Świadczy to o jednofazowym charakterze wytworzonych materiałów.

6.1.3 Morfologia próbek wytworzonych metodą syntezy w fazie stałej.

Rysunek 6.2 przedstawia obraz uzyskany za pomocą mikroskopu elektronowego SEM i ukazuje powierzchnię przełomu próbki niobanu lantanu domieszkowanego magnezem wytworzonej metodą syntezy w fazie stałej.



Rysunek 6.2: *Obraz uzyskany za pomocą mikroskopu elektronowego SEM powierzchni przełomu próbki niobanu lantanu domieszkowanego magnezem ($La_{0,98}Mg_{0,02}NbO_4$) wytworzonej metodą syntezy w fazie stałej[29].*

Rysunek pokazuje, że próbka składa się z ziaren o zaokrąglonym kształcie. Stwierdzono dużą jednorodność rozmiarów ziaren, których wielkość wynosiła 0,5-2 μm . W próbkach zauważono niewielką liczbę porów, co wskazuje na to, że próbka jest gęsta. Również pomiar gęstości świadczy o dużej gęstości względnej próbek wytworzonych metodą syntezy w fazie stałej (powyżej 95%).

6.2 Metoda syntezy w stopionej soli

6.2.1 Preparatyka przy pomocy metody syntezy w stopionej soli

Przygotowanie próbek metodą syntezy w stopionej soli miało miejsce zgodnie z założeniami tej metody opisanej w rozdziale 5.2. Jako substraty wykorzystano tlenki oraz węglany takie jak w przypadku metody syntezy w fazie stałej tj.:

1. tlenek lantanu - La_2O_3 (Sigma Aldrich, 99,99%) ze względu na swoją higroskopijność oraz tendencję do adsorpcji ditlenku węgla, przed ważeniem, został on wygrzany w temperaturze 900°C przez 4h,
2. tlenek niobu - Nb_2O_5 (POCH, 99,99%),
3. w zależności od zastosowanej domieszki: węglan strontu - SrCO_3 (Sigma Aldrich, 99,9%), węglan wapnia CaCO_3 (Sigma Aldrich, 99,9%), tlenek magnezu - MgO (Sigma Aldrich, 99,9%),

Jako sól zastosowano chlorek potasu - KCl (POH 99,9%), bądź sodu NaCl (POH 99,9%).

Na syntezę składały się następujące etapy:

ETAP I Mieszanie substratów moździerz (agatowym) z solą,

- i. Formowanie pastylek w matrycy prostopadłościennej,
- ii. Jednoosiowe ściskanie pastylek w prasie hydraulicznej pod ciśnieniem ok. 2MPa
- iii. Wygrzewanie mieszaniny substratów i soli w temperaturze w zakresie od 900°C do 1100°C przez czas od 15 min do 24 h, przy szybkości grzania i chłodzenia od 1 do $10^0/\text{min}$,
- iv. Wypłukiwanie soli za pomocą wody destylowanej,
- v. Suszenie przesączu w powietrzu, w temperaturze 75°C przez 24 h.

ETAP II

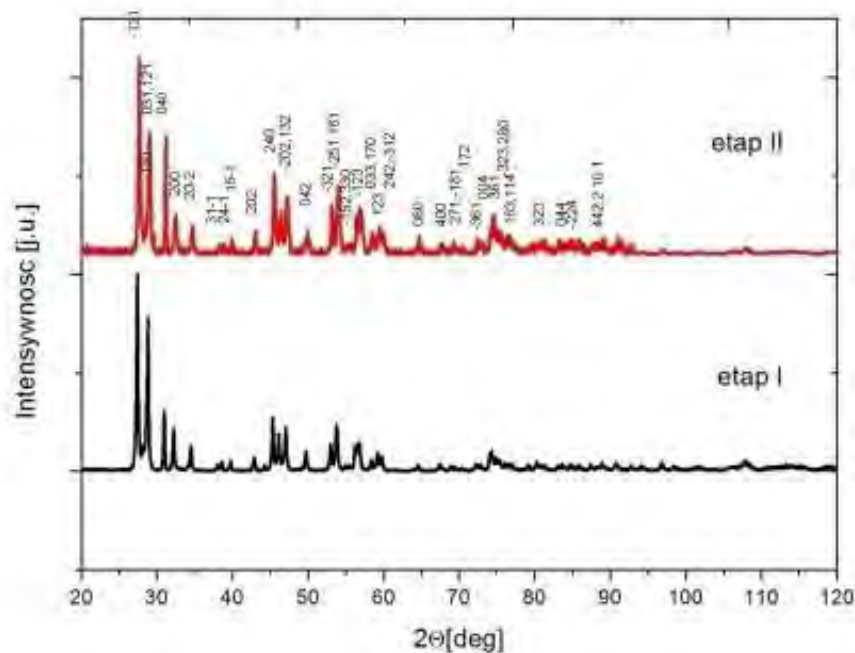
- i. Przesiewanie uzyskanego proszków przez sito laboratoryjne o rozmiarze oczek około 0,5 mm,
- ii. Formowanie pastylek o masie około 0,8 g w matrycy cylindrycznej,
- iii. Jednoosiowe ściskanie pastylek w prasie hydraulicznej pod ciśnieniem około 100 MPa,
- iv. Spiekanie w piecu komorowym w temperaturze z zakresu od 1200°C do 1500°C przez 12h, przy szybkości grzania 3^omin, chłodzenia 1^omin,

Stopień domieszkowania dla próbek wytworzonych w pracy wynosił 2% molowo¹. Ogólny wzór sumaryczny wytworzonych związków: $La_{0,98}M_{0,02}NbO_4$ gdzie M =Sr,Ca bądź Mg.

6.2.2 Analiza składu fazowego proszków wytworzonych metodą syntezy w stopionej soli

Analizę składu fazowego proszków wytworzonych metodą syntezy w stopionej soli przeprowadzono poprzez analizę dyfraktogramów próbek metodą rentgenografii strukturalnej XRD. Rysunek 6.3 przedstawia dyfraktogramy proszku wytworzonego metodą MSS oraz spieku tego proszku. Jak pokazano na rysunku 6.3, wszystkie refleksy dyfrakcyjne widoczne w dyfraktogramach otrzymanych, zarówno po pierwszym jak i drugim etapie syntezy odpowiadają strukturze fazy jednoskośnej niobanu lantanu. Oznacza to, że również synteza w stopionej soli prowadzi do wytworzenia jednofazowego materiału.

¹ Wyjątkiem był materiał wytworzony w trakcie trwania stażu naukowego w NTNU w Norwegii, gdzie zastosowano 0,5% domieszkowanie wapniem. Wyniki badań tego związku opisane są w Rozdziale 6.2.3



Rysunek 6.3: Przykładowe dyfraktogramy próbki niobanu lantanu domieszkowanego magnezem ($\text{La}_{0.98}\text{Mg}_{0.02}\text{NbO}_4$) po pierwszym i drugim etapie syntezy w stopionej soli.

6.2.3 Analiza morfologii proszków wytworzonych metodą syntezy w stopionej soli

Badania wpływu warunków syntezy na morfologię proszków niobanu lantanu domieszkowanego w 0,5% wapniem, syntezowanych metodą syntezy w stopionej soli prowadzono w trakcie trwania stażu naukowego w Norgestekniksk-naturvitenskapelige universitet i Trondheim (NTNU, Norweski Uniwersytet Naukowo-Techniczny w Trondheim).

Metoda syntezy w stopionej soli daje szerokie możliwości dotyczące zmiany warunków tej syntezy. W szczególności dotyczy to:

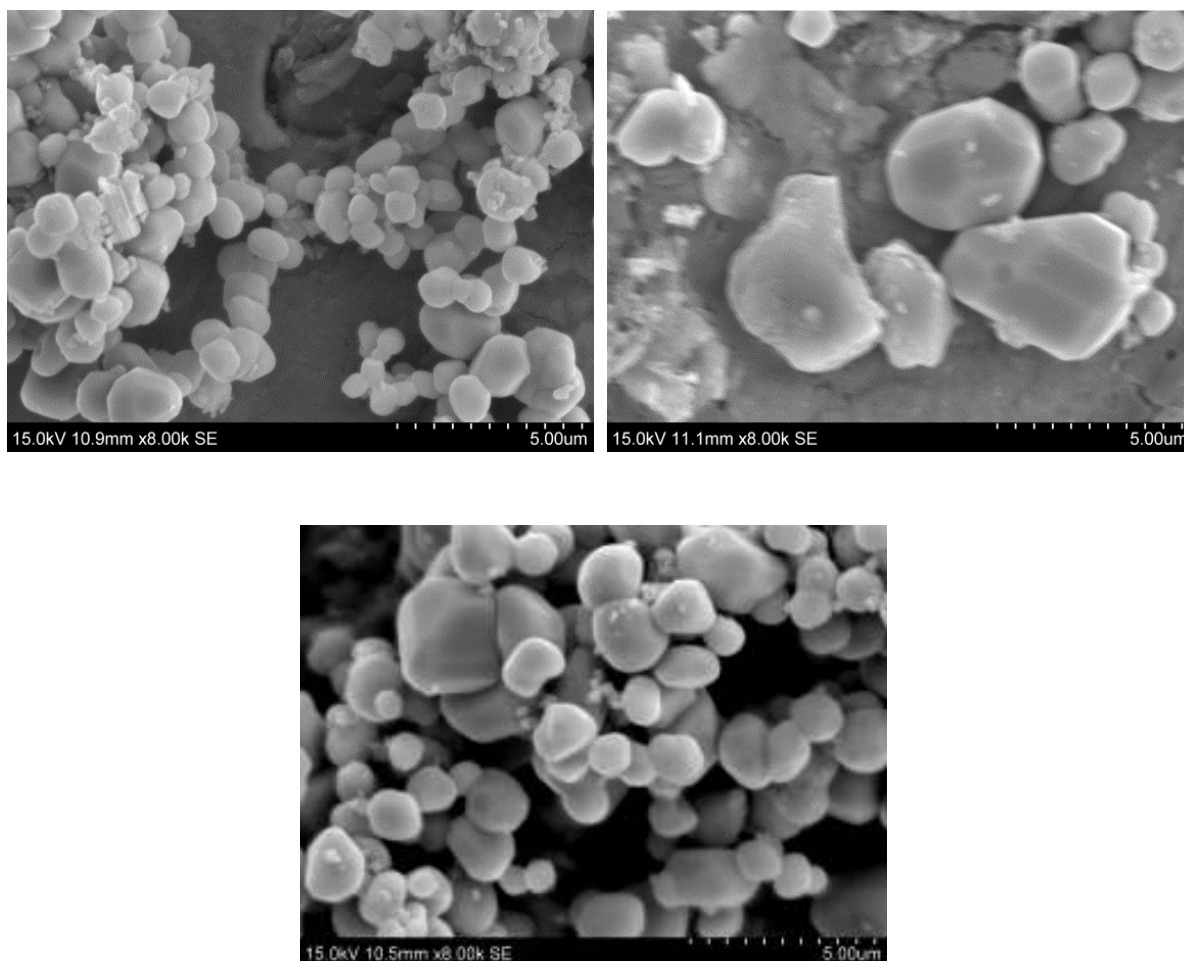
- temperatury i czasu wygrzewania,
- tempa ogrzewania i chłodzenia,
- proporcji zastosowanej mieszaniny proszków i soli.

W ramach pracy przeprowadzono badania mikroskopowe proszków

wytworzonych metodą stopionej soli i przeanalizowano wpływ wymienionych powyżej warunków syntezy na morfologię otrzymanych proszków. Wykorzystano w tym celu skaningowy mikroskop elektronowy Hitachi z detektorem elektronów wtórnych.

I. Wpływ temperatury syntezy.

Rysunek 6.4 przedstawia zdjęcia mikroskopowe proszków wytworzonych w różnych temperaturach. Można zauważyć, że proszek niobanu lantanu w zależności od temperatury syntezy charakteryzuje się różną morfologią. Dla temperatury syntezy 900⁰C, bliskiej temperaturze topnienia soli, średnia wielkość ziaren jest w zakresie 0,5-1,5 μm (Rysunek 6.4a). Ziarna są w większości okrągłe bądź owalne. Ziarna proszku syntezowanego w temperaturze 1000⁰C są różnej wielkości i kształtu. Rozmiar największego ziarna sięga 5 μm a jego kształt, ograniczony płaskimi ścianami, świadczy o tym, że jest to mały pojedynczy kryształ. Mniejsze ziarna mają rozmiary powyżej 1 μm. Proszek wytworzony w temperaturze 1100⁰C składa się ziaren o wielkości w zakresie 1-4 μm, przy czym ziarna mniejsze mają kształt owalny, natomiast ziarna większe mają bardziej skomplikowany kształt z wyraźnymi płaszczyznami i krawędziami (Rysunek 6.4c).

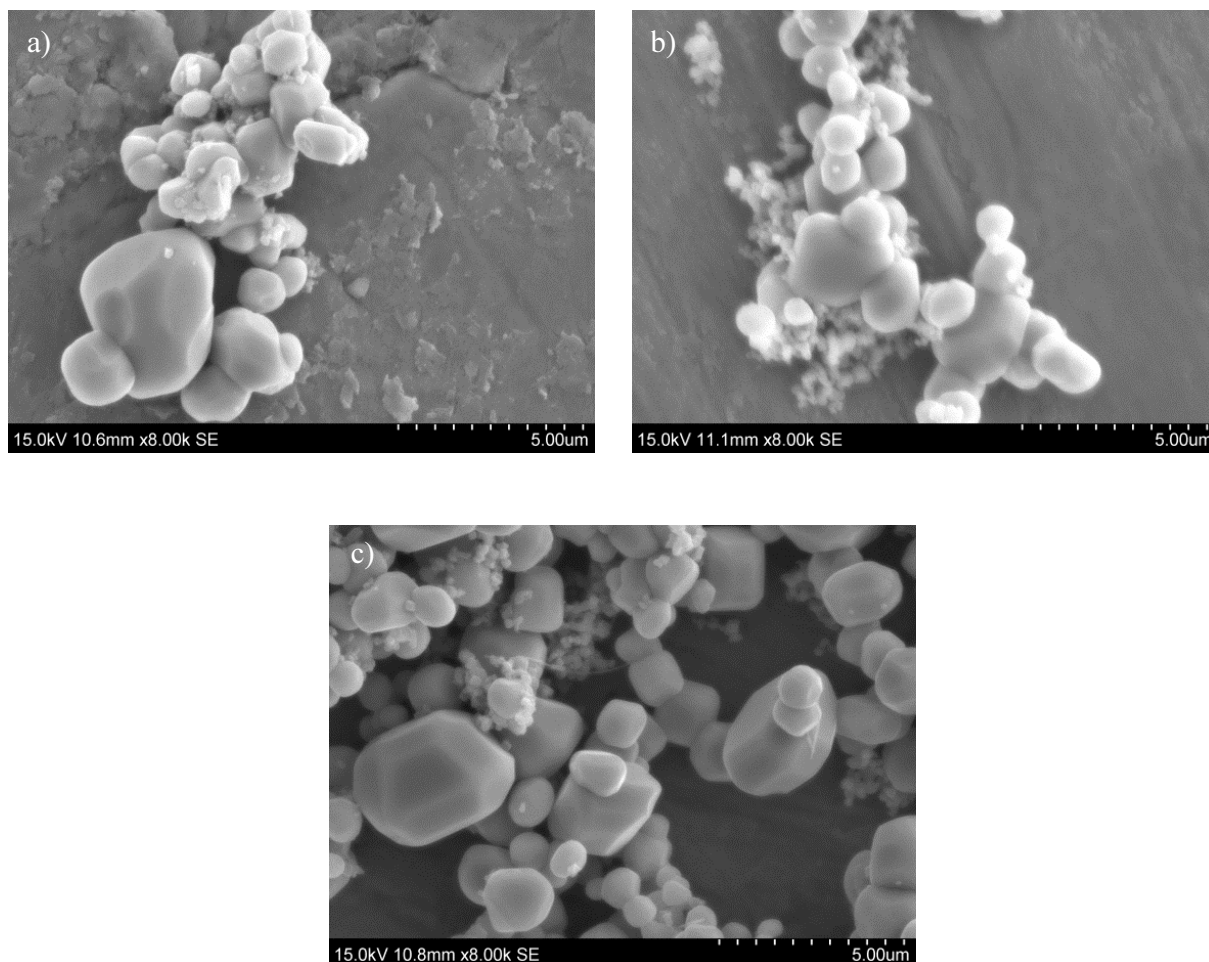


Rysunek 6.4: Obraz uzyskany za pomocą mikroskopu elektronowego SEM proszku niobanu lantanu domieszkowanego wapniem ($La_{0,995}Ca_{0,005}NbO_4$) syntezowany metodą stopionej soli w temperaturze a) 900°C, b) 1000°C c) 1100°C z tempem grzania/chłodzenia 4 °C/min, oraz czasem wygrzewania 4h. Stosunek wagowy soli do substratów 2:1.

II. Wpływ tempa ogrzewania i chłodzenia

Wyniki otrzymane dla proszku niobanu lantanu domieszkowanego wapniem wygrzewanego w soli w temperaturze 1000°C przez 4h, przy zastosowanych szybkościach grzania/chłodzenia: 1 °C/min, 4 °C/min, i 10 °C/min przedstawiono na rysunku 6.5. Niezależnie od szybkości zmian temperatury, wielkość ziaren jest w zakresie 1-5 µm. Również kształt ziaren widocznych na rysunku 6.5 jest we wszystkich przypadkach nieregularny oraz można wyróżnić wyraźne krawędzie.

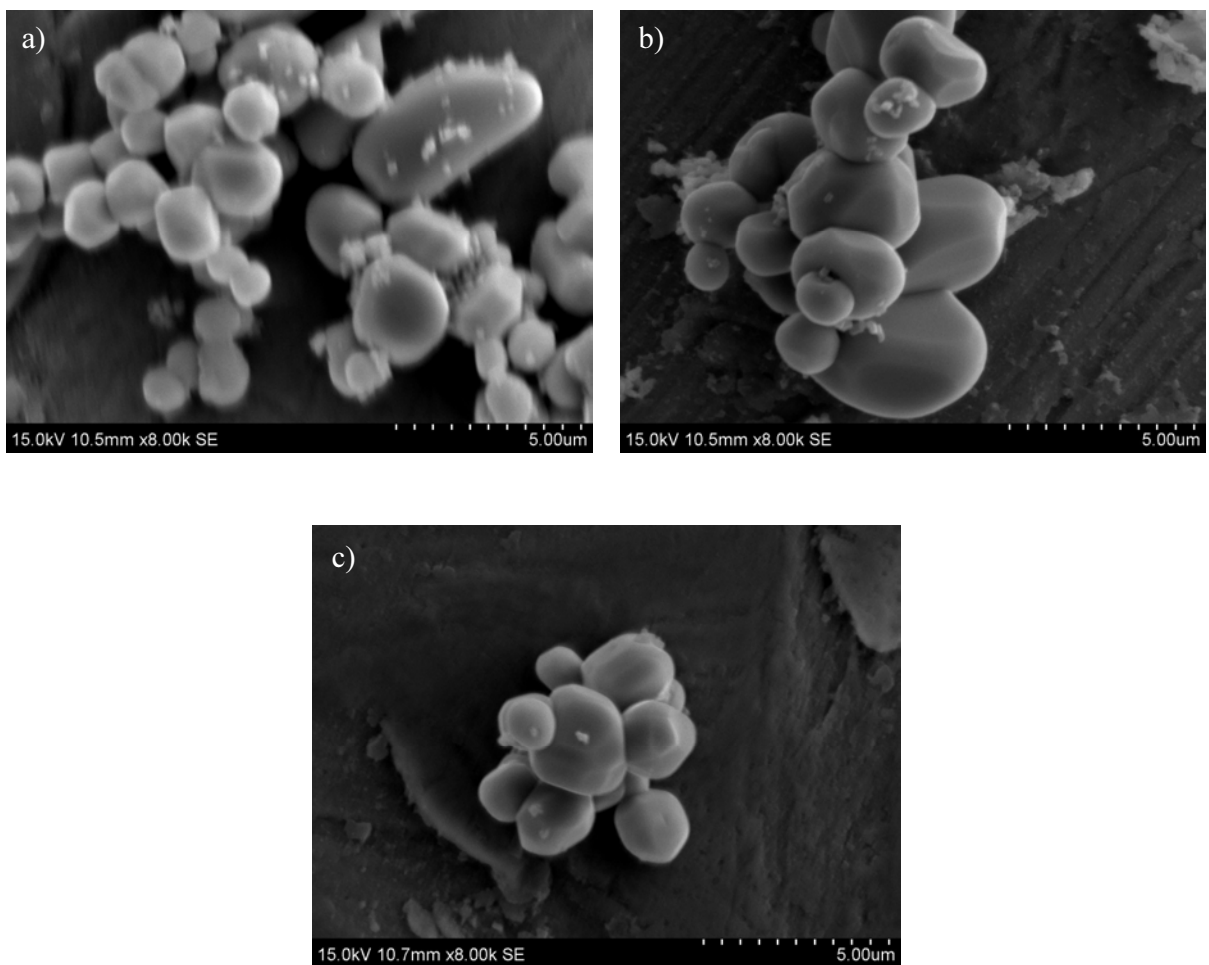
Zatem w przypadku zmiany tempa grzania oraz chłodzenia w trakcie syntezy w metodzie syntezy w stopionej soli, nie można zauważyć korelacji pomiędzy zmianą tego parametru a morfologią proszku.



