AKADEMIA GÓRNICZO-HUTNICZA IM. STANISŁAWA STASZICA W KRAKOWIE

DZIEDZINA NAUKI ŚCISŁE I PRZYRODNICZE

DYSCYPLINA NAUKI CHEMICZNE

ROZPRAWA DOKTORSKA

Materiały na bazie $CaTiO_3$ – $SrTiO_3$ domieszkowane Co i/lub Fe i ich potencjał aplikacyjny

Autor: Paulina Gwóźdź

Promotor rozprawy: Dr hab. Ewa Drożdż, prof. AGH
Promotor pomocniczy: Dr inż. Agnieszka Łącz

Praca wykonana: Akademia Górniczo-Hutnicza im. Stanisława Staszica w Krakowie
Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki
Katedra Chemii Nieorganicznej

Kraków, 2025

Podziękowania

Składam serdeczne podziękowania mojej Pani Promotor, prof. dr hab. Ewie Drożdż, oraz mojej Promotor pomocniczej, dr Agnieszce Łącz, za nieocenione wsparcie, czas i uwagę, które mi poświęciły w trakcie całej mojej pracy naukowej. Jestem ogromnie wdzięczna nie tylko za cenne wskazówki i inspirujące dyskusje, ale również za stworzenie atmosfery sprzyjającej rozwojowi. Szczególnie doceniam równowagę pomiędzy słowami uznania, które dodawały mi pewności, a konstruktywnymi uwagami i motywacją w chwilach wymagających większego zaangażowania. Dziękuję także za życzliwość i wsparcie, które towarzyszyły mi na każdym etapie tej drogi.

Szczególne podziękowania kieruję do dr Alexeya Maximenko z Narodowego Centrum Promieniowania Synchrotronowego SOLARIS, którego cierpliwość, życzliwość i gotowość do dzielenia się wiedzą miały ogromne znaczenie dla realizacji tej rozprawy i pozwoliły mi znacząco poszerzyć doświadczenie badawcze. Wyrazy wdzięczności składam również prof. Eduardo Palomares (UPV), prof. Raquel Galian (UV), prof. Lucie Obalovej (VSB–TUO), a także prof. Lucjanowi Chmielarzowi wraz z dr Andrzejem Kowalczykiem (UJ) oraz ich zespołom badawczym za możliwość współpracy, cenne wskazówki i pomoc w realizacji badań, które w istotny sposób wzbogaciły część doświadczalną niniejszej pracy.

Z całego serca dziękuję moim Rodzicom, Bożenie i Grzegorzowi, za nieocenione wsparcie, troskę i nieustanną wiarę we mnie, które umożliwiły mi rozwój i podążanie drogą nauki. Dziękuję także mojemu bratu Kamilowi, którego pogoda ducha i poczucie humoru były dla mnie źródłem otuchy i radości. Wyrazy wdzięczności kieruję również do całej rodziny, za życzliwość i obecność, które dodawały mi siły i motywacji.

Szczególne miejsce w moim sercu zajmuje moja przyjaciółka Natalia, której obecność, troska i wsparcie towarzyszyły mi przez cały okres pracy nad rozprawą. Jestem również wdzięczna Natalii i Adzie za okazaną życzliwość i umożliwienie mi pracy w miejscu, które stało się przestrzenią do skupienia i pisania tej pracy.

Dziękuję także wszystkim osobom, które towarzyszyły mi w tej drodze – zarówno tym obecnym u jej początków, jak i tym, które pojawiły się w jej późniejszych etapach. Każda z nich, swoją obecnością i wsparciem, wniosła niepowtarzalny wkład w to, że mogłam dotrzeć do miejsca, w którym dzisiaj jestem.

Spis treści

1. WSTĘP 1
   1.1 Problem badawczy i jego znaczenie 1
   1.2 Cel i zakres badań 2
   1.3 Hipotezy badawcze 4
2. PRZEGLĄD LITERATURY 6
   2.1 Układy tlenkowe o strukturze perowskitu 6
      2.1.1. Odmiany krystalograficzne 7
      2.1.2. Odkształcenia strukturalne 13
   2.2 Defekty punktowe w perowskitach 19
      2.2.1. Defekty samoistne 22
      2.2.2. Domieszkowanie – defekty niesamoistne 28
   2.3 Układy mieszane perowskitów – układ $CaTiO_3$ – $SrTiO_3$ 31
   2.4 Wpływ domieszki kobaltu (Co) i żelaza (Fe) na właściwości materiałów w układzie $CaTiO_3$ – $SrTiO_3$ 34
   2.5 Wybrane obszary zastosowań perowskitów 39
      2.5.1. Perowskity w procesach katalitycznych 40
      2.5.2. Perowskity w zastosowaniach fotokatalitycznych 44
      2.5.3. Perowskity w urządzeniach elektrochemicznych 48
3. METODOLOGIA BADAWCZA 51
   3.1 Synteza materiałów w układzie $CaTiO_3$ – $SrTiO_3$ – referencyjnych oraz domieszkowanych 51
   3.2 Metody charakterystyki podstawowych właściwości materiałów oraz testy katalityczne 57
      3.2.1. Metody charakterystyki materiałów 58
      3.2.2. Testy katalityczne 68
4. BADANIA WŁASNE 77
   4.1 Materiały referencyjne w układzie $CaTiO_3$ – $SrTiO_3$ 77
   4.2 Materiały w formie proszków, modyfikowane Co/Fe 93
      4.2.1. Materiały domieszkowane Co 93
         4.2.1.1. Charakterystyka materiałów 94
         4.2.1.2. Testy katalityczne 112
      4.2.2. Materiały domieszkowane Fe 118
         4.2.2.1. Charakterystyka materiałów 119

4.2.2.2. Testy katalityczne 132
4.2.3. Materiały domieszkowane Co i Fe 145
4.2.3.1. Charakterystyka materiałów 146
4.2.3.2. Testy katalityczne 162
4.3 Materiały w formie spieków, modyfikowane Co/Fe 163
4.3.1. Materiały domieszkowane Co 164
4.3.2. Materiały domieszkowane Fe 186
4.3.3. Materiały domieszkowane Co i Fe 200
5. Podsumowanie i wnioski 213
Spis rysunków 219
Spis tabel 224
Literatura 226

1. WSTĘP

1.1 Problem badawczy i jego znaczenie

Współczesne wyzwania cywilizacyjne związane są z rosnącym zapotrzebowaniem na energię oraz koniecznością ograniczania emisji zanieczyszczeń pochodzących z procesów przemysłowych, obejmujących zarówno związki gazowe (np. tlenki azotu, amoniak), jak i zanieczyszczenia środowiska wodnego (m.in. barwniki organiczne, chlorany). Poszukuje się zatem nowych materiałów funkcjonalnych, które mogą znaleźć zastosowanie w systemach konwersji i magazynowania energii, a także w katalizie środowiskowej. Szczególnie istotne jest: (i) zastąpienie klasycznych katalizatorów (opartych na metalach szlachetnych - Pt, Rh, Pd), które cechują się wysoką aktywnością katalityczną w wielu procesach, lecz równocześnie wysokim kosztem i ograniczoną dostępnością oraz (ii) ograniczenie ilości metali nieszlachetnych obecnych w katalizatorach, które mogą stać się szkodliwe dla środowiska naturalnego (jak np. Co, Ni, Cr). W tym kontekście dużym zainteresowaniem cieszą się materiały oparte na pierwiastkach powszechnie dostępnych i nietoksycznych, które mogą być odpowiednio modyfikowane w celu nadania im pożądanych właściwości, bądź materiały, w których ilość wprowadzonej substancji aktywnej katalitycznie jest znacząco mniejsza, bez obniżenia aktywności i selektywności katalizatora, w porównaniu do katalizatora klasycznego.

Do materiałów tlenkowych o największym potencjale aplikacyjnym należą związki o strukturze perowskitu o ogólnym wzorze ABO_3. Początkowo ich znaczenie wiązało się przede wszystkim z zastosowaniami w elektronice i optoelektronice, gdzie wykorzystywano właściwości dielektryczne, ferroelektryczne i półprzewodnikowe. Obecnie, dzięki rozwojowi metod syntezy pozwalających na zwiększanie powierzchni właściwej oraz kontrolę mikrostruktury, perowskity tlenkowe stały się także obiecującą grupą materiałów katalitycznych. Ich istotną zaletą jest możliwość kształtowania właściwości poprzez kontrolowane wprowadzanie kationów metali przejściowych do podsieci A lub B oraz poprzez regulację ilości defektów tlenowych, co prowadzi do modyfikacji parametrów strukturalnych, elektrycznych i katalitycznych.

Szczególnie interesujący w tym kontekście jest układ $CaTiO_3$–$SrTiO_3$, którego składniki tworzą w warunkach wysokotemperaturowych roztwory stałe w pełnym zakresie

stężeń, ulegające podczas chłodzenia przemianom strukturalnym. Ta zmienność otwiera możliwość systematycznych badań zależności pomiędzy składem chemicznym, strukturą krystaliczną a właściwościami funkcjonalnymi materiałów. Ponadto różnice w symetrii i deformacjach sieci krystalicznej mogą wpływać na sposób wprowadzania kationów domieszkowych tak w podsieć A (podsieć Ca/Sr) jak i w podsieć B (podsieć Ti) oraz na obecność faz dodatkowych. Spośród możliwych jonów domieszek, dedykowanych podsieci B, szczególne znaczenie mają jony kobaltu i żelaza, które w strukturze perowskitu mogą przyjmować różne stopnie utlenienia oraz zmieniać je w zależności od temperatury i atmosfery gazowej, co sprzyja powstawaniu wakancji tlenowych i wpływa na aktywność katalityczną. Szeroka dostępność tych domieszek i znacznie niższy koszt w porównaniu z metalami szlachetnymi czynią je atrakcyjnymi kandydatami do praktycznych zastosowań w katalizie i elektrochemii.

1.2 Cel i zakres badań

Głównym celem niniejszej pracy była ocena wpływu stosunku ilości kationów Ca^{2+}/Sr^{2+} w podsieci A perowskitu na właściwości strukturalne, mikrostrukturalne, elektryczne oraz katalityczne materiałów z układu $CaTiO_3$–$SrTiO_3$ modyfikowanych jonami wybranych metali przejściowych. Badania koncentrowały się na określeniu zależności pomiędzy składem chemicznym i położeniem domieszek w sieci krystalicznej a właściwościami funkcjonalnymi otrzymanych materiałów. Cele szczegółowe obejmowały: (i) syntezę materiałów o strukturze perowskitu, (ii) analizę wpływu stosunku ilości Ca^{2+}/Sr^{2+} na symetrię sieci krystalicznej i związane z tym różnice w zachowaniu domieszek, (iii) oszacowanie, w jakim stopniu jony kobaltu i żelaza są związane z siecią krystaliczną perowskitu, a w jakim prowadzą do powstawania dodatkowych faz, oraz (iv) ocenę wpływu rodzaju i zawartości jonów domieszek na właściwości elektryczne spieków oraz na aktywność katalityczną proszków w wybranych reakcjach modelowych.

Badania obejmowały syntezę materiałów referencyjnych oraz domieszkowanych, charakterystykę właściwości fizykochemicznych oraz wybranych właściwości aplikacyjnych i składały się z kilku etapów. W pierwszej kolejności porównano właściwości serii materiałów w układzie $CaTiO_3$–$SrTiO_3$ otrzymanych dwiema drogami – metodą klasycznej reakcji w fazie stałej oraz na drodze zmodyfikowanej metody cytrynianowej.

Metoda reakcji w fazie stałej, szeroko stosowana w przypadku materiałów półprzewodnikowych, wymaga wysokich temperatur i sprzyja otrzymywaniu jednorodnych spieków, jednak ogranicza rozwinięcie powierzchni właściwej. Z kolei metoda cytrynianowa, modyfikowana dodatkiem poli(alkoholu winylowego) (PVA), pozwala na obniżenie temperatury prowadzenia syntezy i uzyskanie materiałów o większej powierzchni właściwej, co jest istotne z punktu widzenia aplikacji, do zastosowań w katalizie. Porównanie obu metod umożliwiło wybór bardziej odpowiedniej procedury do dalszej syntezy materiałów domieszkowanych.

Do modyfikacji struktury perowskitów wybrano kationy kobaltu i żelaza. Decyzja ta była podyktowana ich dostępnością, niskim kosztem, stosunkowo niską toksycznością oraz zdolnością do występowania na różnych stopniach utlenienia i ich zmiany w zależności od temperatury oraz atmosfery gazowej, co umożliwia udział w procesach wymiany elektronów i reakcjach z udziałem tlenu sieciowego. Analizie poddano materiały o różnych ilościach wprowadzanej domieszki (1, 2 i 5% mol. względem tytanu), przy czym szczególną uwagę poświęcono próbkom o najwyższym stopniu domieszkowania (5% mol.), które w większości charakteryzowały się obecnością wyłącznie fazy/faz o strukturze perowskitu oraz największą zawartością jonów domieszki utrzymujących się po działaniu wysokiej temperatury. Zakres badań objął analizę zarówno materiałów proszkowych otrzymanych w temperaturze 900°C, jak i materiałów spiekanych w temperaturze 1400°C. Proszki stanowiły podstawę testów katalitycznych, ponieważ cechują się większą powierzchnią właściwą i większą dostępnością miejsc aktywnych. Spieki natomiast badano pod kątem właściwości strukturalnych, mikrostrukturalnych i elektrycznych, w celu oceny wpływu stosunku ilości Ca^{2+}/Sr^{2+} oraz rodzaju jonów domieszek na ich parametry fizykochemiczne. Dodatkowo materiały domieszkowane jonami kobaltu otrzymano także jako spieki w temperaturze 1200°C, aby określić wpływ temperatury spiekania na efekt opuszczania układu przez kobalt.

Do badań struktury zastosowano podejście łączące dyfrakcję rentgenowską (XRD) oraz spektroskopię absorpcji rentgenowskiej (XAS). Zestawienie obu metod umożliwiło określenie nie tylko składu fazowego badanych materiałów oraz ich struktury krystalograficznej, lecz także lokalnego otoczenia jonów domieszek i ich stopni utlenienia. Istotnym elementem charakterystyki była również analiza redukowalności materiałów przeprowadzona metodą temperaturowo programowanej redukcji (TPR). Wyniki TPR

interpretowano przede wszystkim w kontekście informacji strukturalnych – dotyczących formy występowania jonów domieszek, ich obecności w sieci krystalicznej bądź udziału w tworzeniu dodatkowych faz. Połączenie wyników dyfrakcji rentgenowskiej, spektroskopii absorpcji rentgenowskiej i analizy TPR pozwoliło na możliwie pełną charakterystykę otrzymanych materiałów.

1.3 Hipotezy badawcze

i) Przyjęto, że układ $CaTiO_3$–$SrTiO_3$ może być traktowany jako odpowiedni punkt odniesienia do analizy zależności pomiędzy składem chemicznym a właściwościami funkcjonalnymi materiałów o strukturze typu perowskitu. Zakłada się, że zmiana stosunku ilości kationów Ca^{2+}/Sr^{2+} w podsieci A wpływa na symetrię i parametry sieci krystalicznej, co z kolei oddziałuje na zachowanie domieszek w podsieci B i może sprzyjać powstawaniu faz dodatkowych lub ograniczać ich tworzenie.

ii) Domieszkowanie jonami kobaltu i żelaza umożliwia kontrolowaną modyfikację właściwości strukturalnych, elektrycznych i katalitycznych badanych materiałów. Wynika to z faktu, że jony te posiadają promienie jonowe zbliżone do promienia jonu Ti^{4+} i mogą przynajmniej częściowo wbudować się w sieć krystaliczną perowskitu w pozycję tytanu, a dzięki zdolności do zmiany stopnia utlenienia w zależności od temperatury i atmosfery gazowej mogą determinować strukturę defektów w otrzymanych materiałach. Dodatkowo możliwość wbudowywania tych jonów do struktury perowskitu lub współtworzenia przez nie odrębnych faz zależy zarówno od stosunku Ca^{2+}/Sr^{2+}, jak i od stężenia jonów domieszki oraz temperatury, w której otrzymywane były materiały.

iii) Zastosowanie komplementarnego zestawu metod badawczych, obejmujących dyfrakcję rentgenowską, spektroskopię absorpcji promieniowania rentgenowskiego oraz temperaturowo programowaną redukcję, które w połączeniu pozwalają na przeprowadzanie bardziej kompleksowej charakterystyki materiałów. Zestawienie wyników XRD, XAS i TPR umożliwia bowiem analizę zarówno składu fazowego i struktury, jak i lokalnego otoczenia jonów domieszek (kobaltu i/lub żelaza) oraz ich stopni utlenienia, co pozwala określić, czy pozostają one związane z siecią perowskitu, czy też tworzą odrębne formy tlenkowe.

iv) Niestechiometria w podsieci A sprzyja większej zdolności do wiązania jonów domieszek w podsieci B, co może prowadzić do uzyskania materiałów jednofazowych, pozbawionych dodatkowych faz tlenkowych.

v) Wprowadzenie w podsieć perowskitu jonów domieszek (kobaltu lub/i żelaza) prowadzi do modyfikacji struktury elektronowej układu oraz modyfikacji struktury defektów (w tym sprzyja utworzeniu wakancji tlenowych), co będzie skutkować zarówno zmianą właściwości elektrycznych, jak i wyindukowaniem aktywności katalitycznej otrzymywanych materiałów w procesach przebiegających z wymianą elektronów i transferem atomów tlenu.

