AKADEMIA GÓRNICZO-HUTNICZA
IM. STANISŁAWA STASZICA W KRAKOWIE

Struktura i mikrostruktura a zagadnienia transportu jonowo-elektronowego w wybranych materiałach i kompozytach elektrodowych dla nowej generacji urządzeń elektrochemicznych

Konrad Świerczek

Wydział Energetyki i Paliw, Katedra Energetyki Wodorowej

Plan

- Realizowana tematyka badawcza
- Współpraca międzynarodowa i krajowa
- Wybrane zagadnienia badawcze
  - pomiary współczynników transportowych w materiałach elektrodowych: modyfikacje technik PITT i GITT, wykorzystanie pomiarów relaksacyjnych XRD, czy można wiarygodnie zmierzyć dyfuzję w elektrodach porowatych/proszkowych?
  - magazynowanie tlenu w materiałach (tlenkowych) na bazie związków manganu w procesach PSA i TSA dla wykorzystania w technologiach energetycznych
  - transport protonów w tlenkach, czy możliwe jest uzyskanie jednofazowej elektrody o przewodnictwie protonowo-tlenowo-elektronowym?

Plan

- **Wybrane zagadnienia badawcze**
  - **struktura oraz transport jonowo-elektronowy w perowskitach podwójnych - potencjalnych materiałach katodowych dla ogniw SOFC**
  - **dekorowane wydzieleniami katalitycznymi materiały anodowe dla efektywnie działających ogniw SOFC zasilanych węglowodorami**
  - **rola struktury i mikrostruktury w poprawie właściwości elektrochemicznych materiałów anodowych dla ogniw litowych działających na zasadzie mechanizmu konwersji**
  - **struktura krystaliczna domieszkowanych materiałów dielektrycznych na bazie tytanianu baru**

Tematyka badawcza

- **Projektowanie i optymalizacja materiałów elektrodowych dla ogniw paliwowych typu SOFC**
  - aspekt strukturalny
  - optymalizacja mikrostruktury
  - mechanizm transferu ładunku
  - stabilność i właściwości termochemiczne
  - polaryzacja, właściwości elektrochemiczne

- **Materiały (tlenkowe) do magazynowania tlenu**
  - aspekt strukturalny
  - mechanizm pobierania i oddawania tlenu
  - mikrostruktura a zdolność do efektywnego magazynowania tlenu

- **Metody relaksacyjne wyznaczania współczynnika dyfuzji chemicznej i stałej wymiany powierzchniowej**
  - modyfikacja metod PITT/GITT do wyznaczania wartości D i K
  - technika XRD jako narzędzie do wyznaczania współczynnika dyfuzji

Tematyka badawcza

- **Projektowanie i optymalizacja materiałów elektrodowych i elektrolitów dla ogniw paliwowych typu PCFC**
  - aspekt strukturalny
  - mechanizm transferu protonów
  - stabilność i właściwości termochemiczne
  - polaryzacja, właściwości elektrochemiczne
  - materiały elektrodowe dla ogniw symetrycznych

- **Membrany ceramiczne o mieszanym przewodnictwie jonowo-elektronowym**
  - aspekt strukturalny
  - mechanizm transferu ładunku
  - stabilność i właściwości termochemiczne
  - przewodnictwo tlenowe

Tematyka badawcza

- **Projektowanie i optymalizacja materiałów elektrodowych dla ogniw litowych**
  - **aspekt strukturalny**
  - **mechanizm transferu ładunku**
  - **pojemność, właściwości elektrochemiczne**

- **Magazynowanie wodoru w ciałach stałych, baterie Ni-MH**
  - **aspekt strukturalny (kwazikryształy)**
  - **właściwości elektrochemiczne**

Współpraca międzynarodowa

Prof. Hailei Zhao / Dr Zhihong Du
University of Science and Technology Beijing, Chiny

Wybrane publikacje

- Z. Zhang, H. Zhao, Z. Du, X. Chang, L. Zhao, X. Du, Z. Li, Y. Teng, J. Fang, **K. Świerczek**, *„(101) plane-oriented SnS_2 nanoplates with carbon coating: a high-rate and cycle-stable anode material for lithium ion batteries"*, ACS Applied Materials & Interfaces 9(41) (2017) 35880-35887, **IF (2016) 7.504**
- Z. Zhang, H. Zhao, Y. Teng, X. Chang, Q. Xia, Z. Li, J. Fang, Z. Du, **K. Świerczek**, *„Carbon-sheathed MoS_2 nanothorns epitaxially grown on CNTs: electrochemical application for highly-stable and ultrafast lithium storage"*, Advanced Energy Materials (2017) zaakcaptowano, **IF (2016) 16.721**
- Y. Lu, H. Zhao, K. Li, X. Du, Y. Ma, X. Chang, N. Chen, K. Zheng, **K. Świerczek**, *„Effective calcium doping at the B-site of $BaFeO_{3-\delta}$ perovskite: towards low-cost and high-performance oxygen permeation membranes"*, Journal of Materials Chemistry A 5(17) (2017) 7999-8009, **IF (2016) 8.867**
- Y. Teng, H. Zhao, Z. Zhang, Z. Li, Q. Xia, Y. Zhang, L. Zhao, X. Du, Z. Du, P. Lv, **K. Świerczek,** *„MoS_2 nanosheets vertically grown on graphene sheets for lithium ion battery anodes"*, ACS Nano 10(9) (2016) 8526-8535, **IF 13.942**
- Z. Du, H. Zhao, S. Yi, Q. Xia, Y. Gong, Y. Zhang, X. Cheng, Y. Li, L. Gu, **K. Świerczek**, *„High performance anode material $Sr_2FeMo_{0.65}Ni_{0.35}O_{6-\delta}$ with in situ exsolved nanoparticle catalyst"*, ACS Nano 10(9) (2016) 8660-8669, **IF 13.942**

Współpraca międzynarodowa

Prof. Bogdan Dabrowski
Northern Illinois University, USA

Wybrane publikacje

- A. Klimkowicz, **K. Świerczek**, S. Kobayashi, A. Takasaki, W. Allahyani, B. Dabrowski, *„Improvement of oxygen storage properties of hexagonal $YMnO_{3+\delta}$ by microstructural modifications"*, Journal of Solid State Chemistry (2018) zaakceptowano, **IF (2016) 2.299**
- **K. Świerczek**, A. Klimkowicz, K. Nishihara, S. Kobayashi, A. Takasaki, M. Alanizy, S. Kolesnik, B. Dabrowski, S. Seong, J. Kang, *„Oxygen storage properties of hexagonal $HoMnO_{3+\delta}$"*, Physical Chemistry Chemical Physics 19(29) (2017) 19243-19251, **IF (2016) 4.123**
- A. Klimkowicz, **K. Świerczek**, T. Rząsa, A. Takasaki, B. Dabrowski, *„Oxygen storage properties and catalytic activity of layer-ordered perovskites $BaY_{1-x}Gd_xMn_2O_{5+\delta}$"*, Solid State Ionics 288 (2016) 43-47, **IF 2.354**
- **K. Świerczek**, W. Zając, A. Klimkowicz, K. Zheng, N. Malikova, B. Dabrowski, *„Crystal structure and proton conductivity in highly oxygen-deficient $Ba_{1-x}La_x(In,Zr,Sn)O_{3-\delta}$ perovskites"*, Solid State Ionics 275 (2015) 58-61, **IF 2.380**
- A. Klimkowicz, **K. Świerczek**, A. Takasaki, J. Molenda, B. Dabrowski, *„Crystal structure and oxygen storage properties of $BaLnMn_2O_{5+\delta}$ (Ln: Pr, Nd, Sm, Gd, Dy, Er and Y) oxides"*, Materials Research Bulletin 65 (2015) 116-122, **IF 2.435**

Współpraca międzynarodowa

Prof. Akito Takasaki / Dr Alicja Klimkowicz
Shibaura Institute of Technology, Japonia

Wybrane publikacje

- A. Klimkowicz, **K. Świerczek**, K. Zheng, D. Wallacher, A. Takasaki, *„Oxygen release from $BaLnMn_2O_6$ (Ln: Pr, Nd, Y) under reducing conditions as studied by neutron diffraction"*, Journal of Materials Science 52(11) (2017) 6476-6485, **IF (2016) 2.599**
- A. Klimkowicz, **K. Świerczek**, T. Yamazaki, A. Takasaki, *„Enhancement of the oxygen storage properties of $BaPrMn_2O_{5+\delta}$ and $BaSmMn_2O_{5+\delta}$ oxides by a high-energy milling"*, Solid State Ionics 298 (2016) 66-72, **IF 2.354**
- K. Zheng, A. Klimkowicz, **K. Świerczek**, A. Malik, Y. Ariga, T. Tominaga, A. Takasaki *„Chemical diffusion and surface exchange in selected Ln-Ba-Sr-Co-Fe perovskite-type oxides"*, Journal of Alloys and Compounds 645(S1) (2015) S357-S360, **IF 3.014**
- T. Tominaga, A. Takasaki, T. Shibato, **K. Świerczek,** *„HREM observation and high-pressure composition isotherm measurement of $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$ quasicrystal powders synthesized by mechanical alloying"*, Journal of Alloys and Compounds 645(S1) (2015) S292-S294, **IF 3.014**
- Y. Ariga, A. Takasaki, T. Kimijima, **K. Świerczek**, *„Electrochemical properties of $Ti_{49}Zr_{26}Ni_{25-x}Pd_x$ (x = 0-6) quasicrystal electrodes produced by mechanical alloying"*, Journal of Alloys and Compounds 645(S1) (2015) S152-S154, **IF 3.014**

Współpraca krajowa

WIMiC, AGH

- G. Grabowski, R. Lach, Z. Pędzich, **K. Świerczek**, A. Wojteczko, „*Anisotropy of thermal expansion of 3Y-TZP, α-Al_2O_3 and composites from 3Y-TZP/α-Al_2O_3 system*", Archives of Civil and Mechanical Engineering 18(1) (2018) 188-197, **IF (2016) 2.216**
- M. Odziomek, F. Chaput, A. Drobniak, **K. Świerczek**, D. Olszewska, M. Sitarz, F. Lerouge, S. Parola, „*Hierarchically-structured lithium titanate for ultrafast charging in long-life high capacity batteries*", Nature Communications 8 (2017) 15636, **IF (2016) 12.124**
- A. Trenczek-Zając, J. Banaś, **K. Świerczek**, K. Zazakowny, M. Radecka, „*Photosensitization of TiO_2 P25 with CdS nanoparticles for photocatalytic applications*", Archives of Metallurgy and Materials 62(2) (2017) 841-849, **IF (2016) 0.571**

WMFT, UP

- J. Suchanicz, **K. Świerczek**, D. Sitko, P. Czaja, P. Marchet, H. Czternastek, D. Majda, „*The effects of $PbZn_{1/3}Nb_{2/3}O_3$-doping on structural, thermal, optical, dielectric and ferroelectric properties of $BaTiO_3$ ceramics*", Journal of Applied Physics 122(12) (2017) 124105-1-7, **IF (2016) 2.068**
- J. Suchanicz, **K. Świerczek**, E. Nogas-Ćwikiel, K. Konieczny, D. Sitko, „*$PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O_3$ -doping effects on structural, thermal, Raman, dielectric and ferroelectric properties of $BaTiO_3$ ceramics*", Journal of the European Ceramic Society 35(6) (2015) 1777-1783, **IF 2.933**

Pomiary współczynników transportowych w materiałach elektrodowych: modyfikacje technik PITT i GITT, wykorzystanie pomiarów relaksacyjnych XRD, czy można wiarygodnie zmierzyć dyfuzję w elektrodach porowatych/proszkowych?

na bazie publikacji:

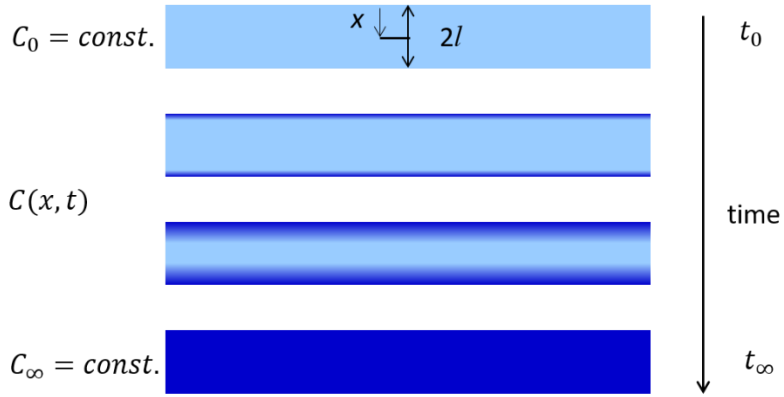
1. Ł. Kondracki, A. Kulka, **K. Świerczek**, M. Ziąbka, J. Molenda, „Operando X-ray diffraction studies as a tool for determination of transport parameters of mobile ions in electrode materials", Journal of Power Sources 369 (2017) 1-5, **IF (2016) 6.395**
2. K. Zheng, A. Klimkowicz, **K. Świerczek**, A. Malik, Y. Ariga, T. Tominaga, A. Takasaki, „Chemical diffusion and surface exchange in selected Ln-Ba-Sr-Co-Fe perovskite-type oxides", Journal of Alloys and Compounds 645(S1) (2015) S357-S360, **IF 3.014**
3. D. Baster, K. Zheng, W. Zając, **K. Świerczek**, J. Molenda, „Toward elucidation of delithiation mechanism of zinc-substituted $LiFePO_4$", Electrochimica Acta 92 (2013) 79-86, **IF 4.086**
4. K. Zheng, **K. Świerczek**, „Possibility of determination of transport coefficients D and K from relaxation experiments for sphere-shaped powder samples", Journal of the Electrochemical Society, w recenzji, **IF (2016) 3.259**

Pomiary relaksacyjne współczynników D i K

- **Dyfuzja (np.) w gęstej, cienkiej warstwie**

$$\frac{C(x,t)-C_0}{C_\infty - C_0} = 1 - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2L\cos\left(\frac{\beta_n x}{l}\right)}{(\beta_n^2 + L^2 + L)\cos(\beta_n)} \exp\left(-\frac{\beta_n^2 D t}{l^2}\right)$$

$$\beta_n \tan\beta_n = L \qquad L = lK/D$$



- **Podstawa metod relaksacyjnych**

$$\frac{C(x,t)-C_0}{C_\infty - C_0} = \frac{M_t}{M_\infty} = \frac{m(t)-m_0}{m_\infty - m_0} = \frac{\sigma(t)-\sigma_0}{\sigma_\infty - \sigma_0} = \frac{a(t)-a_0}{a_\infty - a_0} = \frac{\int_0^t I(t)dt}{\Delta Q}$$