Rysunek 6.5 : Obraz uzyskany za pomocą mikroskopu elektronowego SEM proszku niobanu lantanu domieszkowanego wapniem ($La_{0,995}Ca_{0,005}NbO_4$) syntezowanego metodą stopionej soli w temperaturze 1000°C, przez 4 h, przy tempie grzania/chłodzenia: a) 1 °C/min, b) 4 °C/min, c) 10 °C/min.

III. Wpływ czasu wygrzewania

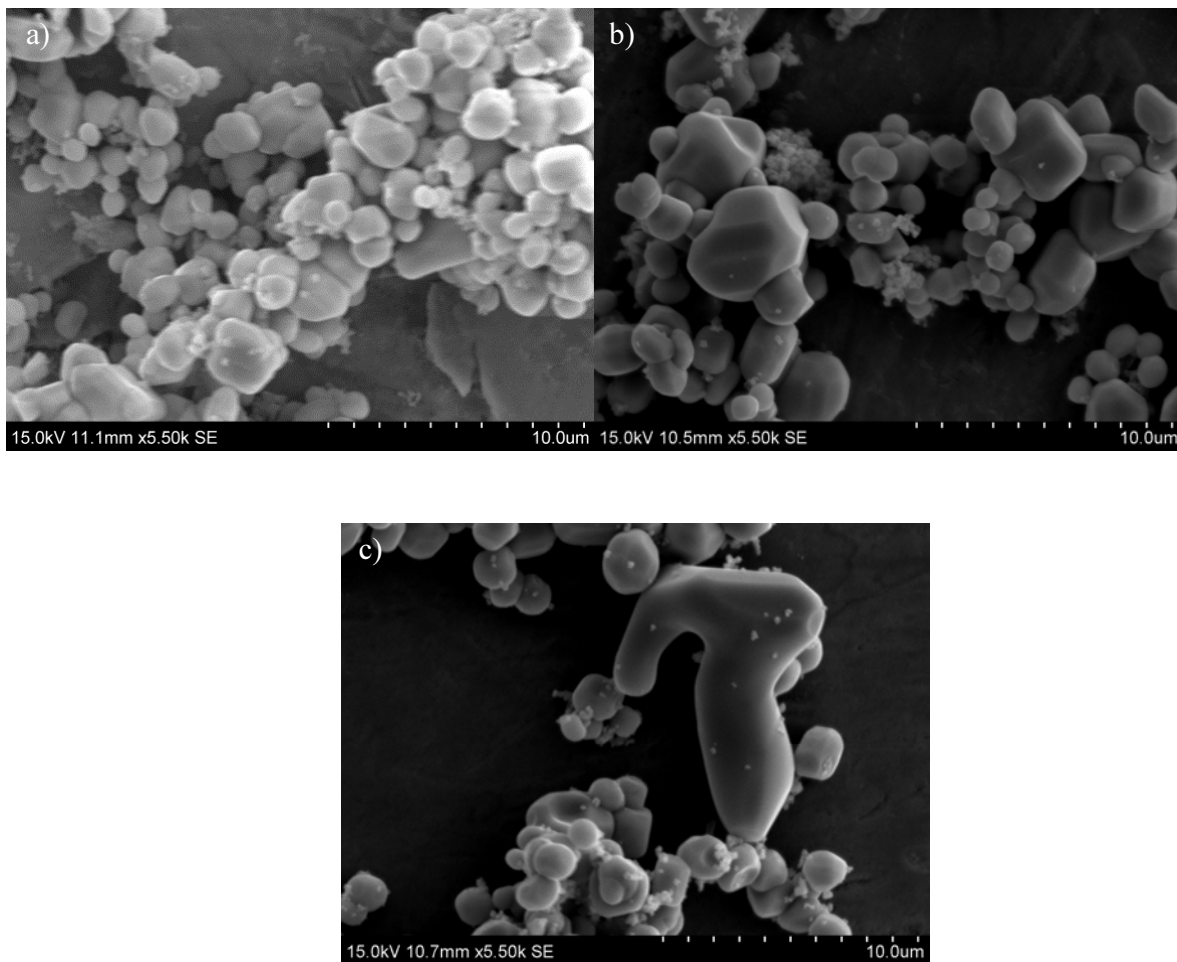
Zbadano również wpływ czasu wygrzewania na morfologię proszków. Dla próbek wygrzewanych przez 10 minut (Rysunek 6.6a), 4 godziny (Rysunek 6.6b) oraz 24 godziny (Rysunek 6.6c) stwierdzono podobny rozkład rozmiarów ziaren w granicach 1-5 μm . Kształt ziaren dla wszystkich długości czasu wygrzewania był również podobny. W przypadku zmiany tempa grzania oraz chłodzenia w trakcie syntezy w metodzie syntezy w stopionej soli nie znaleziono silnej korelacji pomiędzy zmianą tego parametru a morfologią proszku.



Rysunek 6.6: Obraz uzyskany za pomocą mikroskopu elektronowego SEM proszku niobanu lantanu domieszkowanego wapniem ($\text{La}_{0,995}\text{Ca}_{0,005}\text{NbO}_4$) syntezowanego metodą stopionej soli w temperaturze 1000°C z tempem grzania/chłodzenia $4^\circ\text{C}/\text{min}$, oraz czasem wygrzewania a) 10minut, b) 4h, c) 24h.

IV. Wpływ proporcji soli i substratów

Zbadano morfologię proszku wytworzonego w trzech różnych proporcjach wagowych soli i tlenków substratów: 2:1 (Rysunek 6.7a), 3:1 (Rysunek 6.7b) oraz 4:1 (Rysunek 6.7c). Zmiana ilości soli w stosunku do substratów powoduje zwiększenie lub zmniejszenie objętości cieczy, w której zachodzi synteza. Z analizy zdjęć mikroskopowych wynika, że w zależności od stosunku wagowego soli i substratów morfologia ziaren się zmienia. W przypadku stosunku 2:1 dystrybucja rozmiarów ziaren jest dość równomierna, a rozmiary ziaren wynoszą 0,5-2 μ m. Ponadto, nie jest obserwowane pojawienie się dużych aglomeratów ziaren oraz ziaren o wielkości znacznie większych rozmiarach niż średnia. W przypadku stosunku wagowego 3:1 obserwowane jest pojawienie się dużych ziaren o rozmiarze powyżej 5 μ m. Z kolei dla próbek syntezowanych przy dużej zawartości stopionej soli tj. w stosunku wagowym 4:1 zaobserwowano pojawienie się ziaren o rozmiarach dochodzących nawet do 10 μ m (Rysunek 6.6c). Zjawisko rozrostu ziaren w przypadku zwiększania ilości soli w stosunku do ilości substratów jest najprawdopodobniej związane z łatwiejszym rozpuszczaniem mniejszych ziaren w większej ilości rozpuszczalnika jakim w tym przypadku jest sól przez co dojrzewanie Ostwalda może zachodzić w sposób bardziej efektywny niż w przypadku gdy rozpuszczanie ziaren następuje w mniejszej ilości soli.

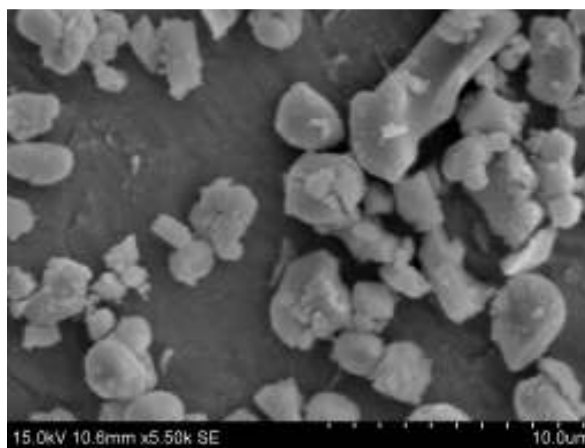


Rysunek 6.7: Obraz uzyskany za pomocą mikroskopu elektronowego SEM proszku niobanu lantanu domieszkowanego wapniem ($La_{0,995}Ca_{0,005}NbO_4$) syntezowany metodą stopionej soli w temperaturze $1000^{\circ}C$ z tempem grzania/chłodzenia $4^{\circ}C/min$, oraz czasem wygrzewania 4h. Stosunek wagowy soli do substratów a) 2:1, b) 3:1 c) 4:1.

6.2.3 Morfologia proszków niobanu lantanu domieszkowanego magnezem

Ze względu na wybór do szerszych badań domieszkowania magnezem, przeprowadzono analizę morfologii proszku $\text{La}_{0,98}\text{Mg}_{0,02}\text{NbO}_4$. Ze względu na najbardziej optymalną morfologię oraz zachowanie systematyki wybrano następujące parametry syntezy: temperatura syntezy 1000°C , czas wygrzewania 4 h, tempo grzania i chłodzenia $4^\circ/\text{min}$, stosunek soli do substratów 2:1. Na rysunku 6.8 zaprezentowano obraz z mikroskopu SEM proszków przygotowanych tą metodą.

Proszek niobanu lantanu domieszkowanego magnezem wykazuje jednolitą morfologię, ziarna są wyraźnie spłaszczone a ich wielkość znajduje się w zakresie od 1-5 μm .

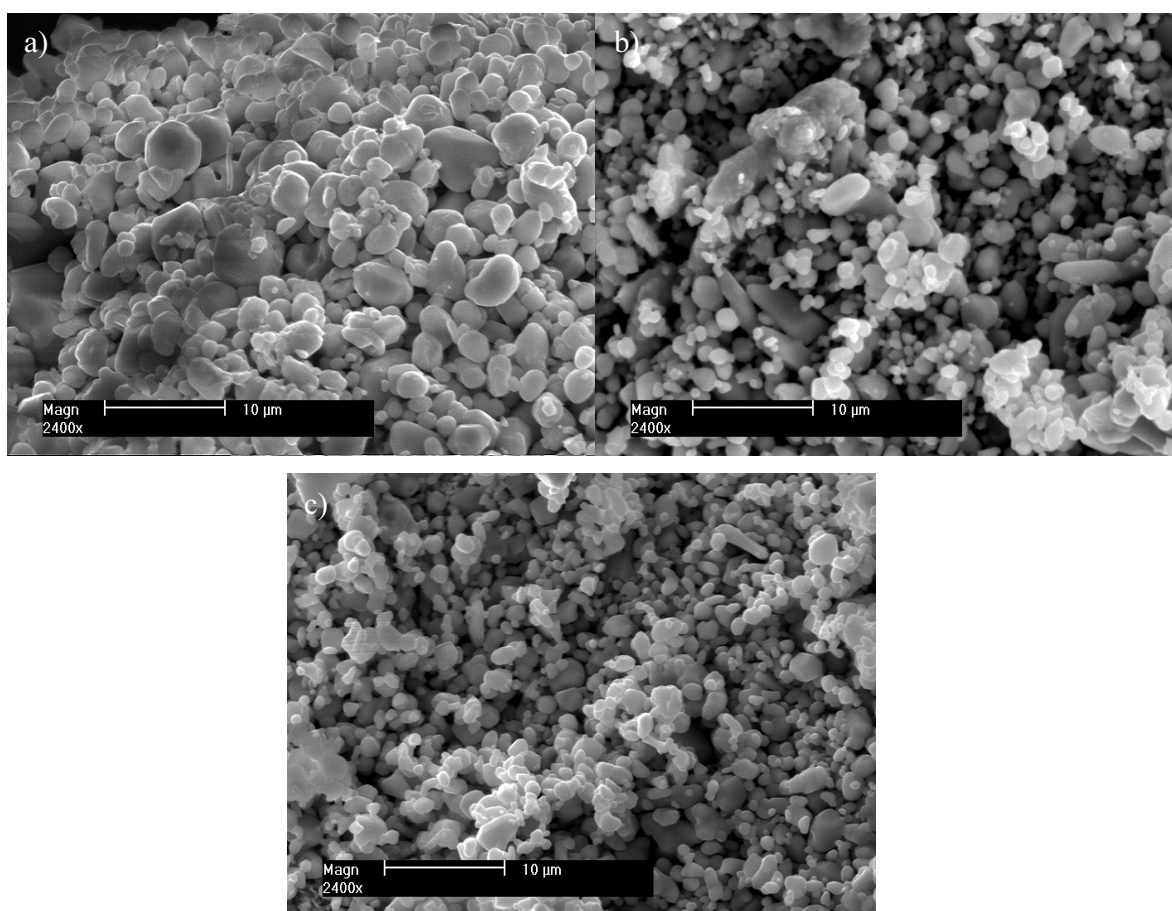


Rysunek 6.8: Obraz uzyskany za pomocą mikroskopu elektronowego SEM proszku niobanu lantanu domieszkowanego magnezem ($\text{La}_{0,98}\text{Mg}_{0,02}\text{NbO}_4$) wytworzony metodą stopionej soli w temperaturze 1000°C z tempem grzania/chłodzenia $4^\circ/\text{min}$, całkowity czas wygrzewania: 4h.

6.2.4 Dobór temperatury spiekania proszków wytworzonych metodą syntezy w stopionej soli

Ze względu na to, że proszki wytworzone metodą syntezy w stopionej soli wykazują względnie duży średni rozmiar ziaren (tj. około 2 μm) zagęszczenie próbek litych stanowiła oddzielne zagadnienie eksperymentalne. We wstępnej fazie badań stosowaną temperaturą syntezy próbek litych z proszku wytworzonego metodą

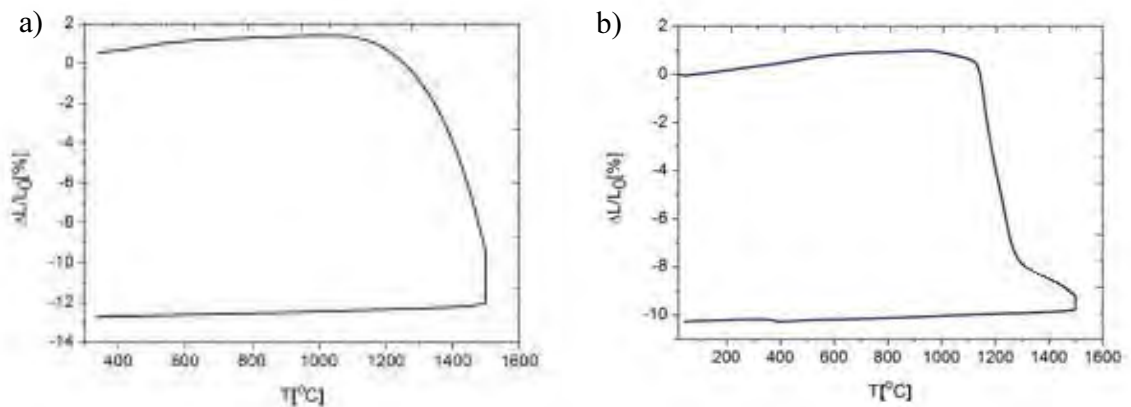
stopionej soli była temperatura 1200°C – była to temperatura optymalna w przypadku proszku wytworzonego metodą syntezy w fazie stałej. Jednakże w przypadku proszków wytworzonych metodą syntezy w stopionej soli próbki wytworzone w tej temperaturze wykazywały porowatość w zakresie 20-30%², co uniemożliwiało wiarygodny pomiar właściwości elektrycznych związku. Na rysunku 6.9 zaprezentowano zdjęcia z mikroskopu elektronowego próbek wytworzonych w proszkach MSS w temperaturze 1200°C. Można na nich zauważyć dużą liczbę porów zarówno otwartych jak i zamkniętych, jak również jednorodną morfologię spieków.



Rysunek 6.9 : Obraz z mikroskopu elektronowego SEM próbek litych wytworzonych z proszków niobanu lantanu wytworzonych metodą stopionej soli domieszkowanie a) wapniem, b) magnezem, c) strontem [30].

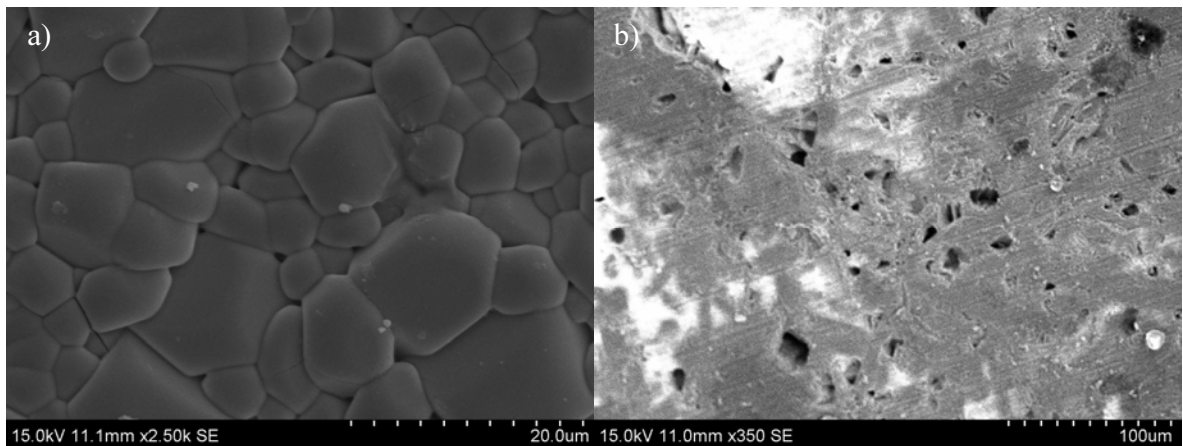
² Przez porowatość rozumie się stosunek gęstości empirycznej, wyznaczonej poprzez pomiar metodą Archimedesusa w izopropanolu, a gęstości teoretycznej związku, wyrażony w procentach.

W celu zbadania procesu spiekania proszków wytworzonych metodą syntezy w stopionej soli przeprowadzono, w trakcie stażu w NTNU, badanie metodą dylatometrii. Wyniki tych pomiarów zaprezentowano na rysunku 6.10.



Rysunek 6.10: *Badanie względnej zmiany długości próbki niobanu lantanu domieszkowanego a) wapniem, b) magnezem, w trakcie spiekania do temperatury 1500°C.*

Na podstawie wyników badań spiekania ustalono, że temperaturą spiekania, przy której można się spodziewać uzyskania materiału o dużej gęstości jest temperatura 1500°C. Wybór tej temperatury został potwierdzony badaniami gęstości względnej próbek. Dla materiału spiekane w temperaturze 1500°C uzyskano porowatość na poziomie 2% co można uznać za poziom wystarczający do dalszych badań eksperymentalnych. Dla potwierdzenia uzyskania odpowiedniej morfologii próbek przeprowadzono badania mikroskopowe SEM spieków. Rysunek 6.11 przedstawia zdjęcia z mikroskopu SEM próbek niobanu lantanu domieszkowanego magnezem.



Rysunek 6.11: *Obrazy z mikroskopu SEM niobanu lantanu domieszkowanego magnezem spiekanego ($La_{0,98}Mg_{0,02}NbO_4$) w temperaturze $1500^{\circ}C$ przez 12h. a) powierzchnia próbki, b) zeszlifowany przełom próbki.*

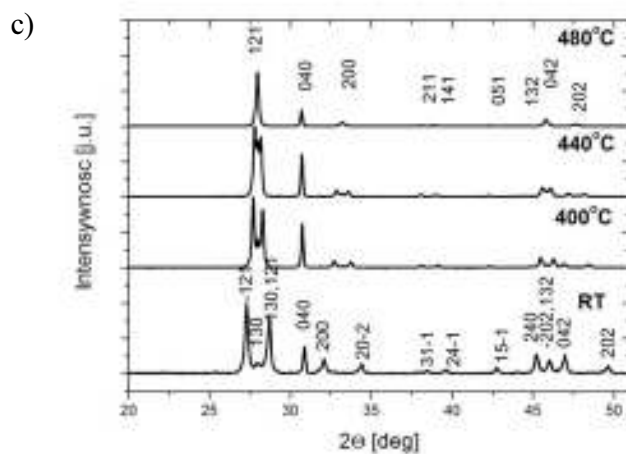
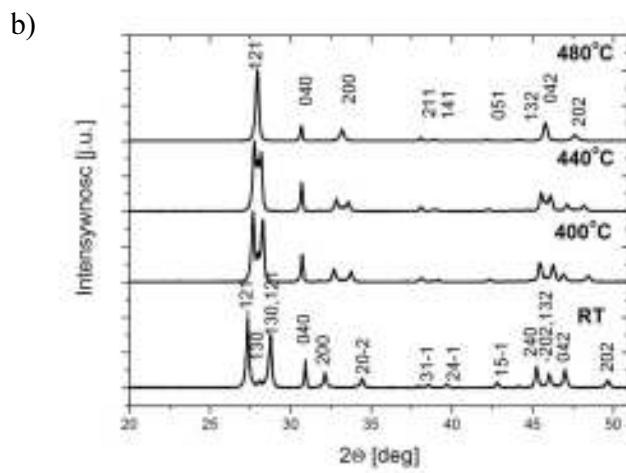
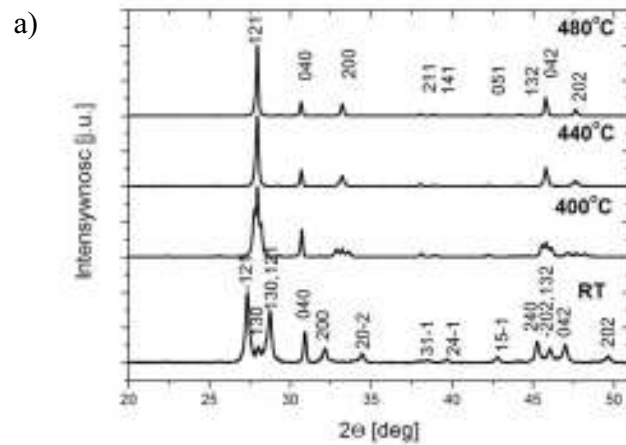
Na obrazach SEM można zauważyć, że powierzchnia próbek jest powierzchnią litą, a ziarna mają rozmiar od 3 do 10 μm . Potwierdza to że otrzymano próbki o małej porowatości co zostało również potwierdzone przez badanie gęstości metodą Archimedes'a (porowatość rzędu 2%).