2. PRZEGLĄD LITERATURY

2.1 Układy tlenkowe o strukturze perowskitu

Materiały perowskitowe stanowią obszerną klasę związków o ogólnym wzorze ABX_3. W klasycznych perowskitach nieorganicznych A i B to odpowiednio kationy o większym i mniejszym promieniu jonowym, a X to anion pochodzący najczęściej od tlenu, fluoru, chloru, bromu lub jodu [1, 2]. Wyróżnia się również perowskity hybrydowe (organiczno–nieorganiczne), gdzie anionem w pozycji X jest anion halogenowy, w pozycji A występuje najczęściej kation organiczny a w pozycji B, z uwagi na stosunkowo duży promień jonowy, zwykle jon ołowiu(II). Przykładem jest związek $CH_3NH_3PbI_3$ [3, 4]. Struktury tego typu, zawierające organiczne lub nieorganiczne kationy w pozycji A, cechują się wyjątkowymi właściwościami optoelektronicznymi i są intensywnie badane pod kątem zastosowania w ogniwach słonecznych nowej generacji.

Inną grupę związków o strukturze perowskitu stanowią nadprzewodniki, takie jak $YBa_2Cu_3O_7$, wykazujące nadprzewodnictwo w relatywnie wysokich temperaturach, co otwiera przed nimi możliwości zastosowań w technologiach kriogenicznych i magnetycznych [5, 6].

W niniejszej pracy skupiono się wyłącznie na tlenkowych perowskitach o wzorze ogólnym ABO_3 [1], z pominięciem struktur halogenkowych i nadprzewodnikowych. Badania dotyczą wariantu, w którym kation w pozycji A posiada ładunek +2, a kation w pozycji B – ładunek +4. Układ A^{2+}/B^{4+}, charakterystyczny m.in. dla $CaTiO_3$, $SrTiO_3$ lub $BaTiO_3$, sprzyja stabilności struktury i jest szeroko badany w kontekście modyfikacji właściwości tych związków poprzez podstawienia w podsieciach kationowych. W przyrodzie spotyka się jednak również perowskity tlenkowe, gdzie atomy w podsieciach A/B występują na innych stopniach utlenienia: A^{1+}/B^{5+} (np. $KNbO_3$), A^{3+}/B^{3+} (np. $LaAlO_3$, $BiFeO_3$), co pokazuje możliwość modyfikacji tej struktury względem różnorodnych konfiguracji elektronowych atomów budujących te układy.

Warto zaznaczyć, że chociaż w literaturze powszechnie używa się określenia „kation” w odniesieniu do jonów zajmujących pozycje A i B w sieci krystalicznej, to nie należy tego rozumieć dosłownie, tak jak w przypadku kationów obecnych w roztworach elektrolitów. W ciałach stałych termin „kation” odnosi się do atomów o dodatnim ładunku,

wynikającym z przesunięcia elektronów w obrębie sieci krystalicznej i lokalnej konfiguracji elektronowej. Jest to termin uproszczony, szczególnie biorąc pod uwagę to, że jest używany do opisu substancji nie-jonowych, ale powszechnie przyjęty dla jednoznaczności opisu struktur. Taka terminologia będzie kontynuowana w dalszej części pracy.

Nazwa „perowskity" pochodzi od minerału $CaTiO_3$, odkrytego w 1839 roku na Uralu i nazwanego na cześć rosyjskiego mineraloga Lwa Perowskiego [7]. Od tamtego czasu zidentyfikowano wiele naturalnych i syntetycznych związków o tej strukturze, które znalazły szerokie zastosowanie w elektronice, fotowoltaice, katalizie oraz technologiach związanych z magazynowaniem energii [1, 2].

Dzięki swojej podatności na modyfikacje składu chemicznego, perowskity wykazują zróżnicowane właściwości fizykochemiczne, w tym elektryczne i magnetyczne, silnie zależne od rodzaju i rozmieszczenia kationów. Przykładowo, $BaTiO_3$ wykazuje właściwości ferroelektryczne w temperaturze pokojowej, co znajduje zastosowanie w kondensatorach ceramicznych i czujnikach piezoelektrycznych [8]. $La_{0,6}Sr_{0,4}CoO_3$ to efektywny przewodnik jonów i elektronów, wykorzystywany jako materiał katodowy w ogniwach paliwowych [8], natomiast $SrTiO_3$ modyfikowany niklem wspomaga fotokatalityczny rozkład cząsteczek wody pod wpływem promieniowania UV, co czyni go obiecującym materiałem w fotokatalizie [9].

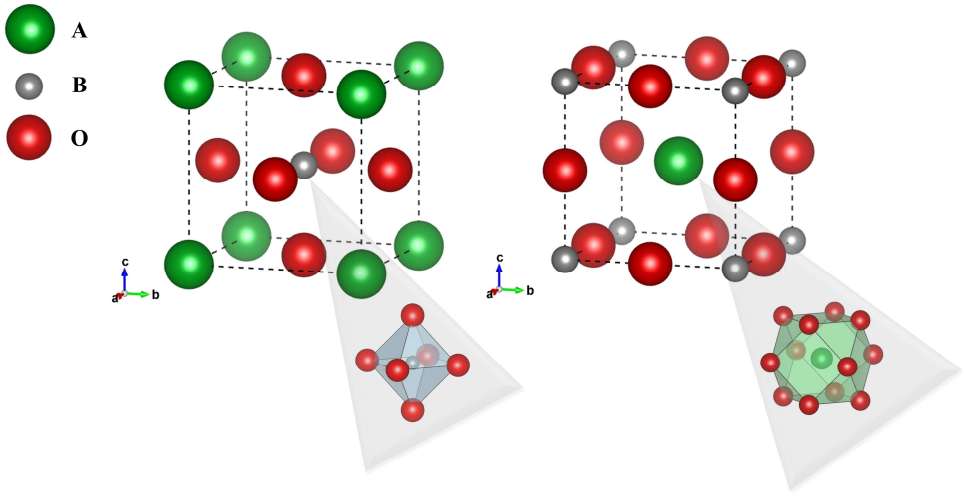
Warto zauważyć, że struktura perowskitów sprzyja tworzeniu defektów punktowych, w tym wakancji tlenowych, co pozwala zarówno na kontrolę charakteru przewodnictwa (elektronowe/jonowe), jak i jego wielkości [1, 8]. Z tego względu materiały te są intensywnie badane pod kątem zastosowań w katalizie, produkcji wodoru, technologiach związanych z nadprzewodnictwem oraz jako materiały elektrodowe w ogniwach paliwowych.

Odkształcenia strukturalne, które mogą pojawiać się w materiałach o strukturze perowskitu to drugi obok defektów punktowych główny czynnik odgrywający kluczową rolę w kształtowaniu ich właściwości fizyko – chemicznych i możliwości potencjalnych zastosowań. Oba czynniki zostaną szczegółowo omówione w dalszej części pracy.

2.1.1. Odmiany krystalograficzne

Struktura typu perowskitu w związkach o wzorze ogólnym ABO_3, w idealnym przypadku opisywana jest jako sieć regularna z grupą przestrzenną $Pm\bar{3}m$, w której kation

w pozycji B, otoczony sześcioma jonami tlenu, tworzy oktaedr [BO_6], natomiast kation w pozycji A znajduje się w przestrzeniach międzyoktaedrycznych, otoczony przez dwanaście jonów tlenu tworząc wielościan [AO_{12}] [1, 10]. Schematyczne przedstawienie takiej idealnej struktury ABO_3 zaprezentowano na Rysunku 1. W celach ilustracyjnych zarówno kation w pozycji B (Rysunek 1a), jak i kation w pozycji A (Rysunek 1b) zostały umieszczone w centrum komórki elementarnej, aby ukazać ich charakterystyczne otoczenia koordynacyjne. Takie rozmieszczenie jonów umożliwia tworzenie wiązań B–O–B (o kącie zbliżonym do 180°) oraz zapewnia wysoką symetrię struktury, co zwykle przekłada się na izotropię wielu właściwości fizycznych – od przewodnictwa elektrycznego po właściwości mechaniczne i optyczne. W rzeczywistości jednak utrzymanie idealnej symetrii regularnej w szerokim zakresie temperatur jest charakterystyczne jedynie dla nielicznych materiałów (np. $SrTiO_3$ powyżej ~105 K [11]). Większość perowskitów wykazuje tendencję do deformacji strukturalnych w odpowiedzi na zmiany składu chemicznego, temperatury czy ciśnienia [10, 12].



Rysunek 1. Idealna struktura perowskitu ABO_3: a) kation w pozycji B w centrum komórki elementarnej oraz jego oktaedryczne otoczenie [BO_6]; b) kation w pozycji A w centrum komórki oraz jego otoczenie koordynacyjne [AO_{12}].

Jednym z parametrów wykorzystywanych do przewidywania możliwości otrzymania perowskitów typu ABX_3 o różnej symetrii jest współczynnik tolerancji Goldschmidta [11]. Jest on określany zależnością przedstawioną wzorem (2.1), i opisuje relację między promieniami jonowymi kationów w pozycji A i B oraz anionu w pozycji X:

$$t = \frac{r_A + r_X}{\sqrt{2\,(r_B + r_X)}} \tag{2.1}$$

gdzie: r_A, r_B i r_X oznaczają promienie jonowe kationu w pozycji A, kationu w pozycji B oraz anionu w pozycji X (najczęściej O^{2-} w przypadku tlenków złożonych ABO_3).

Dla idealnej struktury perowskitu, wartość tego współczynnika jest bliska 1 – w tej sytuacji przestrzenny rozkład jonów oraz dopasowanie ich rozmiarów prowadzi do utworzenia perowskitu o symetrii regularnej. Wartości poniżej 0,89 lub powyżej 1,0 sugerują wzrost prawdopodobieństwa wystąpienia zniekształceń strukturalnych i obniżenia symetrii komórki elementarnej [10], co prowadzi do utworzenia perowskitów w układach tetragonalnym, rombowym (ortorombowym), romboedrycznym a przy większych zaburzeniach – heksagonalnym. W Tabeli 1 przedstawiono przykładowe związki typu ABO_3, wraz z odpowiadającymi im wartościami współczynnika tolerancji oraz symetrią sieci krystalicznej w temperaturze pokojowej.

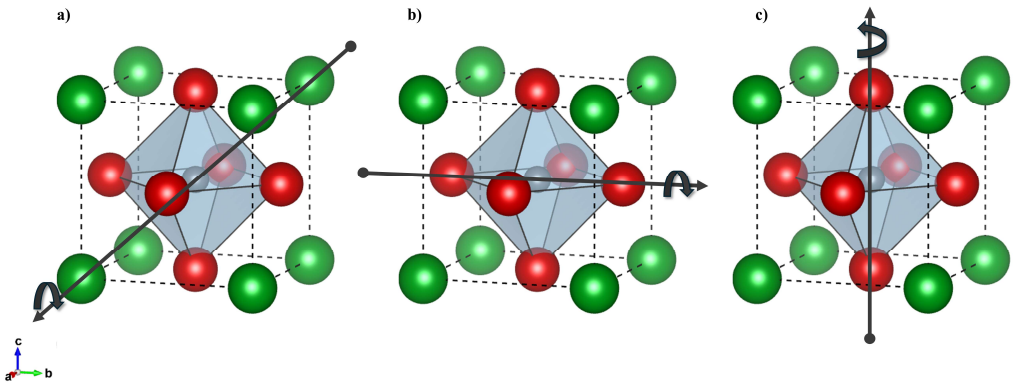
Tabela 1. Przykładowe związki typu ABO_3 wraz z wartościami współczynnika tolerancji Goldschmidta oraz symetrią sieci krystalicznej w temperaturze pokojowej [12].

Związek	**Współczynnik tolerancji (t)**	**Układ krystalograficzny**	**Grupa przestrzenna**
$SrTiO_3$	~1,00	Regularny	Pm–3m
$BaTiO_3$	~1,06	Tetragonalny	P4mm
$CaTiO_3$	~0,97	Ortorombowy	Pbnm
$LaMnO_3$	~0,95	Ortorombowy	Pnma
$LaFeO_3$	~0,95	Ortorombowy	Pnma
$LaCoO_3$	~0,97	Rombowy	R–3c
$BiFeO_3$	~0,94	Rombowy	R3c
$GdFeO_3$	~0,92	Ortorombowy	Pnma

Warto jednak podkreślić, że klasyczny współczynnik tolerancji Goldschmidta nie uwzględnia wprost efektów chemicznych, takich jak preferencje w zakresie stopni utlenienia czy istnienie oddziaływań międzywarstwowych. Co więcej, nie zawsze zachodzi bezpośrednia zgodność pomiędzy wartością obliczonego współczynnika tolerancji a rzeczywistą strukturą krystaliczną materiału — przykładowo, mimo że dla $CaTiO_3$ wartość t wynosi ~0,97 (czyli mieści się w zakresie przewidywanym dla struktur regularnych), związek ten krystalizuje w układzie ortorombowym. Tego typu rozbieżności wynikają m.in. z dodatkowych czynników wpływających na stabilność strukturalną, takich jak deformacje

sieciowe, lokalne odchylenia od idealnego dopasowania jonów czy efekty elektronowe. W związku z tym w literaturze zaproponowano także nowsze modele przewidywania struktury perowskitu, m.in. czynnik τ Bartela i współpracowników [13], który uwzględnia nie tylko promienie jonowe, ale także stopnie utlenienia kationów i tym samym pozwala lepiej przewidywać stabilność faz perowskitowych o określonej symetrii.

Zniekształcenia wynikające z nieoptymalnego dopasowania promieni jonowych zazwyczaj objawiają się odchyleniami od kąta 180° w wiązaniach B–O–B, prowadzącymi do rotacji oktaedrów [BO_6] względem siebie [14, 15]. Do opisu deformacji stosuje się m.in. notację Glazera, w której układy krystalograficzne charakteryzuje się symbolami wskazującymi kierunki i rodzaje wychyleń oktaedrów (np. $a^0a^0a^0$ dla sieci niezdeformowanej czy $a^-b^-c^+$, $a^+a^-a^-$ dla obrotów wokół poszczególnych osi). Schematyczne przedstawienie możliwych osi obrotu oktaedru (trójkrotnej, dwukrotnej i czterokrotnej), istotnych w klasyfikacji deformacji według Glazera, zaprezentowano na Rysunku 2.



Rysunek 2. Schematyczne przedstawienie możliwych osi obrotu oktaedrów w strukturze perowskitowej: a) oś symetrii trójkrotnej, b) oś symetrii dwukrotnej, c) oś symetrii czterokrotnej.

Efektem tych rotacji jest obniżenie symetrii struktury do układu tetragonalnego, ortorombowego, romboedrycznego, a w niektórych przypadkach – reorganizacja w strukturę heksagonalną. W Tabeli 2 przedstawiono przykłady typowych wychyleń oktaedrów [BO_6] według notacji Glazera, wraz z ich konsekwencjami strukturalnymi i opisem geometrycznym.

Tabela 2. Zestawienie podstawowych typów wychyleń oktaedrów [BO_6] według notacji Glazera dla wybranych struktur perowskitowych [15].

Typ struktury	**Notacja Glazera**	**Opis wychyleń**
Regularna	$a^0a^0a^0$	Brak wychyleń, wiązania B–O–B ~180°
Tetragonalna	$a^0a^0c^+$	Brak rotacji wokół osi a, b; rotacja współfazowa wokół osi c
Ortorombowa	$a^-a^-c^+$	Antyfazowe rotacje wokół osi a, b; współfazowa wokół osi c
Romboedryczna	$a^-a^-a^-$	Antyfazowe rotacje wokół wszystkich osi
Heksagonalna	$a^0a^0c^+$/inne złożone	Złożone rotacje, często współfazowe wokół osi c

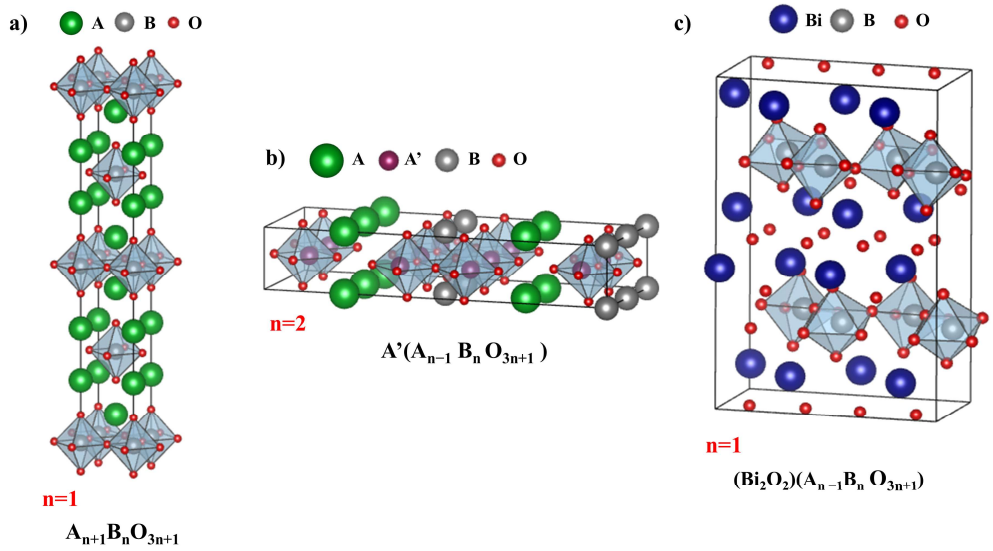
Perowskity w odmianie tetragonalnej występują zazwyczaj przy niewielkich wychyleniach lub przesunięciach kationów wzdłuż jednej osi krystalograficznej, co prowadzi do wydłużenia jednej krawędzi komórki. Przykładem jest $BaTiO_3$, w którym niewielkie przesunięcie kationu tytanu względem centrum oktaedru prowadzi do powstania trwałego momentu dipolowego, co skutkuje spontaniczną polaryzacją elektryczną, typową dla ferroelektryków. Z kolei w $PbTiO_3$ deformacja tetragonalna jest silniejsza i objawia się wyraźnym „rozciągnięciem" struktury wzdłuż jednej osi [16]. Dalsze wychylenia oktaedrów mogą skutkować przejściem do układu ortorombowego (jeśli kąty między krawędziami komórki elementarnej pozostają równe 90°, ale długości wektorów sieciowych a, b i c różnią się od siebie), romboedrycznego (gdy kąty odchylają się od 90°) lub – w przypadku głębokich zaburzeń – do układu heksagonalnego [10]. Ten ostatni typ pojawia się często w materiałach zawierających w pozycji A kationy o dużym promieniu jonowym lub wprowadzających silne zaburzenia strukturalne, takie jak niestochiometria, obecność defektów sieciowych, lokalne deformacje lub znaczne różnice w wielkości i/lub ładunku jonów. W takich przypadkach struktura regularna staje się niestabilna i ulega reorganizacji do form warstwowych lub kolumnowych, typowych dla heksagonalnych perowskitów [17]. Przykłady takich struktur można znaleźć m.in. wśród niektórych manganianów jak np. $YMnO_3$ [18].