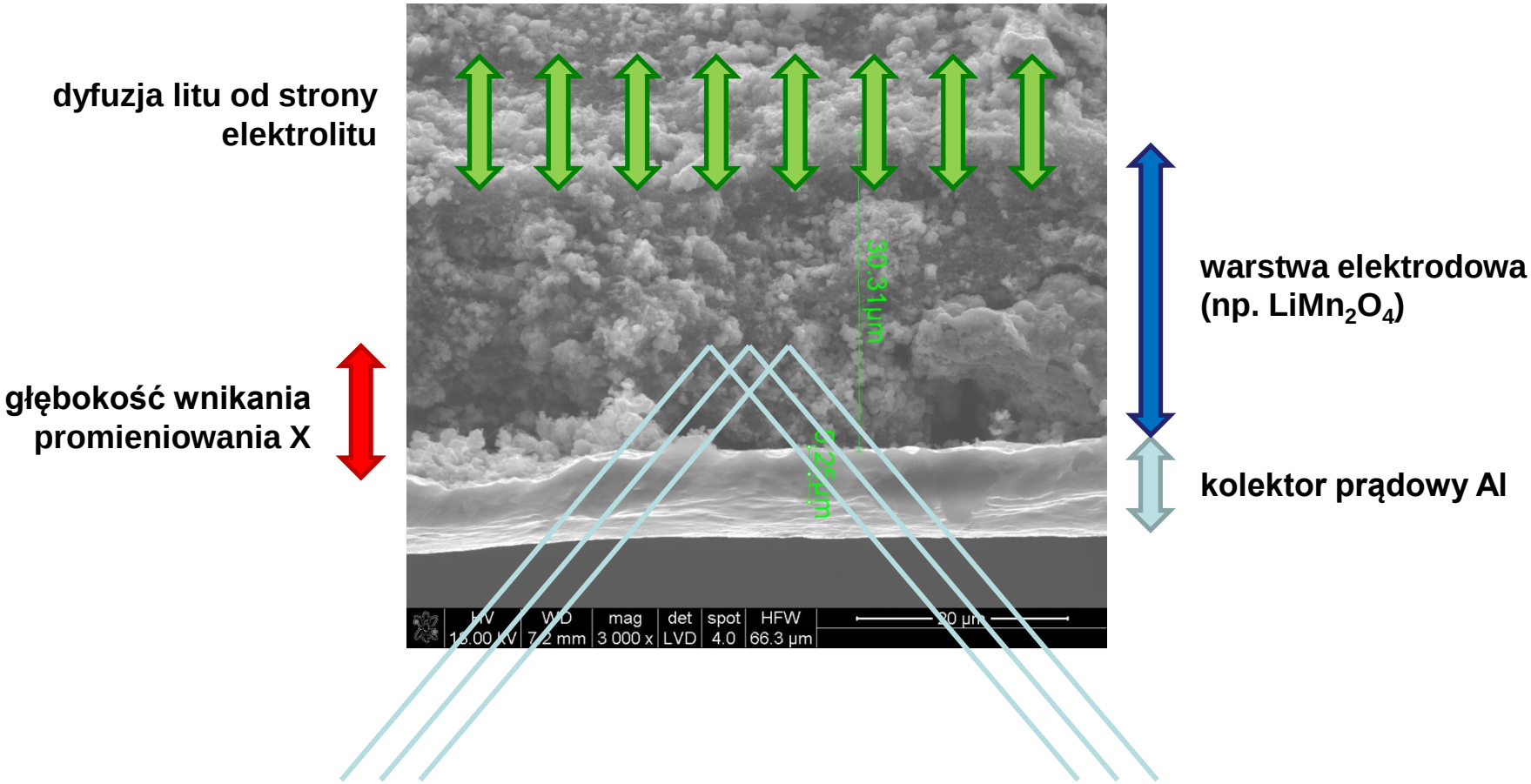
relaksacja masy

relaksacja przewodnictwa elektrycznego

relaksacja parametrów sieciowych

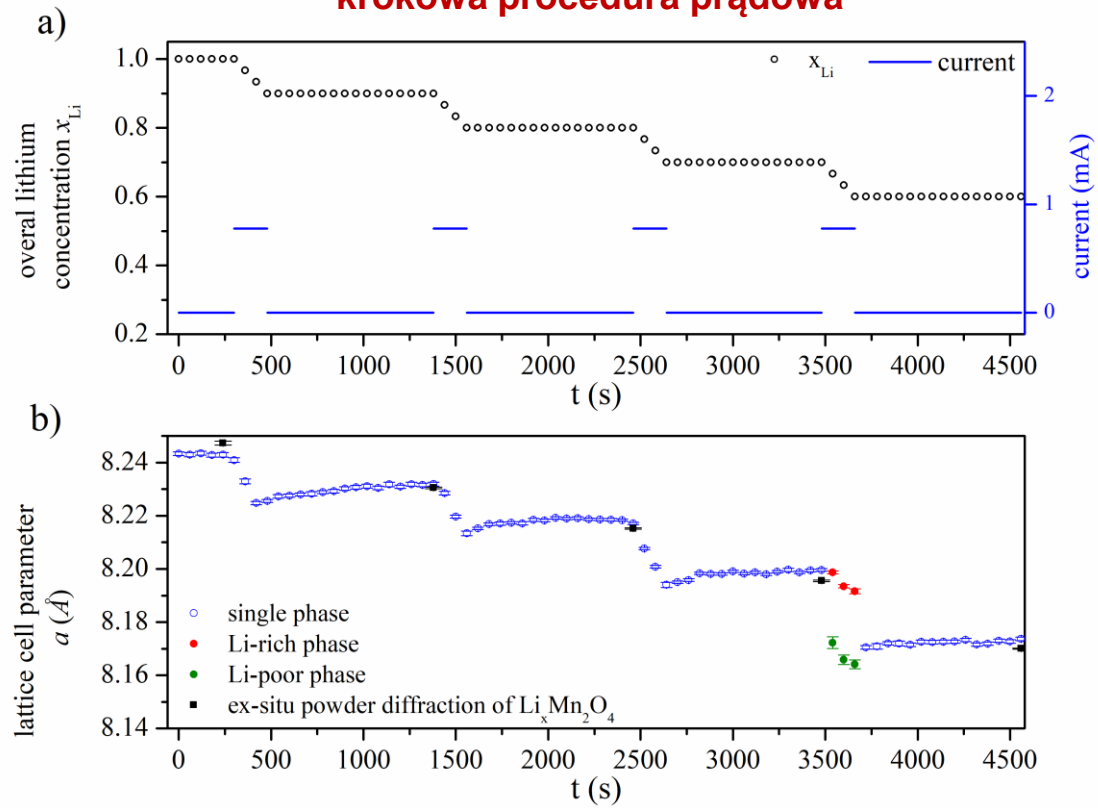
relaksacja odpowiedzi prądowej elektrody

Pomiary współczynników transportowych litu w elektrodzie w oparciu o relaksację parametru sieciowego (*operando* XRD)

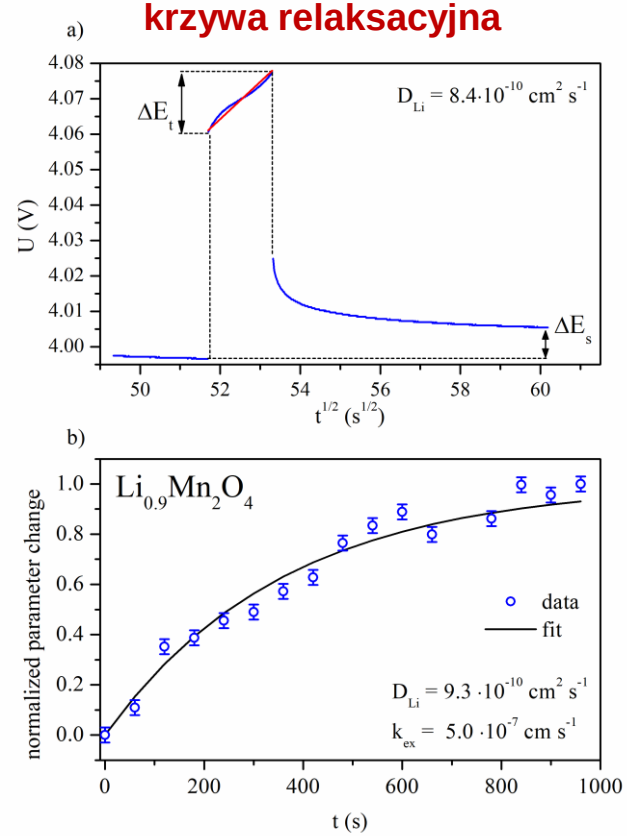


Pomiary współczynników transportowych litu w elektrodzie w oparciu o relaksację parametru sieciowego (*operando* XRD)

krokowa procedura prądowa



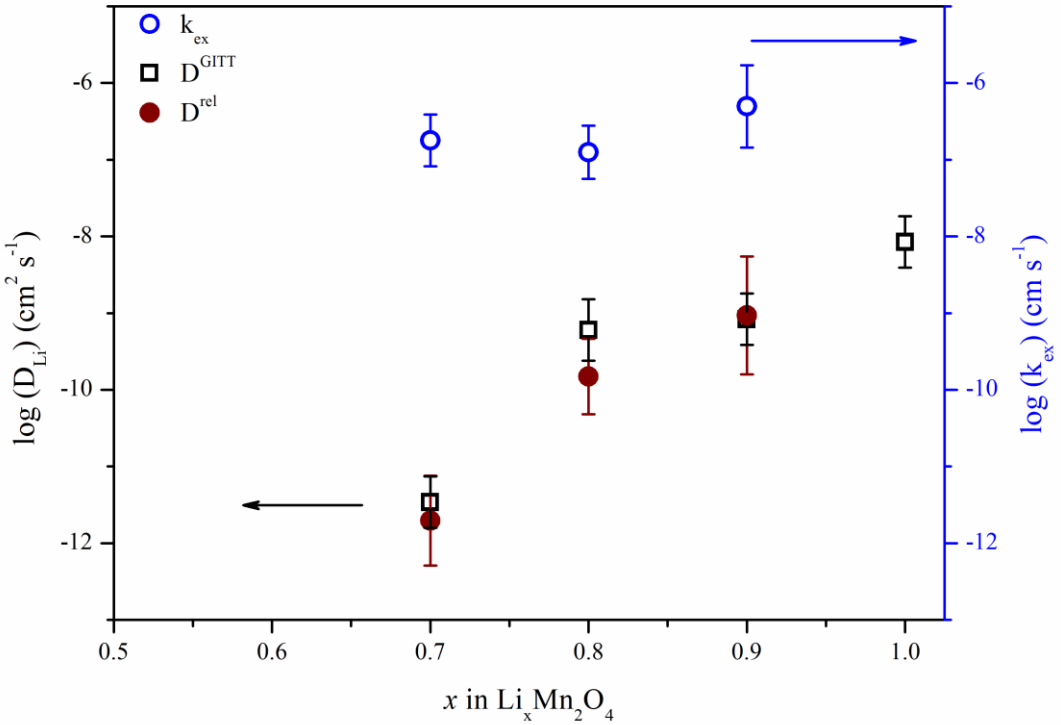
krzywa relaksacyjna



opracowane pomiary *operando* XRD

dopasowanie

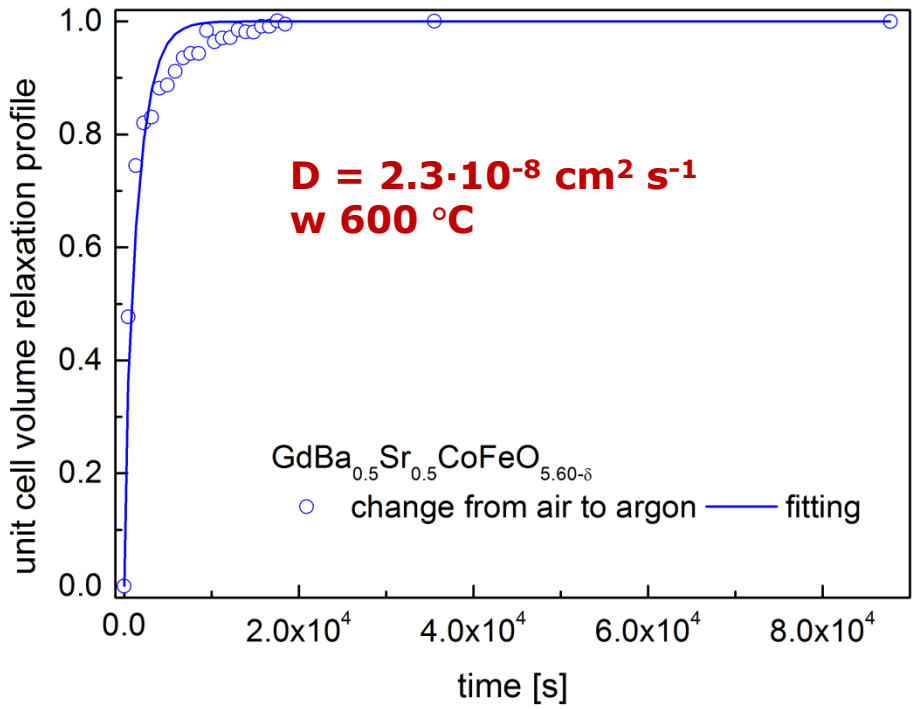
Pomiary współczynników transportowych litu w elektrodzie w oparciu o relaksację parametru sieciowego (*operando* XRD)



- **możliwość wyznaczenia wartości D i K równocześnie**
- **metoda komplementarna do PITT/GITT, dane strukturalne a nie prądowe/napięciowe**
- **możliwość zastosowania dla dowolnych (interkalowanych) elektrod**
- **czy wartości D i K odnoszą się do współczynników „chemicznych” czy może tylko efektywnych?**

Pomiary współczynnika dyfuzji chemicznej tlenu w oparciu o relaksację parametru sieciowego (pomiary *in situ* HT-XRD)

dopasowanie znormalizowanej zmiany



- formalnie możliwość wyznaczenia wartości D i K równocześnie
- metoda komplementarna do techniki relaksacji masy/przewodnictwa elektrycznego, dane strukturalne a nie TG/przewodnictwo
- możliwość zastosowania dla dowolnych tlenków (zmienna stechiometria tlenowa)
- czy wartości D i K odnoszą się do współczynników „chemicznych” czy może tylko efektywnych?

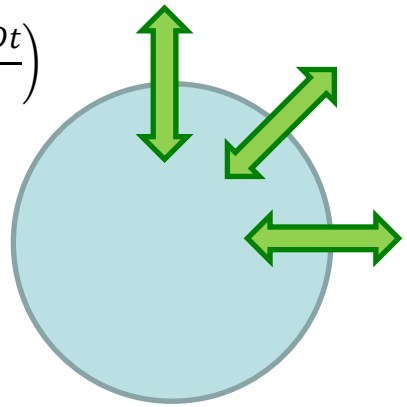
Czy można wiarygodnie zmierzyć dyfuzję w elektrodach porowatych?