7. Właściwości strukturalne domieszkowanego niobanu lantanu

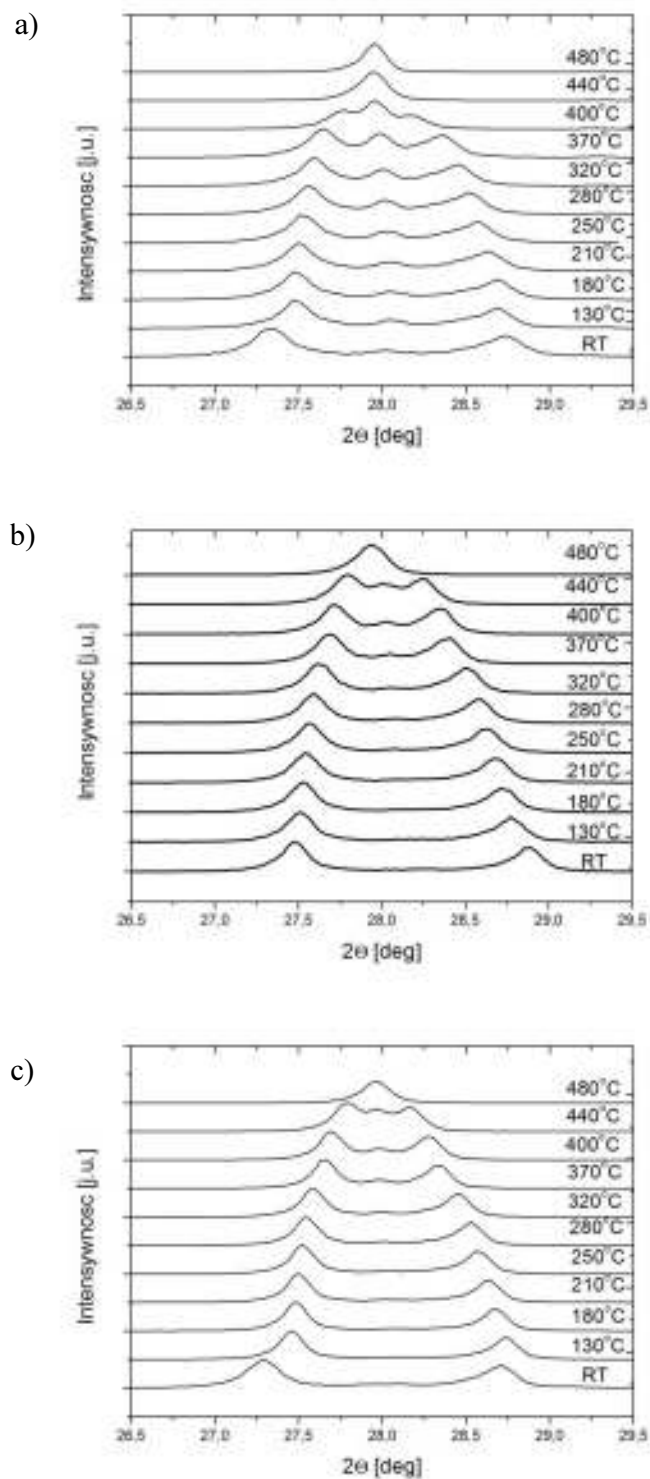
7.1 Ferroelastyczna przemiana fazowa pomiędzy fazą jednoskośną a tetragonalną w domieszkowanych niobanach lantanu.

W celu zbadania wpływu domieszkowania na strukturalną przemianę fazową w niobanie lantanu przeprowadzono badania metodą wysokotemperaturowej rentgenografii strukturalnej. Zbadano nioban lantanu domieszkowany strontem, wapniem oraz magnezem – wszystkie materiały zostały przygotowane metodą syntezy w stopionej soli zgodnie z opisem w Rozdziale 6.2.3. Wstępne pomiary przeprowadzono w trzech temperaturach 400°C, 440°C i 480°C, gdzie oczekiwano przemiany fazowej. Dyfraktogramy zarejestrowane w tych temperaturach, dla poszczególnych domieszek, zostały zaprezentowane na rysunku 7.1. Pomiary prowadzono w stałej temperaturze, a szybkość ogrzewania próbki pomiędzy poszczególnymi pomiarami wynosiła 5K/min.

W celu określenia zakresu temperatur, w których zachodzi przemiana fazowa zwiększono częstotliwość pomiaru oraz zawężono zakres kątowy do zakresu kątów $2\theta=26,5-29,5^\circ$, który obejmuje refleksy dyfrakcyjne o największej intensywności w dyfraktogramie fazy jednoskośnej i tetragonalnej niobanu lantanu. Dyfraktogramy rejestrowane w poszczególnych temperaturach dla trzech różnych domieszek w zakresie kątów $26,5-29,5^\circ$ zostały umieszczone na rysunku 7.2. Również w tym przypadku pomiary prowadzono w stałej temperaturze, a szybkość ogrzewania próbki pomiędzy poszczególnymi pomiarami wynosiła 20K/min.



Rysunek 7.1: Dyfraktogramy rejestrowane w różnych temperaturach próbek domieszkowanych w 2% a) wapniem, b) magnezem, c) strontem. Tempo zmiany temperatury: 5K/min. Zakres 2θ : 20-50°[30].



Rysunek 7.2: Dyfraktogramy rejestrowane w różnych temperaturach próbek domieszkowanych w 2% a) wapniem, b) magnezem, c) strontem. Tempo zmiany temp.: 20K/min. Zakres 2θ : 26,5- 29,5°[30].

Dla próbki domieszkowanej wapniem już w 130°C można zaobserwować niewielki refleks dyfrakcyjny pochodzący od płaszczyzny (121) komórki tetragonalnej LaNbO_4 , natomiast w przypadku domieszkowania strontem i magnezem występuje on powyżej 320°C. Obecność refleksów dyfrakcyjnych odpowiadających fazie tetragonalnej w temperaturze znacznie niższej niż temperatura przemiany fazowej jest zjawiskiem trudnym do wyjaśnienia ale obserwowanym również przez innych autorów. Do tej pory zaproponowano trzy możliwe wyjaśnienia. M. Huse i in. zaproponowali gradient temperatury jako główną przyczynę współistnienia dwóch odmian polimorficznych [25]. W przypadku wyników zaprezentowanych w niniejszej pracy próbka miała grubość około 0,5 mm, zatem różnice temperatur w obrębie próbki sięgające kilkadziesiąt stopni są mało prawdopodobne. Hipotezę tę odrzucili również Malavasi i in. i zaproponowali jako wyjaśnienie tego zjawiska separację faz spowodowaną dyfuzją kationów [36]. Z kolei Kriven i in. rozważali wpływ wielkości ziaren krystalicznych na temperaturę przejścia fazowego. Zaproponowali oni, że większe ziarna przechodzą przemianę fazową w niższej temperaturze niż ziarna mniejszych rozmiarów [57]. Współistnienie fazy tetragonalnej i jednoskośnej może również wynikać z ferroelestrycznej natury przemiany fazowej. Temperatura tego typu przemiany zależy od ciśnienia, w wyniku czego w materiale składającym się z różnie odkształconych krystalitów przemiana może być obserwowana nie w jednej temperaturze ale w szerokim przedziale temperatur.

Całkowite wyodrębnienie głównego refleksu charakterystycznego dla fazy tetragonalnej dla próbki domieszkowanej wapniem następuje już w 440°C, gdy w przypadku pozostałych domieszek ma to miejsce powyżej 480°C. Oznacza to, że temperatura przemiany fazowej, zależy od pierwiastka stanowiącego domieszkę. Głównym czynnikiem, który decyduje o wpływie domieszek na temperaturę przemiany fazowej jest ich promień jonowy (w tabeli 7.1 porównano podstawowe właściwości domieszek). Co ciekawe, umieszczenie w podsiłci A zarówno mniejszego jak i większego jonu niż lantan prowadzi do obniżenia temperatury przemiany fazowej. Nioban lantanu domieszkowany wapniem

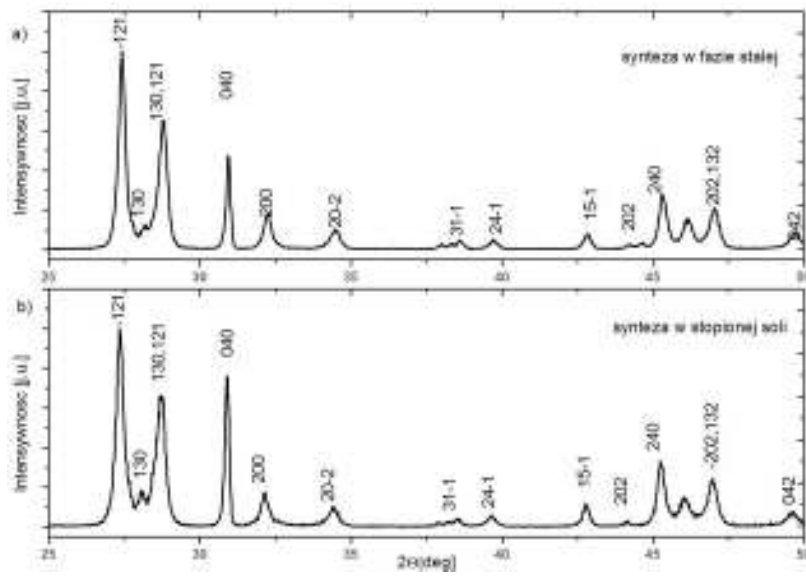
charakteryzuje się najniższą temperaturą przemiany, mimo że różnica promieni jonowych wynosi tylko 4%. Biorąc pod uwagę duże różnice pomiędzy promieniami jonowymi badanych domieszek, ich wpływ na temperaturę przemiany fazowej, (około 60°C) można uznać za słaby. Jest to najprawdopodobniej związane z tym, że przemiana fazowa jest związana ze zmianą liczby koordynacyjnej niobu, nie lantanu [23]. W przypadku domieszkowania niobanu lantanu w podsieci B ten efekt jest zdecydowanie bardziej wyraźny, co zostało pokazane na przykład w przypadku częściowego zastąpienia niobu wanadem [27].

Tabela 7.1: *Promień jonowy oraz liczba koordynacyjna dla pierwiastków stosowanych jako domieszki w $LaNbO_4$.*

	Ca ²⁺	Sr ²⁺	Mg ²⁺	La ³⁺ (brak domieszki)
Promień jonowy [Å]	1,12	1,26	0,89	1,16
Liczba koordynacyjna	8	8	8	8
Zakres występowania refleksów dyfrakcyjnych obu faz	130-440°C	320-480°C	320-480°C	430-500°C

7.2 Analiza rentgenograficzna próbek litych $\text{La}_{0,97}\text{Mg}_{0,02}\text{NbO}_4$

Metoda syntezy w stopionej soli jest metodą syntezy wykorzystywaną w celu wytworzenia proszków ceramicznych o określonej mikrostrukturze. W przypadku niobanu lantanu domieszkowanego magnezem celem wykorzystania tej metody było otrzymania proszków o takiej morfologii aby po drugim etapie syntezy próbek otrzymać próbki o wyróżnionym kierunku krystalograficznym. Próbki przygotowano zgodnie z opisem zamieszczonym w Rozdziale 6.2.3. Rysunek 7.3 przedstawia dyfraktogramy próbek niobanu lantanu domieszkowanego magnezem wytworzonych metodą syntezy w fazie stałej oraz metodą stopionej soli. Można zauważyć, że względna intensywność refleksów dyfrakcyjnych pochodzących od płaszczyzn (040) w dyfraktogramach próbek wytworzonych różnymi metodami różni się. W przypadku dyfraktogramu próbki wytworzonej z proszków wytworzonych metodą stopionej soli refleks ten ma większą względną wysokość oraz jest węższy niż odpowiadający mu refleks w dyfraktogramie próbki wytworzonej metodą syntezy w fazie stałej. Świadczyć to może o tym, że w próbce wytworzonej metodą stopionej soli wyróżniony jest kierunek wzrostu kryształów prostopadły do tej płaszczyzny. Również przeprowadzona analiza Rietvelda potwierdza preferowaną orientację krystalitów w próbkach wytworzonych metodą stopionej soli, jest to kierunek [010]. Istnienie wyróżnionego kierunku krystalograficznego świadczy o tym, że kształt krystalitów tworzących się w czasie krystalizacji ma niską symetrię (np. mogą tworzyć się krystality o kształcie płytek). Nioban lantanu krystalizuje w strukturze tetragonalnej o znacznie różniących się od siebie parametrach a i c , zatem można oczekiwać dużej anizotropii kształtu. Zjawisko to jest znacznie bardziej widoczne dla materiałów wytworzonych metodą stopionej soli niż metodą reakcji w fazie stałej. Wynika to stąd, że w trakcie syntezy w stopionej soli krystalizacja przebiega w środowisku cieczy i dzięki temu ziarna otrzymywanego proszku mają bardziej jednorodny kształt niż w przypadku innych metod, w których . Płaskie ziarna w trakcie prasowania układają się w sposób równoległy powodując anizotropię próbki[58,59]



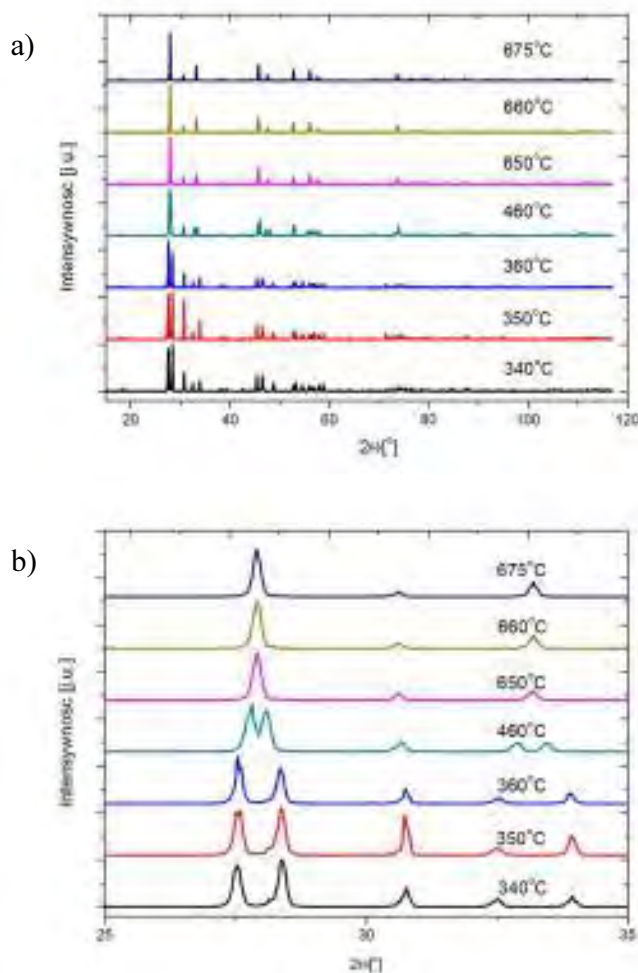
Rysunek 7.3: Dyfraktogramy próbek $\text{La}_{0.98}\text{Mg}_{0.02}\text{NbO}_4$ wytworzonych metodą syntezy a) syntezy w fazie stałej i b) w stopionej soli.

7.3 Wysokotemperaturowa analiza strukturalna $\text{La}_{0,98}\text{Mg}_{0,02}\text{NbO}_4$

Wszystkie próbki opisane w poniższym Rozdziale zostały wytworzone w warunkach opisanych w Rozdziale 6.2.3.

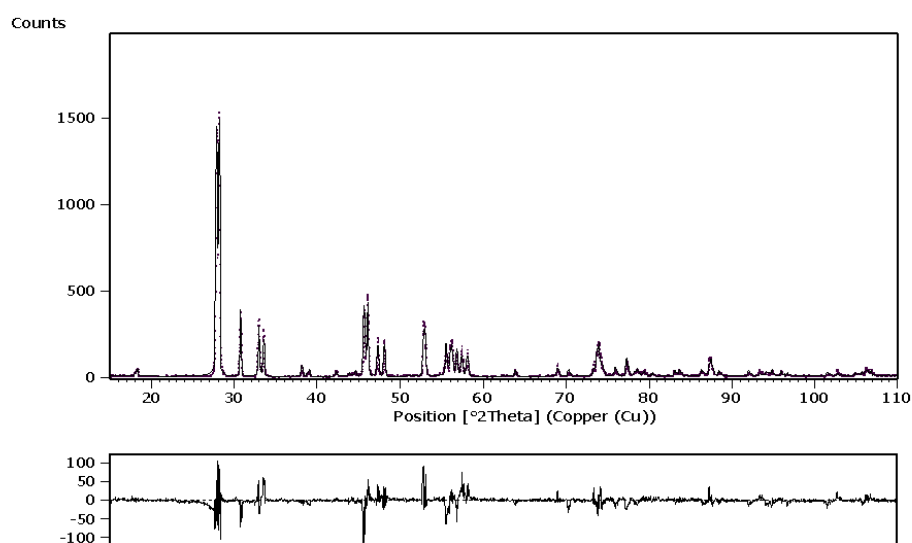
7.3.1 Wyniki analizy metodą wysokotemperaturowej dyfraktometrii rentgenowskiej

Przeprowadzono badania dyfrakcyjne próbek $\text{La}_{0,98}\text{Mg}_{0,02}\text{NbO}_4$ w zakresie temperatur od temperatury pokojowej do 675°C w szerokim zakresie kątów 2θ od 10 do 120° . Wyniki tych pomiarów zaprezentowano na rysunku 7.4.



Rysunek 7.4: Dyfraktogramy $\text{La}_{0,98}\text{Mg}_{0,02}\text{NbO}_4$ zarejestrowane w różnych temperaturach a) zakres 2θ : 20 - 120° , b) zakres 2θ : 25 - 35°

Na podstawie analizy Rietvelda obliczono stałe sieci w poszczególnych temperaturach. Wyniki umieszczono w tabeli 7.2. Rysunek 7.5 przedstawia przykładowy wynik analizy Rietvelda dyfraktogramu próbki $\text{La}_{0,98}\text{Mg}_{0,02}\text{NbO}_4$. Jakość dopasowania w analizie Rietvelda (wartość R_p) wynosiła 15% w przypadku dopasowania widm rejestrowanych w temperaturach poniżej 350°C oraz 23% w przypadku temperatur powyżej temperatury przejścia fazowego (490°C).



Rysunek 7.5 Zmierzony (linia kropkowana) oraz obliczony (linia ciągła) dyfraktogram $\text{La}_{0,98}\text{Mg}_{0,02}\text{NbO}_4$ w 470°C . Dolna krzywa prezentuje różnicę pomiędzy dyfraktogramem zmierzonym a obliczonym na podstawie danych teoretycznych [31].

7.3.2 Analiza wpływu temperatury na stałe sieci $\text{La}_{0,98}\text{Mg}_{0,02}\text{NbO}_4$

Zależność parametrów komórki elementarnej $\text{La}_{0,98}\text{Mg}_{0,02}\text{NbO}_4$ od temperatury przedstawiono w tabeli 7.2 i Rys 7.6.