Zdolność materiałów perowskitowych typu ABO_3 do występowania w licznych odmianach krystalograficznych, wynika również z możliwości wprowadzenia różnych kationów, w szerokim zakresie składów, w pozycję A i B, z możliwości zastosowania różnych domieszek, a także z obecności wakancji tlenowych - generalnie licznych defektów

punktowych jako konsekwencji podstawienia części kationów w pozycji A i B w sieci macierzystej perowskitu kationami innych metali.

Oprócz struktur w pełni trójwymiarowych, w których oktaedry [BO_6] są połączone narożami, wśród perowskitów typu ABO_3 występują również struktury warstwowe oraz różnorodne fazy pochodne, takie jak układy typu Ruddlesdena-Poppera [20], Aurivilliusa [21], Diona-Jacobsona [22] oraz struktury typu Magneliego [23]. Wszystkie te materiały charakteryzują się budową warstwową, w której poszczególne bloki o strukturze zbliżonej do perowskitu są oddzielane dodatkowymi elementami strukturalnymi, co prowadzi do ograniczenia trójwymiarowej ciągłości sieci krystalicznej i pojawienia się właściwości charakterystycznych dla materiałów anizotropowych.

Struktury typu Ruddlesdena-Poppera, przedstawione na Rysunku 3a, mają ogólny wzór $A_{n+1}B_nO_{3n+1}$ lub $AO \cdot (ABO_3)_n$ i zawierają warstwy tlenku AO pomiędzy blokami perowskitu ABO_3. Dzięki zmianie liczby warstw (n) możliwe jest modyfikowanie ich właściwości strukturalnych i funkcjonalnych. Struktury typu Diona-Jacobsona, pokazane na Rysunku 3c, są zbliżone do układów Ruddlesdena-Poppera, jednak różnią się tym, że pomiędzy blokami o strukturze perowskitu występuje jedna warstwa kationów metalu alkalicznego (A′), zamiast tlenku AO. Ich ogólny wzór można zapisać jako $A'^{+}(A_{n-1}B_nO_{3n+1})$. Z kolei fazy Aurivilliusa, zilustrowane na Rysunku 3b, mają ogólny wzór $[Bi_2O_2]^{2+}[A_{n-1}B_nO_{3n+1}]^{2-}$ i zawierają warstwy $[Bi_2O_2]^{2+}$, które rozdzielają bloki perowskitowe. Obecność bizmutu w warstwie międzypłaszczyznowej stabilizuje strukturę i sprzyja występowaniu zjawisk ferroelektrycznych oraz ferromagnetycznych, co czyni takie materiały atrakcyjnymi dla zastosowań w elektronice funkcjonalnej [19, 20]. W zestawieniu struktur warstwowych i pochodnych perowskitów często uwzględniane są również fazy typu Magneliego, mimo że formalnie nie należą do klasycznych struktur warstwowych. Ich ogólny wzór to M_nO_{2n-1} (np. Ti_4O_7, Ti_5O_9), jednak w kontekście porównawczym z układami typu ABO_3 można je również zapisywać jako B_nO_{2n-1}, gdzie B odnosi się do kationu metalu przejściowego występującego również w pozycji B w perowskitach (np. Ti, V, Nb). Mimo że nie zawierają kationów A, ich obecność w tym zestawieniu uzasadniona jest podobieństwem do perowskitów warstwowych – szczególnie w zakresie uporządkowania bloków strukturalnych i wpływu na właściwości transportowe oraz elektrochemiczne materiałów.



Rysunek 3. Struktury warstwowe wybranych faz pochodnych perowskitu: a) układ typu Ruddlesdena–Poppera, b) układ typu Diona–Jacobsona, c) układ typu Aurivilliusa.

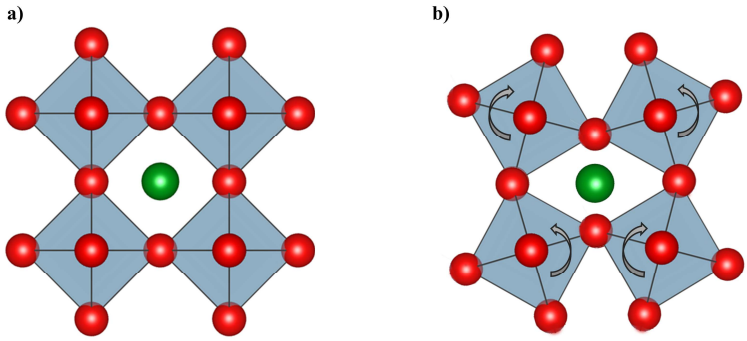
Wszystkie te aspekty – zarówno klasyczna struktura perowskitu, jak i jej liczne deformacje oraz obecność faz warstwowych – sprawiają, że perowskity należą do najważniejszych, z aplikacyjnego punktu widzenia, klas materiałów nieorganicznych. Ich wyjątkowa podatność na modyfikacje, obejmujące dobór kationów, generowanie defektów oraz tworzenie warstw pośrednich, stwarza szerokie możliwości projektowania właściwości elektrycznych, magnetycznych i optycznych. Podatność na modyfikację struktury perowskitów, w połączeniu z możliwością przewidywania typu struktury syntezowanych faz (współczynnik tolerancji), decyduje o kluczowym znaczeniu tych materiałów we współczesnej inżynierii materiałowej a zwłaszcza w elektronice przyszłości.

2.1.2. Odkształcenia strukturalne

W nawiązaniu do zagadnień omówionych w poprzednim rozdziale (2.1.1 „Odmiany krystalograficzne”), należy podkreślić, że różnorodność struktur perowskitowych ABO_3, wynika w dużej mierze z ich zdolności do deformacji strukturalnych. To właśnie one pozwalają obniżyć energię układu, szczególnie gdy rozmiary jonów A i B odbiegają od idealnych dla regularnej sieci ABO_3. To w ich wyniku powstają odmiany o niższej symetrii. Poniżej opisano najważniejsze typy deformacji, które odpowiadają za tak szeroki wachlarz struktur w perowskitach tlenkowych.

- **Wychylenie (*ang. tilting*) oktaedrów [BO_6]**

Ten typ deformacji polega na obrocie całych oktaedrów względem osi pseudokubicznych. Chociaż oktaedry nadal stykają się narożami, zmianie ulegają kąty wiązań B–O–B. Umożliwia to lepsze dopasowanie kationu w pozycji A o promieniu jonowym mniejszym lub większym niż wartość optymalna dla struktury perowskitu, wyznaczona na podstawie współczynnika tolerancji. Nawet niewielkie odchylenie jednego oktaedru prowadzi zwykle do kolektywnego wychylenia w całej sieci, co skutkuje obniżeniem symetrii – np. z regularnej do tetragonalnej lub ortorombowej (lub innej, o jeszcze niższej symetrii). Schematyczne porównanie idealnej struktury ABO_3 i struktury z wychyleniem oktaedrów BO_6 przedstawiono na Rysunku 4. Systematyczny opis wychyleń opracował Glazer [15, 21], definiując różne typy deformacji (później uproszczone w oparciu o teorię grup). Skala wychyleń oktaedrów zależy m.in. od temperatury i ciśnienia – w niskich temperaturach deformacje są wyraźniejsze, natomiast wraz ze wzrostem temperatury sieć może ulegać „uporządkowaniu", prowadzi to do utworzenia faz o wyższej symetrii [22, 23].



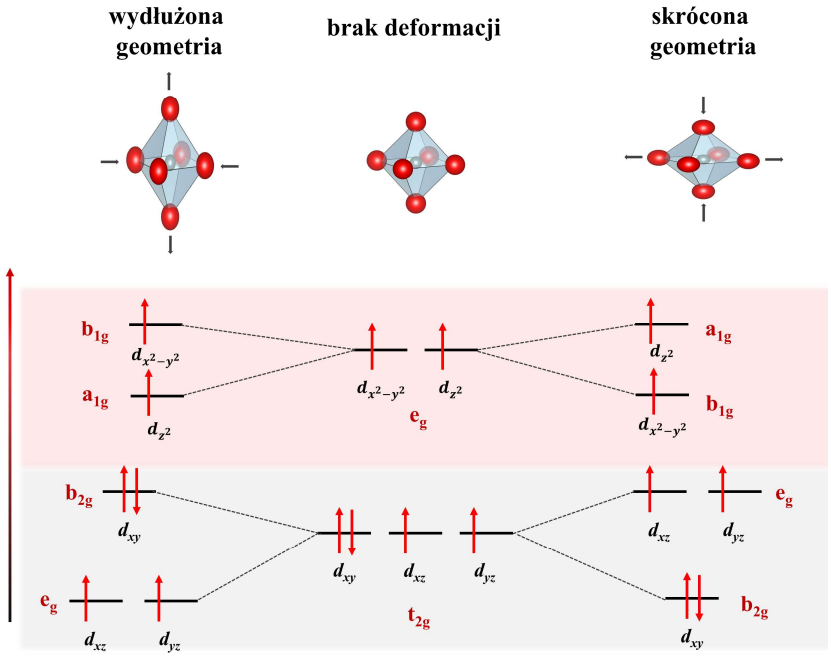
Rysunek 4. Struktura perowskitu ABO_3: a) idealna (bez wychyleń), b) z jednoczesnym wychyleniem oktaedrów [BO_6].

- **Zniekształcenie wywołane efektem Jahna–Tellera**

Zniekształcenie Jahna–Tellera stanowi jeden z najlepiej poznanych mechanizmów deformacji oktaedrów [BO_6] w strukturach perowskitowych. Zgodnie z teorią Jahna–Tellera, regularne układy krystaliczne o wysokiej symetrii sieci, w których orbital *d* jonu B obsadzony jest nieparzystą liczbą elektronów rozmieszczonych na zdegenerowanych poziomach energetycznych (np. e_g lub t_{2g}), wykazuje tendencję do energetycznej niestabilności. W takich przypadkach dochodzi do spontanicznego zniekształcenia struktury

– najczęściej poprzez wydłużenie lub skrócenie jednej pary wiązań B–O – które prowadzi do zniesienia degeneracji poziomów orbitalnych i obniżenia energii całkowitej układu [23, 24].

Teoria ta znajduje szczególne zastosowanie w przypadku perowskitów, w których pozycję B zajmują jony metali przejściowych o częściowo obsadzonych orbitalach *d*. W koordynacji oktaedrycznej, na skutek oddziaływań elektrostatycznych z ligandami tlenowymi, orbitale *d* ulegają rozszczepieniu na dwa poziomy energetyczne: potrójnie zdegenerowany poziom t_{2g} (obejmujący orbitale d_{xy}, d_{xz} i d_{yz}) o niższej energii oraz podwójnie zdegenerowany poziom e_g (d_{z^2}, i $d_{x^2-y^2}$) o wyższej energii. W przypadku jonów, dla których orbitale e_g są częściowo obsadzone (np. Co^{3+} w konfiguracji wysokospinowej d^6), taka degeneracja może prowadzić do niestabilności skutkującej deformacją geometrii oktaedrycznej. Schemat rozszczepienia orbitali *d* w polu oktaedrycznym dla kationu Co^{3+} w konfiguracji wysokospinowej (konfiguracja d^6) przedstawiono na Rysunku 5.



Rysunek 5. Schemat rozszczepienia orbitali *d* kationu Co^{3+} w konfiguracji wysokospinowej w idealnym polu oktaedrycznym oraz w przypadku deformacji oktaedru w wyniku efektu Jahna–Tellera: elongacja wzdłuż osi *z* (wydłużenie wiązań B-O), kompresja wzdłuż osi *z* (skrócenie wiązań B-O).

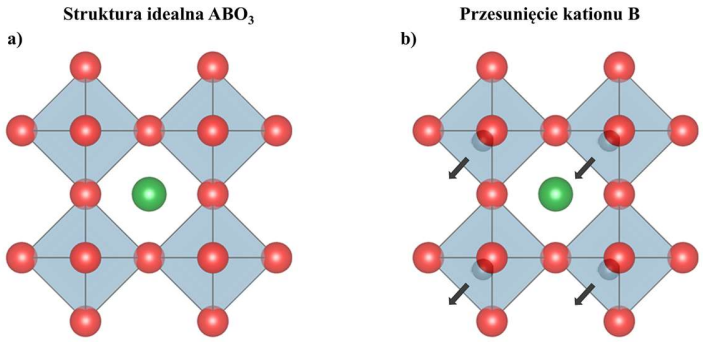
W strukturze o idealnej geometrii oktaedrycznej poziomy t_{2g} (obejmujące orbitale d_{xy}, d_{xz} i d_{yz}) oraz e_g (d_{z^2}, i $d_{x^2-y^2}$) pozostają zdegenerowane. W wyniku zachodzenia

efektu Jahna–Tellera degeneracja ta zostaje zniesiona — ponieważ deformacja oktaedru (wydłużenie lub skrócenie jednej osi symetrii) prowadzi do nierównomiernego odpychania elektronów od ligandów, a tym samym do rozszczepienia zarówno poziomu e_g, jak i t_{2g}. W przypadku wydłużonej geometrii (elongacja wzdłuż osi z) poziom e_g ulega rozszczepieniu w taki sposób, że energia orbitalu d_{z^2} ulega obniżeniu (ze względu na mniejsze odpychanie od ligandów wzdłuż osi z), natomiast energia orbitalu $d_{x^2-y^2}$ ulega podwyższeniu. Analogicznie, poziom t_{2g} ulega rozszczepieniu: orbital d_{xy} posiada wyższą energię niż orbitale d_{xz} i d_{yz}. W przypadku skróconej geometrii (kompresja wzdłuż osi z) kierunek tych przesunięć odwraca się – d_{z^2} staje się orbitalem o wyższej energii niż orbital $d_{x^2-y^2}$, a w poziomie t_{2g} niższą energię przyjmuje orbital d_{xy}. Opisany mechanizm dotyczy szczególnie sytuacji, gdy kation w pozycji B (np. Co^{3+}) znajduje się we względnie słabym polu ligandów tlenkowych, typowym dla materiałów perowskitowych. W takim środowisku kation Co^{3+} może przyjmować stan wysokospinowy, zwłaszcza w podwyższonych temperaturach, co sprzyja wystąpieniu efektu Jahna–Tellera. Skutkiem takiego lokalnego odkształcenia jest obniżenie symetrii struktury krystalicznej, często z regularnej do tetragonalnej, romboedrycznej lub ortorombowej [24]. Efekt Jahna–Tellera może również występować w przypadku kationu Co^{2+}, choć z reguły w mniej wyraźnym stopniu niż dla Co^{3+}. Efekt Jahna–Tellera istotnie wpływa na właściwości elektryczne (np. przewodnictwo) i magnetyczne (np. przez modyfikację oddziaływań typu superwymiana), dlatego jest szeroko badany, m.in. w perowskitach manganowych typu $La_{1-x}Sr_xMnO_3$, jak również w innych układach z metalami przejściowymi [25, 26].