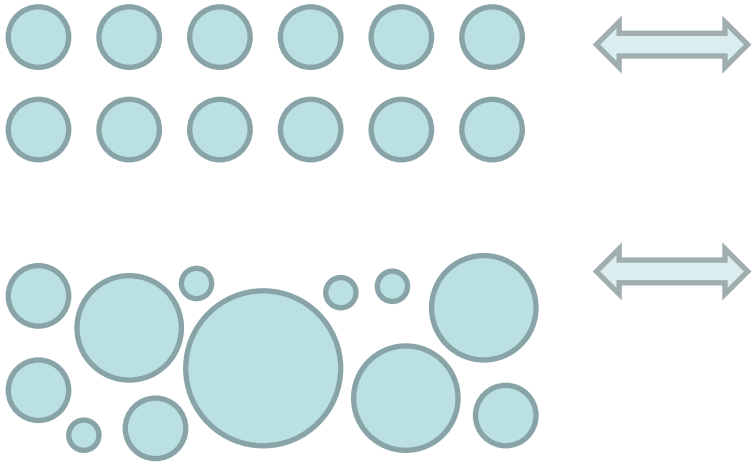
$$\frac{M_t}{M_\infty} = 1 - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{6L^2}{\beta_n^2(\beta_n^2 + L^2 - L)} \exp\left(-\frac{\beta_n^2 D t}{r^2}\right)$$

$$\beta_n cot\beta_n = 1 - L \qquad L = \frac{rK}{D}$$

D i K równocześnie

$$0.06 \leq L = \frac{lK}{D} \leq 30$$

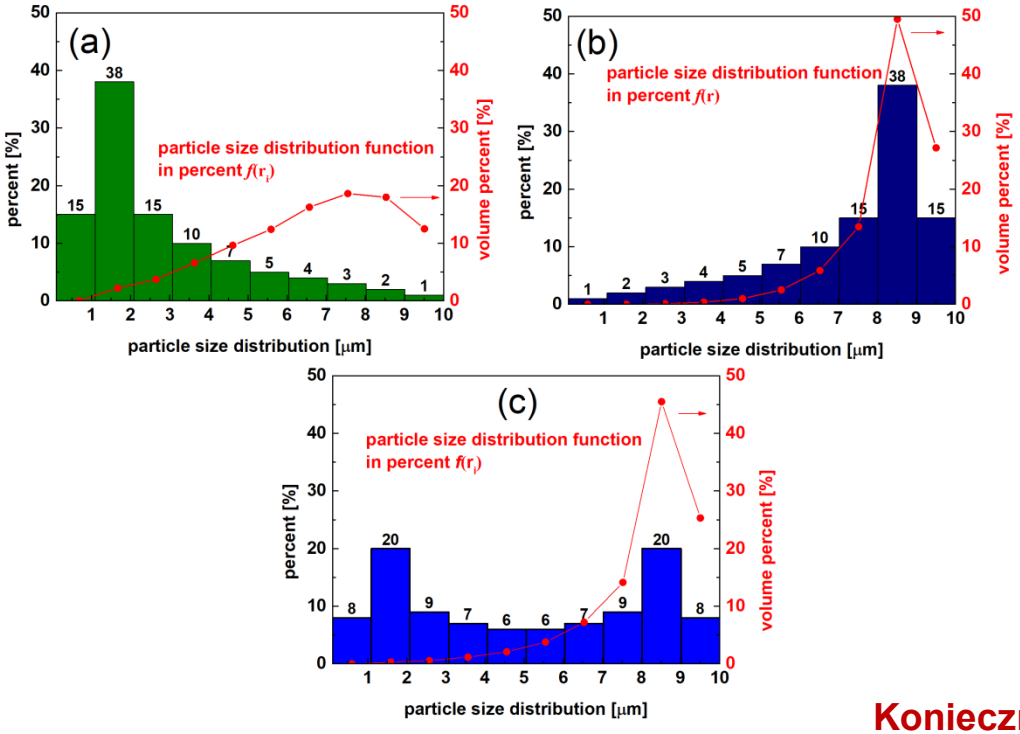




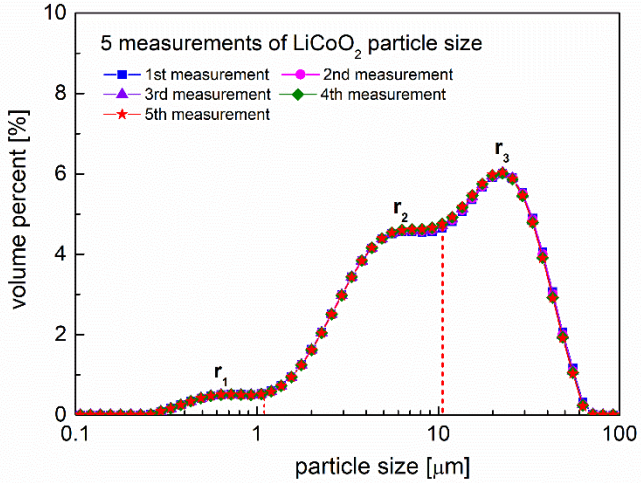
- **przy ściśle określonej geometrii wartości D i K dotyczą dyfuzji chemicznej**
- **rozwiązania dyfuzji dla jednej i wielu kul o identycznych promieniach są identyczne**
- **pierwszym przybliżeniem dyfuzji w ziarnach proszku może być dyfuzja w ziarnach kulistych**
- **w kolejnym kroku można uwzględnić rozkład wielkości ziaren**

Pomiary współczynników transportowych litu w elektrodzie proszkowej $LiCoO_2$ (zmodyfikowana metoda PITT)

typowe rozkłady wielkości cząstek z zaznaczonym udziałem objętościowym



- **dla metod relaksacyjnych istotny jest tylko udział objętościowy wielkości cząstek!**
- **rozkład rzeczywisty można przybliżyć np. korzystając z wielkości odpowiadających lokalnym maksimom rozkładu**



Konieczne użycie (minimum) trzech wartości promieni *r*

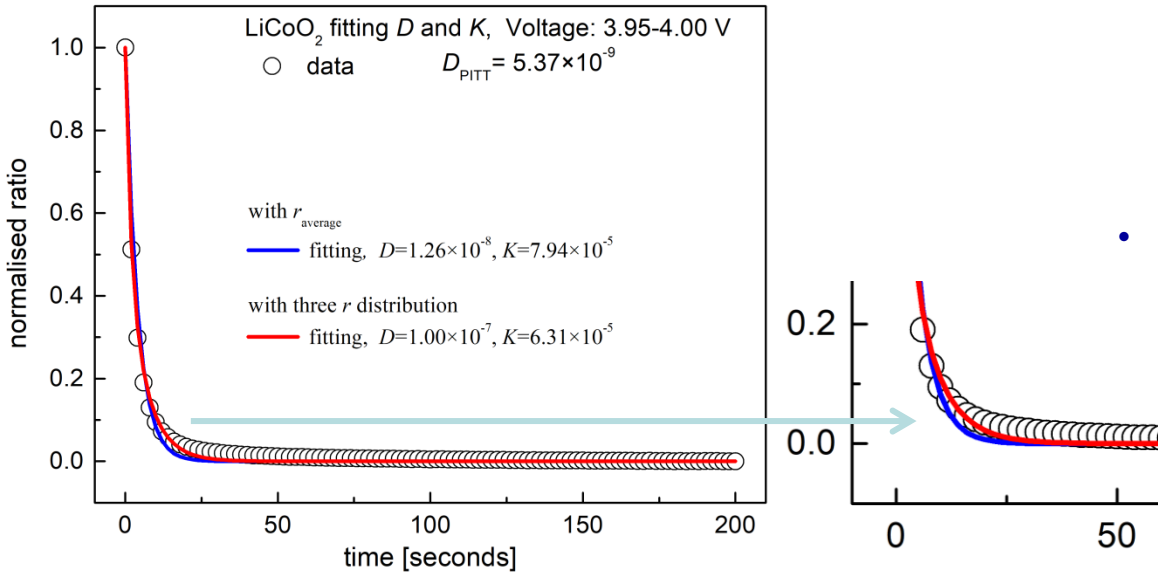
Pomiary współczynników transportowych litu w elektrodzie proszkowej $LiCoO_2$ (zmodyfikowana metoda PITT)

trójelementowy wzór relaksacyjny PITT

$$\frac{\int_0^t I(t)dt}{\Delta Q} = 1 - \sum_{i=1}^{3}\left[f(r_i)\sum_{n=1}^{\infty}\frac{6L_i^2}{\beta_n^2(\beta_n^2 + L_i^2 - L_i)}\exp\left(-\frac{\beta_n^2 Dt}{r_i^2}\right)\right]$$

$$\beta_n cot\beta_n = 1 - L_i,\ L_i = \frac{r_i K}{D}$$

dopasowanie znormalizowanej zmiany



- **obserwowana poprawa jakości dopasowania w przypadku wykorzystania rozkładu objętościowego**
- **proponowane rozwiązanie przybliża możliwość wyznaczenia wartości współczynników dyfuzji chemicznej**
- **metodę można łatwo rozwijać uwzględniając bardziej realne przybliżenia kształtu ziaren**

Magazynowanie tlenu w materiałach (tlenkowych) na bazie związków manganu w procesach PSA i TSA dla wykorzystania w technologiach energetycznych

na bazie publikacji:

1. A. Klimkowicz, **K. Świerczek**, S. Kobayashi, A. Takasaki, W. Allahyani, B. Dabrowski, *„Improvement of oxygen storage properties of hexagonal $YMnO_{3+\delta}$ by microstructural modifications"*, Journal of Solid State Chemistry, zaakceptowano, **IF (2016) 2.299**
2. **K. Świerczek**, A. Klimkowicz, K. Nishihara, S. Kobayashi, A. Takasaki, M. Alanizy, S. Kolesnik, B. Dabrowski, S. Seong, J. Kang, *„Oxygen storage properties of hexagonal $HoMnO_{3+\delta}$"*, Physical Chemistry Chemical Physics 19(29) (2017) 19243-19251, IF (2016) 4.123
3. A. Klimkowicz, **K. Świerczek**, T. Yamazaki, A. Takasaki, *„Enhancement of the oxygen storage properties of BaPrMn2O5+δ and BaSmMn2O5+δ oxides by a high-energy milling"*, Solid State Ionics 298 (2016) 66-72, **IF 2.354**
4. A. Klimkowicz, **K. Świerczek**, T. Rząsa, A. Takasaki, B. Dabrowski, *„Oxygen storage properties and catalytic activity of layer-ordered perovskites $BaY_{1-x}Gd_xMn_2O_{5+\delta}$"*, Solid State Ionics 288 (2016) 43-47, **IF 2.354**
5. A. Klimkowicz, **K. Świerczek**, A. Takasaki, J. Molenda, B. Dabrowski, *„Crystal structure and oxygen storage properties of $BaLnMn_2O_{5+\delta}$ (Ln: Pr, Nd, Sm, Gd, Dy, Er and Y) oxides"*, Materials Research Bulletin 65 (2015) 116-122, **IF 2.435**

Trójfunkcyjny konwerter katalityczny

1) Redukcja tlenków azotu

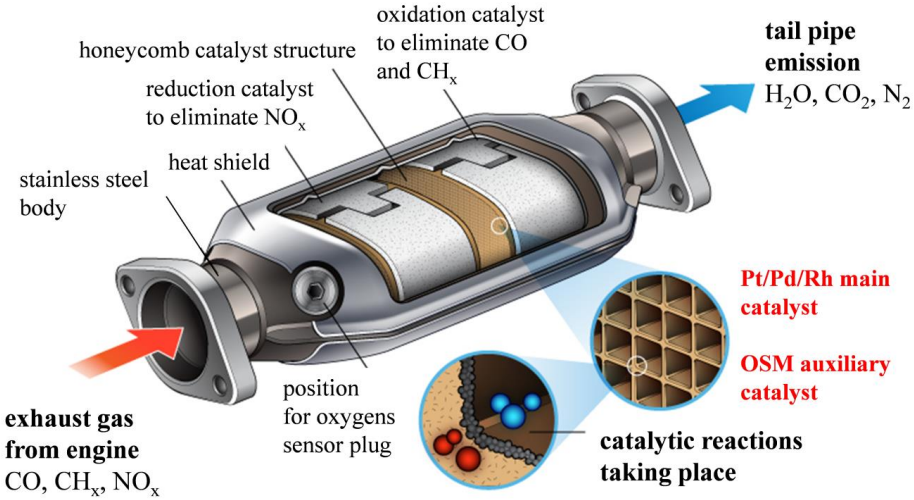
$$2NO_x \rightarrow xO_2 + N_2$$

2) Utlenianie tlenku węgla

$$2CO + O_2 \rightarrow 2CO_2$$

3) Dopalanie niedopalonych węglowodorów

$$C_xH_{2x+2} + [(3x+1)/2]O_2 \rightarrow xCO_2 + (x+1)H_2O$$



Kluczowa dla efektywnego zajścia reakcji jest odpowiednia wartość prężności parcjalnej tlenu w atmosferze katalizatora głównego

Trójfunkcyjny konwerter katalityczny – rola materiału do magazynowania tlenu

- **Przy zmieniającym się ciśnieniu parcjalnym materiał magazynujący tlen (OSM – *Oxygen Storage Material*) oddaje lub pobiera tlen z atmosfery**

- **W przypadku komercyjnego tlenku ceru i cyrkonu zachodzi reakcja w której cer mienia swój stopnień utlenienia**

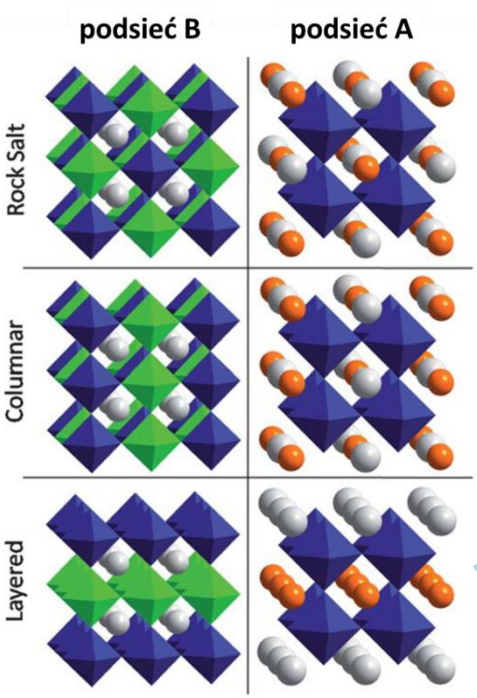
- $Ce^{4+}_{1-x}Zr^{4+}_{x}O_2 \leftrightarrow Ce^{4+}_{1-x-y}Ce^{3+}_{y}Zr^{4+}_{x}O_{2-y/2} + y/4O_2\updownarrow$

- **Teoretyczna pojemność $Ce_{0,5}Zr_{0,5}O_{1,75}$ to 2,78 %wag. (1740 µmol-O/g).**

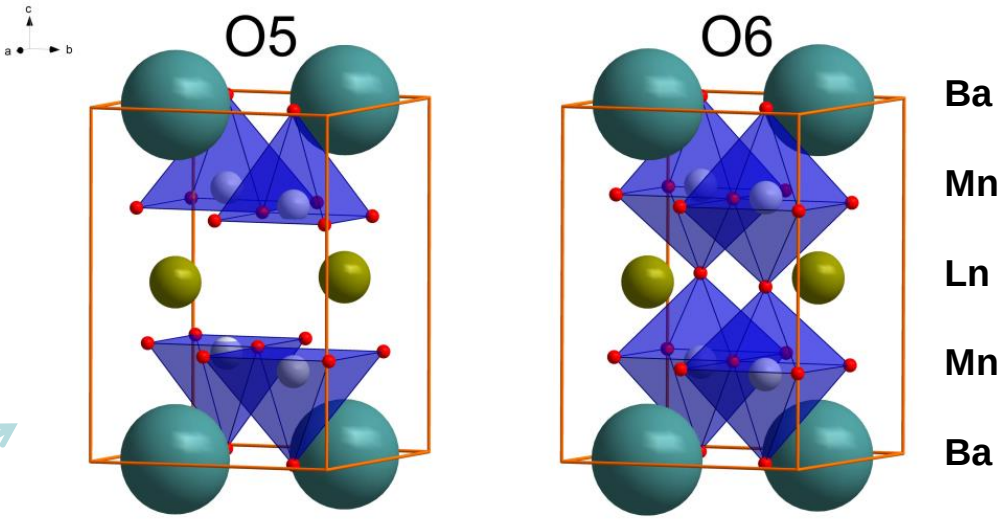
- **Potencjalne zastosowanie materiałów OSM:**
  separacja składników powietrza, fotoelektroliza wody, utlenianie anaerobowe, procesy wysokotemperaturowe wymagające tlenu wysokiej czystości, dla czystych technologii węglowych *oxy-fuel* oraz *chemical looping*, produkcja gazu syntezowego, *technologia SOFC*, oczyszczanie gazów obojętnych i inne

Nowe materiały zdolne magazynować tlen na bazie związków manganu (proces *pressure swing absorption*)

możliwe uporządkowania kationowe typu 1:1 w perowskitach



$BaLnMn_2O_5$ **$BaLnMn_2O_6$**



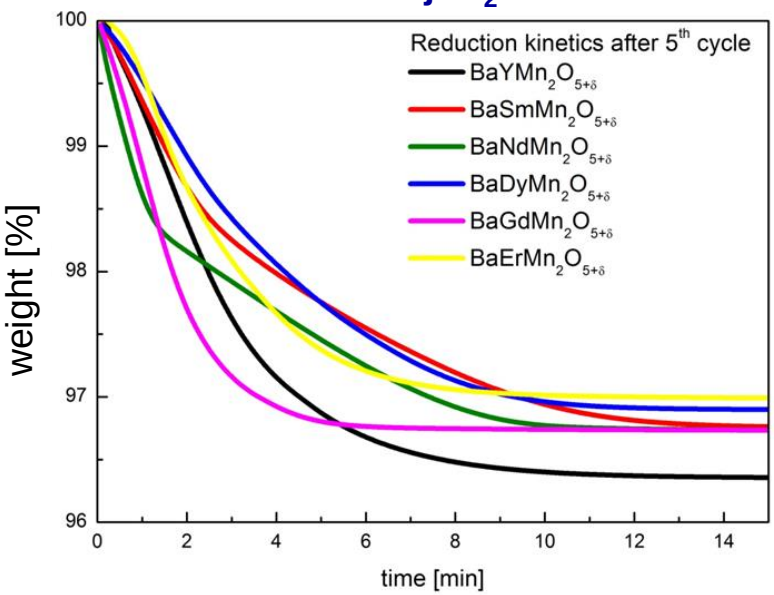
teoretyczna pojemność $BaYMn_2O_{5+\delta}$ wynosi 3,85 %wag.