Można zauważyć, że wraz ze wzrostem temperatury objętość komórki elementarnej monotonicznie rośnie, natomiast przebieg zależności temperaturowej poszczególnych parametrów komórek elementarnych wynika z charakteru przemiany fazowej pomiędzy strukturą jednoskośną a tetragonalną. Wartość kąta β

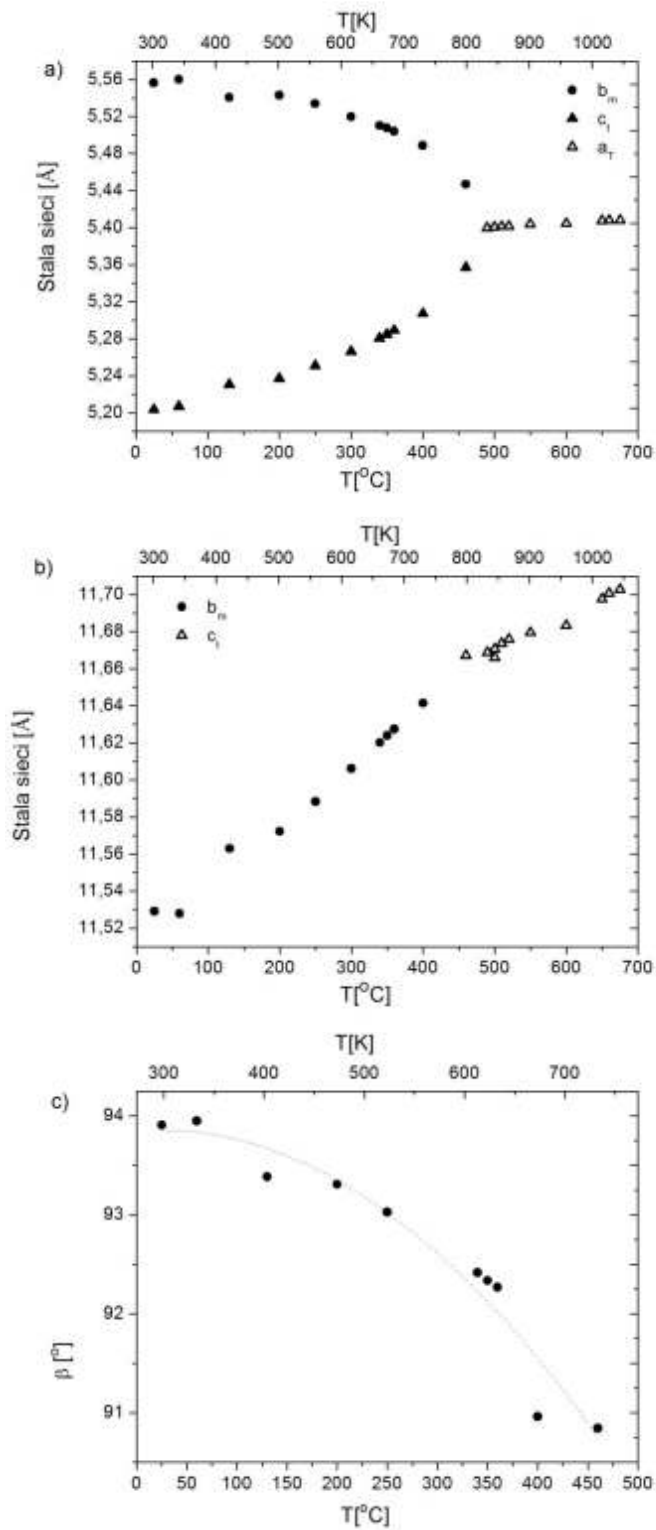
w temperaturze pokojowej wynosi około $93,91^{\circ}\text{C}$. Wraz ze wzrostem temperatury obserwowany jest spadek wartości kąta β , który w temperaturze przemiany fazowej osiąga wartość 90° (Rysunek 7.6c). Jak opisano w rozdziale 3.2 przemiana fazowa związana jest z przeorientowaniem układu krystalograficznego. Oś c w strukturze tetragonalnej odpowiada osi b w strukturze jednoskośnej.

Oznacza to, że wartości parametrów sieci b oraz c w komórce jednoskośnej (zamknięte symbole na rysunku 7.6a) muszą dążyć do jednej wspólnej wartości, która równa jest stałej sieci a dla komórki tetragonalnej (symbole otwarte na rysunku 7.6a). Stała b fazy jednoskośnej w tym samym czasie dąży do wartości stałej c dla fazy tetragonalnej (Rysunek 7.6b). Jednocześnie wraz ze wzrostem temperatury kąt β dąży do wartości 90° (Rysunek 7.6c).

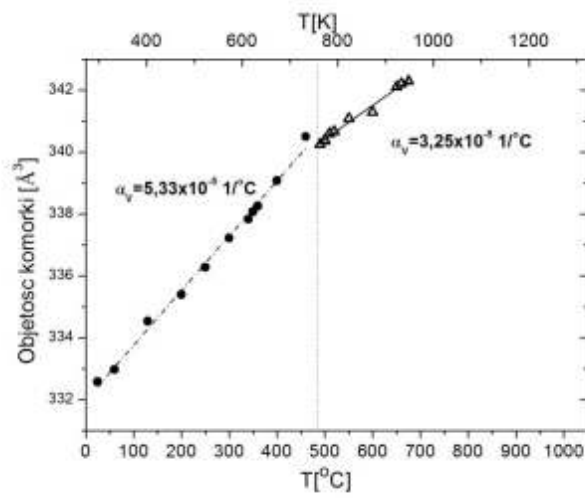
Na podstawie zależności objętości komórki elementarnej od temperatury zaprezentowanej na rysunku 7.7 wyznaczono współczynnik rozszerzalności objętościowej $\text{La}_{0,98}\text{Mg}_{0,02}\text{NbO}_4\text{W}$ przedziale temperatur, od temperatury pokojowej do temperatury przemiany fazowej (490°C) wynosi on $5,33 \times 10^{-5} \text{ 1/K}$, a dla zakresu temperatur powyżej temperatury przemiany fazowej $3,25 \times 10^{-5} \text{ 1/K}$.

Tabela 7.2: Parametry komórki elementarnej $La_{0,98}Mg_{0,02}NbO_4$ w zależności od temperatury [31].

Temperatura [°C]	a [Å]	b [Å]	c [Å]	β [°]	V[Å ³]
25	5,5564(1)	11,5291(3)	5,2037(2)	93,908(2)	332,573
60	5,5601(1)	11,5279(3)	5,2072(1)	93,949(1)	332,969
130	5,5407(1)	11,5629(3)	5,2308(1)	93,384(2)	334,533
200	5,5431(2)	11,5722(3)	5,2373(1)	93,308(2)	335,394
250	5,5341(2)	11,5883(3)	5,2510(2)	93,028(2)	336,279
300	5,5197(2)	11,6061(3)	5,2664(2)	91,748(2)	337,222
340	5,5104(2)	11,6202(3)	5,2807(2)	92,417(2)	337,831
350	5,5079(4)	11,6240(5)	5,2848(2)	92,336(2)	338,069
360	5,5042(3)	11,6274(5)	5,2893(2)	92,267(2)	338,250
400	5,4887(2)	11,6414(4)	5,3074(2)	90,900(2)	339,07
460	5,4478(4)	11,6672(0)	5,3575(2)	90,8442(8)	340,491
490	5,3999(4)	-	11,6689(7)	90	340,255
500	5,4006(1)	-	11,6708(2)	90	340,389
510	5,4015(1)	-	11,6737(3)	90	340,600
520	5,4016(2)	-	11,6761(4)	90	340,676
550	5,4041(1)	-	11,6796(2)	90	341,090
600	5,4048(1)	-	11,6835(3)	90	341,295
650	5,4079(1)	-	11,6979(3)	90	342,112
660	5,4081(1)	-	11,7007(3)	90	342,215
675	5,4082(1)	-	11,7028(3)	90	342,289



Rysunek 7.6: Zależność stałych sieci (a, b, c) $\text{La}_{0.98}\text{Mg}_{0.02}\text{NbO}_4$ oraz kąta β od temperatury. Otwarte i pełne symbole oznaczają odpowiednio parametry komórki fazy tetragonalnej ($I41/a$) i jednoskośnej ($I12/a1$). [31]



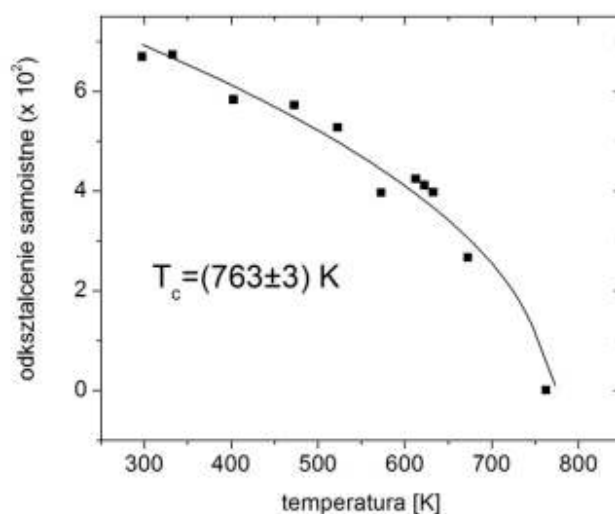
Rysunek 7.7: Zależność objętości komórki elementarnej $\text{La}_{0,98}\text{Mg}_{0,02}\text{NbO}_4$ od temperatury. Otwarte i pełne symbole oznaczają odpowiednio parametry komórki fazy tetragonalnej (I41/a) i jednoskośnej (I12/a1). [31]

7.4 Parametr Landau'a i tensory odkształceń samoistnych dla $\text{La}_{0,98}\text{Mg}_{0,02}\text{NbO}_4$

W celu zbadania przemiany fazowej pomiędzy fazą tetragonalną a jednoskośną zastosowano analizę Landau'a opisaną w rozdziale 3.5. Na podstawie równań (3.23)-(3.25) zostały wyznaczone wartości odkształceń wzdłużnych i ścinających. Następnie na podstawie równania (3.28) wyznaczono wartość skalarną tensora odkształceń samoistnych. Otrzymane wyniki zebrano w tabeli 7.3. Wartości wszystkich odkształceń wykazywały spadek wraz ze wzrostem temperatury, a tym samym wraz ze zbliżaniem się wartości temperatury do temperatury przemiany fazowej. Dla wszystkich temperatur wartość wzdłużnych odkształceń samoistnych jest nieznacznie większa niż wartość bezwzględna odkształceń ścinających. Jednocześnie względna różnica pomiędzy wartościami ich wzrasta wraz ze wzrostem temperatury. W przypadku niedomieszkowanego niobanu lantanu różnica pomiędzy składowymi tensora odkształceń samoistnych była większa niż w przypadku związku domieszkowanego. Dla przykładu, odpowiednie składowe tensora dla LaNbO_4 i $\text{La}_{0,98}\text{Mg}_{0,02}\text{NbO}_4$ wynosiły odpowiednio 19% i 3% w temperaturze pokojowej i 21% i 5% w temperaturze $T/T_c \approx 0,72$ [22]. Jednakże same wartości skalarne odkształceń samoistnych są zbliżone do wartości uzyskanych przez Jiana i współpracowników dla niedomieszkowanego związku [22]. Na rysunku 7.8. zaprezentowano zależność odkształceń samoistnych od temperatury. Otrzymane wyniki są zgodne z zależnością przewidzianą w ramach teorii Landau'a (równanie (3.18)). Na podstawie dopasowania metodą najmniejszych kwadratów krzywej do danych eksperymentalnych wyznaczono temperaturę przemiany fazowej dla badanego materiału. Wynosiła ona $T_c=(490\pm 3)^\circ\text{C}$.

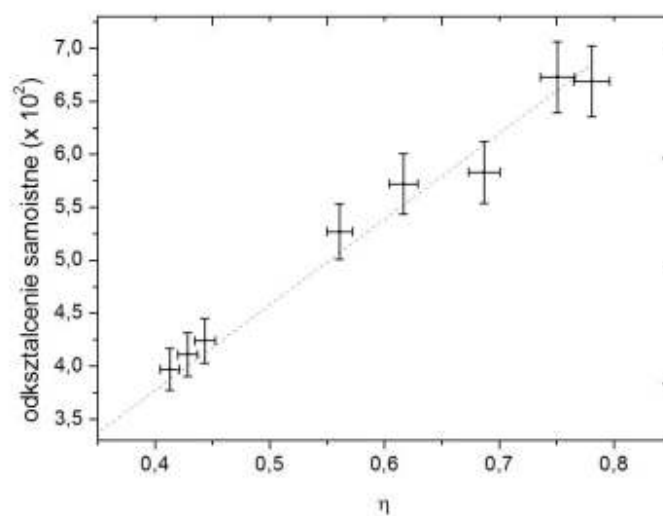
Tabela 7.3: Wartości odkształceń samoistnych (ε_s), odkształcenia ścinającego (v) oraz wzdłużnego (u) w różnych temperaturach [31].

Temperatura [°C]	u	v	ε_s
25	0,0339	-0,0330	0,0669
60	0,0339	-0,0333	0,0673
130	0,0296	-0,0287	0,0583
200	0,0292	-0,0280	0,0572
250	0,0269	-0,0257	0,0527
300	0,0237	-0,0149	0,0396
340	0,0217	-0,0206	0,0424
350	0,0211	-0,0200	0,0411
360	0,0203	-0,0194	0,0397
400	0,0169	-0,0083	0,0266
490	0	0	0



Rysunek 7.8: Zależność pomiędzy odkształceniem samoistnym, a temperaturą dla $La_{0,98}Mg_{0,02}NbO_4$. Linia ciągła odzwierciedla dopasowanie metodą najmniejszych kwadratów zależności temperaturowej na podstawie równania (3.18). [30]

Rysunek 7.9 przedstawia zależność odkształcenia samoistnego od parametru Landau'a. Na podstawie aproksymacji liniowej został wyznaczony współczynnik proporcjonalności pomiędzy tymi dwoma wielkościami. Współczynnik korelacji liniowej R^2 dla tego dopasowania wynosił 0,991. Parametr k będący współczynnikiem proporcjonalności wynosił $11,57 \pm 0,01$ i był wyższy niż podawany przez Jiana i współpracowników dla niedomieszkowanego niobanu lantanu ($k=10,52$) [22]. Liniowa zależność parametru Landau'a oraz wartości odkształceń samoistnych potwierdza to, że zarówno w przypadku materiału niedomieszkowanego jak i domieszkowanego przemiana fazowa jest drugiego rodzaju.



Rysunek 7.9: Zależność pomiędzy odkształceniem samo. parametrem Landau'a dla domieszkowanego niobanu lantanu ($La_{0,98}Mg_{0,02}NbO_4$) [30].

7.3 Współczynnik rozszerzalności liniowej $\text{La}_{0,98}\text{Mg}_{0,02}\text{NbO}_4$ – badania dylatometryczne

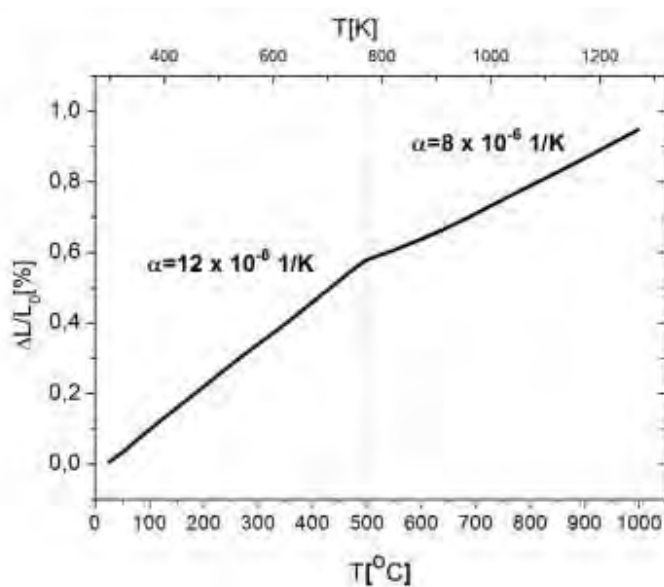
Rysunek 7.10 przedstawia wyniki badania dylatometrycznego $\text{La}_{0,98}\text{Mg}_{0,02}\text{NbO}_4$. Badano próbki o długości początkowej 23,770 mm. Pomiar został wykonany w zakresie temperatur od 35°C do 1000°C z tempem wzrostu i spadku temperatury 2°/min. Wartości współczynnika rozszerzalności liniowej (z ang. thermal expansion coefficient - TEC) wyliczone na podstawie pomiaru są zaprezentowane na rysunku 7.10. Średnia wartość TEC w zakresie temperatur między temperaturą pokojową a 490°C i powyżej 490°C wynosiła odpowiednio $1,2 \times 10^{-5} 1/\text{K}$ i $0,8 \times 10^{-5} 1/\text{K}$. Wartości tych współczynników są zbliżone do wyników otrzymanych przez inne grupy badawczej. Na przykład, dla niedomieszkowanego niobanu lantanu otrzymano współczynnik TEC w temperaturach poniżej i powyżej temperatury przemiany fazowej: $1,53 \times 10^{-5} 1/\text{K}$ i $0,88 \times 10^{-5} 1/\text{K}$ natomiast dla niobanu domieszkowanego wapniem, strontem i barem odpowiednio: $1,2-1,8 \times 10^{-5} 1/\text{K}$, i $0,81-0,91 \times 10^{-5} 1/\text{K}$ [25,60].

Dla ciał izotropowych objętościowy współczynnik rozszerzalności termicznej jest w przybliżeniu trzykrotnie większy niż liniowy współczynnik rozszerzalności termicznej ($\alpha_v \approx 3\alpha_l$). Zgodnie z tym oszacowany na podstawie wyniku pomiaru dylatometrem współczynnik rozszerzalności objętościowej dla zakresu temperatur poniżej 500°C wynosi $3,6 \times 10^{-5} 1/\text{K}$, a dla temperatur wyższych $2,4 \times 10^{-5} 1/\text{K}$. Wartości te są zgodne co do rzędu wielkości ze współczynnikami rozszerzalności objętościowej obliczonymi na podstawie pomiarów dyfrakcyjnych (odpowiednio $5,3 \times 10^{-5} 1/\text{K}$ i $3,2 \times 10^{-5} 1/\text{K}$). Różnica pomiędzy tymi wartościami wynika najprawdopodobniej z anizotropii próbki oraz jej porowatości, która nie jest uwzględniana w trakcie wyznaczania współczynnika rozszerzalności objętościowej poprzez badanie XRD. Ponadto wyróżniony kierunek krystalograficzny w przypadku próbek litychrównież może wywierać wpływ na wartość tego współczynnika.

Zmiana wartości TEC w temperaturze około 500°C jest skorelowana z przemianą fazową. Otrzymane wyniki pokazują, że faza jednoskośna wykazuje większy niż faza tetragonalna współczynnik rozszerzalności termicznej. Względna

różnica pomiędzy wartością TEC dla fazy jednoskośnej i tetragonalnej wynosi 33% i jest mniejsza niż w przypadku materiału niedomieszkowanego (42%). Wartości liniowego współczynnika rozszerzalności termicznej oraz jego względnej zmiany wskutek przemiany fazowej otrzymane w ramach prezentowanej pracy są zbliżone do wartości otrzymanych przez innych autorów dla innych domieszek [25,60].

Wyznaczona na podstawie badań dylatometrycznych temperatura przemiany fazowej wynosi $494 \pm 1^\circ\text{C}$. Otrzymany wynik jest zgodny z temperaturą przemiany fazowej wyznaczoną z zależności tensora odkształceń samoistnych (490 ± 3) $^\circ\text{C}$.



Rysunek 7.10: Zależność względnej zmiany długości próbki $\text{La}_{0,98}\text{Mg}_{0,02}\text{NbO}_4$ w funkcji temperatury [31].

7.4 Analiza termograwimetryczna $\text{La}_{0,98}\text{Mg}_{0,02}\text{NbO}_4$

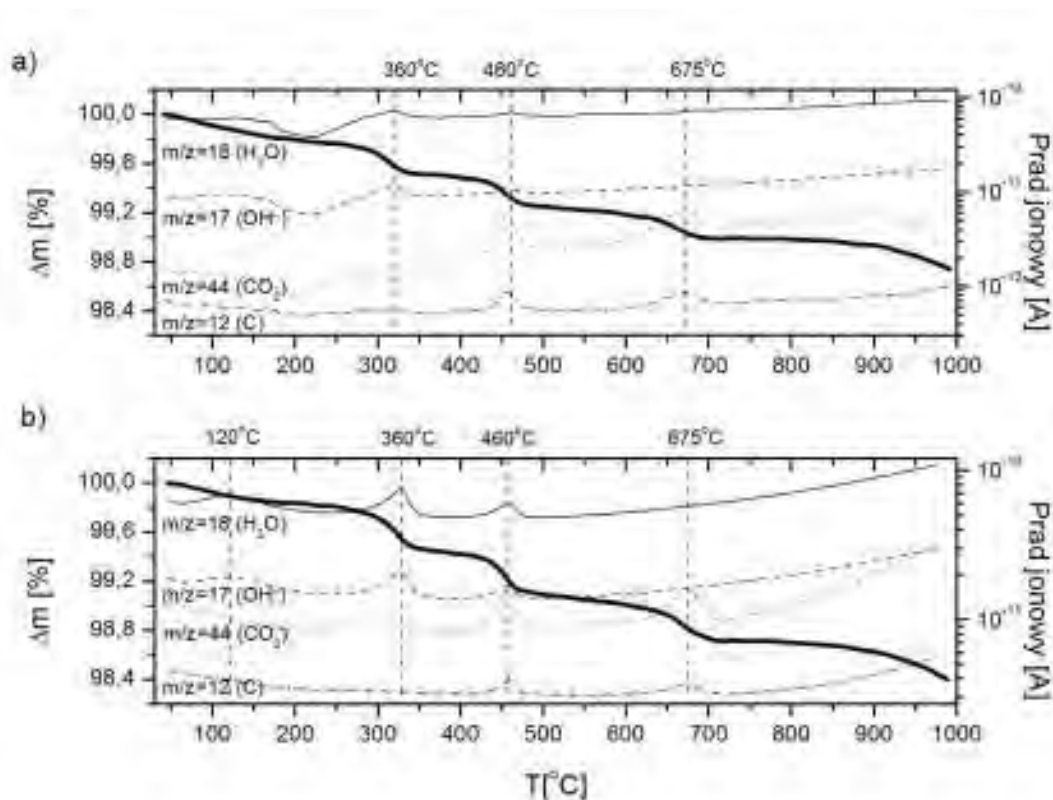
Badanie termograwimetryczne zostało przeprowadzone w dwóch różnych atmosferach, w zakresie temperatur do temperatury pokojowej do temperatury 1000°C , masa próbek wynosiła około 40g. W trakcie pomiarów przy pomocy spektrometru masowego zarejestrowano emisję jonów o stosunku masy do liczby atomowej (m/Z) 18, 17, 44 oraz 12. Jest to związane z emisją odpowiedniowody, grupy hydroksylowej, dwutlenku węgla oraz węgla cząsteczkowego. Wyniki analizy termograwimetrycznej przedstawiono na rysunku 7.11. W przypadku pomiarów w powietrzu zaobserwowano cztery wyraźne zmiany nachylenia krzywej obrazującej spadek masy próbki w funkcji temperatury (Rys. 7.11a).