- **Przesunięcie kationu w pozycji B względem centrum oktaedru [BO_6]**

W idealnej strukturze perowskitu kation w pozycji B powinien znajdować się w centralnej pozycji (Rysunek 6a), jednak w wielu rzeczywistych materiałach obserwuje się jego przesunięcie wzdłuż jednej z osi symetrii, co zilustrowano na Rysunku 6b. Takie zaburzenie prowadzi do asymetrii długości wiązań B–O – niektóre z nich ulegają wydłużeniu, inne skróceniu – co w efekcie prowadzi do obniżenia symetrii układu z regularnej do tetragonalnej, romboedrycznej lub ortorombowej, w zależności od kierunku przemieszczenia. Przykładem materiału szczególnie wrażliwego na to zjawisko jest $BaTiO_3$, który – w zależności od temperatury – przechodzi przez kolejne odmiany krystaliczne,

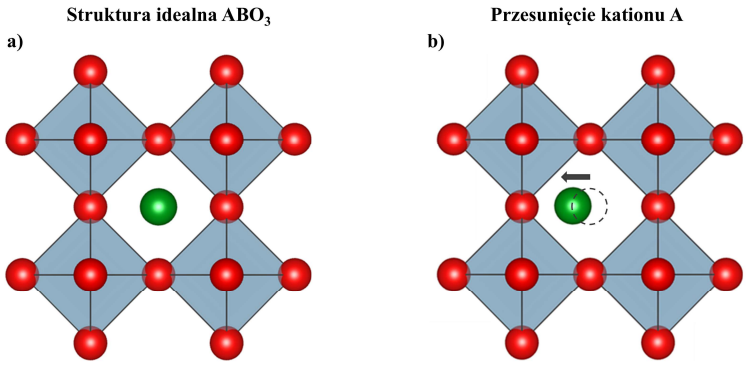
różniące się pozycją Ti względem centrum oktaedru [TiO_6]. Choć przesunięcia te są relatywnie niewielkie, ich kolektywny charakter może prowadzić do znacznych zmian w polaryzacji elektrycznej czy właściwościach ferroelektrycznych, stanowiąc podstawę działania wielu nowoczesnych przyrządów elektronicznych [27, 28].



Rysunek 6. Struktura ABO_3: a) idealna, b) z przesunięciem kationu B względem centrum oktaedru [BO_6].

- **Przesunięcie kationu w pozycji A**

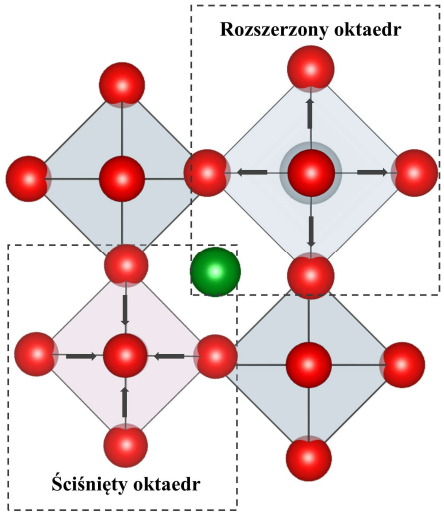
W niektórych perowskitach, zwłaszcza wykazujących właściwości ferroelektryczne (np. $PbTiO_3$, $BiFeO_3$), kation w pozycji A może ulegać przesunięciu względem centrum symetrii oktaedru (Rysunek 7). Zjawisko to często wiąże się z aktywnością stereoaktywnych par elektronowych typu *lone-pair* (np. w przypadku jonów Pb^{2+} lub Bi^{3+}), które prowadzą do powstania wewnętrznej polaryzacji oraz zmiany symetrii struktury [28, 29]. Takie przesunięcie kationu w pozycji A może istotnie wpływać na właściwości dielektryczne i ferroelektryczne materiału, determinując jego zastosowanie w nowoczesnych układach elektronicznych.



Rysunek 7. Struktura ABO_3: a) idealna, b) z przesunięciem kationu w pozycji A.

- **Tryb „breathing” (rozszerzanie i kurczenie się oktaedrów)**

W niektórych układach perowskitowych obserwuje się zjawisko okresowych zmian wielkości oktaedrów [BO_6], określane mianem trybu „breathing”. Polega ono na cyklicznym rozszerzaniu i kurczeniu się oktaedrów, co może być wynikiem m.in. uporządkowania ładunkowego, niestabilności elektronowej lub zjawisk metalizacyjnych. Tego rodzaju deformacje wpływają na równowagę energetyczną układu, prowadząc do modyfikacji właściwości elektrycznych, w tym przewodnictwa [30, 31]. Na Rysunku 8 przedstawiono poglądową wizualizację trybu „breathing” w sieci perowskitowej - naprzemienne rozszerzanie i ściskanie oktaedrów w odpowiedzi na zmiany promienia jonowego kationów w pozycji B (np. żelaza lub kobaltu), wynikające ze zmiany ich stopnia utlenienia. Strzałki wskazują kierunki przesunięć jonów tlenu wokół jonu centralnego, zachodzących w wyniku deformacji struktury.



Rysunek 8. Schemat trybu „breathing” w strukturze perowskitu – naprzemienne rozszerzanie i ściskanie oktaedrów [BO_6] w wyniku zmian stopnia utlenienia kationów w pozycji B. Strzałki wskazują kierunki przesunięć jonów tlenu.

- **Odkształcenia wywołane obecnością wakancji tlenowych**

Obecność wakancji tlenowych – będących defektami punktowymi – w strukturze perowskitów może znacząco modyfikować lokalną geometrię oktaedrów [BO_6]. Tego rodzaju zaburzenia sieci krystalicznej prowadzą do zachwiania równowagi ładunkowej, co często skutkuje zmianą stopnia utlenienia kationu w pozycji B oraz modyfikacją długości

i kątów wiązań B–O. W efekcie mogą pojawiać się lokalne zniekształcenia, które – w skali makroskopowej – prowadzą do obniżenia symetrii całego kryształu. Dodatkowo, defekty w podsieci tlenowej mogą istotnie wpływać na mechanizmy transportu ładunku, modyfikując przewodnictwo elektryczne materiału, a także oddziaływania magnetyczne – szczególnie poprzez zmianę ścieżek superwymiany [31–33]. W niektórych przypadkach, wysoka koncentracja wakancji tlenowych może prowadzić do indukcji przejść fazowych lub występowania anomalnych zachowań ferroelektrycznych i magnetorezystancyjnych, co czyni ten rodzaj deformacji przedmiotem intensywnych badań – zarówno eksperymentalnych, jak i teoretycznych [34–36].

Każde z opisanych powyżej odkształceń – wychylenie oktaedrów, zniekształcenie wywołane efektem Jahna–Tellera, przesunięcie kationu w pozycji A i/lub B, tryb „breathing" oraz deformacje wywołane niedoborami tlenu – może występować samodzielnie lub współwystępować z innymi, co przekłada się na zróżnicowanie odmian krystalograficznych w obrębie struktury perowskitu, w znaczący sposób oddziałując na właściwości fizyczne (m.in. elektryczne, magnetyczne i optyczne) materiałów a jednocześnie skutkując, nieustającym od kilkudziesięciu lat, zainteresowaniem badaczy tą grupą materiałów [37, 38].

2.2 Defekty punktowe w perowskitach

Właściwości materiałów perowskitowych zależą nie tylko od idealnego ułożenia jonów w węzłach sieci, lecz często – w decydującym stopniu – od obecności defektów punktowych [39–41]. Defekty te mogą mieć charakter samoistny (np. wakancje kationowe lub anionowe) lub być wynikiem domieszkowania (tzw. defekty niesamoistne) [42]. To właśnie one wpływają na kluczowe właściwości materiałów, w tym transportowe (rodzaj i wielkość przewodnictwa), stabilizacje atomów na określonych stopniach utlenienia czy występowanie konkretnych właściwości funkcjonalnych, m.in. określonych właściwości elektrycznych czy aktywności katalitycznej.

Aby w sposób sformalizowany opisywać defekty punktowe – z uwzględnieniem ich ładunku, położenia w podsieci oraz relacji do sieci idealnej – powszechnie stosuje się notację Krögera-Vinka (K–V) [39, 40]. Znaczenie wykorzystywanych w tej notacji symboli podano w Załączniku 1.

W strukturze ABO_3 można wyróżnić różnorodne defekty punktowe, spośród których najczęściej spotyka się:

- wakancje tlenowe: $V_O^{\bullet\bullet}$
- wakancje kationowe: $V_A^{''}$, $V_B^{''}$,
- kationy międzywęzłowe: np. $A_i^{\cdot\cdot}$
- elektrony $e^{'}$ i dziury elektronowe $h^{\bullet}$ [43].

Obecność poszczególnych defektów jest w dużej mierze determinowana przez warunki syntezy, głównie temperaturę i ciśnienie parcjalne tlenu $p(O_2)$. Generalnie wysoka temperatura sprzyja zwiększonej koncentracji defektów, natomiast obniżone $p(O_2)$ prowadzi do usuwania tlenu z sieci krystalicznej, skutkując wzrostem liczby wakancji tlenowych $V_O^{\bullet\bullet}$ i jednocześnie generowaniem innych defektów, zapewniających obojętność ładunkową sieci.

$$O_O^x \leftrightarrow \frac{1}{2}O_2(g) + V_O^{\bullet\bullet} + 2e' \tag{2.2}$$

Elektrony pozostałe w sieci, jako skutek migracji tlenu, mogą brać udział w procesach redukcji kationów obsadzających pozycje węzłowe lub przyczyniać się do zwiększenia przewodnictwa typu n. Równanie (2.2) obrazuje proces usuwania tlenu z sieci krystalicznej do atmosfery, prowadzące do powstawania wakancji tlenowych oraz elektronów swobodnych. Z kolei przy wysokim $p(O_2)$ w materiał może się wbudowywać dodatkowy tlen, co skutkuje tworzeniem dziur elektronowych $h^{\bullet}$ i w konsekwencji może prowadzić pojawienia (lub zwiększenia składowej) przewodnictwa dziurowego w materiale. Procesy te opisują równania (2.3) i (2.4).

$$\frac{1}{2}O_2(g) \leftrightarrow O_i''+2h^{\bullet} \tag{2.3}$$

$$\frac{1}{2}O_2(g) \leftrightarrow V_M'' + 2h^{\bullet} + O_O^x \tag{2.4}$$

Wiele tlenkowych materiałów perowskitowych – zwłaszcza zawierających domieszki metali przejściowych, takich jak Fe czy Co – wykazuje charakter amfoterycznych półprzewodników tlenkowych (ang. *amphoteric oxide semiconductors*, AOS). Oznacza to, że mogą one przechodzić z przewodnictwa typu *n* do *p* w odpowiedzi na zmiany $p(O_2)$, przy

zachowaniu ciągłości fazowej i strukturalnej. Tego rodzaju materiały są szczególnie interesujące w kontekście aplikacji katalitycznych, sensorowych i elektrochemicznych.

Całkowite przewodnictwo elektryczne takich materiałów ($\sigma_{całk.}$) jest sumą przewodnictwa jonowego (σ_{jon}) oraz przewodnictwa typu elektronowego (σ_e) i dziurowego (σ_p), co opisuje zależność:

$$\sigma_{całk.} = \sigma_{jon} + \sigma_e + \sigma_p \tag{2.5}$$

Każde z tych przewodnictw zależy od ilości nośników ładunku oraz ich ruchliwości co można opisać równaniem:

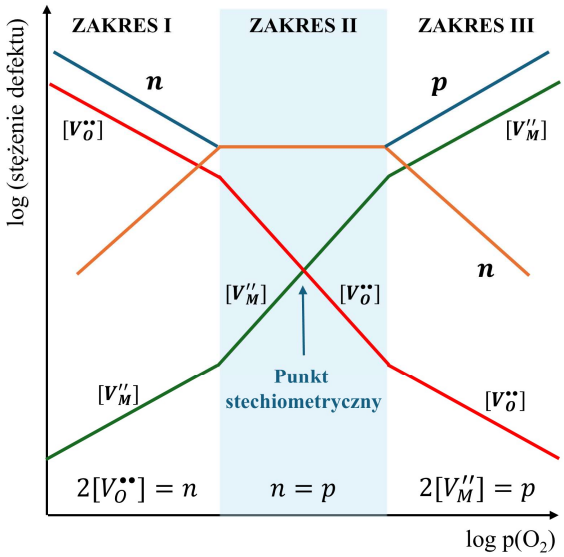
$$\sigma = nq\mu \tag{2.6}$$

gdzie n – liczba nośników ładunku, q – ładunek elementarny (równy $1{,}6 \times 10^{-19}$ C), μ – ruchliwość, która jest powiązana ze współczynnikiem dyfuzji (D) przez równanie Einsteina:

$$\mu = \left(\frac{qD}{kT}\right) \tag{2.7}$$

gdzie k – stała Boltzmanna (równa $1{,}381 \times 10^{-23}$ J/K), T – temperatura bezwzględna.
Do graficznego opisu tych zależności często stosuje się diagramy Brouwera, przedstawiające stężenie poszczególnych defektów punktowych w funkcji $\log p(O_2)$ [40]. Przykład takiego diagramu, ilustrującego defekty punktowe generowane w reakcjach (2.2) – (2.4) zaprezentowano na Rysunku 9. Zaznaczone na wykresie obszary I i III odpowiadają wcześniej opisanym procesom zachodzącym odpowiednio w warunkach niskiego i wysokiego ciśnienia parcjalnego tlenu $p(O_2)$. W zakresie I dominuje redukcja materiału, prowadząca do wygenerowania wakancji tlenowych i przewodnictwa typu *n*, natomiast w zakresie III obserwuje się utlenianie, skutkujące pojawieniem się defektów kationowych i przewodnictwa typu *p*. Obszar II odpowiada warunkom równowagi pomiędzy defektami donorowymi i akceptorowymi, przy zrównoważonym przewodnictwie typu *n* i *p* ($n = p$) oraz minimalnej koncentracji defektów. Zgodnie z ujęciem Mroweca [44], zależności te mają charakter logarytmiczny – nachylenie poszczególnych linii na diagramie Brouwera odpowiada zmianie stężeń defektów w funkcji $\log p(O_2)$ i jest związane ze stechiometrią

defektów w reakcjach utleniania i redukcji, przy założeniu termodynamicznej równowagi i dominacji pojedynczych mechanizmów w danym zakresie ciśnień parcjalnych tlenu.



Rysunek 9. Schematyczny diagram Brouwera dla tlenku metalu przejściowego typu $MO_{1-\delta}$ wykazującego przewodnictwo typu *n* lub *p* w zależności od p(O_2).

Kontrolowana inżynieria defektów (ang. *defect engineering*) odgrywa istotną rolę w projektowaniu funkcjonalnych materiałów perowskitowych, takich jak $SrTiO_3$, $BaTiO_3$, $YBa_2Cu_3O_7$ czy $La_{1-x}Sr_xCoO_3$. Polega ona na celowym kształtowaniu rodzaju, koncentracji i rozmieszczenia defektów punktowych poprzez odpowiedni dobór składu chemicznego, atmosfery gazowej, temperatury oraz innych parametrów syntezy. Dzięki temu możliwe jest ukierunkowane modyfikowanie właściwości materiału.

Kwestie defektów punktowych, w szczególności niesamoistnych związanych z procesem domieszkowania, zostaną szczegółowo omówione w kontekście perowskitów $CaTiO_3$ i $SrTiO_3$ w dalszych rozdziałach pracy.

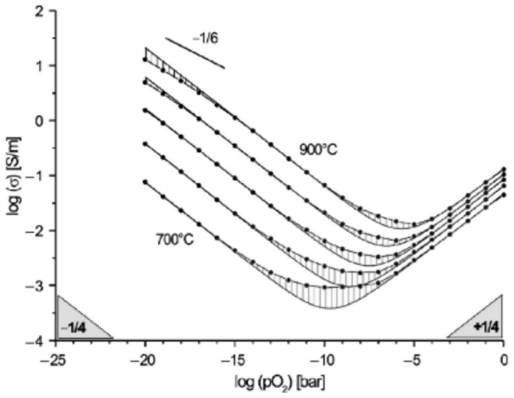
2.2.1. Defekty samoistne

W badaniach dotyczących czystego, stechiometrycznego tytanianu strontu wykazano, że jego przewodnictwo elektryczne silnie zależy od ciśnienia parcjalnego tlenu, pod warunkiem, że materiał znajduje się w równowadze termodynamicznej [43]. Przy bardzo niskich wartościach p(O_2) (rzędu 10^{-15} – 10^{-12} atm), $SrTiO_3$ zachowuje się jak półprzewodnik

typu *n*, w którym głównymi nośnikami ładunku są quasi–swobodne elektrony w paśmie przewodnictwa. Elektrony te kompensują dodatnio naładowane wakancje tlenowe $V_O^{\bullet\bullet}$, powstające w wyniku usunięcia O^{2-} z sieci krystalicznej [45, 46]. W tym zakresie obserwuje się charakterystyczną logarytmiczną zależność przewodnictwa elektrycznego od ciśnienia parcjalnego tlenu, opisaną równaniem:

$$\sigma \propto p(O_2)^{-\frac{1}{6}}. \tag{2.8}$$

Zależność tę dobrze ilustruje Rysunek 10, pochodzący z pracy [46], w którym można wyróżnić trzy zakresy różniące się nachyleniem krzywych obrazujących zmianę logarytmu przewodnictwa elektrycznego $SrTiO_3$ w funkcji $\log(p(O_2))$. W zakresie niskiego $p(O_2)$ (obszar redukcyjny) nachylenie wynosi około –1/6 i wskazuje na dominację defektów typu donorowego – wakancji tlenowych kompensowanych elektronami, typowych dla przewodnictwa typu *n*. W zakresie wysokiego $p(O_2)$ (obszar utleniający) przewodnictwo zmienia swój charakter na typu *p*, z nachyleniem około +1/4, co związane jest z pojawianiem się dziur elektronowych $h^{\bullet}$ oraz wakancji kationowych – przede wszystkim wakancji strontowych $V_{Sr}^{''}$ [42]. Środkowy zakres wykresu odpowiada warunkom zbliżonym do stechiometrycznych, czyli takim, w których materiał utrzymuje skład chemiczny jak najbardziej zbliżony do idealnego tytanianu strontu, a stężenia defektów donorowych i akceptorowych są niskie i zrównoważone. W tych warunkach brak jest wyraźnej przewagi jednego typu defektów, przez co przewodnictwo elektryczne osiąga minimum, a nośniki ładunku typu *n* (elektrony) i typu *p* (dziury) występują w porównywalnych ilościach.