G. King, P.M. Woodward, J. Mater. Chem. 20 (2010) 5785

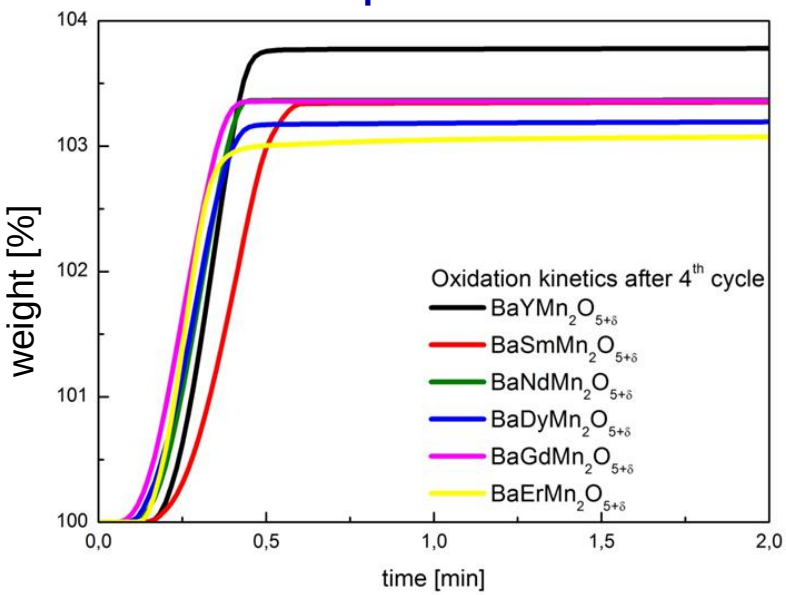
Nowe materiały zdolne magazynować tlen na bazie związków manganu (proces *pressure swing absorption*)

- **Dobór kationu Ln w $BaLnMn_2O_{5+\delta}$ ma zasadniczy wpływ na pojemność oraz na szybkość procesu redukcji i utleniania.**

redukcja $BaLnMn_2O_6$ w 500 °C
5 %obj. H_2/Ar



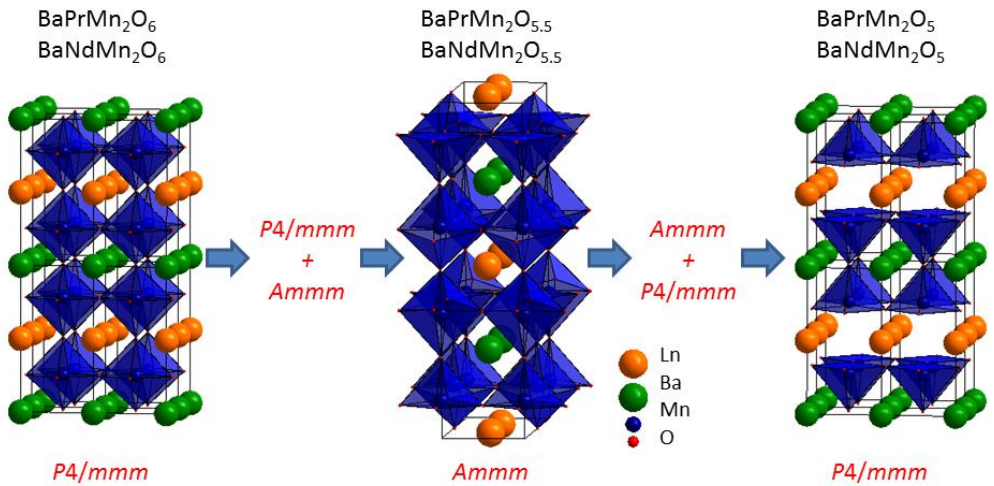
utlenianie $BaLnMn_2O_5$ w 500 °C
powietrze

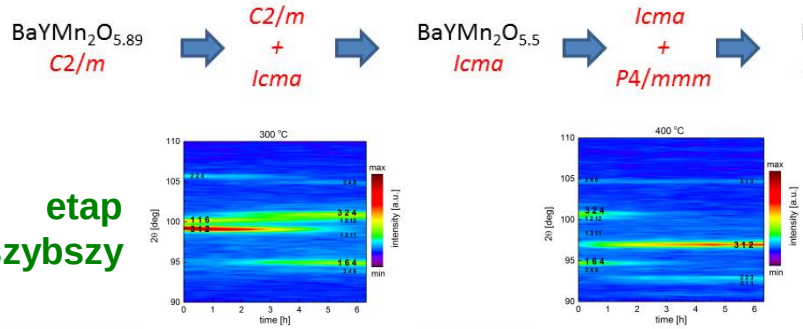


- **Znaczne szybsze utlenianie wynika z egzotermicznej natury tego procesu, dla którego zmiana entalpii jest rzędu 200 kJ mol^{-1}.**

Nowe materiały zdolne magazynować tlen na bazie związków manganu (proces *pressure swing absorption*)

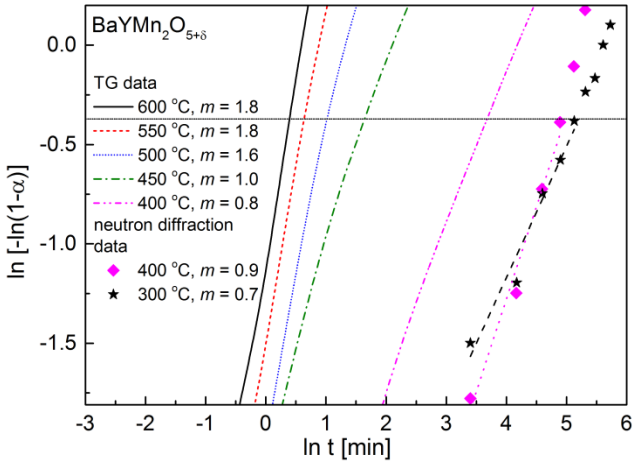
mechanizm oddawania tlenu ma charakter dwuetapowy i dwufazowy





etap szybszy

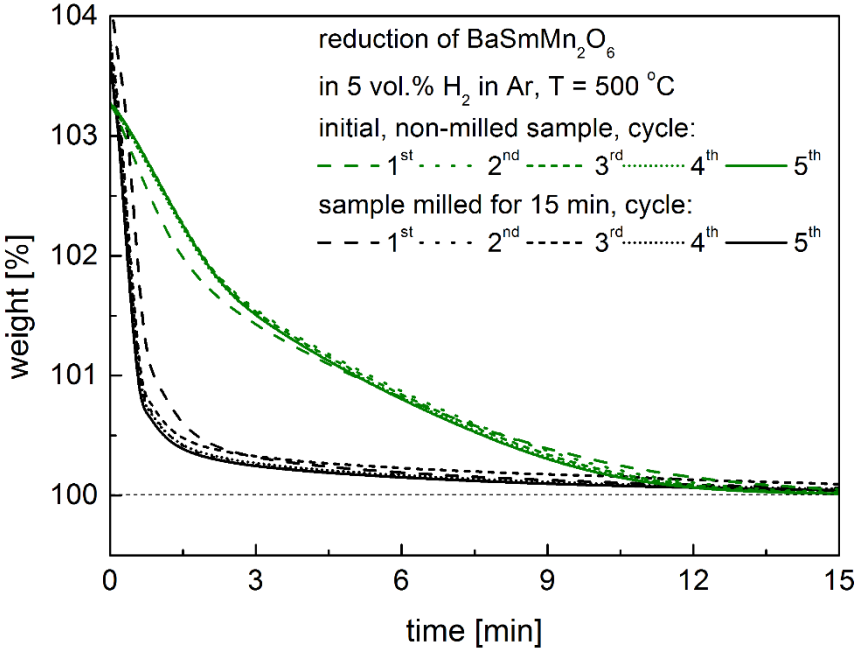
etap wolniejszy



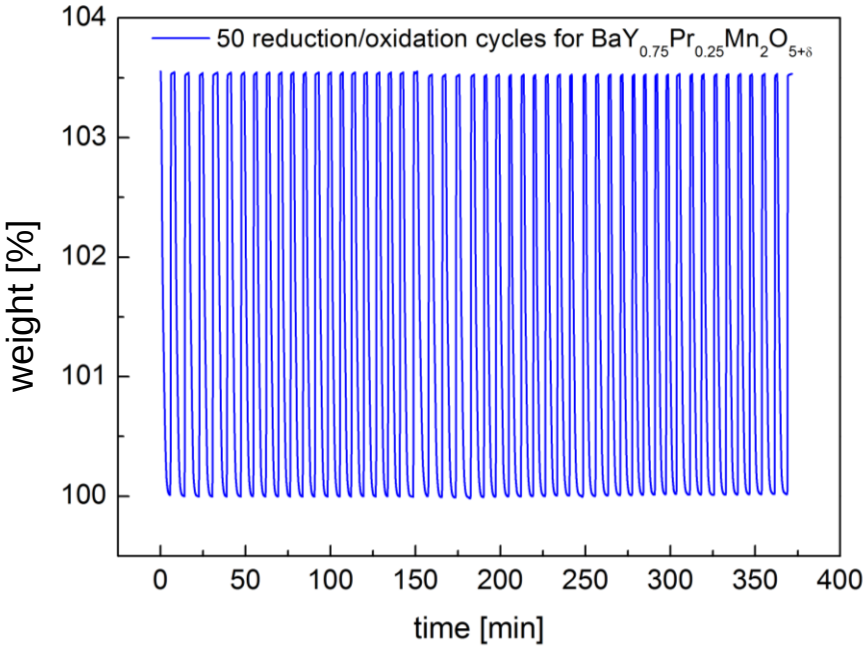
Dla $BaYMn_2O_{5+\delta}$ ze wzrostem temperatury rośnie współczynnik Avramiego: kinetyka zmienia się z ograniczonej przez dyfuzję, wymianę powierzchniową na ograniczoną poprzez proces nukleacji nowej fazy

Nowe materiały zdolne magazynować tlen na bazie związków manganu (proces *pressure swing absorption*)

wysoce efektywne mielenie znacząco poprawia kinetykę oddawania tlenu (ograniczenie tendencji do powstawania fazy $BaLnMn_2O_{5,5}$)

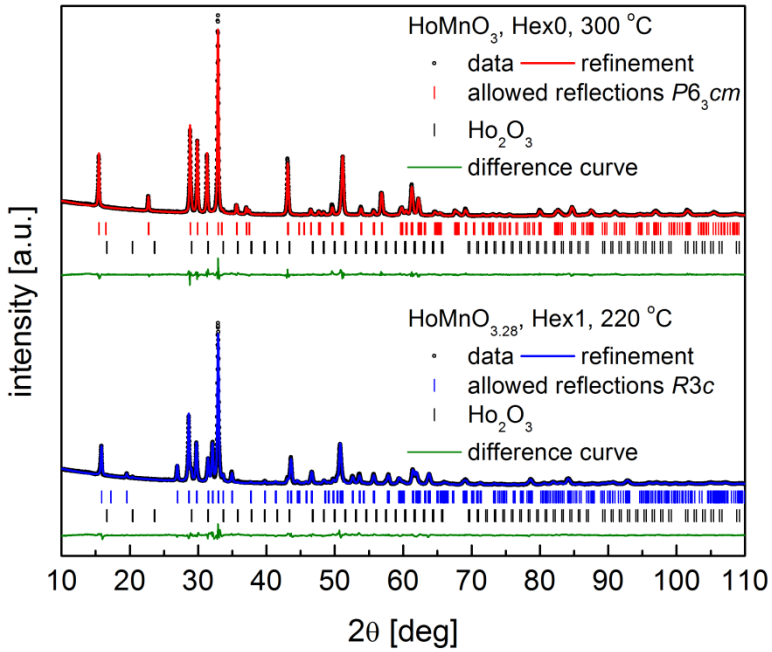


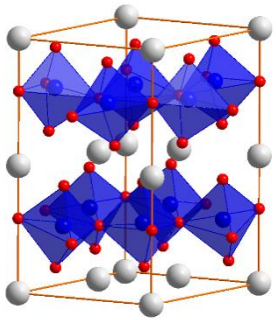
temperatura 500 °C, cyklowanie pomiędzy powietrzem, a 5 %obj. H_2 w Ar, materiał o zoptymalizowanym składzie



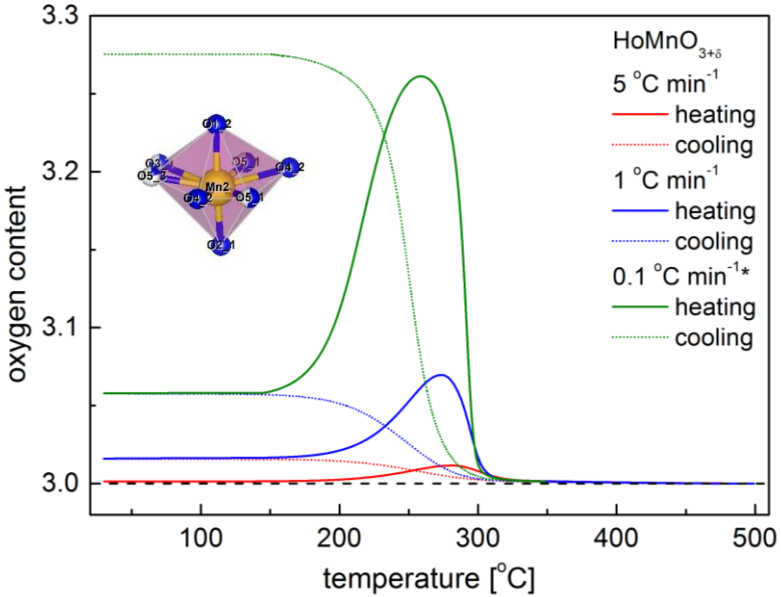
Utlenianie $HoMnO_3$ w tlenie (proces *temperature swing absorption*)