- Niewielka zmiana nachylenia krzywej $\Delta m(T)/m$ występująca w 120°C , która jest skorelowana z maksimum prądu jonowego odpowiadającego wydzielaniu się wody z próbki ($M/Z = 18$),
- Zmiana nachylenia krzywej $\Delta m(T)/m$ występująca w 360°C skorelowana z maksimum prądu jonowego odpowiadającego wydzielaniu wody oraz grupy hydroksylowej z próbki,
- Zmiana nachylenia krzywej $\Delta m(T)/m$ występująca w 460°C skorelowana z maksimum prądu jonowego odpowiadającego emisji wody, grupy hydroksylowej oraz dwutlenku węgla oraz węgla,
- Zmiana nachylenia krzywej $\Delta m(T)/m$ występująca w 675°C skorelowana z maksimumami prądu jonowego odpowiadającymi masom atomowym 44 i 12.

W przypadku pomiarów w argonie wyraźne zmiany nachylenia krzywej obrazującej spadek masy próbki w funkcji temperatury (Rys. 7.11b) zaobserwowano w temperaturach 360°C , 460°C i 675°C , natomiast nie zaobserwowano procesu niskotemperaturowego (120°C). Główną różnicą pomiędzy krzywymi TGA otrzymanymi w powietrzu i argonie stanowi proces związany z desorpcją wody w temperaturze 120°C , który był obserwowany tylko w atmosferze powietrza. Ten niskotemperaturowy proces odpowiada najprawdopodobniej desorpcji wody

z powierzchni próbki. W argonie nie jest obserwowany, ponieważ próbka przebywając w argonie, czyli w atmosferze wolnej od wody przed pomiarem nie zaadsorbowała z atmosfery na swojej powierzchni takiej ilości wody jak w przypadku gdy pomiar prowadzony był w powietrzu. Drugie przegięcie krzywej TGA związane z emisją wody i grupy hydroksylowej dla pomiaru w argonie w temperaturze 360°C jest mniejsze niż w przypadku pomiaru w powietrzu (odpowiednio -0,26% i -0,42%). Podobnie jest w przypadku trzeciego zauważalnego spadku masy obserwowanego w temperaturze 460°C związanego z emisją wody, grupy hydroksylowej, dwutlenku węgla i węgla. Różnica pomiędzy wartościami spadku masy jest również widoczna i dla argonu wynosi -0,28% a powietrza -0,37%. Dla pomiaru w argonie emisja wody oraz grupy hydroksylowej jest minimalna co potwierdza fakt, że woda zaadsorbowana w próbce pochodzi bezpośrednio z atmosfery. Spadek masy związany z emisją wody i grupy hydroksylowej, po przeliczeniu na wyjściową masę próbki, odpowiada w przypadku argonu 7×10^{-2} mola natomiast w przypadku powietrza 8×10^{-2} mola wody na 1 mol związku. Colomban w swoich badaniach interpretuje, że emisja grupy hydroksylowej w przewodnikach protonowych w wysokich temperaturach (tj. około 400°C) jest związana z deprotonizacją ich struktury [61].

Spadek masy w temperaturze 460°C skorelowany z emisją dwutlenku węgla i węgla atomowego może być pośrednio związany z przemianą fazową w związku, która zachodzi w zakresie temperatur 460-480°C. Dla argonu wynosi on -0,28%, natomiast dla powietrza -0,37%. Różnica nie jest tak wyraźna jak dla maksimum związanych z emisją pary wodnej. Również niewielkie różnice zaobserwowano w przypadku spadku masy w temperaturze 675°C – dla argonu -0,24%, dla powietrza -0,34%. Emisja dwutlenku węgla jest związana jest z jego desorpcją. Wiadomo, że tlenek lantanu silnie adsorbuje dwutlenek węgla, który uwalniany jest dopiero w temperaturze powyżej 400°C [62]. Ze względu na podobną strukturę możliwe jest, że nioban lantanu również adsorbuje dwutlenek węgla. Jednocześnie Yan i in. pokazali, że w przypadku ceramiek perowskitowych $Ba_{0,5}Sr_{0,5}Co_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-d}$ najintensywniejsza desorpcja dwutlenku węgla ma miejsce w przedziale temperatur 600-800°C w zależności od temperatury w której zachodziła adsorpcja [63].



Rysunek 7.11: Wynik badania termograwimetrycznego próbki $La_{0,98}Mg_{0,02}NbO_4$ skorelowany w wyniku badań spektrometrem masowym. Badanie przeprowadzone : a) w powietrzu, b) w argonie.

Całkowity spadek masy próbki w trakcie zmiany temperatury w przypadku pomiarów zarówno w powietrzu jak i w argonie nie przekracza 1,5%. Brak znaczącego ubytku masy w trakcie wygrzewania próbki świadczy o tym, że reakcja pomiędzy substratami w trakcie syntezy w stopionej soli zachodzi w sposób całkowity, a co za tym idzie proszek wytworzony tą metodą może zostać wykorzystany w syntezie próbek litych, bez pośredniego etapu syntezy np. pirolizy aerozolowej spadek masy proszków jest dużo bardziej znaczący i dochodzi nawet do kilku procent [35].

8. Wyniki badań właściwości elektrycznych $\text{La}_{0,98}\text{Mg}_{0,02}\text{NbO}_4$

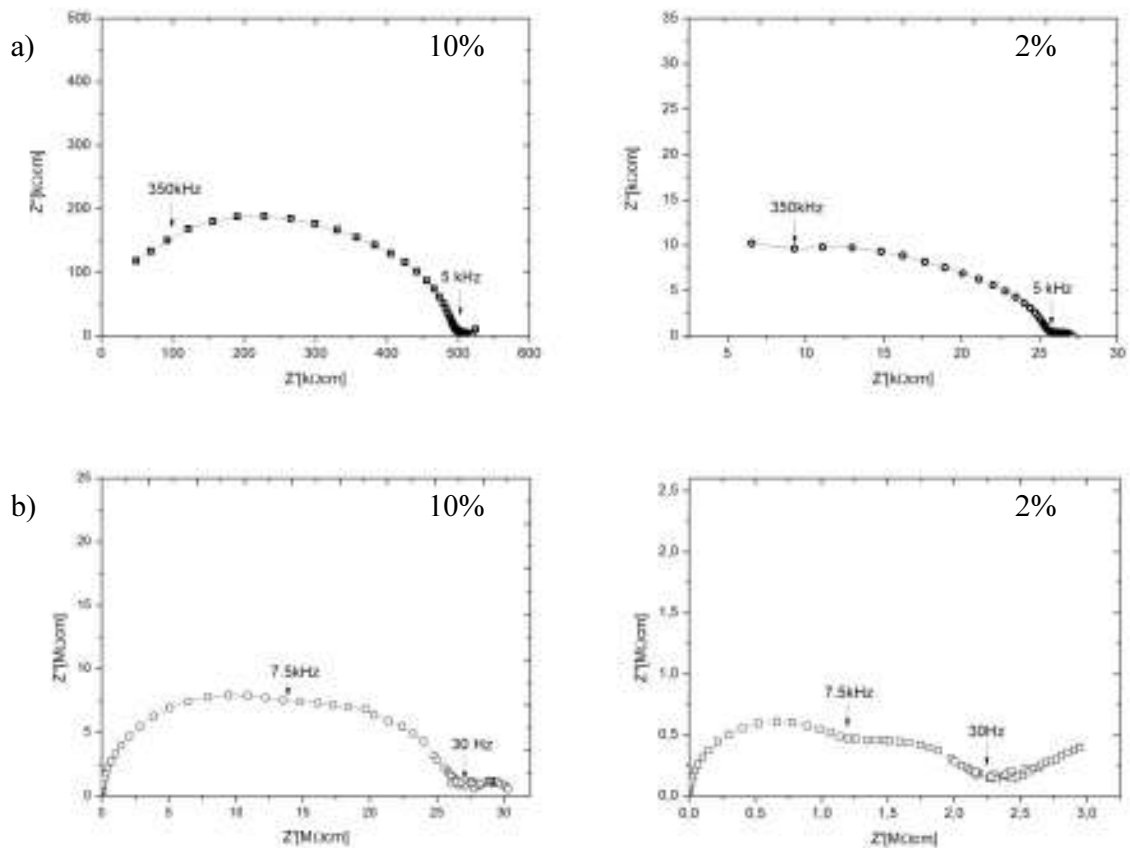
W Rozdziale 8 przedstawiono wyniki pomiarów elektrycznych próbek wytworzonych metodą syntezy w stopionej soli. Synteza proszków przebiegała zgodnie z procedurą opisaną w Rozdziale 6.2.3. Proszki spiekano w dwóch temperaturach: 1200°C oraz 1500°C, co odpowiadało porowatości 10% oraz 2%. Do pomiarów wybrano próbki, których pomiary mogły wnieść jak najwięcej informacji na temat właściwości elektrycznych badanego związku.

8.1 Zależność widm impedancyjnych od porowatości próbek

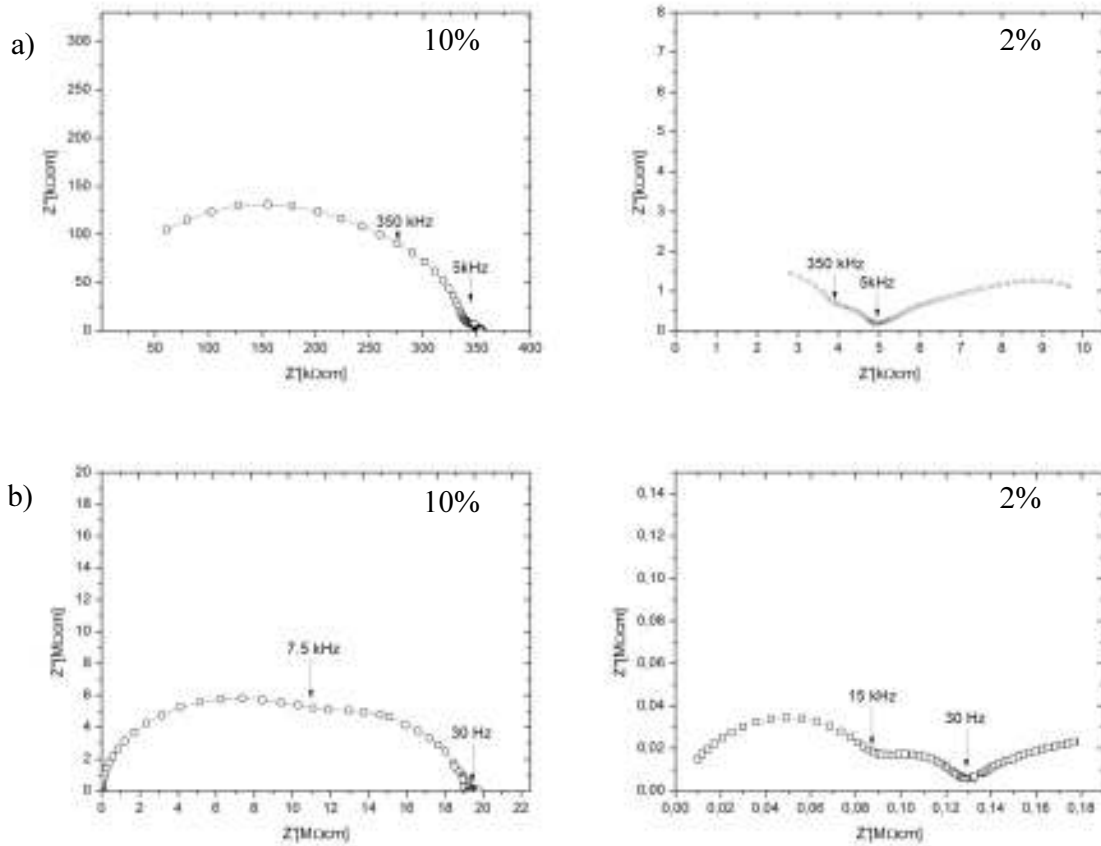
Na rysunku 8.1 oraz 8.2 przedstawiono widma impedancyjne zarejestrowane odpowiednio w atmosferze wilgotnego wodoru oraz powietrza atmosferycznego, pomiary wykonano dla próbek spiekanych w temperaturze 1200°C i 1500°C. Porowatość badanych próbek, wyznaczona na podstawie pomiarów gęstości wynosiła 10% oraz 2% odpowiednio dla temperatury spiekania 1200°C i 1500°C.

Wykres widma impedancyjnego składa się, w przypadku obu próbek, z dwóch nachodzących na siebie, charakterystycznych dla przewodników jonowych, półokręgów zlokalizowanych w granicach wysokich i średnich częstotliwości. W niskich częstotliwościach obserwowany jest początek trzeciego półokręgu, który jest szczególnie wyraźny w przypadku próbki o mniejszej porowatości i pomiarów w niższych temperaturach. Można zauważyć, że w przypadku próbek o większej porowatości półokrąg występujący w rejonie średnich częstotliwości jest proporcjonalnie większy w stosunku do półokręgu występującego w wysokich częstotliwościach, niż jest to w przypadku próbki o mniejszej porowatości. Jest to bezpośrednio związane z różnicą w mikrostrukturze obu próbek. Rezystancja próbek o większej porowatości jest większa niż próbek o mniejszej porowatości. Porównując widma impedancyjne pochodzące od próbek o różnej porowatości wyraźnie widać, że w przypadku próbek o mniejszej gęstości (tj.

spiekanych w niższej temperaturze) wkład do impedancji związany z materiałem badanej próbki jest większy o jeden rząd wielkości w przypadku pomiarów w powietrzu, oraz o dwa rzędy wielkości w przypadku pomiarów w wodorze. Jest to zgodne z oczekiwaniem, wcześniejszymi pracami dotyczącymi niobanu lantanu wytworzonego inną metodą syntezy [29], oraz wynikami innych grup badawczych [64].



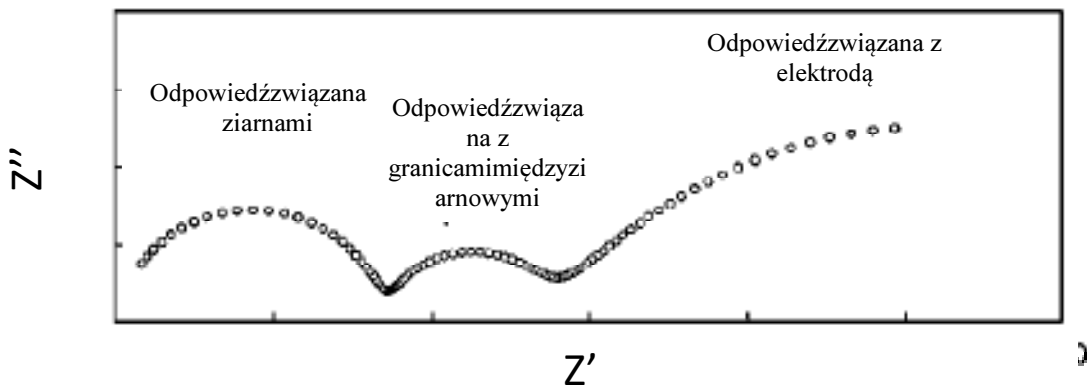
Rysunek 8.1: Widmo impedancyjne próbek domieszkowanego magnezem niobanu lantanu spiekanych w 1200°C (10% porowatości) oraz 1500°C (2% porowatości) zarejestrowane w temperaturze (a) 720°C oraz (b) 420°C. Atmosfera: powietrze atmosferyczne



Rysunek 8.2: Widmo impedancyjne próbek domieszkowanego magnezem niobanu lantanu spiekanych w 1200°C (10% porowatości) oraz 1500°C (2% porowatości) zarejestrowane w temperaturze (a) 720°C oraz (b) 420°C . Atmosfera: wilgotny wodór (3% H_2O)

8.2 Analiza widm impedancyjnych

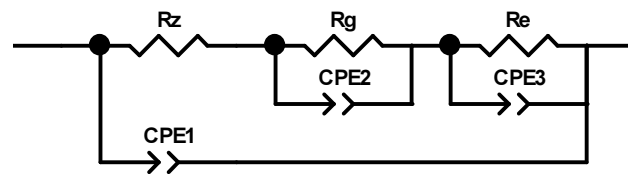
W celu szczegółowej analizy widm impedancyjnych zastosowano podejście zaproponowane przez grupę norweską dla analizy widm impedancyjnych domieszkowanego wapniem niobanu lantanu [65,66]. Zjawiska zachodzące wewnątrz ziaren, w obszarze granic międzyziarnowych oraz elektrod są obserwowane w zakresie różnych częstotliwości. Widmo impedancyjne dla wysokich częstotliwości odpowiada zjawisku przewodnictwa ziaren, dla niższych częstotliwości jest to odpowiedź związana z przewodzeniem granic międzyziarnowych [67], natomiast zakres niskich częstotliwości odpowiada zjawiskom elektrodowym. Wzorcowo widmo impedancyjne dla przewodnika jonowego przedstawiono na rysunku 8.3.



Rysunek 8.3: Interpretacja widma impedancyjnego ilustrująca wkłady związane z procesami zachodzącymi w badanym materiale. Zaznaczono półokręgi związane ze zjawiskami zachodzącymi w obrębie: granic międzyziarnowych (R_g), ziaren (R_z) oraz elektrod (R_e). Na podstawie [65]

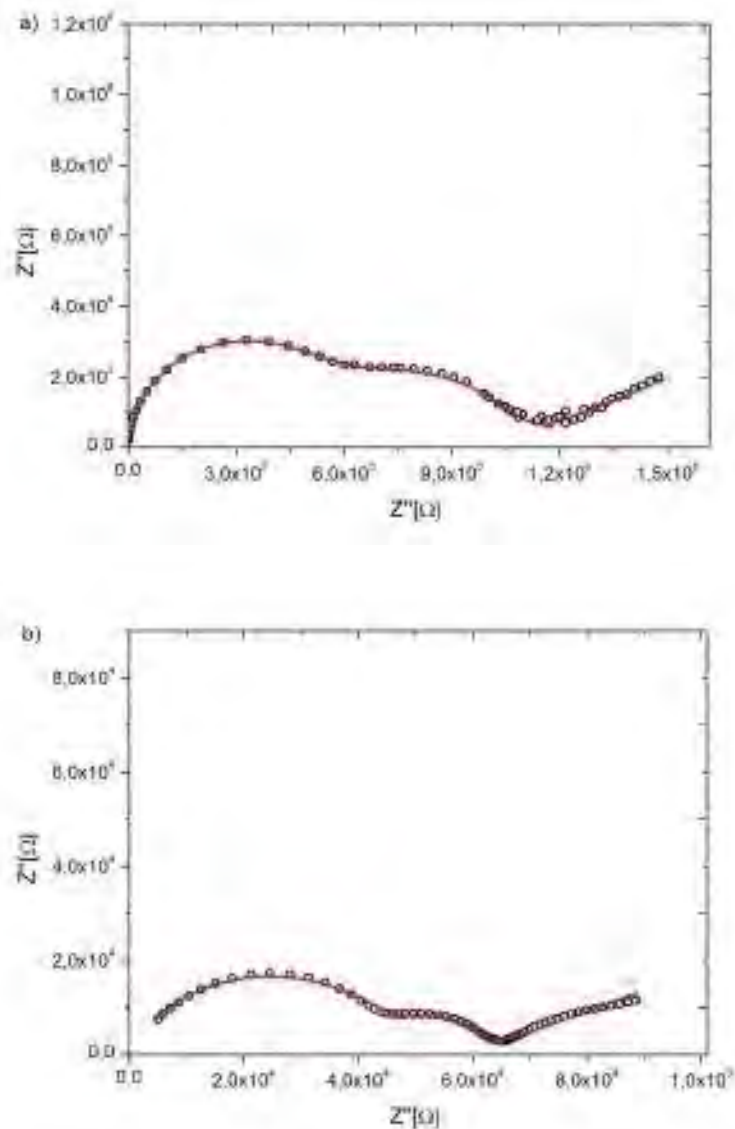
Zastosowany w analizie pomiarów obwód zastępczy zaprezentowano na rysunku 8.4. Zastosowano połączenie szeregowe trzech oporów odpowiadających rezystancji ziaren, granic międzyziarnowych oraz elektrod, ponadto do poszczególnych elementów układu podłączone zostały równoległe elementy o stałym kącie fazowym (z ang. constant phase element – CPE). Uwzględniając dużą pojemność komory pomiarowej do układu przyłączono równoległy element CPE stanowiący

pojemność geometryczną.



Rysunek 8.4: Elektryczny obwód zastępczy stosowany w analizie widm impedancyjnych próbek domieszkowanego magnezem niobanu lantanu.

Przykładowe dopasowanie widma teoretycznego wyznaczonego dla przyjętego obwodu zastępczego do zmierzonego widma impedancyjnego zostało zaprezentowane na rysunku 8.5.