Rysunek 10. Przewodnictwo elektryczne monokryształu $SrTiO_3$ w funkcji temperatury i ciśnienia parcjalnego tlenu [46].

W $SrTiO_3$, podobnie jak w innych związkach typu ABO_3, najczęściej rozważa się występowanie defektów typu Schottky'ego (wakancje kationowe i anionowe) oraz Frenkla (przemieszczenie jonu z pozycji węzłowej do międzywęzłowej). Badania wskazują, że w przypadku $SrTiO_3$ generowanie defektów Schottky'ego jest energetycznie korzystniejsze, zwłaszcza w podsieciach kationowych A i B [1]. Warto również zaznaczyć, że energia tworzenia wakancji w podsieciach Sr i Ti może znacznie się różnić. W literaturze podaje się, że energia tworzenia wakancji V_{Ti}^{x} (około 12–14 eV [47]) jest zdecydowanie wyższa niż w przypadku V_{Sr}^{x} (około 6–8 eV [48]). Oznacza to, że samoistne wakancje w podsieci tytanu , pojawiają się niezwykle rzadko, a główną rolę odgrywają wakancje w podsieci strontu V_{Sr}^{x} – choć i ich koncentracja jest zwykle niższa niż wakancji tlenowych, o ile nie występuje skrajnie niskie $p(O_2)$ [43].

Wakancje, takie jak V_{Sr}^{x}, V_{Ti}^{x} czy V_{O}^{x}, mogą występować w formie elektrycznie neutralnej („x"), jednak pod wpływem podwyższonej temperatury, zmiany ciśnienia tlenu lub oddziaływania z nośnikami mogą ulegać jonizacji [42]. Proces ten wpływa na przewodnictwo: prowadząc do uwolnienia elektronów w przypadku jonizacji wakancji tlenowej:

$$V_{O}^{x} \leftrightarrow V_{O}^{\cdot\cdot} + 2e', \tag{2.9}$$

lub dziur elektronowych w przypadku jonizacji wakancji kationowych np.:

$$V_{Sr}^{x} \leftrightarrow V_{Sr}'' + 2h^{\bullet}, \tag{2.10}$$

$$V_{Ti}^{x} \leftrightarrow V_{Ti}'''' + 4h^{\bullet}. \tag{2.11}$$

W rzeczywistych materiałach $SrTiO_3$, oprócz defektów Schottky'ego i Frenkla, często obserwuje się niestechiometrię, polegającą na nadmiarze lub niedoborze jednego z kationów. W opisie odchylenia od rzeczywistego składu wprowadza się symbol *x*, którego wartość określa stopień odchylenia układu od stechiometrii (tzw. stopień niestechiometrii) oraz wskazuje, jaka część miejsc w sieci krystalicznej jest zdefektowana (np. w wyniku tworzenia wakancji lub przesunięć atomowych).

Jeśli stosunek Sr/Ti > 1, oznacza to nadmiar strontu w układzie. Prowadzi to do powstawania defektów kompensacyjnych oraz odkładania się nadmiarowego SrO poza siecią

krystaliczną perowskitu, co skutkuje tworzeniem się faz Ruddlesdena–Poppera. Zjawiska te można opisać dwoma równaniami reakcjami. Pierwsze z nich – równanie (2.12) – przedstawia proces tworzenia się wakancji w podsieci tytanu oraz tlenu:

$$\mathrm{SrO} + (1-\mathrm{x})\mathrm{TiO_2} \;\rightleftarrows\; \mathrm{Sr_{Sr}^{x}} + (1-\mathrm{x})\mathrm{Ti_{Ti}^{x}} + \mathrm{xV_{Ti}''''} + (3-2\mathrm{x})\mathrm{O_O^x} + 2\mathrm{xV_O^{\bullet\bullet}} \qquad (2.12)$$

Drugie równanie – (2.13) – odnosi się do wytrącania fazy Ruddlesdena–Poppera:

$$(1+\mathrm{x})\mathrm{SrO} + \mathrm{TiO_2} \rightleftarrows \mathrm{Sr_{Sr}^{x}} + \mathrm{Ti_{Ti}^{x}} + 3\mathrm{O_O^x} + \mathrm{x(SrO)_{RP}} \qquad (2.13)$$

W tym przypadku nadmiarowy tlenek strontu wytrącony poza sieć krystaliczną, tworząc osobną fazę o strukturze Ruddlesdena–Poppera, oznaczoną jako $(SrO)_{RP}$, wspominaną już we wcześniejszym rozdziale. Wartość *x* w równaniu (2.13) odpowiada nadmiarowej ilości tlenku strontu, która nie zostaje wprowadzona do sieci krystalicznej $SrTiO_3$, lecz tworzy struktury typu RP. Jeśli natomiast stosunek Sr/Ti < 1, oznacza to niedobór strontu, skutkuje powstaniem wakancji strontowych oraz defektów kompensujących niedobór tlenu. Zachowanie to opisuje równanie (2.14):

$$(1-\mathrm{x})\mathrm{SrO} + \mathrm{TiO_2} \rightleftarrows (1-\mathrm{x})\mathrm{Sr_{Sr}^{x}} + \mathrm{Ti_{Ti}^{x}} + (3-\mathrm{x})\mathrm{O_O^x} + \mathrm{xV_{Sr}''} + \mathrm{xV_O^{\bullet\bullet}}. \qquad (2.14)$$

W tym układzie *x* oznacza jaka część pozycji strontu pozostaje nieobsadzona, prowadząc do powstania wakancji strontowych oraz deficytu tlenu w sieci. Dodatkowo, w warunkach niedoboru strontu i nadmiaru tytanu, może dochodzić do interakcji między defektami, co prowadzi do tworzenia płaszczyzn ścinania. Opisuje to równanie (2.15):

$$(1-\mathrm{x})\mathrm{SrO} + \mathrm{TiO_2} \rightleftarrows (1-\mathrm{x})\mathrm{Sr_{Sr}^{x}} + (1-\mathrm{x})\mathrm{Ti_{Ti}^{x}} + (3-3\mathrm{x})\mathrm{O_O^x} + \mathrm{x[Ti_mO_{2m-1}]} \qquad (2.15)$$

Związek Ti_mO_{2m-1}, reprezentuje płaszczyzny ścinania, będące obszarami lokalnych przesunięć warstw atomowych. Stanowią one mechanizm kompensacji nadmiaru tytanu w strukturze perowskitu. Tak opisana niestechiometria – zarówno wynikająca z nadmiaru, jak i niedoboru strontu – wpływa na przewodnictwo elektryczne oraz stabilność termodynamiczną materiału i przebieg procesów kompensacyjnych. W warunkach niedoboru strontu mogą również tworzyć się płaszczyzny ścinania, natomiast przy znacznym nadmiarze tytanu – może dojść do wydzielenia się TiO_2 w postaci rutylu.

Analogicznie jak w przypadku $SrTiO_3$, przewodnictwo elektryczne $CaTiO_3$ silnie zależy od ciśnienia parcjalnego tlenu, przy założeniu, że materiał znajduje się w stanie bliskim równowagi termodynamicznej. W warunkach silnie redukujących, czyli przy niskich wartościach $p(O_2)$, tytanian wapnia wykazuje charakter półprzewodnika typu *n*, a głównym mechanizmem odpowiedzialnym za transport ładunku jest obecność wakancji tlenowych kompensowanych przez swobodne elektrony. W tym zakresie obserwuje się podobną zależność przewodnictwa elektrycznego od ciśnienia parcjalnego tlenu, jak wcześniej opisano dla $SrTiO_3$ (równanie 2.8). W warunkach utleniających, przy wyższym $p(O_2)$, możliwa jest aktywacja przewodnictwa typu *p*, jednak efekt ten jest znacznie mniej widoczny niż w $SrTiO_3$, co związane jest z wyższą energią tworzenia wakancji kationowych w podsieci wapniowej oraz mniejszą ruchliwością dziur elektronowych. W literaturze podaje się, że w warunkach utleniających przewodnictwo elektryczne $CaTiO_3$ wykazuje logarytmiczną zależność od ciśnienia parcjalnego tlenu, przy czym nachylenie krzywej w układzie $\log(\sigma) - \log(p(O_2))$ mieści się w zakresie od –1/4,3 do –1/6,2 w temperaturze 973–1323 K [49].

W strukturze $CaTiO_3$ najczęściej obserwuje się defekty Schottky'ego, natomiast defekty typu Frenkla występują rzadziej. Obliczenia kwantowo-mechaniczne wskazują, że energia tworzenia neutralnych wakancji wapniowych V_{Ca}^{x} w tytanianie wapnia wynosi ok. 5,00 eV dla struktury regularnej oraz 6,33 eV dla fazy ortorombowej. Jeszcze wyższą wartość obserwuje się dla wakancji tytanowych V_{Ti}^{x}, których energia tworzenia wynosi odpowiednio 11,8 eV i 13,1 eV dla tych samych struktur. Dla porównania, energia tworzenia wakancji tlenowej V_{O}^{x} jest znacznie niższa – 4,05 eV dla fazy regularnej i 4,47 eV dla ortorombowej– co oznacza, że dominującym typem defektów samoistnych w $CaTiO_3$ pozostają wakancje tlenowe, zwłaszcza w warunkach redukcyjnych i podwyższonej temperatury [50]. Defekty te mogą ulegać jonizacji, prowadząc do zwiększenia koncentracji elektronów swobodnych, tym samym wpływając na wielkość przewodnictwa typu *n*.

W przypadku odchylenia od idealnej stechiometrii $CaTiO_3$, analogicznie jak w $SrTiO_3$, obserwuje się charakterystyczne mechanizmy kompensacyjne i zmiany w strukturze materiału. Gdy stosunek molowy Ca/Ti przekracza wartość 1, dodatkowe kationy wapnia mogą zostać częściowo wbudowane do sieci krystalicznej, przy jednoczesnym tworzeniu defektów kompensacyjnych w postaci wakancji w podsieci tytanu i tlenu [51]. Zjawisko to opisuje równanie:

$$\mathrm{CaO} + (1-\mathrm{x})\mathrm{TiO_2} \rightleftarrows Ca_{Ca}^{\mathrm{x}} + (1-\mathrm{x})\mathrm{Ti}_{\mathrm{Ti}}^{\mathrm{x}} + \mathrm{x}V_{\mathrm{Ti}}'''' + (3-2\mathrm{x})\mathrm{O}_{\mathrm{O}}^{\mathrm{x}} + 2\mathrm{x}V_{\mathrm{O}}^{\bullet\bullet} \qquad (2.16)$$

W przeciwieństwie do $SrTiO_3$, w którym nadmiar Sr może prowadzić do powstawania stabilnych struktur warstwowych typu R–P (np. Sr_2TiO_4), w przypadku $CaTiO_3$ nie obserwuje się formowania analogicznych układów z udziałem CaO. Struktury typu $Ca_{n+1}Ti_nO_{3n+1}$, takie jak $Ca_3Ti_2O_7$ czy $Ca_4Ti_3O_{10}$, mogą jednak powstawać w warunkach znacznego nadmiaru wapnia (Ca/Ti > 1) i niższych temperatur (poniżej 1000 K), lecz ich stabilność termiczna jest ograniczona. W wyższych temperaturach (powyżej 1000 K), typowych dla procesów syntezy i obróbki termicznej, nadmiarowy wapń nie zostaje wbudowany w strukturę perowskitu, lecz segreguje się jako wtórna faza pozasieciowa CaO [51]. Proces ten można zapisać ogólnie jako:

$$(1+\mathrm{x})\mathrm{CaO} + \mathrm{TiO_2} \rightleftarrows Ca_{Ca}^{\mathrm{x}} + \mathrm{Ti}_{\mathrm{Ti}}^{\mathrm{x}} + 3\mathrm{O}_{\mathrm{O}}^{\mathrm{x}} + \mathrm{x}(\mathrm{CaO})_{segreg.} \qquad (2.17)$$

gdzie $CaO_{segreg.}$ oznacza nadmiarowy tlenek wapnia, który nie został wbudowany w strukturę perowskitu. W przypadku niedoboru wapnia (Ca/Ti < 1) generowane są wakancje w podsieci wapnia oraz tlenu, co opisuje równanie:

$$(1-\mathrm{x})\mathrm{CaO} + \mathrm{TiO_2} \rightleftarrows (1-\mathrm{x})Ca_{Ca}^{\mathrm{x}} + \mathrm{Ti}_{\mathrm{Ti}}^{\mathrm{x}} + (3-\mathrm{x})\mathrm{O}_{\mathrm{O}}^{\mathrm{x}} + \mathrm{x}V_{Ca}'' + \mathrm{x}V_{\mathrm{O}}^{\bullet\bullet} \qquad (2.18)$$

Przy znacznych odchyleniach od stechiometrii, szczególnie w warunkach nadmiaru tytanu, możliwe jest tworzenie się uporządkowanych płaszczyzn ścinania, będących efektem lokalnych przesunięć warstw atomowych w strukturze. Mogą być one związane z obecnością nadmiarowych faz tytanowych o ogólnym składzie Ti_mO_{2m-1}, jak np. $CaTi_2O_5$ czy $CaTi_5O_{11}$. Fazy te są jednak zwykle metastabilne i mają tendencję do rozkładu w wyższych temperaturach (powyżej 1000 K), co ogranicza ich obecność do specyficznych warunków procesowych [51]. Proces ten można przedstawić równaniem:

$$(1-\mathrm{x})\mathrm{CaO} + \mathrm{TiO_2} \rightleftarrows (1-\mathrm{x})Ca_{Ca}^{\mathrm{x}} + (1-\mathrm{x})\mathrm{Ti}_{\mathrm{Ti}}^{\mathrm{x}} + (3-3\mathrm{x})\mathrm{O}_{\mathrm{O}}^{\mathrm{x}} + \mathrm{x}[\mathrm{Ti}_{\mathrm{m}}\mathrm{O}_{2\mathrm{m}-1}] \qquad (2.19)$$

Opisane zjawiska i mechanizmy związane z niestechiometrią mają istotny wpływ na właściwości transportowe oraz stabilność strukturalną tytanianu wapnia. Ze względu na różnice w typach defektów oraz wartościach ich energii tworzenia w porównaniu do $SrTiO_3$,

$CaTiO_3$ może wykazywać nieco odmienną odpowiedź na zmienne warunki atmosferyczne i termiczne, co ma znaczenie w kontekście jego zastosowań funkcjonalnych.

2.2.2. Domieszkowanie – defekty niesamoistne

Domieszkowanie w perowskitach tlenkowych ABO_3 polega na zastępowaniu części jonów A lub B jonami innych metali (tzw. domieszkami), które mogą przyjmować stopień utlenienia taki sam (domieszkowanie izowalentne) lub odmienny (domieszki aliowalentne) względem jonu pierwotnego. Umożliwia to świadome modyfikowanie struktury defektów w sieci krystalicznej, a tym samym dostosowywanie właściwości elektrycznych, magnetycznych i strukturalnych materiału do konkretnych zastosowań. W praktyce szczególnie istotne jest domieszkowanie aliowalentne, ponieważ pozwala na sterowanie koncentracją dodatkowych nośników ładunku (elektronów lub dziur), jak również na kontrolę liczby wakancji kationowych, a pośrednio również wakancji tlenowych.
W zależności od stopnia utlenienia jaki w strukturze ABO_3 może przyjmować jon domieszki wyróżnia się dwa główne rodzaje domieszkowania: domieszkowanie akceptorowe i donorowe.

- **Domieszkowanie akceptorowe**

Wprowadzenie jonu metalu, który w sieci przyjmuje niższy stopnień utlenienia niż jon macierzysty powoduje deficyt ładunku dodatniego w sieci krystalicznej, który jest kompensowany w dwóch etapach. W pierwszym etapie powstają dziury elektronowe $h^{\bullet}$, natomiast w drugim – w odpowiednich warunkach (podwyższona temperatura oraz obniżone ciśnienie parcjalne tlenu) – może dochodzić do generowania wakancji tlenowych $V_O^{\bullet\bullet}$. Mechanizm ten można rozpatrywać osobno dla domieszkowania w podsieci A i B, w odniesieniu do materiałów $CaTiO_3$ i $SrTiO_3$.

W przypadku domieszkowania akceptorowego w podsieci B, typowym przykładem jest podstawienie w pozycję tytanu jonów metalu przejściowego o stopniu utlenienia +III, np. Fe^{3+}. Wprowadzenie takiej domieszki powoduje powstanie defektów związanych z kompensacją ładunku oraz prowadzi do generowania dziur elektronowych, co można zapisać za pomocą uproszczonego równania reakcji:

$$Fe_2O_3 \rightarrow 2\mathrm{Fe}'_{Ti} + 2h^{\bullet} + 3O_O^x. \quad (2.20)$$

Powstałe dziury elektronowe mogą uczestniczyć w transporcie ładunku i prowadzić do wzrostu przewodnictwa typu *p*. W dalszym etapie, dziury te mogą reagować z tlenem sieciowym, prowadząc do powstania wakancji tlenowych zgodnie z równaniem:

$$O_O^x + 2h^{\bullet} \leftrightarrow V_O^{\bullet\bullet} + \frac{1}{2}O_2(g). \quad (2.21)$$

Taki przebieg kompensacji defektów prowadzi do wygenerowania przewodnictwa o mieszanym (dziurowo – jonowym) charakterze, co ma szczególne znaczenie w kontekście zastosowań elektrochemicznych i katalitycznych.