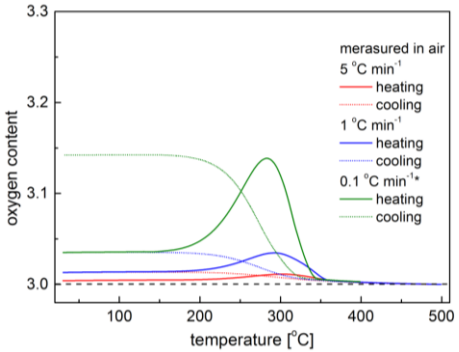
wysokotemperaturowe pomiary XRD





unikalny proces TSA determinowany przez kinetykę przemiany faz Hex0 ↔ Hex1

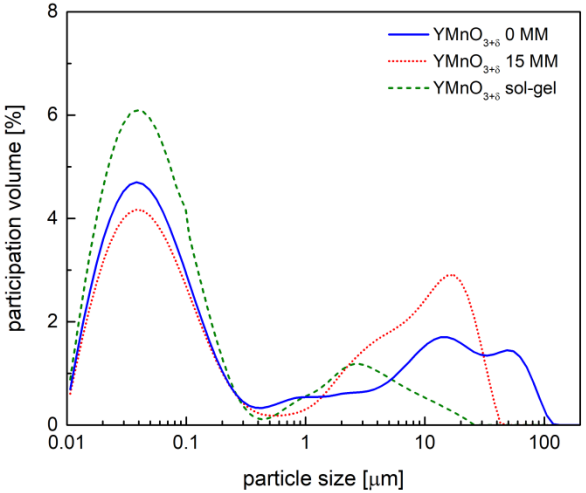


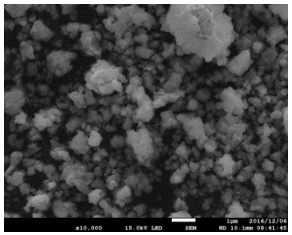


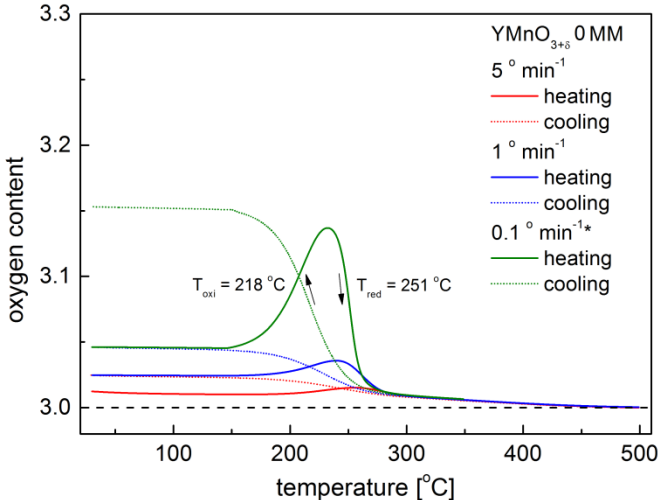
modyfikacja składu $Ho_{1-x}A_xMnO_3$ umożliwia pracę w powietrzu

Efektywnie działający i tani $YMnO_3$ dla zastosowania w procesach TSA

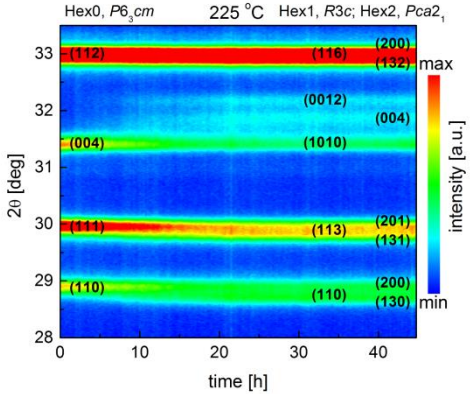
materiał z syntezy zol-żel nie zawiera dużych aglomeratów



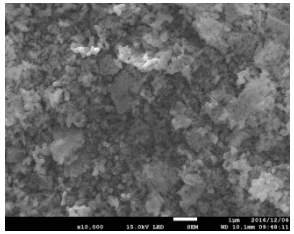


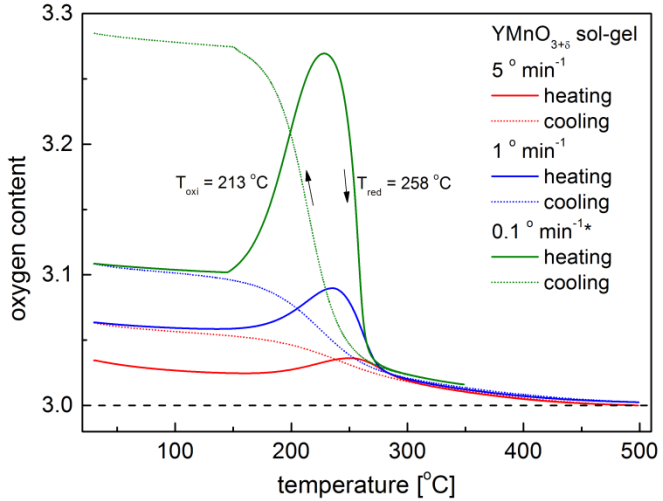


materiał z syntezy zol-żel wykazuje bardzo wysoką pojemność magazynowania tlenu



wielofazowy mechanizm utleniania





Transport protonów w tlenkach, czy możliwe jest uzyskanie jednofazowej elektrody o przewodnictwie protonowo-tlenowo-elektronowym?

na bazie publikacji:

1. **K. Świerczek**, W. Skubida, A. Niemczyk, A. Olszewska, K. Zheng, *„Structure and transport properties of proton-conducting $BaSn_{0.5}In_{0.5}O_{2.75}$ and A-site substituted $Ba_{0.9}Ln_{0.1}Sn_{0.5}In_{0.5}O_{2.8}$ (Ln = La, Gd) oxides"*, Solid State Ionics 307 (2017) 44-50, **IF (2016) 2.354**
2. **K. Świerczek**, W. Zając, A. Klimkowicz, K. Zheng, N. Malikova, B. Dabrowski, *„Crystal structure and proton conductivity in highly oxygen-deficient $Ba_{1-x}La_x(In,Zr,Sn)O_{3-\delta}$ perovskites"*, Solid State Ionics 275 (2015) 58-61, **IF 2.380**

Tlenkowe przewodniki protonowe i ich zastosowania w ogniwach i elektrolizerach wysokotemperaturowych

- **Pojawienie się protonów tlenkowych przewodnikach protonowych można opisać jako:**

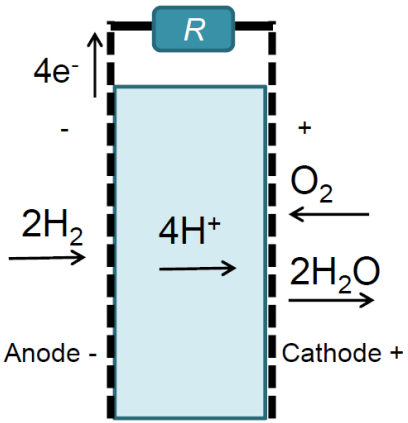
$$1/2\,O_2(g) + V_O^{\bullet\bullet} = O_O^x + 2\,h^\bullet$$

$$H_2(g) + 2\,O_O^x + 2\,h^\bullet = 2\,OH_O^\bullet$$

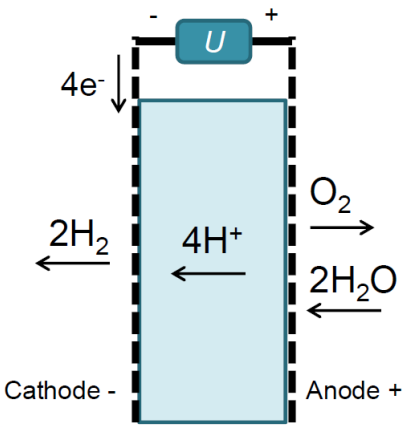
$$H_2O\,(g) + O_O^x + V_O^{\bullet\bullet} = 2\,OH_O^\bullet$$

- **W zależności od temperatury oraz składu atmosfery gazowej materiały (np. perowskitowe) mogą wykazywać przewodnictwo mieszane:**
  - **przewodnictwo poprzez wakancje tlenowe dominować będzie dla niskich prężności parcjalnych tlenu i przy niskich prężnościach pary wodnej**
  - **przewodnictwo dziurowe dominować będzie przy wysokich ciśnieniach tlenu**
  - **przewodnictwo protonowe dominować będzie dla niskich prężności parcjalnych tlenu i przy wysokich prężnościach pary wodnej**

ogniwo PCFC



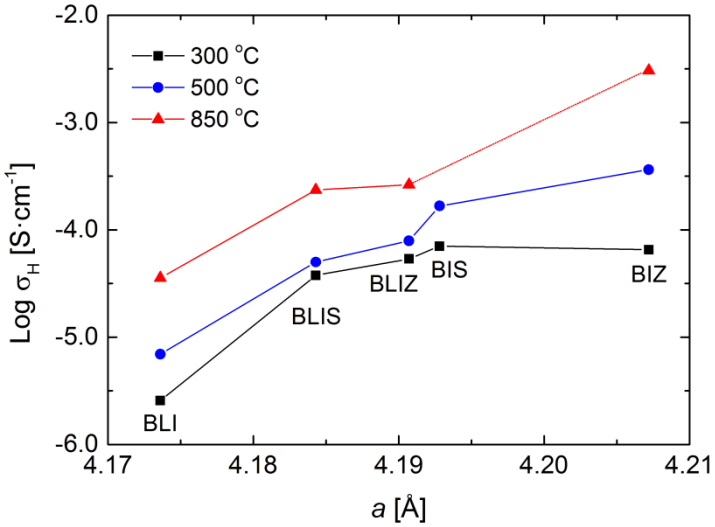
elektrolizer SOEC

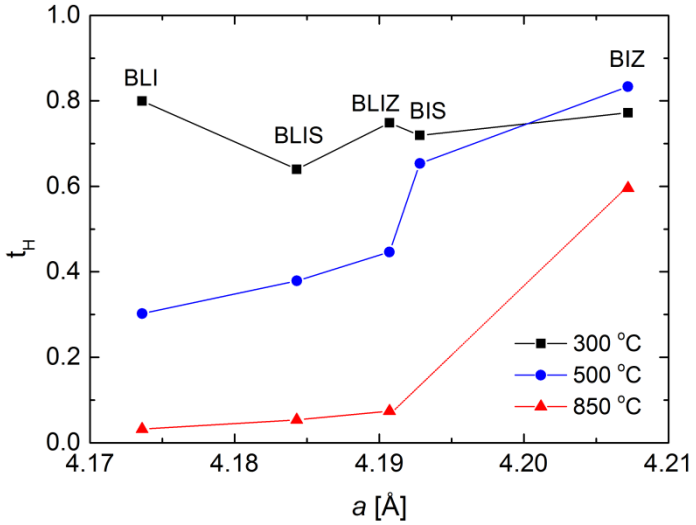


Nowe tlenkowe przewodniki protonowe z układu Ba-Ln-Zr-Sn-In-O

- **Rodzina tlenków o wysokim odstępstwie od stechiometrii tlenowej:**
  $BaIn_{0,75}Zr_{0,25}O_{2,625}$ (BIZ)
  $BaIn_{0,75}Sn_{0,25}O_{2,625}$ (BIS)
  $Ba_{0,75}La_{0,25}InO_{2,625}$ (BLI)
  $Ba_{0,875}La_{0,125}In_{0,875}Zr_{0,125}O_{2,625}$ (BLIZ)
  $Ba_{0,875}La_{0,125}In_{0,875}Sn_{0,125}O_{2,625}$ (BLIS)
  wykazuje wysokie wartości σ_H oraz zależność przewodnictwa protonowego od stałej sieciowej *a*.

- **W temperaturach rzędu 500 °C w atmosferze nawilżonej dla materiałów zawierających ind i cynę liczba przenoszenia protonów i jonów tlenu jest porównywalna.**





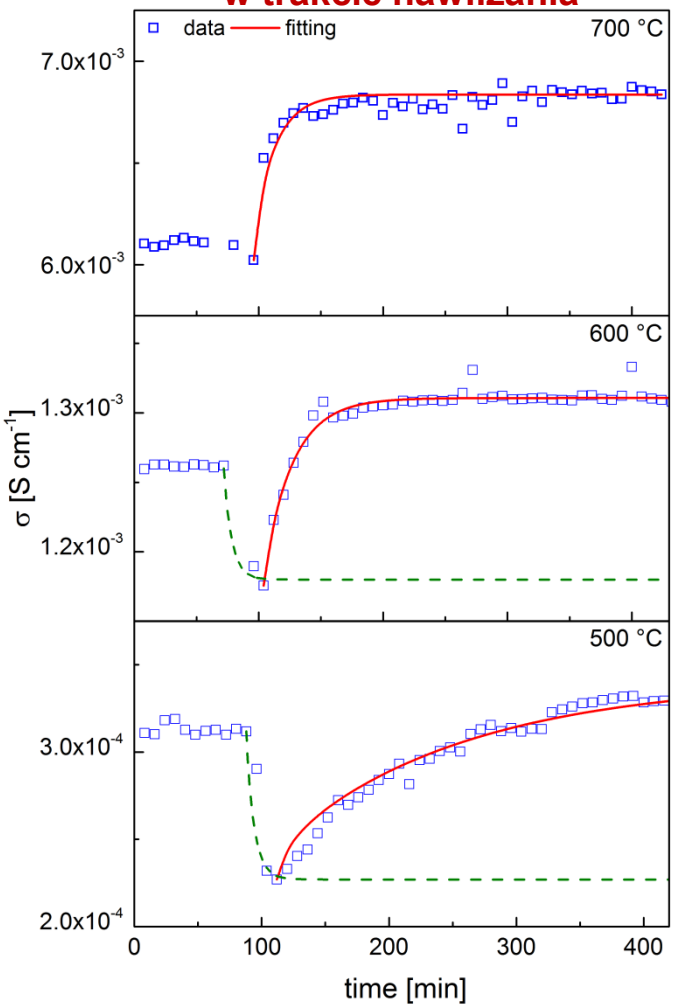
Nowe tlenkowe przewodniki protonowe z układu Ba-Ln-Zr-Sn-In-O – składowa dziurowa przewodnictwa

- **Modyfikacja składu ($Ba_{0,9}Gd_{0,1}Sn_{0,5}In_{0,5}O_{2,8}$) prowadzi do pojawienia się znaczącej składowej dziurowej**

- **Kinetyki nawilżania (pomiar przewodnictwa) wskazują na tzw. *decoupled* transfer protonów i dziur.**

temp. [°C]	D [$cm^2\ s^{-1}$]	k [$cm\ s^{-1}$]
500	O^{2-} $1.7\cdot10^{-7}$	$1.8\cdot10^{-5}$
	H^+ $4\cdot10^{-6}$	
600	O^{2-} $9.8\cdot10^{-7}$	$1.0\cdot10^{-4}$
	H^+ $6\cdot10^{-6}$	
700	$1.1\cdot10^{-6}$	$9.0\cdot10^{-4}$

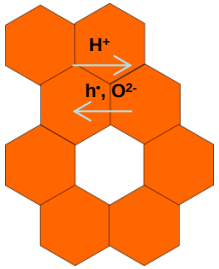
kinetyki zmian przewodnictwa w trakcie nawilżania