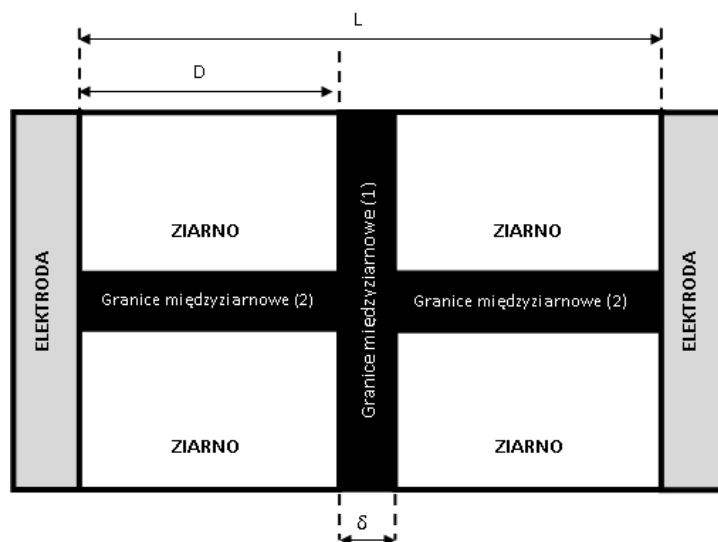
Rysunek 8.5: Przykładowe widma obliczone na podstawie obwodu zastępczego (linia ciągła) oraz widma zmierzone (symbole otwarte) dla pomiaru próbki spieczonej w 1500°C w atmosferze (a) powietrza atmosferycznego (b) wilgotnego wodoru.

Jak pokazano w rozdziale 8.1 porównując widma impedancyjne pochodzące od próbek o różnej porowatości wyraźnie widać, że w przypadku próbek o większej porowatości we wszystkich warunkach odpowiedź impedancyjna jest zdecydowanie większa niż w przypadku próbek o małej porowatości. Jest to zgodne z oczekiwaniem, że próbki o mniejszej gęstości mają większy opór elektryczny. Zostało to również

zaobserwowane w pracach wcześniejszych dotyczących innych domieszek [29]. W przypadku próbki o porowatości 10% rozróżnienie półokręgów pochodzących od ziaren oraz granic międzyziarnowych jest utrudnione ze względu na nakładanie się ich na siebie. Szczególnie widoczne jest to dla pomiarów wykonywanych w wyższych temperaturach. Rozróżnianie poszczególnych półokręgów jest możliwe dla pomiarów w niższych temperaturach, w których zjawiska związane z transportem jonowym i reakcjami elektrochemicznymi przebiegają z różną stałą czasową. W przypadku próbek syntezowanych w temperaturze 1500^oC zarówno w wyższych jak i niższych temperaturach można wyróżnić półokręgi charakterystyczne dla wszystkich zakładanych elementów mikrostruktury. Wyniki pomiarów impedancyjnych przedstawione na rysunku 8.5 pozostają w zgodności z prezentowanymi przez innych autorów dla niobanu lantanu domieszkowanego wapniem zarówno pod kątem poszczególnych półokręgów i wartości impedancji im odpowiadającym [34,64]. W badaniach przeprowadzonych w niniejszej pracy podobnie jak w innych pracach dotyczących przewodników protonowych, półokrąg pochodzący od granic międzyziarnowych jest mniejszy niż wkład pochodzący od wnętrza ziaren. W celu oceny ilościowej pomiarów impedancyjnych, a w szczególności wyznaczenia na ich podstawie przewodności właściwej (z ang. specific conductance) granic międzyziarnowych i ziaren, wykorzystano tzw. model ściany ceglanej (z ang. brick layer model). Rysunek 8.6 przedstawia schemat mikrostruktury próbki polikrystalicznej zakładany przez ten model. Na podstawie podstawowych zasad przepływu prądu elektrycznego można zauważyć, że jeżeli przewodność granic międzyziarnowych jest duża, przepływ prądu nastąpi wzdłuż ziaren poprzez granice międzyziarnowe (1) tworzące ścieżkę przewodzenia między elektrodami. W takim przypadku odpowiedź impedancyjna ze strony ziaren będzie niezauważalna w widmie impedancyjnym. Z drugiej strony w przypadku kiedy rezystancja granic międzyziarnowych jest większa niż rezystancja ziaren prąd przepłynie przez ziarno, a następnie przez granice międzyziarnowe (2) – prostopadłe do ziaren. W takiej sytuacji zarówno półokrąg pochodzący od granic międzyziarnowych jak i ziaren będzie widoczna w widmie impedancyjnym. Jednakże ze względu na założenie, że efektywna grubość granic międzyziarnowych δ jest względnie mała

w stosunku do odległości pomiędzy elektrodami (L) to odpowiedź wynikająca z rezystancji granic międzyziarnowych może być znacznie mniejsza niż odpowiedź pochodząca od ziaren. Skutkuje to tym, że nawet dla dużej rezystywności granic międzyziarnowych półokrąg odpowiadający odpowiedzi ziaren będzie dużo większy [67].

Model ściany ceglanej jest modelem uproszczonym, jednakże symulacje oraz badania doświadczalne potwierdzają jego stosowalność dla materiałów polikrystalicznych nawet w przypadku niejednorodnego rozkładu wielkości ziaren. Fleig stosując diagram Voronoi'a składający się ze stu ziaren przeprowadził symulację widm impedancyjnych w zależności do stosunku oporności granic międzyziarnowych i ziaren. Na podstawie tych symulacji ustalił, że nawet w przypadku silnie blokujących granic międzyziarnowych różnica w wartości oporu wyliczonego na podstawie modelu „brick layer” a wartością rzeczywistą odpowiadającą symulacji wynosi zaledwie 10% [68]. W związku z tym nie ma zagrożenia, że zastosowanie tego modelu w dużym stopniu zmieni wartości liczbowe oszacowanych wartości przewodności granic międzyziarnowych.



Rysunek 8.6.: Schematyczne przedstawienie mikrostruktury materiałów polikrystalicznych w modelu „bricklayer” Na podstawie [69]

W przypadku zastosowania modelu ściany ceglanej w celu wyznaczenia rzeczywistej przewodności granic międzyziarnowych należy uwzględnić ich grubość,

a poprzez to liczbę granic w próbce. W celu przeliczenia wartości przewodności granic międzyziarnowych wynikającego z rozmiarów próbki na jego faktyczną wartość można posłużyć się zależnością (8.1).

$$\sigma_g = \frac{\delta}{L} \sigma_{g0} \quad (8.1)$$

Gdzie δ -grubość granic, L -grubość próbki, σ_{g0} -przewodność granic wynikająca z rezystancji otrzymanej z pomiarów impedancyjnych.

W celu oszacowania grubości ziaren w niniejszej pracy posłużono się informacjami literaturowymi. Bohn i in. przyjęli, że w przypadku przewodników protonowych takich jak nioban baru odpowiednie jest przyjęcie grubości granic międzyziarnowych rzędu kilku nanometrów [70]. Również Verkerk i in. przyjmują w swojej pracy dotyczącej badań stabilizowanego tlenkiem itru tlenku cyrkonu, że grubość granic międzyziarnowych wynosi około 5 nanometrów [71].

8.3 Analiza przewodności elektrycznej domieszkowanego magnezem niobanu lantanu

W celu oceny ilościowej właściwości transportowych niobanu lantanu domieszkowanego magnezem przeanalizowano wyniki pomiarów impedancyjnych próbki spiekanej w temperaturze 1500°C. Próbki spiekane w tej temperaturze miały porowatość rzędu 2%, zatem na podstawie ich właściwości można, bez konieczności uwzględniania poprawki na porowatość, scharakteryzować związek $\text{La}_{0,98}\text{Mg}_{0,02}\text{NbO}_4$.

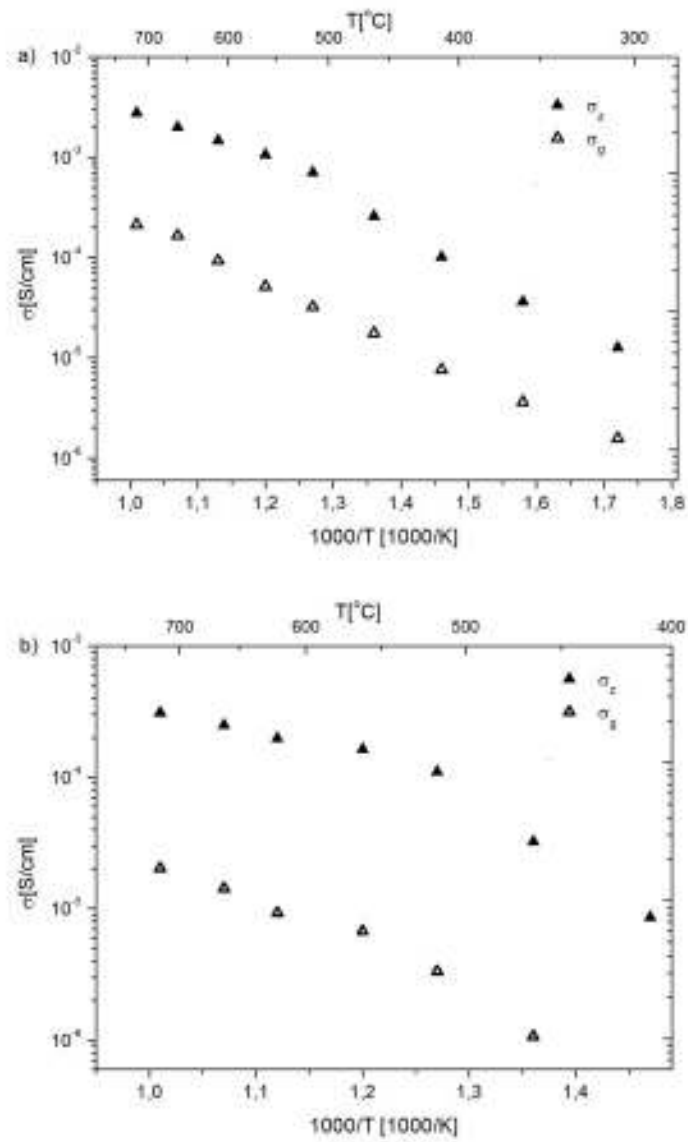
Rysunek 8.7 przedstawia zależność temperaturową przewodności ziaren oraz granic międzyziarnowych oraz przewodności całkowitej w zakresie temperatur od 320 do 720°C dla litej próbki $\text{La}_{0,98}\text{Mg}_{0,02}\text{NbO}_4$. W przypadku przewodności ziaren w tej temperaturze 720°C wynosiła ona 2×10^{-3} S/cm w wilgotnym wodorze oraz $3,1 \times 10^{-4}$ S/cm w powietrzu. Przewodność granic międzyziarnowych wynosiła w temperaturze około 720°C w wilgotnym wodorze - 2×10^{-4} S/cm oraz w powietrzu 2×10^{-5} S/cm. Dla porównania, przewodność całkowita niedomieszkowanego niobanu lantanu w tej temperaturze wynosi około 5×10^{-5} S/cm, czyli domieszkowanie zwiększa przewodność o dwa rzędy wielkości [72].

Wartości przewodności otrzymane w niniejszych badaniach pozostają w dobrej zgodności z wynikami otrzymanymi przez inne grupy dla innych domieszek akceptorowych. Brandao i in. dla domieszkowania strontem w temperaturze 700°C w wilgotnym tlenie otrzymali wartość całkowitej przewodności 3×10^{-3} S/cm. Hausgrud i in. dla domieszkowania wapniem w wilgotnym wodorze otrzymali przewodność ziaren rzędu 1×10^{-3} S/cm [11]. W innych doniesieniach przewodność jest mniejsza np. u Bi i in. w wilgotnym wodorze w 700°C wynosi 2×10^{-4} S/cm [64].

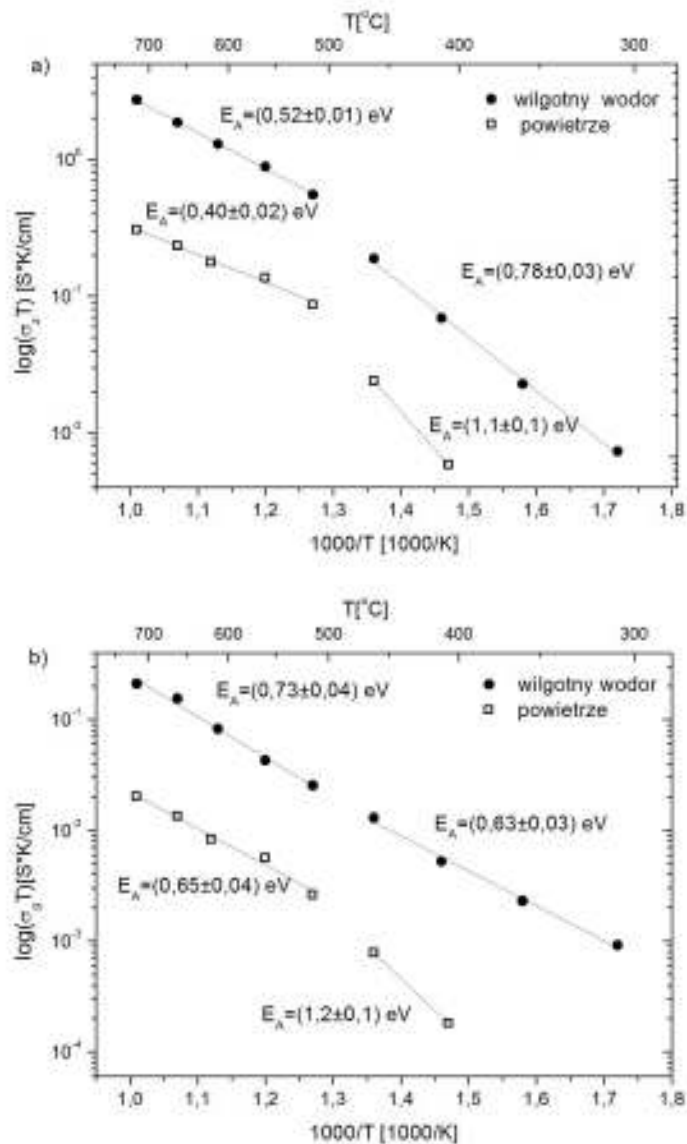
Różnica pomiędzy przewodnością ziaren a przewodnością granic międzyziarnowych jest zjawiskiem spotykanym w przypadku wielu przewodników jonowych. Szczególnie widoczne jest to w szeroko przebadanych przewodnikach tlenowych takich jak tlenek cyrkonu stabilizowany tlenkiem itru (z ang. ittria stabilized zirconia – YSZ) czy tlenek ceru domieszkowany gadolinem (z ang. gadolinium doped ceria – CGO) [73] czy też w perowskitowych przewodnikach protonowych, np. domieszkowanym itrem cyrkonianie baru [74].

Również w przypadku domieszkowanego wapniem niobanu lantanu różnica pomiędzy przewodnością ziaren a przewodnością granic międzyziarnowych może wynosić rząd wielkości odpowiednio, $\sim 10^{-4}$ i $\sim 10^{-5}$ S/cm [34]. Do możliwych przyczyn dużych rezystancji granic międzyziarnowych można zaliczyć m.in. istnienie ładunku objętościowego w obrębie rdzenia granic – z ang. grain boundary core, wytrącenia obcych faz, pojawienie się ładunku powierzchniowego w obrębie tych granic oraz reakcje elektrochemiczne zachodzące w ich obrębie. Badania metodami dyfraktometrii rentgenowskiej oraz mikroanalizy rentgenowskiej nie wykazały w próbkach wytworzonych na potrzeby tej pracy wytrąceń obcych faz w obrębie granic międzyziarnowych. Oznacza to, że wprawdzie nie można wykluczyć obecności wtrąceń w ilości mniejszej niż rozdzielczość przyrządów pomiarowych, jednakże można założyć, że ich wpływ na rezystancję jest znikomy. Na podstawie porównania z pracą Fleiga, można postawić hipotezę, że opór granic międzyziarnowych jest związany z nadpotencjałami związanymi z ładunkiem objętościowym [68].

Widoczna na rysunku 8.7 w temperaturze 500°C zmiana kąta nachylenia wykresu $\sigma(1/T)$ jest związana z przemianą fazową zachodzącą w niobanie lantanu opisaną szerzej w Rozdziale 8.2. Zmiana charakterystyki przewodności jest związana z inną energią aktywacji przewodnictwa jonowego w strukturze jednoskośnej i tetragonalnej niobanu lantanu.



Rysunek 8.7: Przewodność ziaren oraz granic międzyziarnowych w funkcji odwrotności temperatury w wilgotnym wodorze (3% H₂O) (a) i powietrzu atmosferycznym (b) domieszkowanego magnezem niobanu lantanu.



Rysunek 8.8: Wykres zależności typu Arrheniusa przewodności ziaren (a) i granic międzyziarnowych (b) domieszkowanego magnezem niobanu lantanu. Pomiar w atmosferze powietrza atmosferycznego oraz wilgotnego wodoru (3% H₂O).

Parametrem charakterystycznym dla zjawisk aktywowanych termicznie, między innymi dla zjawisk związanych z przewodnictwem jonowym jest energia aktywacji. Na rysunku 8.8 (a) oraz (b) przedstawiono odpowiednio wykres zależności typu Arrheniusa przewodności ziaren oraz granic międzyziarnowych. Energię aktywacji przewodnictwa dla danego związku można wyznaczyć opierając się

na równaniu Arrheniusa w postaci równania(8.2).

$$\sigma = \sigma_0 e^{-\frac{E_a}{kT}} \quad (8.2)$$

gdzie σ – przewodność elektryczna, k -stała Boltzmana, T – temperatura, E_a -energia aktywacji.

W przypadku niobanu lantanu energia aktywacji jest inna w zależności od zakresu temperatur w którym dokonywany jest pomiar. Ze względu na przemianę fazową zachodzącą w temperaturze około 500°C energia aktywacji przewodnictwa przyjmuje inne wartości powyżej i poniżej tej temperatury. Energia aktywacji zarówno w przypadku przewodnictwa ziaren jest niższa w przypadku struktury tetragonalnej niż w przypadku struktury jednoskośnej. W przypadku ziaren fazy tetragonalnej otrzymano energię aktywacji 0,52 i 0,40 eV odpowiednio w wilgotnym wodorze i powietrzu atmosferycznym. W przypadku granic międzyziarnowych było to 0,73 i 0,65eV. Energia aktywacji przewodnictwa ziaren struktury jednoskośnej wynosi 0,78 w wilgotnym wodorze, natomiast dla granic międzyziarnowych E_A wynosi 0,63.

Wartość teoretyczna energii aktywacji przewodnictwa w fazie tetragonalnej wyznaczona na podstawie modelowania przez Fjelda i in. wynosi 0,57 eV [75]. Z kolei wartość empiryczna wyznaczona przez Hausgruda i Norbiego wynosi 0,52 eV w przypadku domieszkowania wapniem [11]. W pracy Brandao i in. energia aktywacji przewodnictwa ziaren i granic międzyziarnowych została wyznaczona i miała wartość odpowiednio 0,961 eV i 0,956 eV [27]. Wyższa energia aktywacji przewodności granic międzyziarnowych jest najprawdopodobniej związana z tymi samymi zjawiskami, które powodują ich większą, w stosunku do ziaren, rezystancję.

Energia aktywacji przewodnictwa w temperaturach poniżej przemiany fazowej jest wyższa od energii aktywacji przewodnictwa dla fazy tetragonalnej, zarówno w badaniach przeprowadzonych w niniejszej pracy jak i w badaniach innych grup. Na przykład Bi i in. otrzymali wartości energii aktywacji przewodnictwa dla fazy jednoskośnej na poziomie powyżej 1 eV [64]. Wyższa energia aktywacji dla fazy jednoskośnej jest związana z wyższą energią potrzebną do przeniesienia protonu w tej strukturze. Na podstawie modelu zaproponowanego przez Huse i in. wiadomo, że ruchliwość protonu w strukturze tetragonalnej jest większa niż w

strukturze jednoskośnej i związane jest to ze wzajemną odległością płaszczyzn krystalograficznych w strukturze niobanu lantanu. Odległości wzajemne pomiędzy atomami tlenu między, którymi następuje przeskok protonu zwiększają się wraz ze spadkiem temperatury w przypadku fazy jednoskośnej. W przypadku fazy tetragonalnej nie zachodzi taki efekt i w związku z tym przewodność w fazie jednoskośnej silniej zależy od temperatury niż w przypadku fazy tetragonalnej [25]. Wartości liczbowe energii aktywacji w temperaturach poniżej 500°C należy traktować raczej jakościowo, a nie ilościowo, ze względu na małą ilość punktów pomiarowych, szczególnie w przypadku pomiaru w powietrzu atmosferycznym.