Analogiczny mechanizm może zachodzić w przypadku domieszkowania akceptorowego w podsieci A, gdzie następuje podstawienie w pozycję wapnia lub strontu jonów metali o stopniu utlenienia +I (np. Na^+). Podstawienie to prowadzi do powstania defektów typu Na'_{Ca} lub Na'_{Sr} oraz dziur elektronowych. Proces ten dla $CaTiO_3$ można zapisać ogólnym równaniem:

$$Na_2O \rightarrow 2Na'_{Ca} + 2h^{\bullet} + O_O^x \quad (2.22)$$

lub w przypadku $SrTiO_3$:

$$Na_2O \rightarrow 2Na'_{Sr} + 2h^{\bullet} + O_O^x \quad (2.23)$$

Również tutaj powstałe dziury mogą uczestniczyć w dalszej kompensacji ładunku poprzez reakcję z tlenem sieciowym, prowadząc do generowania wakancji tlenowych według mechanizmu zapisanego wcześniej równaniem (2.21). W efekcie także w przypadku domieszkowania w podsieci A może również dojść do wygenerowania przewodnictwa o charakterze mieszanym, które może istotnie wpływać na właściwości transportowe i utleniające/redukujące materiału.

- **Domieszkowanie donorowe**

Wprowadzenie jonu metalu, który w sieci przyjmuje wyższy stopień utlenienia niż jon macierzysty, powoduje nadmiar ładunku dodatniego w sieci krystalicznej, który

kompensowany jest głównie poprzez generację swobodnych elektronów e′. Mechanizm ten można rozpatrywać osobno dla domieszkowania w podsieci A i B, w odniesieniu do materiałów $CaTiO_3$ i $SrTiO_3$.

Typowym przykładem domieszkowania donorowego w podsieci B, jest podstawienie w pozycję tytanu jonów metalu na stopniu utlenienia +V, takich jak np. Nb^{5+}. Wprowadzenie takiej domieszki powoduje powstanie defektów typu $Nb_{Ti}^{\bullet}$ oraz elektronów e′, zgodnie z uproszczonym równaniem reakcji:

$$Nb_2O_5 \rightarrow 2Nb_{Ti}^{\bullet} + 2e' + 5O_O^x \tag{2.24}$$

Powstałe elektrony mogą uczestniczyć w przewodzeniu ładunku i prowadzić do wzrostu przewodnictwa typu *n*. W szczególnych warunkach, takich jak wysoka temperatura, wysoka koncentracja domieszki oraz długotrwała obróbka termiczna w atmosferze redukcyjnej, możliwa jest również częściowa kompensacja nadmiaru ładunku poprzez generowanie wakancji kationowych, szczególnie w podsieci A. Proces ten może zachodzić zgodnie z poniższymi reakcjami (dla $CaTiO_3$ i $SrTiO_3$ odpowiednio):

$$Ca_{Ca}^{x} + 2e' \rightarrow V_{Ca}'' + Ca \tag{2.25}$$

$$Sr_{Sr}^{x} + 2e' \rightarrow V_{Sr}'' + Sr \tag{2.26}$$

W wyniku usunięcia kationu wapnia lub strontu z jego pozycji sieciowej powstaje wakancja kationowa oraz obojętny atom metalu, który może dyfundować na powierzchnię i zostać usunięty z sieci lub utworzyć odrębną fazę. Tego typu procesy są jednak energetycznie mało korzystne, dlatego zachodzą głównie w warunkach skrajnych – przy bardzo wysokiej temperaturze, dużym nadmiarze domieszki donorowej oraz długim czasie utrzymywania materiału w warunkach redukujących [52].

Analogiczny mechanizm może mieć miejsce w przypadku domieszkowania donorowego w podsieci A, gdzie następuje podstawienie w pozycję wapnia lub strontu jonów metali o stopniu utlenienia +III (np. La^{3+}). Wprowadzenie takiej domieszki prowadzi do powstania defektów typu $La_{Ca}^{\bullet}$ lub $La_{Sr}^{\bullet}$. Proces ten dla $CaTiO_3$ można zapisać ogólnym równaniem:

$$La_2O_3 \rightarrow 2La_{Ca}^{\bullet} + 2e' + 3O_O^x \tag{2.27}$$

lub w przypadku $SrTiO_3$:

$$La_2O_3 \rightarrow 2La_{Sr}^{\bullet} + 2e' + 3O_O^x \qquad (2.28)$$

Również tutaj wygenerowane elektrony mogą prowadzić do wzrostu przewodnictwa typu *n*. W rezultacie, także w przypadku domieszkowania w podsieci A, może dojść do wygenerowania przewodnictwa elektronowego, którego intensywność zależna jest zarówno od rodzaju domieszki, jak i od składu atmosfery gazowej i temperatur, w jakich pracuje materiał.

W praktyce zarówno rodzaj domieszkowania (akceptorowe czy donorowe), jak i stężenie wprowadzanej domieszki pozwalają na szerokie modyfikowanie właściwości funkcjonalnych perowskitów. Poprzez odpowiedni dobór domieszek można kontrolować:

- koncentrację nośników ładunku (elektronów lub dziur),
- powstawanie wakancji kationowych lub anionowych,
- a tym samym wpływać na:
  - przewodnictwo elektryczne (elektronowe i jonowe),
  - właściwości magnetyczne,
  - stabilność stopni utlenienia kationów w sieci krystalicznej.

2.3 Układy mieszane perowskitów – układ $CaTiO_3$ – $SrTiO_3$

Klasycznymi przedstawicielami związków o strukturze perowskitu są tytanian wapnia ($CaTiO_3$) oraz tytanian strontu ($SrTiO_3$), które – dzięki szerokim możliwościom aplikacyjnym – od wielu lat cieszą niesłabnącym zainteresowaniem w kontekście technologii elektrochemicznych i fotochemicznych [53–55]. Pomimo podobieństwa we właściwościach chemicznych strontu i wapnia oraz relatywnie podobnych wartości promieni jonowych Sr^{2+} (1,44 Å [12]) i Ca^{2+} (1,34 Å [12]) należy podkreślić różnicę w typie stabilnej struktury perowskitu tworzonej przez oba pierwiastki w temperaturze pokojowej – $SrTiO_3$ wykazuje strukturę regularną, natomiast $CaTiO_3$ – ortorombową. Różnice promieni jonowych mają kluczowe znaczenie w kontekście inżynierii defektów oraz dopasowania strukturalnego w roztworach stałych $Sr_{1-x}Ca_xTiO_3$.

Struktura krystaliczna $CaTiO_3$ wraz z jej odmianami krystalograficznymi i analizą przejść fazowych zostały szczegółowo przeanalizowane i opisane w literaturze [56–59].

W temperaturze pokojowej $CaTiO_3$ krystalizuje w strukturze ortorombowej (grupa przestrzenna: Pbnm), a parametry komórki elementarnej wynoszą: a = 5,379 Å, b = 5,436 Å, c = 7,639 Å [60]. Zgodnie z wynikami prac Ali i Yashima [60], w wyższych temperaturach w $CaTiO_3$ występują dwa przejścia fazowe związane z deformacją oktaedrów tlenowych:

- pierwsze, w temperaturze 1498±25 K, prowadzi do powstania struktury tetragonalnej (grupa przestrzenna: I4/mcm),
- drugie, obserwowane w 1634±13 K, to przemiana w strukturę regularną (grupa przestrzenna: Pm–3m) [60, 61].

Dla $SrTiO_3$ również obserwuje się występowanie analogicznych form strukturalnych, jednak przemiany fazowe zachodzą w znacznie niższych temperaturach. W temperaturze pokojowej $SrTiO_3$ charakteryzuje się symetrią regularną (grupa przestrzenna: Pm–3m), a parametr komórki elementarnej wynosi: a = 3,905 Å [62]. Stwierdzono jednak, że w temperaturze ok. 105 K zachodzi przemiana struktury regularnej w tetragonalną (grupa przestrzenna: I4/mcm), spowodowana rotacją oktaedrów tlenowych wokół atomu tytanu [63–65]. Kolejne obniżanie symetrii może nastąpić w zakresie temperatur 35–55 K, kiedy to struktura tetragonalna przechodzi w strukturę ortorombową [63, 64].

Układ dwuskładnikowy $CaTiO_3$ – $SrTiO_3$ od lat jest intensywnie badany przez liczne zespoły naukowe, między innymi ze względu na trudności w jednoznacznym określeniu temperatur przejść fazowych w związkach o różnym stosunku Ca/Sr. Wiadomym jest, że tytanian strontu i tytanian wapnia tworzą roztwory stałe w całym zakresie składu, a w wysokich temperaturach oba krystalizują w strukturze regularnej [66, 67]. Niemniej jednak od lat trwa dyskusja na temat tego, jakie fazy powstają podczas chłodzenia tych materiałów z wysokiej temperatury do temperatury pokojowej [68–70]. Jak wspomniano, w temperaturze pokojowej $SrTiO_3$ krystalizuje w strukturze regularnej (Pm–3m), natomiast $CaTiO_3$ – w strukturze ortorombowej (Pbnm). W związku z tym, w układzie $Sr_{1-x}Ca_xTiO_3$ oczekuje się, że powyżej pewnej krytycznej zawartości jonów Ca^{2+} (wartość *x*) struktura krystaliczna ulegnie przemianie z regularnej w ortorombową. Na podstawie licznych badań, Ranjan i współpracownicy wykazali, że w temperaturze pokojowej w układzie $Sr_{1-x}Ca_xTiO_3$ (otrzymanym metodą reakcji w fazie stałej), ten mieszany perowskit (jednocześnie roztwór stały) może występować w pięciu odmianach strukturalnych [71] w zależności od wartości *x*:

- dla $x < 0,06$ – struktura regularna (grupa przestrzenna: Pm–3m),
- dla $0,09 \leq x \leq 0,36$ – struktura ortorombowa z pseudotetragonalną komórką elementarną perowskitu (grupa przestrzenna: Ibmm),
- dla $0,36 \leq x \leq 0,40$ – struktura ortorombowa (grupa przestrzenna: Pbcm),
- dla $0,40 \leq x \leq 0,55$ – struktura ortorombowa z pseudotetragonalną komórką elementarną perowskitu (grupa przestrzenna: Pbnm),
- dla $x > 0,55$ – struktura ortorombowa (grupa przestrzenna: Pbnm).

Zainteresowanie właściwościami ferroelektrycznymi i dielektrycznymi roztworów stałych $SrTiO_3$ – $BaTiO_3$ oraz $CaTiO_3$ – $SrTiO_3$ doprowadziło do licznych badań, w których związki z układu $SrTiO_3$ – $BaTiO_3$ były analizowane pod kątem ich właściwości elektrycznych, optycznych i termoelektrycznych oraz potencjalnych zastosowań funkcjonalnych [72–76]. Układ $CaTiO_3$ – $SrTiO_3$ badano przede wszystkim z punktu widzenia jego właściwości użytkowych w kontekście technologii magazynowania energii i technologii wykorzystujących właściwości dielektryczne [77–79]. Zarówno czysty $SrTiO_3$, jak i $CaTiO_3$ wykazują w warunkach normalnych przewodnictwo typu *n*, a szerokość ich pasma wzbronionego (ang. *band gap*) wynosi odpowiednio 3,46 eV [80] oraz 3,50 eV [81]. Z tego względu ich przewodnictwo elektryczne w stanie niedomieszkowanym jest niskie, a jego zwiększenie wymaga wprowadzenia odpowiednich domieszek donorowych lub akceptorowych. Co ciekawe, wykazano, że już niewielki dodatek wapnia (2%) do $SrTiO_3$ może zwiększyć gęstość magazynowanej energii nawet 2,8 – krotnie w porównaniu do czystego $SrTiO_3$. Efekt ten przypisuje się stabilizacji stanu paraelektrycznego oraz poprawie stabilności właściwości dielektrycznych, wynikającej z lokalnych zniekształceń sieci krystalicznej wprowadzanych przez mniejsze jony Ca^{2+}. Stabilizacja paraelektrycznego, liniowo polaryzowalnego stanu dielektrycznego umożliwia magazynowanie energii w formie polaryzacji bez strat wynikających z histerezy, co znacząco zwiększa użyteczną gęstość energii [79]. Ponadto stwierdzono, że materiał o składzie $Sr_{0,25}Ca_{0,75}TiO_3$, charakteryzujący się wysoką gęstością objętościową, osiąga najwyższą wartość stałej dielektrycznej – 503 przy 1 MHz. Wysoka gęstość materiału, osiągnięta w wyniku efektywnego spiekania, zapewnia zwartą mikrostrukturę o ograniczonej porowatości i mniejszej liczbie granic międzyziarnowych, co sprzyja efektywniejszej polaryzacji oraz redukcji strat

dielektrycznych [77]. Jednym ze sposobów kontrolowania mikrostruktury jest wykorzystanie różnych metod syntezy, a główne metody syntezy materiałów o wzorze $Sr_{1-x}Ca_xTiO_3$ to:

- klasyczna reakcja w fazie stałej [71, 77, 82–84],
- metoda zol–żel [68, 69],
- metoda cytrynianowa [85, 86],
- technika hydrotermalna [87].

Wytwarzanie materiałów metodą reakcji w fazie stałej polega zazwyczaj na dokładnym zmieszaniu odpowiednich surowców (prekursorów) w postaci proszków, ich intensywnym rozdrobnieniu (np. poprzez mielenie w młynach kulowych), a następnie na obróbce cieplnej w wysokiej temperaturze [88]. Materiały otrzymane w ten sposób charakteryzują się zwykle:

- ziarnami o znacznych rozmiarach,
- szerokim rozkładem rozmiarów ziaren,

Należy zauważyć, że metoda ta jest stosunkowo prosta i umożliwia precyzyjne kontrolowanie składu nominalnego materiału, jednak nie pozwala na kontrolę mikrostruktury otrzymanych materiałów.

Z kolei techniki tzw. „mokrej" syntezy – takie jak zol–żel czy metoda cytrynianowa – pozwalają na uzyskanie:

- materiałów o drobniejszych ziarnach,
- materiałów o większej porowatości.

Niemniej jednak, w tego typu metodach trudniejsza bywa kontrola parametrów syntezy oraz zwiększa się zdecydowanie prawdopodobieństwo powstawania produktów pośrednich o różnym składzie (w postaci kompleksów, żeli, osadów), które mogą wpływać na powtarzalność i czystość fazową końcowego materiału.

2.4 Wpływ domieszki kobaltu (Co) i żelaza (Fe) na właściwości materiałów w układzie $CaTiO_3$ – $SrTiO_3$

Niniejszy rozdział koncentruje się na kolejnym istotnym aspekcie kształtującym charakterystykę perowskitów tlenkowych, jakim jest domieszkowanie, czyli celowe wprowadzanie do struktury obcych jonów w celu modyfikacji właściwości fizyko – chemicznych materiału. W przypadku perowskitów proces ten realizowany jest najczęściej poprzez wprowadzenie kationów metali przejściowych z bloku *d* w pozycję tytanu.

Szczególnie istotne jest wprowadzenie metali, które mogą przyjmować różne stopnie utlenienia, co może znacząco wpływać na właściwości materiału prowadząc do zmian w strukturze elektronowej pierwotnego układu, zwiększenia koncentracji nośników ładunku, a także do powstawania dodatkowych wakancji, głównie tlenowych [80, 89–95].

Kobalt i żelazo są domieszkami, które w przypadku układu $CaTiO_3$ – $SrTiO_3$ w sieci perowskitu pozycję tytanu i mogą przyjmować +II, +III i/lub +IV stopnień utlenienia. Stabilność określonych stopni utlenienia Co i Fe w strukturze $SrTiO_3$ i $CaTiO_3$, jak również ich preferencyjne zajmowanie pozycji tytanu w sieci, można wyjaśnić na podstawie porównania odpowiednich promieni jonowych [12], zestawionych w Tabeli 3. W koordynacji oktaedrycznej (LK = 6), promień jonowy Ti^{4+} wynosi 0,605 Å. Zarówno kobalt, jak i żelazo mogą przyjmować +III stopień utlenienia, dla którego promienie jonowe Co^{3+} (konfiguracja wysokospinowa) i Fe^{3+} (konfiguracja wysokospinowa) wynoszą odpowiednio 0,610 Å i 0,645 Å. Ich wartości są na tyle zbliżone do promienia jonowego Ti^{4+}, że mogą przyjmować pozycję tytanu bez znacznych zaburzeń sieci krystalicznej. W przypadku jonów Co^{2+} (0,745 Å, konfiguracja wysokospinowa) oraz Fe^{2+} (0,780 Å, konfiguracja wysokospinowa), większe promienie jonowe mogą prowadzić do lokalnych odkształceń, skutkujących zniekształceniem struktury perowskitu (w konsekwencji obniżeniem symetrii), szczególnie przy wyższych stężeniach wprowadzanych domieszek. Z kolei jony Co^{4+} (0,530 Å) i Fe^{4+} (0,585 Å) mają mniejsze promienie jonowe niż jon Ti^{4+}, jednak w warunkach utleniających również mogą być stabilizowane w strukturze perowskitu. Zbliżone wartości promieni jonowych kobaltu i żelaza do promienia jonowego Ti^{4+} jest jednym z głównych czynników warunkujących ich wprowadzenie w pozycję tytanu, a nie w pozycję wapnia czy strontu (dla LK=12 promienie te wynoszą: Sr^{2+}: 1,44 Å, Ca^{2+}: 1,34 Å), gdzie różnica promieni jonowych jest zbyt duża. W konsekwencji kobalt i żelazo wprowadzane do struktury perowskitu najczęściej zajmują pozycję tytanu w centrum oktaedru [BO_6].