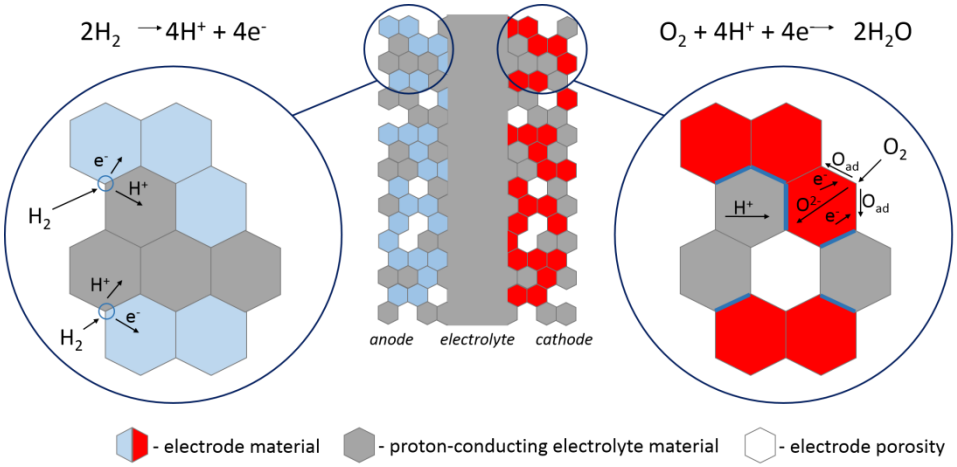


Nowe tlenkowe przewodniki protonowe z układu Ba-Ln-Zr-Sn-In-O – składowa dziurowa przewodnictwa

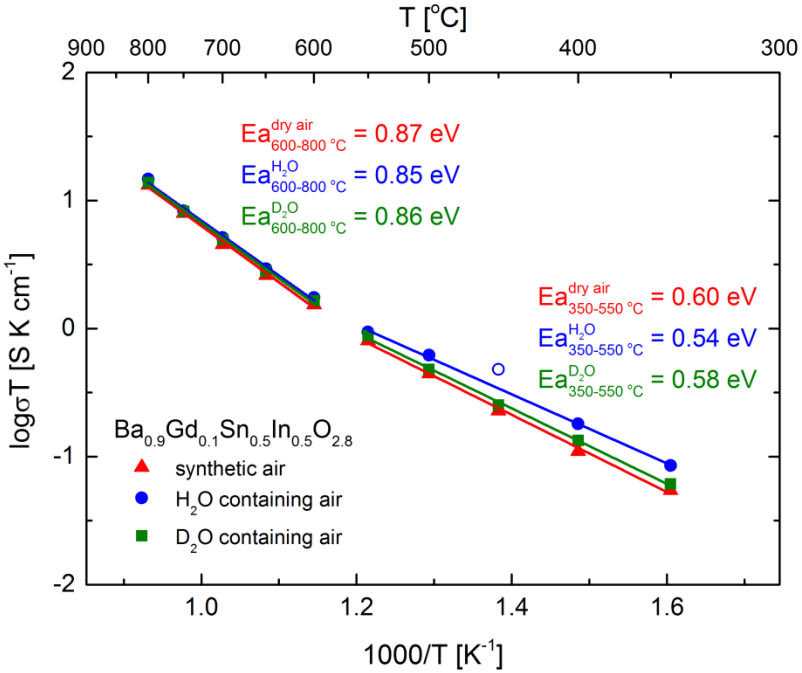
- $Ba_{0,9}Gd_{0,1}Sn_{0,5}In_{0,5}O_{2,8}$ w zakresie temperatur 500-600 °C wykazuje najprawdopodobniej przewodnictwo **protonowo-tlenowo-dziurowe**

- **Tlenek może być wykorzystany jako jednofazowa katoda w ogniwach PCFC**





przewodnictwo elektryczne w różnych atmosferach



Struktura oraz transport jonowo-elektronowy w perowskitach podwójnych - potencjalnych materiałach katodowych dla ogniw SOFC

na bazie publikacji:

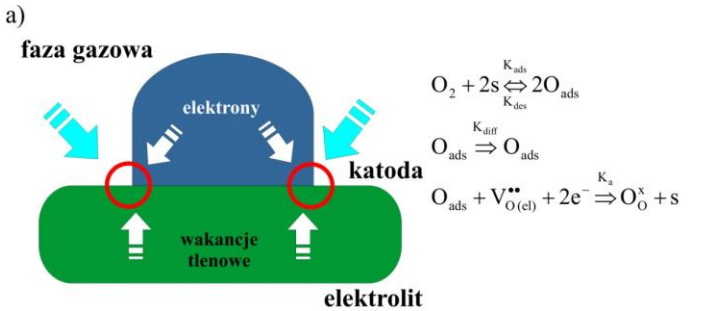
1. C. Kuroda, K. Zheng, **K. Świerczek**, „Characterization of novel $GdBa_{0.5}Sr_{0.5}Co_{2-x}Fe_xO_{5+\delta}$ perovskites for application in IT-SOFC cells", International Journal of Hydrogen Energy 38(2) (2013) 1027-1038, **IF 2.930**
2. **K. Świerczek**, „*Physico-chemical properties of $Ln_{0.5}A_{0.5}Co_{0.5}Fe_{0.5}O_{3-\delta}$ (Ln: La, Sm; A: Sr, Ba) cathode materials and their performance in electrolyte-supported intermediate temperature solid oxide fuel cell*", Journal of Power Sources 196(17) (2011) 7110-7116, **IF 4.951**

Problematyka rozwoju technologii ogniw SOFC (z elektrolitem przewodzącym tlenowo)

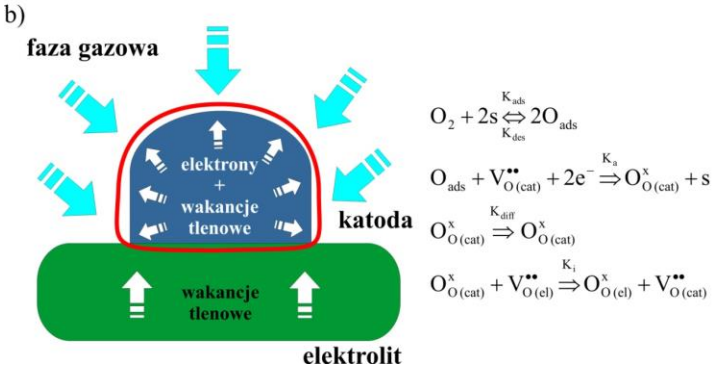
Obniżenie temperatury pracy z obecnych 800-1000°C (SOFC) do 600-800°C (IT-SOFC) jest strategicznym celem rozwoju technologii ogniw paliwowych:

- **ograniczenie korozji wysokotemperaturowej**
- **możliwość użycia tańszych materiałów konstrukcyjnych**
- **stabilność długoczasowa pracy**

materiał katodowy przewodzący tylko elektronowo, np. $La_{0,8}Sr_{0,2}MnO_3$ (LSM)



materiał katodowy o mieszanym przewodnictwie jonowo-elektronowym $La_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Fe_yO_{3-\delta}$ (LSCF)



Nowe materiały katodowe – perowskity podwójne z uporządkowaną podsiecią kationową

Kobalt zapewnie wysokie przewodnictwo elektryczne ($Co^{2+}/Co^{3+}/Co^{4+}$)

Obniżenie TEC, dzięki wprowadzeniu Fe

$$GdBa_{0,5}Sr_{0,5}Co_{2-x}Fe_xO_{5+\delta}$$

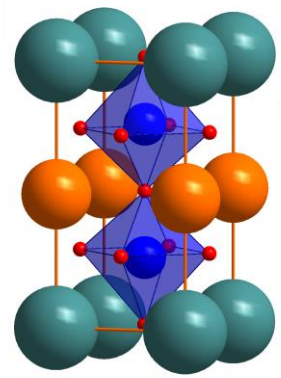
Ten sam kation jak w elektrolicie CGO

Konieczny aby utworzyć strukturę uporządkowaną, Polepsza odporność na zatruwanie chromem

W przeciwieństwie do Ba - nietoksyczny

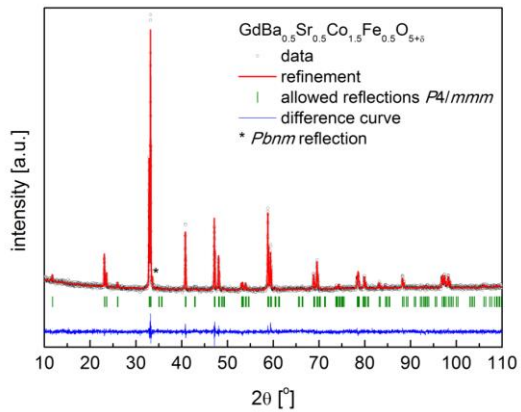
Składowa jonowa przewodnictwa

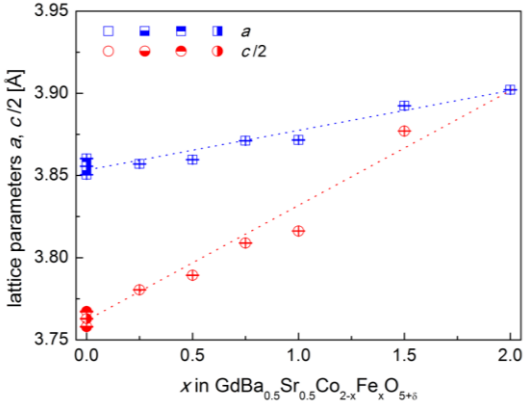
Nowe materiały katodowe – perowskity podwójne z uporządkowaną podsiecią kationową – struktura i właściwości transportowe



Ba/Sr
Co/Fe
Gd
Co/Fe
Ba/Sr

wzrost udziału żelaza obniża tendencję do porządkowania podsieci Gd-Ba/Sr

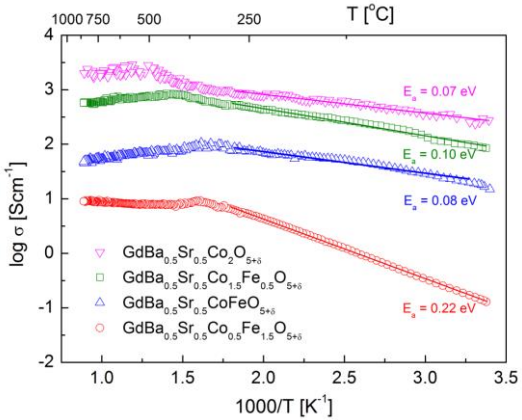


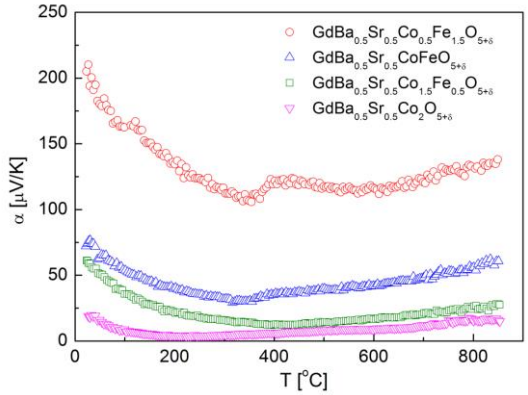


przewodnictwo elektronowe
mechanizm wymiany podwójnej Co/Fe-O-Co/Fe

przewodnictwo jonowe
mechanizm wakancyjny

bardzo wysokie wartości przewodnictwa jonowego materiałów zawierających dużo kobaltu





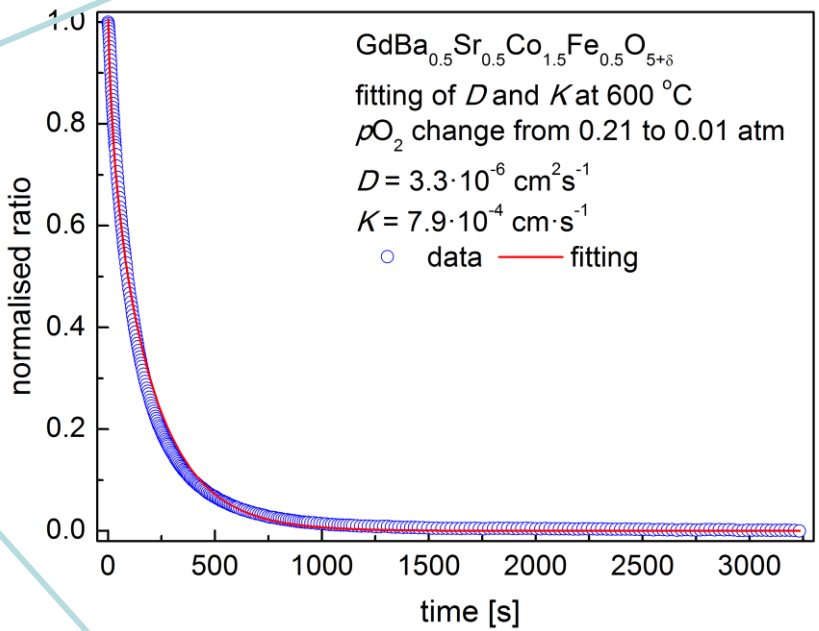
Nowe materiały katodowe – perowskity podwójne z uporządkowaną podsiecią kationową – przewodnictwo jonowe

Równanie Nernsta-Einsteina może być wykorzystane do obliczenia składowej jonowej dla tlenków perowskitowych.

$$\sigma_i = \frac{c_o \cdot q^2 D_s}{RT} = \frac{2c_o \cdot q^2 D \cdot d\ln c_o}{RT \cdot d\ln p_{O_z}}$$

$GdBa_{0,5}Sr_{0,5}Co_{1,5}Fe_{0,5}O_{5+\delta}$ wykazuje przewodnictwo jonowe 0,04 $S \cdot cm^{-1}$ w temperaturze 800 °C, co daje jonową liczbę przenoszenia $t_i \approx 7 \cdot 10^{-5}$.

metoda relaksacji masy

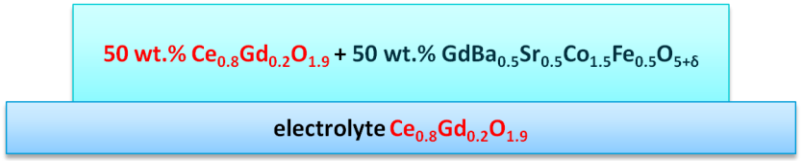


czynnik termodynamiczny można wyznaczyć z pomiarów termograwimetrycznych

Nowe materiały katodowe – perowskity podwójne z uporządkowaną podsiecią kationową – rozszerzalność temperaturowa, ogniwa SOFC

- **Współczynnik rozszerzalności termicznej TEC nie przekracza $24 \cdot 10^{-6}$ K^{-1}**

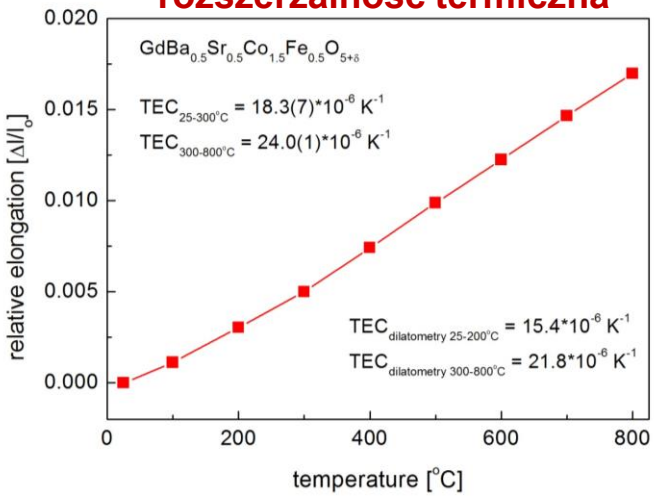
- **Duża wartość TEC wymusza wytworzenie katody kompozytowej**