8.4 Przewodność protonowa

Na podstawie pomiarów napięcia w ogniwie stężeniowym, w którym po jednej stronie badanego elektrolitu znajdowało się powietrze syntetyczne, a po drugiej wodór z generatora wodoru wyznaczono liczbę przenoszenia jonów wodoru w temperaturze 700°C. Liczbę przenoszenia zdefiniowano jako współczynnik proporcjonalności przewodności całkowitej do przewodności jonowej zgodnie z zależnością (8.2).

$$t_+ = \frac{\sigma_{proton.}}{\sigma_{całk.}} = \frac{E_{dośw.}}{E_{teoret.}} \quad (8.2)$$

Jednocześnie teoretyczną wartość różnicy potencjałów w niskich ciśnieniach parcjalnych tlenu, wyznaczono na podstawie równania Nersta zgodnie z równaniem (8.3). W doborze modelu odpowiadającego zastosowanym warunkom eksperymentalnych kierowano się pracą Sutija i in. [76] która stanowiła podstawy teoretyczne również w innych pracach związanych z pomiarami przewodność protonowej domieszkowanego niobanu lantanu [10,11].

$$E = t_+ \frac{RT}{4F} \ln \frac{P_{O_2}^{II}}{P_{O_2}^I} - t_+ \frac{RT}{2F} \ln \frac{P_{H_2O}^{II}}{P_{H_2O}^I} \quad (8.3)$$

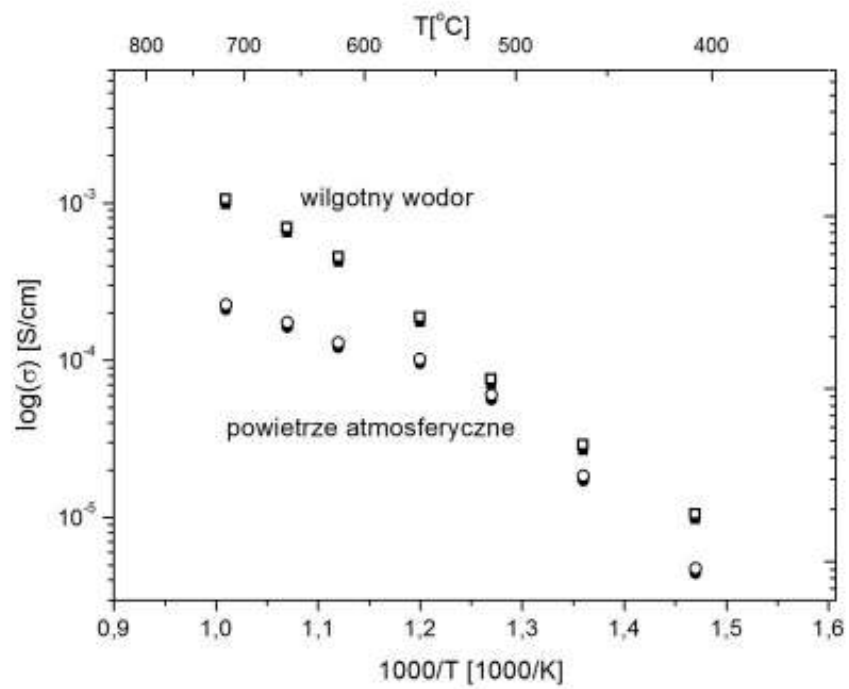
Do obliczeń przyjęto ciśnienie parcjalne tlenu $P_{O_2}^{II}=10^{-28}$ Pa po stronie zawierającej wodór oraz $P_{O_2}^I=2,1 \times 10^{-2}$ Pa po stronie powietrza. Ze względu na takie samo ciśnienie parcjalne wody po obu stronach elektrolitu uwzględniono tylko pierwszy człon równania. Na podstawie tych danych wyznaczono teoretyczną wartość różnicy potencjałów po obu stronach ogniwa w wysokości 1,33V.

Na podstawie tej teoretycznej wartości oraz pomiarów napięcia wyznaczona liczba przenoszenia jonów wodoru wynosiła $t_+=0,93$. Jest to zgodne w wynikami otrzymanymi przez grupę Hausgruda i Norbiego dla domieszkowanego wapniem niobanu lantanu, którzy wyznaczyli liczbę przenoszenia protonów dla domieszkowanego niobanu lantanu na poziomie 0,95 dla temperatur poniżej 1000°C. Zgodnie z ich ustaleniami liczba przenoszenia jonów wyznaczona w 700°C odpowiada liczbie przenoszenia jonów w całym zakresie temperatur 400°C-1000°C. Liczbę przynoszenia elektronów można było wyznaczyć w przypadku ich pracy tylko powyżej 1000°C [10,11].

Na podstawie wyznaczonej wartości liczby przenoszenia obliczono przewodności protonowe w przebadanym zakresie temperatur. Wykres zależności temperaturowej przewodności zaprezentowano na rysunku 8.9.

Przewodność całkowita wyznaczona na podstawie całkowitej impedancji związanej z próbką ma wartości zbliżone do wartości przewodności ziaren, co jest zgodne z założeniem, że za przewodnictwo jonowe w przewodnikach protonowych, głównie odpowiada przewodnictwo wewnątrz ziaren, a nie zjawiska związane z granicami międzyziarnowymi. Oznacza to również, że do celów porównawczych możliwe jest stosowanie jedynie pojęcia przewodności całkowitej w przypadku porównywania z innymi materiałami czy też z materiałami otrzymanymi innymi metodami syntezy. Przewodność całkowita wynosi odpowiednio 2×10^{-3} S/cm oraz 2×10^{-4} S/cm w około 720°C w wodorze oraz powietrzu, czyli w zależności od atmosfery pomiaru różnica przewodności wynosi jeden rząd wielkości.

Zależność pomiędzy przewodnością protonową a atmosferą jest zgodna z badaniami innych grup. W przypadku innych domieszek również obserwowano wzrost przewodności wraz z wzrostem wilgotności, w przypadku gdy pomiar był przeprowadzany poniżej 1000°C było tak np. dla 2% domieszkowania wapniem [10,11]. Fjeld i in. zaobserwowali również, że przewodnictwo w przypadku domieszkowanego w 0,5% strontem niobanu lantanu jest związane z ciśnieniem parcjalnym tlenu w taki sposób, że im wyższe ciśnienie parcjalne tlenu tym niższa przewodność protonowa [75].



Rysunek 8.9: Zależność temperaturowa przewodności całkowitej (symbole otwarte) oraz protonowej (symbole zamknięte) wykreślona dla atmosfery wilgotnego wodoru i powietrza atmosferycznego.

9. Podsumowanie

9.1 Realizacja tez badawczych

W niniejszej pracy przedstawiono wyniki badań strukturalnych oraz transportowych domieszkowanego akceptorowo niobanu lantanu. W pracy opisano realizację następujących tez badawczych:

- 1) możliwa jest synteza domieszkowanego magnezem niobanu lantanu metodą syntezy w stopionej soli,
- 2) zastosowanie metody stopionej soli w syntezie domieszkowanego niobanu lantanu powoduje wytworzenie materiału o wyróżnionym kierunku krystalograficznym,
- 3) domieszkowanie magnezem niobanu lantanu wpływa na jego właściwości strukturalne i elektryczne.

Realizacja tezy 1)

Wytworzono jednofazowy domieszkowany nioban lantanu, którym domieszkę stanowił wapń, stront oraz magnez. Wykorzystano w tym celu metodę syntezy w stopionej soli. Ponadto zbadano zależność pomiędzy morfologią proszków ceramicznych wytworzonych tą metodą, a warunkami syntezy a konkretnie: temperaturą, tempem zmiany temperatury oraz czasem wygrzewania.

Realizacja tezy 2)

Dzięki badaniu metodą rentgenografii strukturalnej wyznaczono wyróżniony kierunek krystalograficzny w spieku domieszkowanego magnezem niobanu lantanu. Dzięki temu pokazano, że przy wykorzystaniu metody syntezy proszków polegającej na syntezie w stopionej soli jest możliwe wytworzenie elektrolitu o teksturowanej mikrostrukturze.

Realizacja tezy 3)

Badania strukturalne pokazały, że domieszkowanie magnezem wpływa na parametry komórki elementarnej, temperaturę przemiany fazowej oraz współczynnik

rozszerzalności termicznej. Zbadano również właściwości elektryczne domieszkowanego magnezem niobanu lantanu wytworzonego metodą syntezy w stopionej soli. Wyznaczone na podstawie pomiarów metodą spektroskopii impedancyjnej wartości przewodności są znacznie wyższe niż niedomieszkowanego związku. Ponadto porównano wartość otrzymanej przewodności z wynikami dla innych domieszek i na podstawie tego stwierdzono, że domieszkowanie magnezem umożliwia uzyskanie porównywalnej wartości przewodności.

9.2 Podsumowanie wyników

W ramach przedstawionej pracy wytworzono i zbadano nioban lantanu domieszkowany magnezem, strontem i wapniem. Ceramiczne materiały wytworzono metodą reakcji w fazie stałej oraz metodą syntezy w stopionej soli. Wszystkie otrzymane materiały były jednofazowe. Główna część pracy jest poświęcona badaniom domieszkowanego w 2% magnezem niobanu lantanu ($\text{La}_{0,98}\text{Mg}_{0,02}\text{NbO}_4$) wytworzonego metodą syntezy w stopionej soli.

W celu optymalizacji metody syntezy przeprowadzono szereg badań dotyczących wpływu poszczególnych parametrów syntezy na morfologię proszków ceramicznych. Stwierdzono, że największy wpływ na morfologię proszku ceramicznego ma temperatura syntezy i proporcja soli i użytych substratów, natomiast czas wygrzewania i szybkość ogrzewania ma znacznie mniejsze znaczenie. Zoptymalizowano syntezę zarówno proszków ceramicznych metodą syntezy w stopionej soli jak i próbek litych wytwarzanych przy użyciu tych proszków. W rezultacie, wybrano następujące parametry syntezy: temperatura syntezy 1000°C , czas wygrzewania 4 h, tempo grzania i chłodzenia $4^\circ/\text{min}$, stosunek soli do substratów 2:1.

Na podstawie pomiarów metodą rentgenografii strukturalnej wyznaczono stałe sieci niobanu lantanu domieszkowanego w 2% magnezem ($\text{La}_{0,98}\text{Mg}_{0,02}\text{NbO}_4$) wytworzonego metodą syntezy w stopionej soli. Na podstawie ewolucji stałych sieci w zakresie temperatur od temperatury pokojowej do 675°C wyznaczono wartości tensora odkształceń samoistnych. Wartości skalarne odkształceń samoistnych są zbliżone do wartości uzyskanych dla niedomieszkowanego związku. Liniowa

zależność pomiędzy odkształceniem samoistnym a parametrem porządku Landau'a potwierdziła, że przemiana fazowa obserwowana w domieszkowanym niobanie lantanu jest przemianą drugiego rodzaju. Wyznaczona na podstawie badań strukturalnych temperatura przemiany fazowej wynosi $T_c=(490\pm 3)^\circ\text{C}$. Na podstawie ewolucji stałych sieci wyznaczono również współczynnik rozszerzalności objętościowej $\text{La}_{0,98}\text{Mg}_{0,02}\text{NbO}_4$ (odpowiednio $5,33\times 10^{-5}$ 1/K i $3,25\times 10^{-5}$ 1/K poniżej i powyżej temperatury przemiany fazowej). Również wyniki badań dylatometrycznych pokazały, że współczynnik liniowej rozszerzalności termicznej zależy od temperatury (odpowiednio $1,2\times 10^{-5}$ 1/K oraz $0,8\times 10^{-5}$ 1/K odpowiednio poniżej i powyżej 490°C). Wyniki badań strukturalnych są zgodne z badaniami innych grup dotyczących innych domieszek oraz innych metod syntezy.

Wykorzystując metodę skaningowej mikroskopii elektronowej zbadano również morfologię otrzymanych proszków oraz próbek litych. Proszki ceramiczne zostały ponadto poddane badaniu przy wykorzystaniu analizy termogravimetrycznej wyznaczenia spadku masy próbki w trakcie procesu ogrzewania w zakresie temperatur od temperatury pokojowej do 1000°C . Skorelowanie wyników pomiaru spadku masy próbki i emisji gazów badanych przy pomocy spektrometru masowego pozwoliło na analizę emisji gazów w trakcie ogrzewania próbki. Stwierdzono, że nioban lantanu absorbuje wodę oraz dwutlenek węgla z otaczającej atmosfery.

Właściwości elektryczne litych próbek $\text{La}_{0,98}\text{Mg}_{0,02}\text{NbO}_4$ zbadano metodą spektroskopii impedancyjnej. Przewodność elektryczna $\text{La}_{0,98}\text{Mg}_{0,02}\text{NbO}_4$ jest znacząco większa niż przewodność niedomieszkowanego niobanu lantanu. Stwierdzono wpływ porowatości na kształt widma impedancyjnego. Na podstawie widm impedancyjnych, wykorzystując odpowiednio dobrany obwód zastępczy, dla gęstej próbki (2% porowatości) wyznaczono wartości przewodności właściwej ziaren oraz granic międzyziarnowych w zakresie temperatur 420°C - 720°C . Przewodność ziaren w temperaturze 720°C w wilgotnym wodorze wynosiła 2×10^{-3} S/cm i była o rząd wielkości większa niż przewodność granic międzyziarnowych. Wyznaczono energię aktywacji przewodnictwa w badanym zakresie temperatur. Zaobserwowano zmianę jej wartości na skutek przemiany fazowej i wyodrębniono energię aktywacji dla fazy jednoskośnej i tetragonalnej. Energia aktywacji przewodnictwa ziaren jest niższa dla

struktury tetragonalnej (0,52 eV w wilgotnym wodorze) niż jednoskośnej (0,78 eV w wilgotnym wodorze).

Ponadto na podstawie wyznaczonej w 700°C liczby przenoszenia protonów (0,93) wyznaczono wartość całkowitego przewodnictwa protonowego w tym zakresie temperatury. Wyniki badań właściwości elektrycznych są zgodne z wynikami otrzymanymi przez inne grupy badawcze dla innych domieszek i metod syntezy. Dotyczy to zarówno wartości poszczególnych składowych przewodności jak i zależności pomiędzy nimi.

10. Spis skrótów

BCN	$Ba_3Ca_{1,18}Nb_{1,82}O_{8,73}$
BCO	$BaCe_{0,9}Y_{0,1}O_3$
BSE	Detektor elektronów odbitych (BSE – Back Scattered Electrons)
BZO	$BaZr_{0,8}Y_{0,2}O_3$
CGO	tlenek ceru domieszkowany tlenkiem gadolinu (z ang. gadolinium doped ceria)
CPE	element o stałym kącie fazowym (z ang. constant phase element)
DIL	dylatometria (z ang. dilatometry - DIL)
ED	metoda dyspersji energii (z ang. Energy Dispersion),
ED	Dyfrakcja elektronów (z ang. Electron Diffraction)
EDS	spektrometria dyspersji energii promieniowania rentgenowskiego (z ang. Energy Dispersion Spectroscopy)
EDX	spektrometria dyspersji energii promieniowania rentgenowskiego (z ang. – Energy Dispersive X-ray Analysis)
EIS	Spektroskopia impedancyjna (z ang. Electrochemical Impedance spectroscopy)
EXAFS	badanie subtelnej struktury absorpcji promieniowania X (z ang. Extended X – Ray Absorption Fine Structure)
GOF	Jakość dopasowania (z ang. goodness of fit)
LBGO	$La_{0,8}Ba_{1,2}GaO_{3,9}$
MS	Spektroskopia mas (z ang. Mass Spectrometry)
MSS	metoda syntezy w stopionej soli (z ang. molten salt synthesis)
NTNU	Norweski Uniwersytet Naukowo-Techniczny w Trondheim (z norw. Norges teknisk-naturviten skapelige universitet)
PCFC	ogniwo paliwowe z elektrolitem przewodzącym protony (z ang. proton conducting fuel cell)
SE	detektor niskoenergetycznych elektronów wtórnych emitowanych przez próbkę w wyniku pobudzenia próbki przez elektrony wiązki (z ang Secondary Electrons)

SEM	skaningowa mikroskopia elektronowa (z ang. scanning electron microscopy)
SSS	metoda syntezy w fazie stałej (z ang. solid state synthesis)
TEC	współczynnik rozszerzalności termicznej (z ang. thermal expansion coefficient)
TGA	Analiza termogravimetryczna (z ang. Thermogravimetical analysis)
WDS	spektroskopia długości fal (z ang. Wavelength Dispersion Spectroscopy)
XRD	Rentgenografia strukturalna (z ang. XRD- X-ray diffraction method)
YSZ	tlenek cyrkonu stabilizowany tlenkiem itru (z ang. yttria stabilized zirconia)

11. Spis symboli

T_t	temperatura topnienia
a, b, c	stałe sieci komórki elementarnej
β	kąt nachylenia komórki elementarnej
A_C^B	opis defektu w notacji Krogera-Vinka
P_x	ciśnienie parcjalne gazu X
Φ	gęstość potencjału termodynamicznego
η	parametr porządku w teorii Landau'a
T_0	temperatura przemiany fazowej
$e_s(S_i)$	tensor odkształceń samoistnych
ε_{ij}	składowe tensora odkształcenia samoistnego
d_{hkl}	odległość międzypłaszczyznowa
θ	kąt badania promieniowania na próbkę
χ^2	funkcja chi-kwadrat
R2	współczynnik dopasowania w widma w analizie Rietvelda
Z'	składowa rzeczywista impedancji
Z''	składowa urojona impedancji
ω	częstość kołowa
ρ	oporność
σ	przewodność
α	współczynnik rozszerzalności termicznej
M/Z	stosunek masy do liczby atomowej

Δm	spadek masy
R_g	rezystancja granic międzyziarnowych
R_z	rezystancja ziaren
R_e	rezystancja elektrod
δ	grubość granic międzyziarnowych
L	odległości pomiędzy elektrodami
σ_g	przewodność granic międzyziarnowych
σ_z	przewodność ziaren
E_A	energia aktywacji przewodnictwa
t_+	liczba przenoszenia protonów
$\sigma_{proton.}$	przewodność protonowa
$\sigma_{całk.}$	przewodność całkowita
E	różnica potencjałów występująca w ogniwie stężeniowym

12. Spis tabel i rysunków

12.1 Spis tabel

1. Tabela 3.1: *Położenie atomów w komórce elementarnej oraz stałe sieci fazy jednoskośnej LaNbO_4 [23]*.....20
2. Tabela 3.2: *Położenie atomów w komórce elementarnej oraz stałe sieci fazy tetragonalnej LaNbO_4 [24]*.....22
3. Tabela 3.3: *Przykład defektów występujących w domieszkowanym niobanie lantanu w notacji Krögera-Vinka*.....28
4. Tabela 7.1: *Promień jonowy oraz liczba koordynacyjna dla pierwiastków stosowanych jako domieszki w LaNbO_4*71
5. Tabela 7.2: *Parametry komórki elementarnej $\text{La}_{0.98}\text{Mg}_{0.02}\text{NbO}_4$ w zależności do temperatury [31]*.....76
6. Tabela 7.3: *Zależność wartości odkształceń samoistnych (ϵ_s), odkształcenia ścinającego (v) oraz wzdłużnego (u) [31]*.....81

12.2 Spis rysunków

1. Rysunek 2.1: Przewodność protonowa w funkcji odwrotności temperatury wybranych ceramiek: $BaCe_{0,9}Y_{0,1}O_3$ (BCO); $BaZr_{0,8}Y_{0,2}O_3$ (BZO); $La_{0,9}Sr_{0,1}PO_4$; $Ba_3Ca_{1,18}Nb_{1,82}O_{8,73}$ (BCN); $La_{0,99}Ca_{0,01}NbO_4$; $La_{0,8}Ba_{1,2}GaO_{3,9}$ (LBGO). [1].....11
2. Rysunek 2.2: Mechanizm Grotthussa przewodnictwa protonowego. Na podstawie [14].....14
3. Rysunek 2.3: Mechanizm nośnikowy przewodnictwa protonowego. Na podstawie [14].....14
4. Rysunek 2.4: Stan konfiguracyjny a) podstawowy i b) barierowy protonu pomiędzy dwoma, sąsiadującymi w strukturze, jonami tlenu. Linie kreskowane reprezentują strukturę idealną natomiast ciągłe w stanie relaksacji. Na podstawie [16].....15
5. Rysunek 2.5: Schemat budowy i działania tlenkowego ogniwa paliwowego opartego na elektrolicie przewodzącym protony (z ang. proton conducting fuel cell – PCFC).....18
6. Rysunek 3.1: Schemat komórki elementarnej $LaNbO_4$ o strukturze jednoskośnej. Widok od strony płaszczyzny krystalograficznej a) (001) b) (010) Rysunek wykonany przy pomocy oprogramowania PowderCell.....21
7. Rysunek 3.2: Schemat komórki elementarnej $LaNbO_4$ o strukturze tetragonalnej. Widok od strony płaszczyzny krystalograficznej a) (001) b) (010) Rysunek wykonany przy pomocy oprogramowania PowderCell.....22
8. Rysunek 3.3: Orientacja komórek elementarnych i osi krystalograficznych struktur jednoskośnej (linia przerywana) i tetragonalnej (linia ciągła) niobanu. Na podstawie [22].....23
9. Rysunek 3.4: Schemat domieszkowania niobanu lantanu. Pola szare oznaczają domieszkowanie zastosowane w prezentowanej pracy, natomiast białe - potencjalnie możliwe, przewidziane w dalszych pracach badawczych.....24
10. Rysunek 4.1: Dyfrakcja Braggów na materiale krystalicznym.....36
11. Rysunek 4.2: Schemat dyfraktometru rentgenowskiego [46].....38