Tabela 3. Promienie jonowe kationów metali przejściowych oraz kationów w pozycji A perowskitu [12].

Jon	Stopień utlenienia	Liczba koordynacyjna	Konfiguracja	Promień jonowy /Å
Ti^{4+}	+IV	6	—	0,605
Fe^{3+}	+III	6	wysokospinowa	0,645
Fe^{3+}	+III	6	niskospinowa	0,550
Fe^{2+}	+II	6	wysokospinowa	0,780
Fe^{2+}	+II	6	niskospinowa	0,610
Fe^{4+}	+IV	6	—	0,585
Co^{3+}	+III	6	wysokospinowa	0,610
Co^{3+}	+III	6	niskospinowa	0,545
Co^{2+}	+II	6	wysokospinowa	0,745
Co^{2+}	+II	6	niskospinowa	0,650
Co^{4+}	+IV	6	—	0,530
Ca^{2+}	+II	12	—	1,340
Sr^{2+}	+II	12	—	1,440

Jednym z szerzej opisywanych w literaturze kationów metali bloku *d* jest kobalt, który w strukturze perowskitu może występować na kilku różnych stopniach utlenienia – +II, +III, a nawet +IV. W koordynacji oktaedrycznej [BO_6] kobalt może przyjmować konfigurację nisko- lub wysokospinową. Zmiany konfiguracji elektronowej wpływają nie tylko na właściwości elektronowe, lecz także na efektywny promień jonowy kobaltu [96], a tym samym – na parametry sieci krystalicznej. Wraz ze wzrostem stężenia kobaltu w strukturze perowskitu obserwuje się nie tylko zmniejszenie parametru sieciowego (w zależności od dominującego stopnia utlenienia), ale również zmian w symetrii struktury [97, 98]. Badania Mizery i Drożdż [99] oraz de Souza i in. [100] potwierdzają, że w układzie $SrTi_{1-x}Co_xO_3$ ($0 \leq x \leq 0,5$) stopień utlenienia kobaltu zależy od jego stężenia oraz atmosfery syntezy. Dla niskich zawartości Co ($x \leq 0,02$) dominujący jest stopień utlenienia kobaltu +II, powodujący niewielki wzrost parametru sieciowego tytanianu strontu do ok. 3,905 Å, podczas gdy dla wyższych stężeń kobaltu ($x \geq 0,06$) przeważa stopień utlenienia kobaltu +III, skutkujący zmniejszeniem parametru sieciowego do ok. 3,896 Å. Ciekawym wynikiem jest podana w pracy Pascanut i in. [101] informacja, dotycząca materiałów syntezowanych w temperaturze 1400°C na drodze syntezy w fazie stałej, zgodnie z którą do zawartości kobaltu x=0,5 brak obecności innych faz, co autorzy przypisują wysokiej rozpuszczalności kobaltu w strukturze $SrTiO_3$. Jednakże, należy wziąć pod uwagę, że granica stabilności fazy perowskitu zależy od warunków syntezy, takich jak temperatura, atmosfera i czas obróbki

termicznej. W przypadku materiałów otrzymywanych metodami mokrymi, przy niższej temperaturze kalcynacji i krótszym czasie spiekania, wykazano znacznie niższą granicę rozpuszczalności kobaltu, a fazy wtórne pojawiały się już przy zawartości poniżej 6% mol. [99]. Sluchinskaya i Lebedev [102] wykazali, że kobalt może występować w konfiguracji tak wysokospinowej, jak i niskospinowej, w zależności od lokalnego pola krystalicznego, czyli rodzaju i siły oddziaływań z otaczającymi go jonami tlenu w strukturze, co wpływa na promień jonowy i stopień utlenienia kobaltu.

Domieszkowanie kobaltem znacząco wpływa także na właściwości funkcjonalne $SrTiO_3$. Mori i in. [103] wykazali, że przewodnictwo elektryczne $SrTi_{0,8}Co_{0,2}O_3$ osiąga wartość 1,08 S/cm w temperaturze 850°C, co stanowi wzrost przewodnictwa o kilka rzędów wielkości w stosunku do czystego $SrTiO_3$. Podobną zależność zaobserwowano na bazie pomiarów gęstości fotoprądu – wprowadzenie 3% mol. kobaltu do struktury tytanianu strontu prowadzi do wzrostu gęstości fotoprądu z 0,42 mA/cm^2 do 3,45 mA/cm^2, co świadczy o poprawie separacji nośników ładunku i efektywności absorpcji światła [104]. Ponadto, wprowadzenie kobaltu do struktury $SrTiO_3$ powoduje generowanie wakancji tlenowych oraz modyfikuje stany elektronowe atomów powierzchni, zwiększając jej reaktywność i zdolności adsorpcyjne względem O_2 i CO_2 [105, 106].

Kolejnym często stosowanym w formie domieszki pierwiastkiem bloku *d* jest żelazo. Podobnie jak kobalt, Fe może przyjmować w strukturze $CaTiO_3$/$SrTiO_3$ różne stopnie utlenienia (+II, +III, rzadziej +IV) i w konfiguracji oktaedrycznej zazwyczaj przyjmuje stan wysokospinowy [107]. Zbliżone promienie jonowe Fe^{3+} (w konfiguracji wysokospinowej) i Ti^{4+} sprzyjają wbudowaniu żelaza w pozycję tytanu, natomiast możliwość przejść redoks ($Fe^{2+}/Fe^{3+}/Fe^{4+}$) ułatwia tworzenie wakancji tlenowych, generowanie lokalnych momentów magnetycznych oraz zmiany w rodzaju i wielkości przewodnictwa [108–111]. Podobnie jak w przypadku kobaltu, obecność różnych stanów elektronowych żelaza prowadzi do powstawania lokalnych odkształceń oktaedrów $[BO_6]$ oraz może generować dodatkowe efekty magnetyczne. Należy jednak zaznaczyć, że w niniejszej pracy nie analizowano właściwości magnetycznych badanych materiałów.

W układzie $SrTi_{1-x}Fe_xO_3$ żelazo najczęściej zajmuje pozycję tytanu, co potwierdzili co potwierdzili co potwierdzili Šedivá i in. [111]. Zaobserwowali oni zmniejszenie parametru sieciowego fazy perowskitu wraz ze wzrostem zawartości jonów żelaza, mimo że,

Fe^{3+} (0,645 Å) ma większy promień niż Ti^{4+}. Tą pozorną sprzeczność tłumaczy się współistnieniem Fe^{3+} i Fe^{4+} oraz generowaniem wakancji tlenowych jako mechanizmu kompensacji ładunku wywołanego wprowadzeniem domieszki żelaza. W literaturze podkreśla się przy tym istotną rolę jonów Fe^{4+} w perowskitach $SrTiO_3$ domieszkowanych żelazem, rozważaną już dla zawartości rzędu 10% mol. [112]. Niektóre badania sugerują również możliwość lokalnych zniekształceń sieci krystalicznej przy wysokich stężeniach wprowadzanego żelaza, jednak nie obserwuje się wyraźnych przejść fazowych (zmiany układu symetrii struktury domieszkowanego materiału perowskitowego). Przewodnictwo elektryczne dla $SrTi_{0,6}Fe_{0,4}O_3$ z wprowadzonym niedoborem w podsieci B osiąga wartość 0,3445 S/cm w temperaturze 800°C w atmosferze powietrza [108]. Brakuje natomiast jednoznacznych informacji dotyczących maksymalnego poziomu domieszkowania żelazem struktury $SrTiO_3$ i $CaTiO_3$ bez wydzielania faz wtórnych. Domieszkowanie żelazem wpływa także korzystnie na właściwości katalityczne. W pracy autorzy [113] wykazali, że w przypadku perowskitu $SrTiO_3$ domieszkowanego Fe aktywność katalityczna w reakcji utleniania CO ulega zwiększeniu w porównaniu do materiału niedomieszkowanego, co tłumaczono udziałem tlenu sieciowego zgodnie z mechanizmem Marsa–van Krevelena. Zhao i in. [114] zaobserwowali zwiększoną aktywność katalityczną w reakcji wydzielenia tlenu (ang. *Oxygen Evolution Reaction,* OER), którą powiązano z reakcją redoks, w której jony tlenu pochodzące z sieci krystalicznej biorą bezpośredni udział w reakcji – tzw. mechanizm LOM (ang. *Lattice Oxygen Mechanism*). Wprowadzenie żelaza do struktury $CaTiO_3$ prowadzi także do zmniejszenia przerwy energetycznej z ok. 3,5 eV do ~2,1 eV, co umożliwia aktywność fotokatalityczną materiału w zakresie promieniowania widzialnego [115]. Ponadto, jak pokazano w pracy Novianti i in. [116] domieszkowanie żelazem prowadzi do zmniejszenia rozmiaru cząstek materiału, ale jednocześnie do zwiększania ich aglomeracji, co wpływa na właściwości powierzchniowe materiału. Mimo zachodzenia aglomeracji, uzyskane zmiany morfologiczne i strukturalne przyczyniły się do zwiększenia aktywności fotokatalitycznej, co autorzy wiążą ze zmniejszeniem energii pasma wzbronionego.

Chociaż efekt Jahna–Tellera jest najbardziej wyraźny dla jonów posiadających 4 (Mn^{3+}) i 9 (Cu^{2+}) elektronów walencyjnych zlokalizowanych na orbitalach *d*, to nawet w przypadku posiadania 5 (Fe^{3+}) czy 6 (Co^{3+}) takich elektronów przyjmowanie konfiguracji

wysokospinowej może prowadzić do lokalnych deformacji, które modyfikują parametry sieci, a przy wyższych stężeniach domieszek nierzadko powodują anomalia strukturalne widoczne w skali makroskopowej [117].

Istotnym czynnikiem wpływającym na efekty domieszkowania jest także wprowadzenie niestechiometrii w podsieci A, polegające na kontrolowanym wprowadzaniu niedoborów kationów Sr lub Ca ($A_{1-x}BO_3$) na etapie syntezy materiału. Zgodnie z danymi literaturowymi, tego rodzaju niestechiometria sprzyja stabilizacji kolejnych stopni utlenienia (szczególnie przy wyższym poziomie domieszkowania), a także ułatwia wbudowywanie się kobaltu lub żelaza bez jednoczesnego wytrącania niepożądanych faz wtórnych [118–120]. W ten sposób zachodzi sprzężenie między mechanizmami tworzenia – kompensacji defektów punktowych a ewolucją stanów elektronowych Co i Fe, co umożliwia precyzyjne regulowanie właściwości funkcjonalnych materiałów.

Dotychczas najwięcej badań koncentrowało się na domieszkowaniu $SrTiO_3$ kobaltem lub żelazem. W przypadku $CaTiO_3$ i układów mieszanych $Sr_{1-x}Ca_xTiO_3$, zwłaszcza przy wysokich zawartościach domieszek, wiele zjawisk nadal pozostaje nie do końca poznanych. Dalsze eksperymenty w ramach badań podstawowych oraz modelowanie teoretyczne są niezbędne dla pełnego zrozumienia procesów redoks w domieszkowanych układach oraz towarzyszących im transformacji strukturalnych. Ich poznanie otwiera drogę do racjonalnego projektowania funkcjonalnych, stabilnych materiałów perowskitowych do różnego rodzaju zastosowań.

2.5 Wybrane obszary zastosowań perowskitów

Materiały oparte na perowskitach mogą pełnić wiele funkcji w różnorodnych zastosowaniach praktycznych – od elementów ogniw paliwowych [89, 121–123]), przez elementy układów fotokatalitycznych [124–133], aż po katalizatory stosowane w procesach przemysłowych i środowiskowych, [134–137]. Dotyczy to zarówno materiałów szeroko opisanych w literaturze (np. $LaFeO_3$, $LaNiO_3$, $BaTiO_3$), jak i perowskitów będących przedmiotem badań własnych. Szczególną uwagę poświęcono roli perowskitów w katalizie heterogenicznej, fotokatalizie oraz urządzeniach elektrochemicznych, z naciskiem na wpływ domieszkowania i defektów strukturalnych na aktywność katalityczną i stabilność materiałów. W podrozdziale 2.5.1 skoncentrowano się na roli perowskitów w procesach

katalitycznych – jednym z najbardziej dynamicznie rozwijanych kierunków badań w kontekście efektywnych i przyjaznych środowisku technologii wytwórczych oraz metod oczyszczania spalin.

2.5.1. Perowskity w procesach katalitycznych

Określenie „kataliza" zostało po raz pierwszy wprowadzone w 1836 roku przez J. J. Berzeliusa [138], który opisywał „siłę katalityczną" jako zdolność do przyspieszenia reakcji chemicznych bez zużywania samego katalizatora. Współcześnie, zgodnie z definicją IUPAC [139], katalizatorem nazywamy substancję, która zwiększa szybkość reakcji chemicznej, nie ulegając przy tym trwałemu przekształceniu. Działanie katalizatora polega na tym, że reakcja zachodzi według alternatywnego mechanizmu, zazwyczaj przebiegającego z niższą energią aktywacji (E_a), nie wpływając przy tym na ogólną zmianę entalpii swobodnej (ΔG) reakcji. Katalizatory mogą jednak tracić aktywność, co określa się mianem zatrucia lub dezaktywacji. Może to wynikać z oddziaływania niepożądanych związków z materiałem aktywnym katalitycznie, pokrywania powierzchni osadami (np. w wyniku koksowania), czy też zablokowania centrów aktywnych przez zanieczyszczające je związki toksyczne [140–142].

W przemyśle oraz ochronie środowiska szczególną rolę odgrywa kataliza heterogeniczna, a zwłaszcza tzw. kataliza kontaktowa, w której katalizator występuje jako odrębna faza stała. O jej efektywności decyduje przede wszystkim obecność centrów powierzchniowych – miejsc bezpośredniej adsorpcji reagentów i inicjacji reakcji [143]. W materiałach perowskitowych ABO_3, opisanych pod kątem struktury w rozdziale 2.1, centra te często mają charakter centrów redoks (zdolnych do wymiany elektronów z cząsteczkami reagenta), natomiast ze względu na zdefektowanie struktury na powierzchni mogą dodatkowo pojawiać się pary kwasowo-zasadowe [144]. Szczególnie istotna jest obecność w podsieci B kationów metali przejściowych, takich jak Co, Fe czy Mn, które promują powstawanie wakancji tlenowych ($V_O^{\bullet\bullet}$). Defekty te ułatwiają adsorpcję reagentów oraz pełnią funkcję centrów aktywnych [120]. Dodatkowo, jak wskazano w rozdziale 2.4 domieszkowanie kationami Co lub Fe skutkuje przyjmowaniem przez atomy tych pierwiastków różnych stopni utlenienia podczas ich wbudowywania się w sieć perowskitu - obecność tego typu domieszek oraz jednocześnie innych defektów (głównie wakancji

tlenowych), które powstają, aby zachować elektroobojętność sieci, dodatkowo wspiera mechanizmy redoks zachodzące na powierzchni materiału. Ponadto, należy podkreślić, że niezaprzeczalną zaletą katalizatorów na bazie materiałów perowskitowych jest stabilność termiczna i chemiczna tych materiałów [33, 145]. Materiały te nie ulegają przemianom fazowym czy rozkładowi termicznemu do temperatur zdecydowanie przekraczających 1000°C, są trudno rozpuszczalne (nawet w mocnych kwasach) oraz praktycznie nie reagują ze składnikami powietrza (jak CO_2, H_2O, H_2S).

W literaturze opisywana jest szeroka gama procesów, w których perowskity tlenowe pełnią rolę aktywnych katalizatorów lub nośników metali aktywnych [143, 146, 147]. Jednym z częściej badanych zastosowań jest reforming metanu, kluczowy proces w produkcji gazu syntezowego (mieszaniny H_2 i CO). Szczególne zainteresowanie budzi tzw. suchy reforming metanu (ang. *Dry Methane Reforming*, DMR), podczas którego w reakcji CH_4 z CO_2 powstają wodór i tlenek węgla [147, 148]. Oprócz otrzymywania cennego gazu syntezowego, proces ten przyczynia się do zagospodarowania części nadmiarowego dwutlenku węgla, co ma istotne znaczenie środowiskowe. Jednym z głównych wyzwań związanych z DMR pozostaje jednak koksowanie katalizatorów, szczególnie w wysokiej temperaturze, prowadzące do dezaktywacji katalizatora wskutek blokowania centrów aktywnych przez cząstki węgla. W licznych pracach wykazano, że wybrane perowskity, takie jak $La_{1-x}Sr_xFeO_3$, $LaNiO_3$ oraz $SrTi_{1-x}Ni_xO_3$, skutecznie pełnią funkcję katalizatorów w reakcji DMR i charakteryzują się znacznie wyższą odpornością na koksowanie w porównaniu z tradycyjnymi katalizatorami opartymi na Ni/Al_2O_3 [147–153]. Wynika to między innymi z ich wysokiej stabilności termicznej oraz zdolności do odwracalnej wymiany tlenu – czyli uwalniania tlenu ze struktury i oddawaniu go do reakcji, a następnie do pobierania tlenu z atmosfery reakcyjnej i wbudowywaniu go w strukturę perowskitu. Dzięki temu możliwe jest m.in. szybkie utlenienie osadzającego się węgla już na wczesnym etapie jego formowania, co zwiększa trwałość i efektywność katalizatora. Mechanizm ten jest opisywany w literaturze jako mechanizm Marsa-van Krevelena [154].