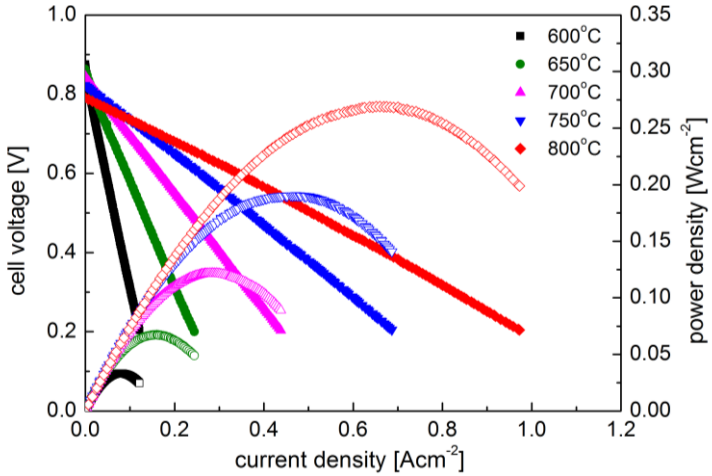
- **Materiał katodowy pracuje dobrze w ogniwie SOFC z elektrolitem CGO (brak polaryzacji aktywacyjnej nawet w 600 °C)**

- **Dane literaturowe wskazują na możliwość w oparciu o podobne katody konstrukcji ogniw SOFC generujących ponad 1 W cm^{-2}**

rozszerzalność termiczna



krzywe prąd-napięcie i gęstości mocy



Dekorowane wydzieleniami katalitycznymi materiały anodowe dla efektywnie działających ogniw SOFC zasilanych węglowodorami

na bazie publikacji:

1. K. Zheng, **K. Świerczek**, „*Physicochemical properties of rock salt-type ordered Sr_2MMoO6 (M = Mg, Mn, Fe, Co, Ni) double perovskites*", Journal of the European Ceramic Society 34(16) (2014) 4273-4284, **IF 2.947**
2. K. Zheng, **K. Świerczek**, J.M. Polfus, M.F. Sunding, M. Pishahang, T. Norby, „*Carbon deposition and sulfur poisoning in $SrFe_{0.75}Mo_{0.25}O_{3-\delta}$ and $SrFe_{0.5}Mn_{0.25}Mo_{0.25}O_{3-\delta}$ electrode materials for symmetrical SOFCs*", Journal of the Electrochemical Society 162(9) (2015) F1078-F1087, **IF 3.014**
3. K. Zheng, **K. Świerczek**, „*Evaluation of W-containing $Sr_{1-x}Ba_xFe_{0.75}W_{0.25}O_{3-\delta}$ (x = 0, 0.5, 1) anode materials for Solid Oxide Fuel Cells*", Solid State Ionics 288 (2016) 124-129, **IF 2.354**
4. Z. Du, H. Zhao, S. Yi, Q. Xia, Y. Gong, Y. Zhang, X. Cheng, Y. Li, L. Gu, **K. Świerczek**, „*High performance anode material $Sr_2FeMo_{0.65}Ni_{0.35}O_{6-\delta}$ with in situ exsolved nanoparticle catalyst*", ACS Nano 10(9) (2016) 8660-8669, **IF 13.942**

Problematyka rozwoju technologii ogniw SOFC (z elektrolitem przewodzącym tlenowo)

Brak infrastruktury transportu i magazynowania wodoru jest przesłanką do prób opracowania ogniw SOFC zasilanych gazem ziemnym, gazem syntezowym lub węglowodorami

Problematyka:

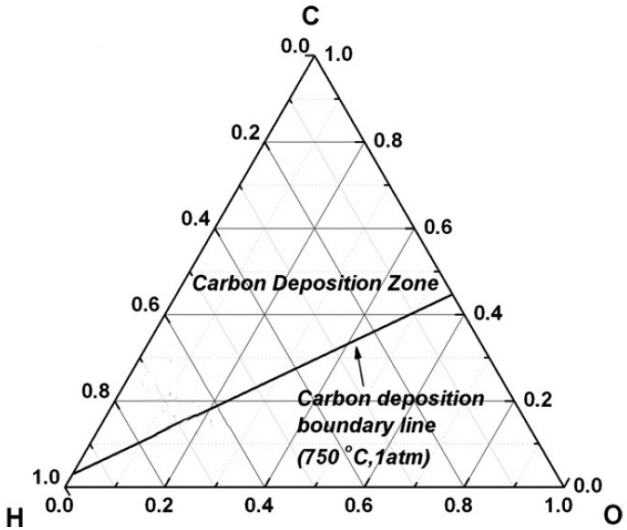
Osadzanie węgla (na anodzie) jak efekt równowagi reakcji

- **$2CO \leftrightarrow C + CO_2$ (Boudouarda)**
- **$CO + H_2O \leftrightarrow H_2 + CO_2$ (*water gas shift*)**

Osadzanie węgla powoduje obniżenie efektywności pracy ogniwa ze względu na:

- **blokadę miejsc katalitycznych,**
- **zniszczenie mechaniczne w wyniku naprężeń i pęknięć**

równowaga w układzie C-H-O w 750 °C



Uwarunkowania: **przepływ paliwa, temperatura, gęstość prądu, dobór materiału anodowego i jego mikrostruktura**

Problematyka rozwoju technologii ogniw SOFC (z elektrolitem przewodzącym tlenowo)

Problematyka:

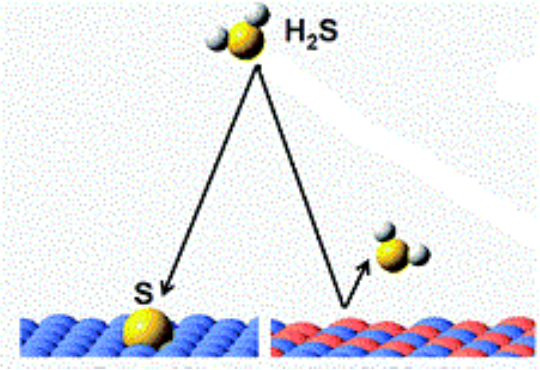
Zatrucie siarką anody w wyniku obecności związków siarki w paliwie (typowo, w gazie syntezowym)

Zatrucie siarką powoduje obniżenie efektywności pracy ogniwa ze względu na:

- **adsorpcję fizyczną, np. reakcję H_2S z anodą Ni-YSZ, proces odwracalny**
  $H_2S_{(g)} \leftrightarrow HS_{(ads)} + H_{(g/ads)} \leftrightarrow S_{(ads)} + H_{2(g/ads)}$

- **chemisorpcję i tworzenie związków siarki, proces nieodwracalny**
  $Ni + H_2S_{(g)} \rightarrow NiS + H_{2(g/ads)}$
  $3Ni + xH_2S_{(g)} \rightarrow Ni_3S_x + xH_{2(g/ads)}$

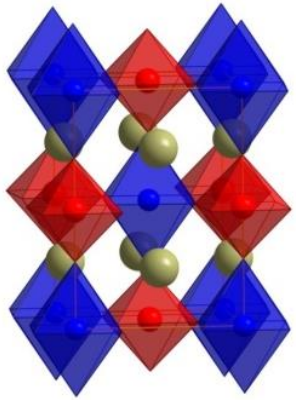
możliwe zachowanie anody względem H_2S

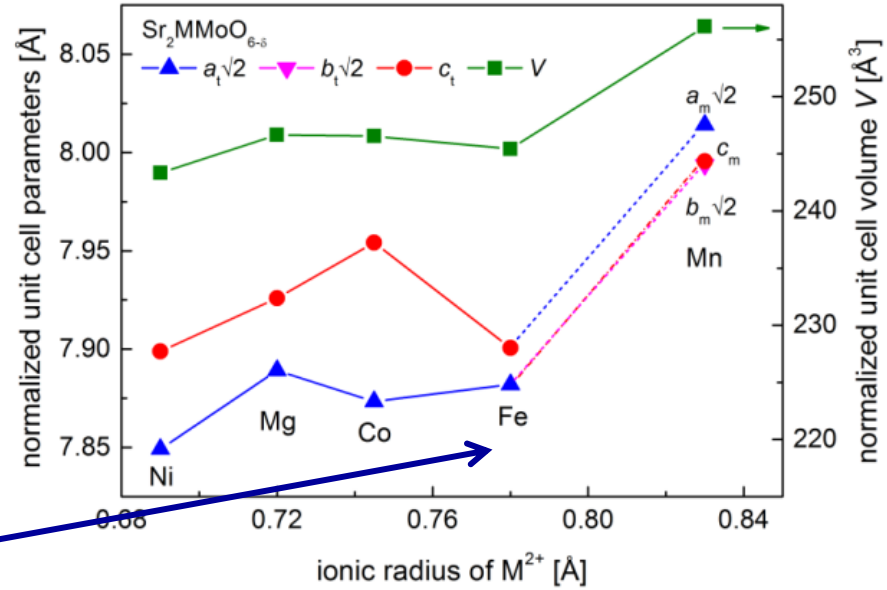


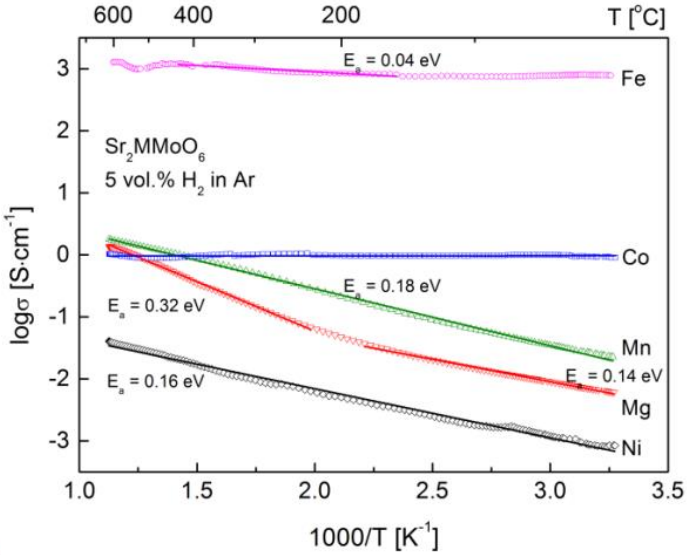
Uwarunkowania: **zawartość związków siarki w paliwie, przepływ paliwa, temperatura, gęstość prądu, dobór materiału anodowego i jego mikrostruktura**

Nowe materiały anodowe z grupy $Sr_2MMoO_{6-\delta}$ (M = Mg, Mn, Fe, Co and Ni)

perowskit podwójny $A_2BB'O_6$







Brak liniowej zależności parametrów strukturalnych w funkcji promienia jonowego M^{2+} wskazuje na przekrywanie orbitali M^{2+}/M^{3+} oraz Mo^{6+}/Mo^{5+} oraz na częściowe mieszanie kationów w podsieci B.

W atmosferze redukcyjnej $Sr_2FeMoO_{6-\delta}$ posiada przewodnictwo całkowite rzędu 1000 S cm^{-1}.

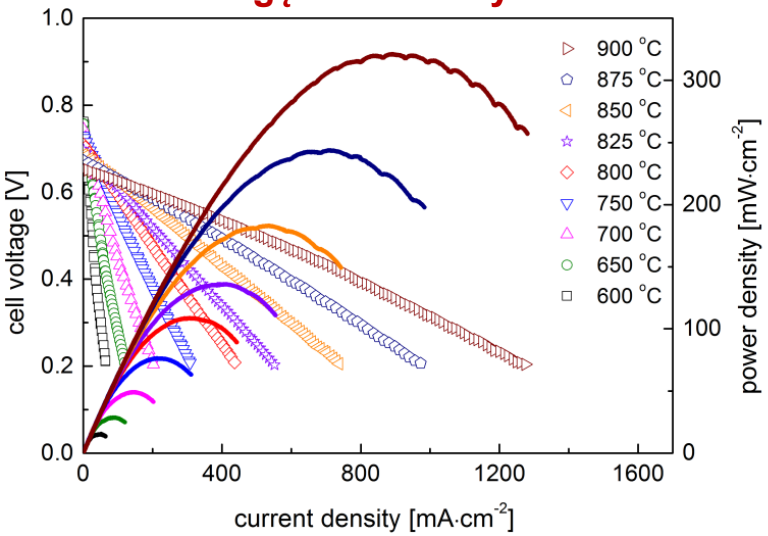
Nowe materiały anodowe z grupy $Sr_2MMoO_{6-\delta}$ (M = Mg, Mn, Fe, Co and Ni) – stabilność chemiczna, rozszerzalność temperaturowa

warunki	$Sr_2NiMoO_{6-\delta}$	$Sr_2MgMoO_{6-\delta}$	$Sr_2CoMoO_{6-\delta}$	$Sr_2FeMoO_{6-\delta}$	$Sr_2MnMoO_{6-\delta}$
powietrze 800 °C	stabilny	stabilny	stabilny	niestabilny	niestabilny
5 %obj. H_2/Ar 800 °C	niestabilny	stabilny	niestabilny	stabilny	stabilny
TEC [10^{-6} K^{-1}]	12.8	13.8-18.2	13.4	13.8	11.5-14.8

Zachęcające wstępne wyniki ogniwa SOFC z anodą $Sr_2FeMoO_{6-\delta}$ oraz elektrolitem na bazie tlenku ceru $Ce_{0,8}Gd_{0,2}O_{1,9}$.

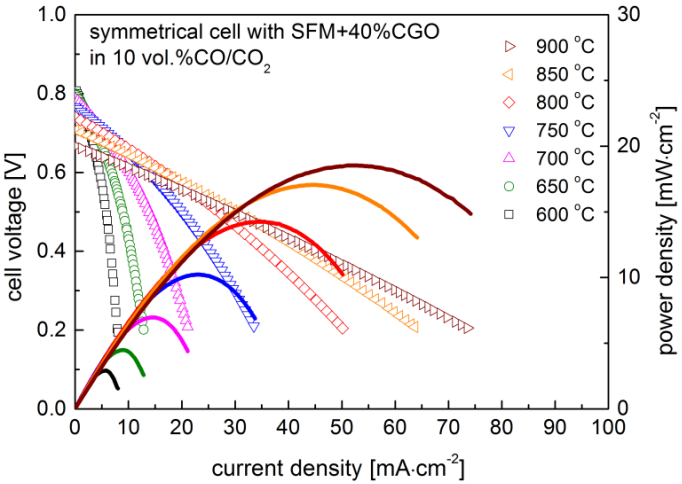
Wysoka cena molibdenu wskazuje na konieczność dalszych poszukiwań lepszych materiałów.