12. Rysunek 4.3: Schemat komory pomiarowej mikrowagi.....	44
13. Rysunek 4.4: Schemat połączenia układu termograwimetr-spektrometr masowy.....	45
14. Rysunek 4.5: Schemat układu pomiarowego dylatometru.....	46
15. Rysunek 4.6: Komora pomiarowa do pomiaru napięcia otwartego obwodu w ogniwiestężeniowym.....	47
16. Rysunek 5.1. Schemat ideowy przygotowywania próbek metodą syntezy w fazie stałej (z ang. solid state synthesis – SSS).....	48
17. Rysunek 5.2: Schemat ideowy przygotowywania proszków metodą syntezy w stopionej soli (z ang. molten salt synthesis – MSS).....	49
18. Rysunek 5.3 Schemat ideowy przygotowania próbek litych z uprzednio przygotowanych proszków ceramicznych.....	50
19. Rysunek 6.1: Przykładowe dyfraktogramy próbki niobanu lantanu domieszkowanego magnezem ($La_{0,98}Mg_{0,02}NbO_4$) po pierwszym i drugim etapie syntezy w fazie stałej.....	52
20. Rysunek 6.2: Obraz uzyskany za pomocą mikroskopu elektronowego SEM powierzchni przelomu próbki niobanu lantanu domieszkowanego magnezem ($La_{0,98}Mg_{0,02}NbO_4$) wytworzonej metodą syntezy w fazie stałej[29].....	53
21. Rysunek 6.3: Przykładowe dyfraktogramy próbki niobanu lantanu domieszkowanego magnezem ($La_{0,98}Mg_{0,02}NbO_4$) po pierwszym i drugim etapie syntezy w stopionej soli.....	56
22. Rysunek 6.4: Obraz uzyskany za pomocą mikroskopu elektronowego SEM proszku niobanu lantanu domieszkowanego wapniem ($La_{0,995}Ca_{0,005}NbO_4$) syntezowany metodą stopionej soli w temperaturze a) 900°C, b) 1000°C c) 1100°C z tempem grzania/chłodzenia 4 °C/min, oraz czasem wygrzewania 4h. Stosunek wagowy soli do substratów 2:1.....	58
23. Rysunek 6.5 : Obraz uzyskany za pomocą mikroskopu elektronowego SEM proszku niobanu lantanu domieszkowanego wapniem ($La_{0,995}Ca_{0,005}NbO_4$) syntezowanego metodą stopionej soli w temperaturze 1000°C, przez 4 h, przy tempie grzania/chłodzenia: a) 1 °C/min, b) 4 °C/min, c) 10 °C/min.....	59
24. Rysunek 6.6: Obraz uzyskany za pomocą mikroskopu elektronowego SEM	

- proszku niobanu lantanu domieszkowanego wapniem ($La_{0,995}Ca_{0,005}NbO_4$)
 syntezowanego metodą stopionej soli w temperaturze $1000^{\circ}C$ z tempem
 grzania/chłodzenia $4^{\circ}C/min$, oraz czasem wygrzewania a) 10minut, b) 4h,
 c) 24h.....60
25. Rysunek 6.7: Obraz uzyskany za pomocą mikroskopu elektronowego SEM
 proszku niobanu lantanu domieszkowanego wapniem ($La_{0,995}Ca_{0,005}NbO_4$)
 syntezowany metodą stopionej soli w temperaturze $1000^{\circ}C$ z tempem
 grzania/chłodzenia $4^{\circ}C/min$, oraz czasem wygrzewania 4h. Stosunek wagowy
 soli do substratów a) 2:1, b) 3:1 c) 4:1.....62
26. Rysunek 6.8: Obraz uzyskany za pomocą mikroskopu elektronowego SEM
 proszku niobanu lantanu domieszkowanego magnezem ($La_{0,98}Mg_{0,02}NbO_4$)
 wytworzony metodą stopionej soli w temperaturze $1000^{\circ}C$ z tempem
 grzania/chłodzenia $4^{\circ}/min$, całkowity czas wygrzewania: 4h.....63
27. Rysunek 6.9 : Obraz z mikroskopu elektronowego SEM próbek litych
 wytworzonych z proszków niobanu lantanu wytworzonych metodą stopionej soli
 domieszkowanie a) wapniem, b) magnezem, c) strontem [30].....64
28. Rysunek 6.10: Badanie względnej zmiany długości próbki niobanu lantanu
 domieszkowanego a) wapniem, b) magnezem, w trakcie spiekania do
 temperatury $1500^{\circ}C$65
29. Rysunek 6.11: Obrazy z mikroskopu SEM niobanu lantanu domieszkowanego
 magnezem spiekanego ($La_{0,98}Mg_{0,02}NbO_4$) w temperaturze $1500^{\circ}C$ przez 12h.
 a) powierzchnia próbki, b) zeszlifowany przełom próbki.....66
30. Rysunek 7.1: Dyfraktogramy rejestrowane w różnych temperaturach próbek
 domieszkowanych w 2% a) wapniem, b) magnezem, c) strontem. Tempo zmiany
 temperatury: $5K/min$. Zakres 2θ : $20-50^{\circ}$ [30].....68
31. Rysunek 7.2: Dyfraktogramy rejestrowane w różnych temperaturach próbek
 domieszkowanych w 2% a) wapniem, b) magnezem, c) strontem. Tempo zmiany
 temp. : $20K/min$. Zakres 2θ : $26,5- 29,5^{\circ}$ [30].....69
32. Rysunek 7.3: Dyfraktogramy próbek $La_{0,98}Mg_{0,02}NbO_4$ wytworzonych metodą
 syntezy a) syntezy w fazie stałej i b) w stopionej soli.....73
33. Rysunek 7.4: Dyfraktogramy $La_{0,98}Mg_{0,02}NbO_4$ zarejestrowane w różnych

	temperaturach a) zakres 2θ : $20-120^\circ$, b) zakres 2θ : $25-35^\circ$	74
34.	Rysunek 7.5 Zmierzony (linia kropkowana) oraz obliczony (linia ciągła) dyfraktogram $La_{0,98}Mg_{0,02}NbO_4$ w $470^\circ C$. Dolna krzywa prezentuje różnicę pomiędzy dyfraktogramem zmierzonym a obliczonym na podstawie danych teoretycznych [31].....	75
35.	Rysunek 7.6 Zależność stałych sieci (a,b,c) $La_{0,98}Mg_{0,02}NbO_4$ oraz kąta β od temperatury. Otwarte i pełne symbole oznaczają odpowiednio parametry komórki fazy tetragonalnej (I41/a) i jednoskośnej (I12/a1). [31].....	78
36.	Rysunek 7.7 Zależność objętości komórki elementarnej $La_{0,98}Mg_{0,02}NbO_4$ od temperatury. Otwarte i pełne symbole oznaczają odpowiednio parametry komórki fazy tetragonalnej (I41/a) i jednoskośnej (I12/a1). [31].....	79
37.	Rysunek 7.8 : Zależność pomiędzy odkształceniem samoistnym, a temperaturą dla $La_{0,98}Mg_{0,02}NbO_4$. Linia ciągła odzwierciedla dopasowanie metodą najmniejszych kwadratów zależności temperaturowej na podstawie równania (3.18).[30].....	82
38.	Rysunek 7.9: Zależność pomiędzy odkształceniem samoistnym a parametrem dla domieszkowanego magnezem niobanu lantanu ($La_{0,98}Mg_{0,02}NbO_4$) [30].....	83
39.	Rysunek 7.10: Zależność względnej zmiany długości próbki $La_{0,98}Mg_{0,02}NbO_4$ w funkcji temperatury [31].....	85
40.	Rysunek 7.11: Wynik badania termograwimetrycznego próbki $La_{0,98}Mg_{0,02}NbO_4$ skorelowany w wyniku badań spektrometrem masowym. Badanie przeprowadzone :a) w powietrzu, b) w argonie.....	87
41.	Rysunek 8.1: Widmo impedancyjne próbek domieszkowanego magnezem niobanu lantanu spiekanych w $1200^\circ C$ (10% porowatości) oraz $1500^\circ C$ (2% porowatości) zarejestrowane w temperaturze (a) $700^\circ C$ oraz (b) $400^\circ C$. Atmosfera: powietrze atmosferyczne.....	90
42.	Rysunek 8.2: Widmo impedancyjne próbek domieszkowanego magnezem niobanu lantanu spiekanych w $1200^\circ C$ (10% porowatości) oraz $1500^\circ C$ (2% porowatości) zarejestrowane w temperaturze (a) $700^\circ C$ oraz (b) $400^\circ C$. Atmosfera: wilgotny wodór (3% H_2O).....	91

43. Rysunek 8.3: Interpretacja widma impedancyjnego ilustrująca wkłady związane z procesami zachodzącymi w badanym materiale. Zaznaczono półokręgi związane ze zjawiskami zachodzącymi w obrębie: granic międzyziarnowych (R_g), ziaren (R_z) oraz elektrod (R_e). Na podstawie [65].....92
44. Rysunek 8.4: Elektryczny obwód zastępczy stosowany w analizie widm impedancyjnych próbek domieszkowanego magnezem niobanu lantanu.....93
45. Rysunek 8.5: Przykładowe widma obliczone na podstawie obwodu zastępczego (linia ciągła) oraz widma zmierzonego (symbole otwarte) dla pomiaru próbki spieczonej w 1500°C w atmosferze (a) powietrza atmosferycznego (b) wilgotnego wodoru.....94
46. Rysunek 8.6.: Schematyczne przedstawienie mikrostruktury materiałów polikrystalicznych w modelu „bricklayer” Na podstawie[69].....96
47. Rysunek 8.7: . Przewodność ziaren oraz granic międzyziarnowych w funkcji odwrotności temperatury w wilgotnym wodorze ($3\%\text{H}_2\text{O}$) (a) i powietrzu atmosferycznym (b) domieszkowanego magnezem niobanulantanu.....100
48. Rysunek 8.8: Wykres zależności typu Arrheniusa przewodności ziaren (a) i granic międzyziarnowych (b) domieszkowanego magnezem niobanu lantanu. Pomiar w atmosferze powietrza atmosferycznego oraz wilgotnego wodoru ($3\%\text{H}_2\text{O}$).....101
49. Rysunek 8.9: Zależność temperaturowa przewodności całkowitej (symbole otwarte) oraz protonowej (symbole zamknięte) wykreślona dla atmosfery wilgotnego wodoru i powietrza atmosferycznego.....106

13. Literatura

- [1] L. Malavasi, C. A. J. Fisher and M. S. Islam *Chem. Soc. Rev.*, 2010, 39, 4370–4387
- [2] M. Amsif, D. Marrero-López, A. Magrasó, J. Peña-Martínez, J.C. Ruiz-Morales, P. Núñez *J Eur Cer Soc* 29 (2009) 131–138
- [3] H. Matsumoto, Y. Kawasaki, N. Ito, M. Enoki and T. Ishihara *Electrochem. Solid State Letters* 10 (2007) B77-B80
- [4] S. Ricote, N. Bonanos *Solid State Ionics* 181 (2010) 694–700K.
- [5] Gdula-Kasica, A. Mielewczyk-Gryn, T. Lendze, S. Molin, B. Kusz, and M. Gazda *Cryst. Res. Technol.* 45, No. 12, 1251 – 1257 (2010),
- [6] K.D. Kreuer *Proton-conducting oxides Ann. Rev. Mat. Res.* 33 (2003) 333-359
- [7] B. Lin, M. Hu, J. Ma, Y. Jiang, S. Tao and G. J. *Power Sources* 183 (2008) 479-484
- [8] Cuijuan Zhang, Hailei Zhao, Nansheng Xu, Xue Li, Ning Chen *IntJHyd En* 34 (2009) 2739 – 2746
- [9] K. Gdula-Kasica, A. Mielewczyk-Gryn, S. Molin, P. Jasinski, A. Krupa, B. Kusz, M. Gazda *Solid State Ionics* 225 (2012) 245–249
- [10] R. Haugrud, T. Norby *Nature Materials* 5, 193 - 196 (2006)
- [11] R. Haugrud, T. Norby *Solid State Ionics* 177 (2006) 1129–1135,
- [12] K.D. Kreuer *Solid State Ionics* 136–137 (2000) 149–160
- [13] Jian Wu *Praca doktorska California Institute of Technology Pasadena, California, USA* 2005
- [14] Odd-Arne Ertzeid *Ionic and electronic conductivity in the LaNbO₄– LaTaO₄ system Praca Magisterska UNIVERSITY OF OSLO Department of Chemistry Norwegia, 2009*
- [15] Noam Agmon *Chemical Physics Letters* 244 (1995) 456-462
- [16] M. Saiful Islam *J. Mater. Chem.*, 2000, 10, 1027-1038
- [17] A. Subramaniyan, J. Tong, R. P. O'Hayre, N. M. Sammes *J. Am. Ceram. Soc.*, 94 (2011) 1800–1804
- [18] A.J. Appleby *Journal of Power Sources* 29 (1990) 3-11
- [19] S. Tsunekawa and H. Takei, *J. Phys. Soc. Japan* 40 (1976) 1523
- [20] H. TAKEI and S. TSUNEKAWA *Journal of Crystal Growth* 38 (1977) 55 -60

- [21] G.Blasse, L.H.Brixner Chem. Phys. Lett 173 (1990) 409
- [22] L. Jian, C.M. Wayman, Journal of the American Chemical Society 80 (1997) 803–806.
- [23] Vullum, F., Nitsche, F., Selbach, S. M., and Grande, T. Journal of Solid State Chemistry, 181, 10 (2008), 2580-2585.]
- [24] W. I. F. David, Mat. Res. Bull., 18 [6] (1983) 749-756.
- [25] M. Huse, A.W.B. Skilbred, M. Karlsson, S.G. Eriksson, T. Norby, R. Haugsrud, C.S. Knee J Solid State Chem 187 (2012) 27-34,
- [26] Glenn C. Mather, Craig A.J. Fisher, and M. Saiful Islam Chem. Mater. 2010, 22, 5912–5917
- [27] A. D. Brandao, I. Antunes, J. R. Frade, J. Torre, V. V. Kharton, and D. P. Fagg Chem. Mater. 2010, 22, 6673–6683
- [28] M. Ivanova, S. Ricote, W. A. Meulenberg, R. Haugsrud, M. Ziegner Solid State Ionics 213 (2012) 45–52
- [29] A. Mielewczyk-Gryn, K. Gdula, S. Molin, P. Jasinski, B. Kusz, M. Gazda Journal of Non-Crystalline Solids (2010)
- [30] A. Mielewczyk-Gryn, K. Gdula, T. Lendze, B. Kusz, M. Gazda Crystal Research and Technology 12 (2010) 1225
- [31] A. Mielewczyk-Gryn, K. Gdula-Kasica, B. Kusz, M. Gazda Ceramics International 39 (2013) 4239–4244
- [32] A. Mielewczyk-Gryn, T. Lendze, K. Gdula-Kasica, P. Jasinski, A. Krupa, B. Kusz, M. Gazda “ C Eur J Phys 11(2013) 213-218
- [33] A. Magrasó, H. Xuriguera, M. Varela, M. F. Sunding, R. Strandbakke, R. Haugsrud, T. Norby J. Am. Ceram. Soc 1878 (2010) 1874-1878
- [34] G. E. Syvertsen, A. Magrasó, R. Haugsrud, M.-A. Einarsrud, T. Grande International Journal of Hydrogen Energy, Volume 37, Issue 9, May 2012, Pages 8017-8026
- [35] T. Mokkelbost, Ø. Andersen, R. Strøm, K. Wiik, T. Grande, , M.-A. Einarsrud J. Am. Ceram. Soc 90 (2007) 3395-3400
- [36] L. Malavasi, C. Ritter, G. Chiodelli J Alloys and Compounds 475 (2009) L42-L45
- [37] M. Ivanova, S. Ricote, W. A. Meulenberg, R. Haugsrud, M. Ziegner Solid State Ionics 213 (2012) 45–52

- [38] Tatsumi Ishihara w "Perovskite Oxide for Solid Oxide Fuel Cells" ed. Tatsumi Ishihara, Springer Dordrecht Heidelberg London New York, 2009
- [39] F.A. Kröger, H.J. Vink Solid State Physics 3 (1956) 307–435
- [40] S.Feng, Qi. Jin, B. Li, Z.Guo, D. Ding, Empirical Calculations of the Formation Energies of Intrinsic Defects in Lithium Niobate arxiv.org/pdf/cond-mat/0012499
- [41] J. Werle, Termodynamika fenomenologiczna, PWN, Warszawa 1957
- [42] A. Cowley Advances in Physics 20 (1980) 1-110
- [43] Armen G. Khachaturyan, "Theory of Structural Transformation in Solids" Dover Publications Inc. Mineola, New York, USA, 2008
- [44] K. Aizu J. Phys. Soc. Jpn. 28 (1970) 706-716
- [45] J. L. Schlenker, G. V. Gibbs and M. B. Boisen Jnr Acta Cryst. (1978). A34, 52-54
- [46] A. Mielewczyk "Przygotowanie i badanie przewodnika superjonowego dla czujników elektrokatalitycznych" Praca magisterska, Politechnika Gdańska, Polska, 2008
- [47] H.M. Rietveld J. Appl. Cryst. (1969). 2, 65-71.
- [48] Z. Bojarski E. Łągiewka „Rentgenowska analiza strukturalna” Wydawnictwo Uniwersytetu Śląskiego, Katowice, 1995
- [49] L. B. McCusker, R. B. Von Dreele, D. E. Cox, D. Louer and P. Scardi, Rietveld refinement guidelines, J. Appl. Cryst. 32 (1999) 36-50
- [50] R. A. Young "Introduction to the Rietveld method" Oxford University Press, Oxford", pp. 1–38
- [51] Fundamentals Of Crystallography, Second Edition C. Giacovazzo, H.L. Monaco, G. Artioli, D. Viterbo, G. Ferraris, G. Gilli, G. Zanotti, M. Catti, Edited by C. Giacovazzo, Oxford University Press, 2002
- [52] Brian H. Toby „R factors in Rietveld analysis: How good is good enough?" International Centre for Diffraction Data. #DOI: 10.1154/1.2179804, 2006
- [53] The X'PERT PLUS Rietveld algorithm is based on the source codes of the program LHPM1 (April 11, 1988) of R.J. Hill and C. J. Howard, X'Pert Plus, ©1999 Philips Electronics N. V.
- [54] T. Zajt "Metody woltamperometryczne i elektrochemiczna spektroskopia

- impedancyjna” Wydawnictwo Gdańskie, Gdańsk, 2001
- [55] Toshio Kimura “Molten Salt Synthesis of Ceramic Powders, Advances in Ceramics - Synthesis and Characterization” w: Processing and Specific Applications, Prof. Costas Sikalidis (Ed.), ISBN: 978-953-307-505-1, InTech,
- [56] M. N. Rahaman, Ceramic Processing and Sintering (2nd edition), Marcel Dekker, ISBN 0-8247-0988-8, New York, USA, 2003
- [57] W.M. Kriven, P. Sarin, L.F. Siah „Phase transformation in rare earth niobates” Materiały Konferencyjne Solid-to-Solid Phase Transformations in Inorganic Materials 2005
- [58] B. Brahmaroutu, G. L. Messing, S. Troler J. Am. Ceram. Soc 82 (1999) 1565–1568,
- [59] C. Duran, G. L. Messing, S. Troler-McKinstry Materials Research Bulletin 39 (2004) 1679–1689,
- [60] T. Mokkelbost, H. Lea Lein, P. E. Vullum, R. Holmestad, T. Grande, M.-A. Einarsrud Ceramics International 35 (2009) 2877-83
- [61] Ph. Colomban Proton and Protonic Species: FUEL CELLS 00 (2012,) 1–13 DOI: 10.1002/fuce.201200088
- [62] B. Bakiz, F. Guinneton, M. Ara, A. Benhachemi, J.-R. Gavarria M. J. Condensed Matter (2010)
- [63] A. Yan, B. Liu, Y. Dong, Z. Tian, D. Wang M. Cheng Applied Catalysis B: Environmental 80 (2008) 24–31
- [64] Z. Bi, J. Peña-Martínez, J.-H. Kim, C. A. Bridges, A. Huq, J. P. Hodges, M. P. Paranthaman International Journal of Hydrogen Energy 37, Issue (2012) 12751-12759
- [65] C. Kjølseth „Grain boundary resistance in ionic conductors” wykład 04.10.2008, Oslo, Norwegia
- [66] M. Ivanova, S. Ricote, H. Rhaman, M. Huse and R. Haugsrud “Novel High-Temperature Proton and Mixed-Proton Electron Conductors for Fuel Cells and H₂-Separation Membranes” Final Report August 2010, Oslo, Norwegia
- [67] N. Bonanos, B. C. H. Steele, E. P. Butler. w „Impedance Spectroscopy Theory, Experiment, and Applications” wydanie II, ed. Evgenij Barsoukov, J. Ross Macdonald, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, USA

- [68] J.Fleig Solid State Ionics 150 (2002) 181-193
- [69] S. M. Haile G. Staneff F, K. H. Ryu J Mat Scn 36 (2001) 1149 – 1160
- [70] H.G. Bohn, T.Schober, T.Mono, W. Schilling Solid State Ionics 117 (1999) 219-228
- [71] M.J. Verkerk, B.J. Middelhuis, A.J. Burggraaf Solid State Ionics 6 (1982) 159
- [72] Mokkelbost T, Kaus I, Haugrud R, Norby T, Grande T, J Am Ceram 91(2008) 879-886.
- [73] M.J. Verkerk, B.J. Middelhuis, A.J. Burggraaf Solid State Ionics 6 (1982) 159
- [74] H.G. Bohn, T. Schober, Journal of the American Ceramic Society 83 (2000) 768
- [75] H.Fjeld, D. M.Kepaptsoglou, R.Haugrud, T.Norby Solid State Ionics 181 (2010) 104–109
- [76] D.P. Sutija, T. Norby, P. Björnbom, Solid State Ionics 77 (1995) 167