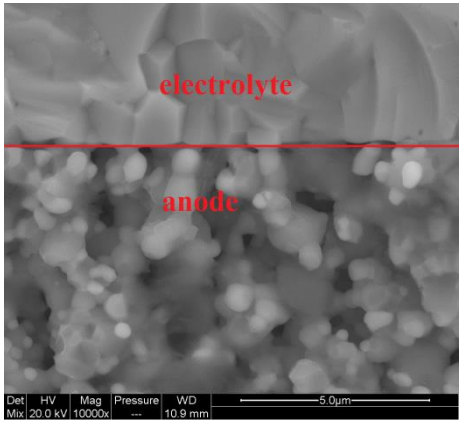
krzywe prąd-napięcie i gęstości mocy

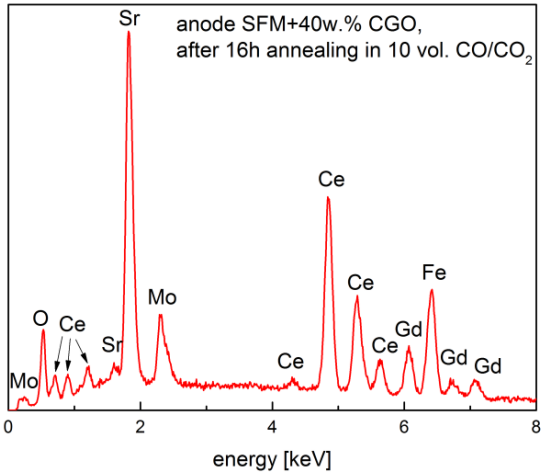


Nowe materiały anodowe z grupy $Sr_2MMoO_{6-\delta}$ (M = Mg, Mn, Fe, Co and Ni) – odporność na osadzanie węgla i siarkę tlenku $SrFe_{0,75}Mo_{0,25}O_{3-\delta}$

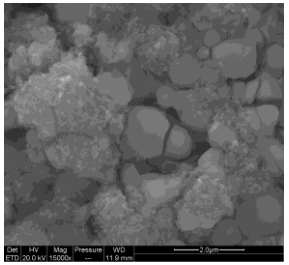
kompozytowa anoda $SrFe_{0,75}Mo_{0,25}O_{3-\delta}$-$Ce_{0,8}Gd_{0,2}O_{1,9}$ może pracować w mieszaninie CO/CO_2



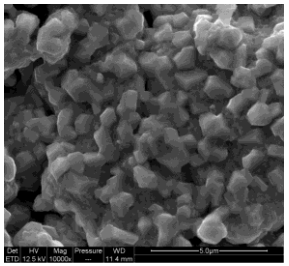




kompozytowa anoda $SrFe_{0,75}Mo_{0,25}O_{3-\delta}$-$Ce_{0,8}Gd_{0,2}O_{1,9}$ jest odporna na osadzanie węgla do ok. 700 °C



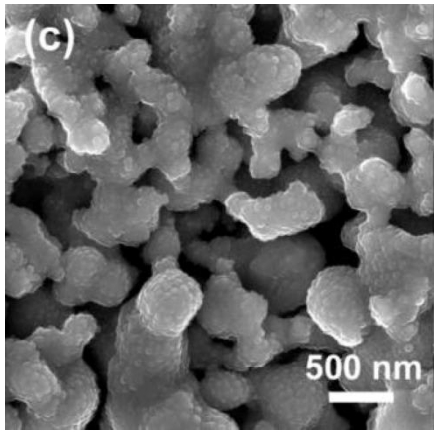
$SrFe_{0,75}Mo_{0,25}O_{3-\delta}$ (tak jak każdy inny tlenek) nie jest odporne na wpływ siarki dla stężeń rzędu kilkuset ppm



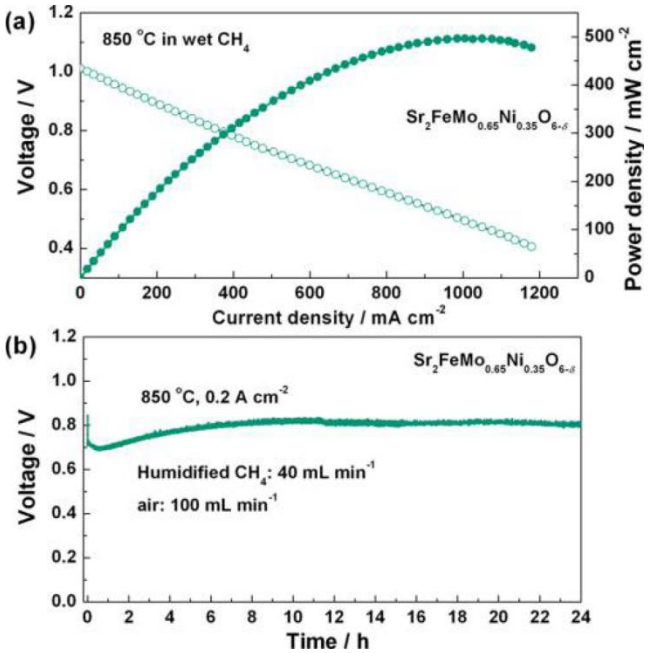
Nowe materiały anodowe z grupy $Sr_2MMoO_{6-\delta}$ (M = Mg, Mn, Fe, Co and Ni) – dekoracja anody wydzieleniami katalitycznymi

Brak stabilności chemicznej niektórych $Sr_2MMoO_{6-\delta}$ może być jednak zaletą, a nie wadą!

anoda $Sr_2FeMo_{0,65}Ni_{0,35}O_{3-\delta}$ po redukcji w H_2 posiada mikrostrukturę dekorowaną wydzieleniami katalitycznego $FeNi_3$



krzywe prąd-napięcie i gęstości mocy zasilanie nawilżonym metanem



ogniwo SFMN/LDC/LSGM/LSCF

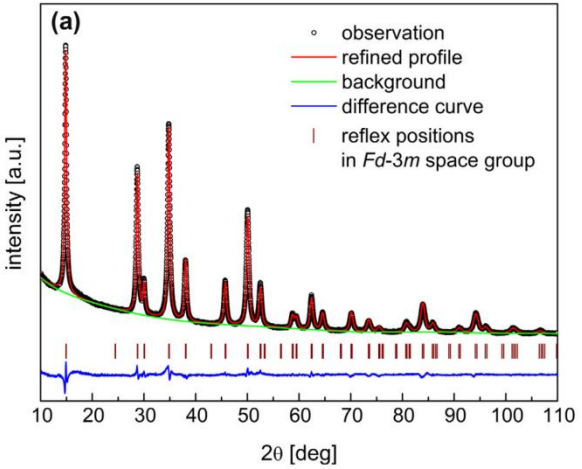
Rola struktury i mikrostruktury w poprawie właściwości elektrochemicznych materiałów anodowych dla ogniw litowych działających na zasadzie mechanizmu konwersji

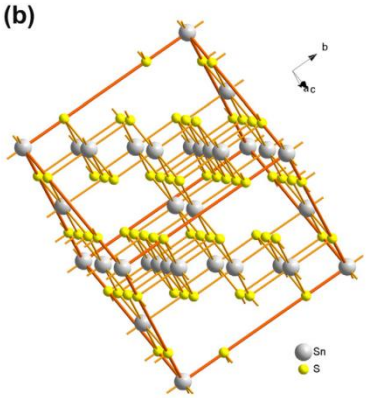
na bazie publikacji:

1. X. Liu, H. Zhao, A. Kulka, A. Trenczek-Zając, J. Xie, N. Chen, **K. Świerczek**, „*Characterization of physicochemical properties of novel SnS_2 with cubic structure and diamond-like Sn sublattice*", Acta Materialia 82 (2015) 212-223, **IF 5.058**
2. Z. Zhang, H. Zhao, Z. Du, X. Chang, L. Zhao, X. Du, Z. Li, Y. Teng, J. Fang, **K. Świerczek**, „*(101) plane-oriented SnS_2 nanoplates with carbon coating: a high-rate and cycle-stable anode material for lithium ion batteries*", ACS Applied Materials & Interfaces 9(41) (2017) 35880-35887, **IF (2016) 7.504**

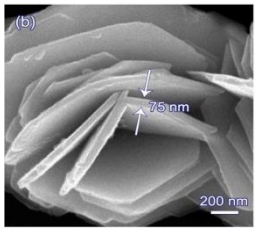
Warstwowy i regularny SnS_2 jako materiały anodowe dla ogniw litowych pracujących na zasadzie reakcji konwersji

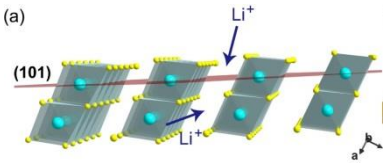
nowa, regularna faza SnS_2, *Fd-3m*

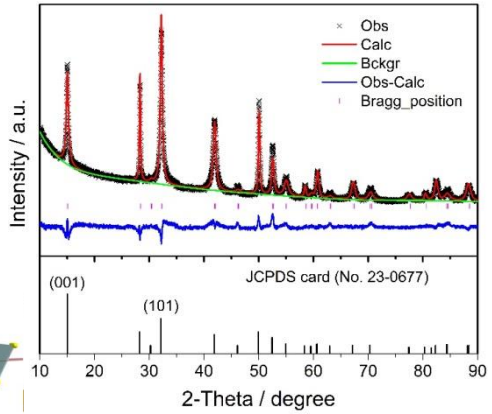




SnS_2 o preferencyjnym wzroście

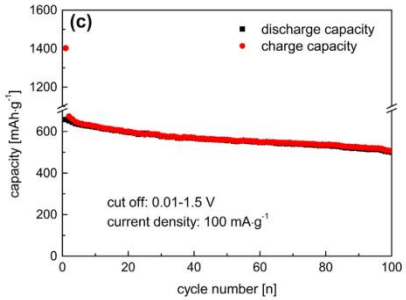


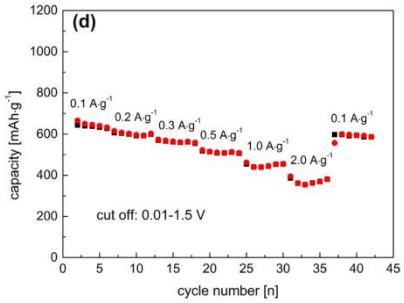




dobra odwracalność procesu konwersji

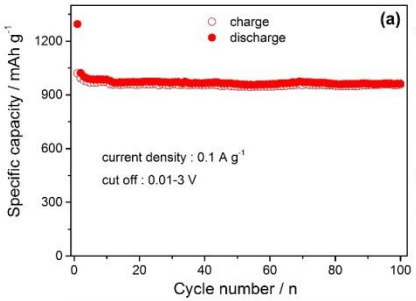
$SnS_2 + yLi \leftrightarrow Li_xSn + Li_2S$

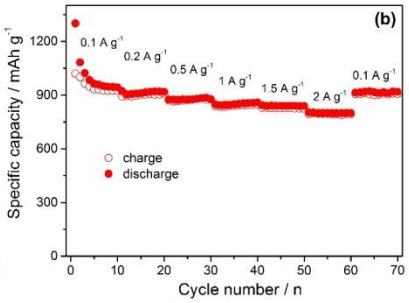




doskonałe właściwości elektrochemiczne

poprawa wynika z ograniczenia naprężeń w trakcie procesów ładowania/rozładowania





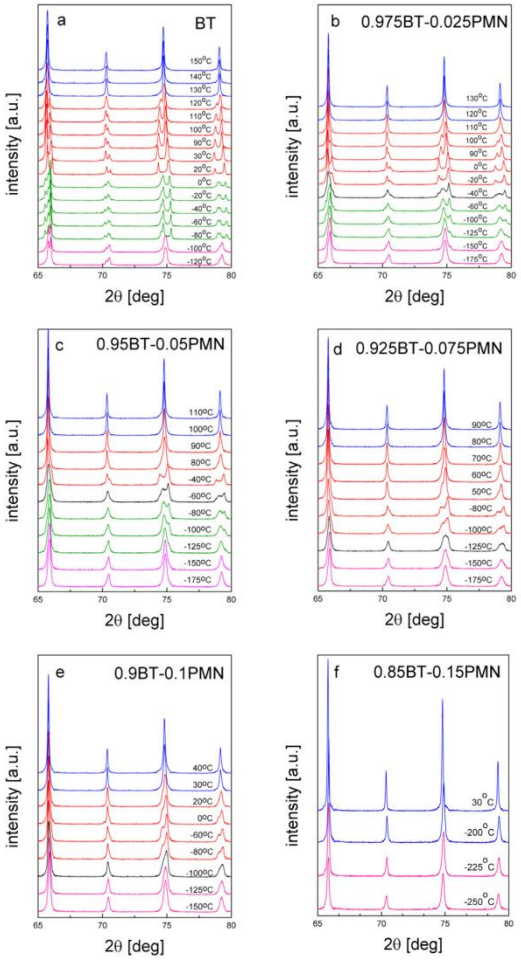
Struktura krystaliczna domieszkowanych materiałów dielektrycznych na bazie tytanianu baru

na bazie publikacji:

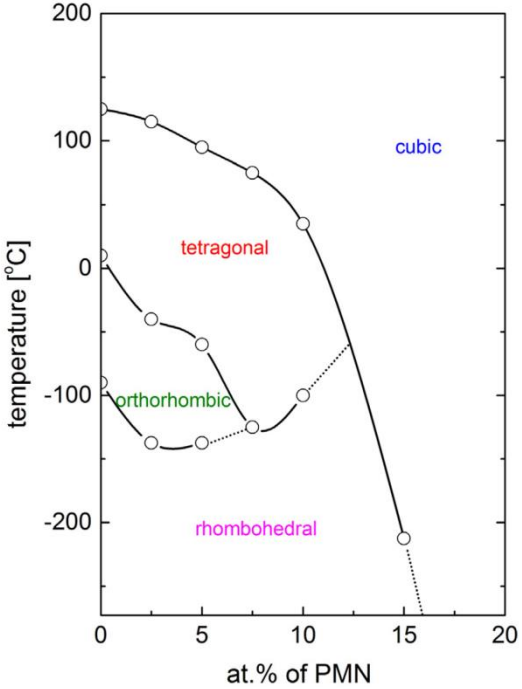
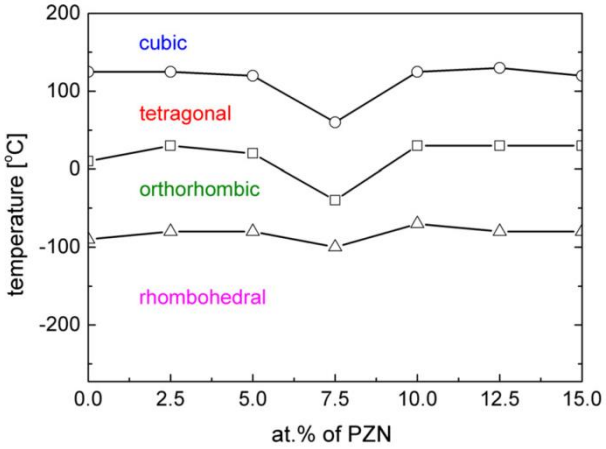
1. J. Suchanicz, **K. Świerczek**, D. Sitko, P. Czaja, P. Marchet, H. Czternastek, D. Majda, „*The effects of $PbZn_{1/3}Nb_{2/3}O_3$-doping on structural, thermal, optical, dielectric and ferroelectric properties of $BaTiO_3$ ceramics*", Journal of Applied Physics 122(12) (2017) 124105-1-7, **IF (2016) 2.068**
2. J. Suchanicz, **K. Świerczek**, E. Nogas-Ćwikiel, K. Konieczny, D. Sitko, „*$PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O_3$ -doping effects on structural, thermal, Raman, dielectric and ferroelectric properties of $BaTiO_3$ ceramics*", Journal of the European Ceramic Society 35(6) (2015) 1777-1783, **IF 2.933**

Nisko- i wysokotemperaturowe pomiary XRD układu $BaTiO_3$-$PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O_3$ oraz $BaTiO_3$-$PbZn_{1/3}Nb_{2/3}O_3$

HT/LT-XRD



wyznaczony diagram fazowy $BaTiO_3$-$PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O_3$



wyznaczony diagram fazowy $BaTiO_3$-$PbZn_{1/3}Nb_{2/3}O_3$