Kolejnym istotnym obszarem zastosowań perowskitów w katalizie są procesy związane z usuwaniem lub przekształcaniem zanieczyszczeń gazowych, takie jak redukcja tlenków azotu (NO_x) czy utlenianie amoniaku (NH_3) [92, 136, 155–158]. W selektywnej katalitycznej redukcji z użyciem amoniaku (ang. *Selective Catalytic Reduction with*

Ammonia, NH_3–SCR) tlenki azotu (NO oraz NO_2) redukowane są do cząsteczkowego azotu, co stanowi kluczowy etap w technologii oczyszczania spalin pochodzących z dużych instalacji energetycznych oraz silników Diesla. Chociaż w motoryzacji częściej wykorzystuje się katalizatory oparte na metalach szlachetnych lub układach V_2O_5/TiO_2, literatura dostarcza przykładów zastosowania perowskitów – zwłaszcza $SrTiO_3$ domieszkowanego kobaltem lub miedzią – w procesie NH_3–SCR. Uzyskiwane w takich przypadkach zadowalające wartości konwersji NO_x w umiarkowanych temperaturach tłumaczy się wysoką zdolnością sieci ABO_3 do przenoszenia tlenu oraz obecnością jonów metali przejściowych występujących w strukturze perowskitu na różnych stopniach utlenienia [92, 136]. Warto podkreślić, że istotną przewagą perowskitów nad klasycznymi katalizatorami (np. opartymi na nośnikach typu Al_2O_3 z rozproszonym na powierzchni niklem) jest sposób rozmieszczenia aktywnego składnika katalitycznego. W przypadku perowskitów domieszka (jony metalu przejściowego) jest wbudowana w sieć krystaliczną materiału, co zapewnia jej równomierne rozprowadzenie oraz ogranicza ryzyko aglomeracji cząstek metalu podczas pracy katalizatora. Zjawisko aglomeracji, prowadzące do zmniejszenia powierzchni aktywnej i utraty aktywności, jest jedną z głównych przyczyn dezaktywacji tradycyjnych katalizatorów metalicznych. Tymczasem w przypadku perowskitów struktura krystaliczna sama pełni funkcję nośnika, co nie tylko zwiększa stabilność materiału, ale również potencjalnie pozwala na znaczące ograniczenie ilości stosowanej fazy aktywnej bez utraty efektywności katalitycznej.

Podobny mechanizm leży u podstaw selektywnego katalitycznego utleniania amoniaku (ang. *Selective Catalytic Oxidation of Ammonia*, NH_3–SCO), w którym dąży się do przekształcenia NH_3 do cząsteczkowego azotu i wody przy jednoczesnej minimalizacji możliwości zachodzenia procesów równoległych skutkujących tworzeniem NO_x. Również w tym procesie obecność w podsieci B jonów metali przejściowych, mogących przyjmować różne stopnie utlenienia sprzyja wzrostowi liczby centrów redoks oraz stabilizacji reaktywnych form tlenu na powierzchni materiału [159, 160].

Na katalityczną aktywność perowskitów wpływają także morfologia proszków perowskitowych, w tym głównie wielkość krystalitów, co determinuje rozwinięcie powierzchni właściwej. Klasyczne ceramiczne materiały perowskitowe, czyli materiały otrzymywane tradycyjną metodą reakcji w ciele stałym, charakteryzują się niską

powierzchnią właściwą (zdecydowanie niższą niż typowe nośniki katalityczne, takie jak Al_2O_3 czy SiO_2) i mogą w związku z tym mieć ograniczoną liczbę dostępnych centrów aktywnych. Z tego względu opracowuje się metody syntezy prowadzące do otrzymania materiałów nanostrukturalnych i/lub mezoporowatych, dla których wysoki stosunek powierzchni do objętości przekłada się na zwiększoną efektywność katalityczną. Zastosowanie metod syntezy mokrej prowadzi do otrzymania materiałów perowskitowych o zdecydowanie większej powierzchni właściwej niż w przypadku ich odpowiedników otrzymanych metodą reakcji w fazie stałej.

Podsumowując, związki typu perowskitu, dzięki wysokiej stabilności termicznej, zdolności do odwracalnych przejść redoks oraz możliwości samoregeneracji, są obiecującymi materiałami katalitycznymi. Domieszkowanie (m.in. Fe, Co, Mn, Cu, Ni) pozwala na świadomą modyfikację ich struktury i struktury defektów, co przekłada się na zwiększoną aktywność i selektywność w procesach takich jak DMR, NH_3 – SCR czy NH_3 – SCO. Przykładowe perowskity wykorzystywane w tych procesach oraz ich kluczowe właściwości katalityczne przedstawiono w Tabeli 4.

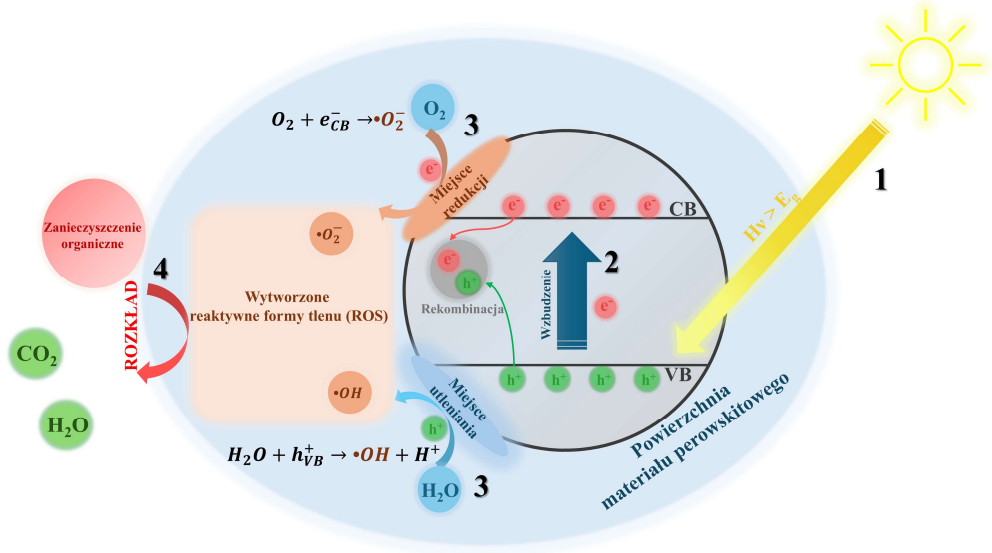
Tabela 4. Przykładowe związki typu perowskitu stosowane jako katalizatory w różnych reakcjach oraz ich najważniejsze właściwości katalityczne.

Reakcja	**Perowskit**	**Kluczowe właściwości katalityczne**
DMR	$LaNi_{0,8}Cu_{0,2}O_3$	Zachowanie aktywności katalitycznej w czasie, możliwość ponownego użycia i regeneracji katalizatora [161].
DMR	$LaNiO_3$	Stabilność w warunkach DRM, możliwość ponownego użycia i regeneracji katalizatora [162].
DMR	$La_{0,9}Sr_{0,1}FeO_3$	Wysoka pojemność redoksowa i mobilność tlenu, stabilność strukturalna i odporność na koksowanie, zdolność do regulacji stosunku H_2/CO [153].
NH_3–SCR	$LaCoO_3$	Wysoka aktywność w niskiej temperaturze, udział tlenu sieciowego i form NO_3^- w utlenianiu NH_3 i NO [163].
NH_3–SCO	$LaFe_{0,95}Pd_{0,05}O_3$ /Al_2O_3	Wysoka selektywność do azotu (N_2), obniżona bariera energetyczna reakcji [160].
NH_3–SCO	$LaCoO_3$	Niska selektywność do N_2O, udział reaktywnych form tlenu, mechanizm Marsa–van Krevelena [159].

2.5.2. Perowskity w zastosowaniach fotokatalitycznych

Perowskity tlenkowe są przedmiotem intensywnych badań w obszarze fotokatalizy, przede wszystkim ze względu na ich potencjalnie wysoką stabilność chemiczną, a także duże możliwości implementacji inżynierii strukturalnej, w ramach której można kontrolować szerokość i położenie pasm energetycznych [133, 164]. Podatność tych materiałów na modyfikacje poprzez domieszkowanie oraz tworzenie wakancji tlenowych ($V_O^{\bullet\bullet}$), pozwala na projektowanie układów zdolnych do efektywnej absorpcji promieniowania nie tylko w zakresie UV, lecz również w świetle widzialnym, a w niektórych przypadkach – także w bliskiej podczerwieni [91, 165–171]. Zjawiska te są szczególnie istotne w kontekście takich zastosowań, jak fotodegradacja pestycydów, barwników i farmaceutyków, fotokatalityczna redukcja CO_2 do paliw węglowodorowych czy reakcja rozkładu wody prowadzą do generowania wodoru.

Kluczowym czynnikiem decydującym o aktywności fotokatalizatora jest zdolność materiału do efektywnego generowania par elektron – dziura (e^- - h^+) w wyniku absorpcji fotonu o energii większej niż szerokość przerwy energetycznej (E_g). Wzbudzone elektrony przechodzą do pasma przewodnictwa (ang. *conduction band*, CB), pozostawiając w paśmie walencyjnym (ang. *valence band*, VB) dziury, które mogą inicjować reakcje utleniania. Schemat ilustrujący przebieg opisanych procesów, w tym rolę tlenu i wody w generowaniu reaktywnych form tlenu (ang. *Reactive Oxygen Species*, ROS) oraz ich udział w mineralizacji zanieczyszczeń organicznych, przedstawiono na Rysunku 11.



Rysunek 11. Schemat mechanizmu procesu fotokatalitycznego na powierzchni perowskitu tlenkowego obejmujący: (1) absorpcję promieniowania i generowanie pary elektron–dziura (e^- – h^+), (2) separację i migrację nośników ładunku do powierzchni, (3) reakcje redoks z udziałem cząsteczek O_2 i H_2O prowadzące do powstania reaktywnych form tlenu ($\bullet O_2^-$, $\bullet OH$) oraz (4) utlenianie zanieczyszczeń organicznych do CO_2 i H_2O.

Należy jednak podkreślić, że samo generowanie nośników ładunku, nawet jeśli jest wydajne, nie gwarantuje jeszcze wysokiej aktywności fotokatalitycznej. Po pierwsze, konieczne jest skuteczne rozdzielenie elektronów i dziur – ponieważ ich szybka rekombinacja (zarówno w objętości materiału, jak i na jego powierzchni) znacząco obniża wydajność procesów redoks [172–174]. Po drugie, istotne jest odpowiednie rozmieszczenie poziomów energetycznych CB i VB, umożliwiające zajście konkretnych reakcji, takich jak rozkład wody na H_2 i O_2 (równania 2.29 i 2.30) czy redukcja CO_2 do metanu bądź metanolu (równania 2.31 i 2.32). Wysoka stabilność termiczna i fotochemiczna – rozumiana jako odporność na degradację pod wpływem promieniowania – czyni takie materiały odpowiednimi do pracy w zróżnicowanych warunkach - również w reaktorach przepływowych w skali półtechniczej.

$$H_2O + 2h^+ \rightarrow \frac{1}{2}O_2 + 2H^+ \quad (2.29)$$

$$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2 \quad (2.30)$$

$$CO_2 + 8H^+ + 8e^- \rightarrow CH_4 + 2H_2O \quad (2.31)$$

$$CO_2 + 6H^+ + 6e^- \rightarrow CH_3OH + H_2O \quad (2.32)$$

Skuteczność fotokatalizatora zależy zatem od kilku kluczowych czynników: szerokości i położenia pasm energetycznych, wydajności separacji ładunku oraz dostępności aktywnych miejsc powierzchniowych. Ze względu na fakt, iż zarówno $SrTiO_3$ jak i $CaTiO_3$ charakteryzują się szeroką przerwą energetyczną rzędu 3,2–3,5 eV [33, 175], ich aktywność fotokatalityczna jest ograniczona do zakresu promieniowania UV. Niemniej jednak ich stabilna struktura krystaliczna oraz podatność na modyfikację (m.in. poprzez domieszkowanie) sprawiają, że pozostają atrakcyjnymi materiałami bazowymi. W kontekście fotokatalitycznego rozkładu wody intensywnie badany jest $SrTiO_3$. Zdolność tego materiału do efektywnego uczestnictwa w reakcjach redoks indukowanych światłem wynika z korzystnego położenia pasm energetycznych względem potencjałów redoks reakcji generowania wodoru i tlenu: pasmo przewodnictwa (CB) znajduje się na poziomie około –0,4 V względem normalnej elektrody wodorowej (NHE), co umożliwia redukcję protonów do wodoru (H_2), natomiast pasmo walencyjne (VB) leży na poziomie około +2,8 V vs. NHE, co pozwala na utlenianie wody do tlenu (O_2) [9, 176]. Umożliwia to wykorzystanie $SrTiO_3$ zarówno w funkcji materiału fotoanodowego, jak i fotokatodowego. Główne ograniczenia to jednak szybka rekombinacja par elektron – dziura oraz ograniczona absorpcja w zakresie światła w zakresie widzialnym. Jedną z najczęściej stosowanych strategii poprawy tych właściwości jest domieszkowanie jonami metali przejściowych (takich jak Fe, Co, Ni, Cr, Mn), co prowadzi do wytworzenia dodatkowych stanów energetycznych, pomiędzy pasmem walencyjnym a pasmem przewodnictwa i w konsekwencji do zmniejszenia przerwy energetycznej. W literaturze wykazano, że domieszkowanie $SrTiO_3$ jonami Fe^{3+} powoduje pojawienie się nowych pasm absorpcyjnych w zakresie światła widzialnego oraz redukcję wielkości E_g z ~3,2 eV do ~2,6 eV (dla zawartości Fe^{3+} do 5% wag.), co skutkuje istotnym wzrostem aktywności fotokatalitycznej, m.in. w reakcjach degradacji barwników organicznych [177].

$CaTiO_3$ również wykazuje aktywność fotokatalityczną w reakcjach takich jak rozkład wody pod wpływem promieniowania UV lub promieniowania z zakresu widzialnego (po domieszkowaniu, np. Cu lub Rh), a także w procesach degradacji zanieczyszczeń organicznych, np. barwników, w środowisku wodnym [55, 91, 129]. W swojej naturalnej postaci $CaTiO_3$ absorbuje głównie promieniowanie UV, co ogranicza jego efektywność w warunkach naturalnego nasłonecznienia [165, 178]. Zastosowanie domieszek (np. Co^{2+},

Mn^{3+}, Cr^{3+}) oraz otrzymywanie nanostrukturalnych form $CaTiO_3$ (takich jak nanopręty, nanocząstki czy mezoporowate proszki) znacząco poprawia właściwości powierzchniowe, jak i strukturę elektronową materiału – poprzez modyfikację szerokości pasma wzbronionego, położenia poziomów energetycznych oraz mobilności nośników ładunku. Badania wskazują również, że obecność defektów tlenowych ($V_O^{\bullet\bullet}$) zwiększa efektywność separacji ładunków oraz ułatwia adsorpcję reagentów, co przekłada się na wyższą aktywność fotokatalityczną – m.in. w reakcjach fotokatalitycznego rozkładu wody prowadzących do generowania wodoru oraz w reakcjach wiązania azotu [179]. Tutaj ponownie istotną rolę odgrywają jony metali przejściowych, które mogą uczestniczyć w przenoszeniu elektronów – w przypadku domieszek Co lub Fe możliwe są przejścia redoks między różnymi stanami utlenienia, wspomagające transport ładunku i opóźniające rekombinację z dziurami ulokowanymi w paśmie walencyjnym.

Innym istotnym kierunkiem rozwoju w fotokatalizie jest formowanie heterostruktur perowskitów z innymi półprzewodnikami, takimi jak $BiVO_4$, g-C_3N_4 czy TiO_2, prowadzące do utworzenia złączy typu Z-scheme lub typu II [165, 180, 181]. Układy takie umożliwiają efektywną separację fotogenerowanych ładunków oraz rozszerzenie zakresu absorpcji w kierunku światła widzialnego. Przykładowo, połączenie $SrTiO_3$ z g-C_3N_4 pozwala na utworzenie układu, w którym elektrony z pasma przewodnictwa g-C_3N_4 przechodzą do $SrTiO_3$ i uczestniczą w reakcjach redukcji, natomiast dziury pozostają w warstwie g-C_3N_4, gdzie mogą inicjować reakcje utleniania atomów tlenu z H_2O – mechanizm ten przypomina naturalny układ fotosyntetyczny [182].

Warto również podkreślić rosnące znaczenie układów wykorzystujących tlenki złożone o strukturze perowskitu ($LaFeO_3$, $LaCoO_3$, $BaTiO_3$) oraz perowskity warstwowe (np. $La_2Ti_2O_7$), które – po odpowiednim domieszkowaniu mogą charakteryzować się bardziej złożoną strukturą pasmową oraz podwyższoną aktywnością fotokatalityczną w zakresie światła widzialnego [183–185]. Na przykład $LaFeO_3$, ze względu na obecność jonów Fe^{3+} o wysokim momencie magnetycznym oraz na stosunkowo wąską przerwę energetyczną, wykazuje aktywność fotokatalityczną przy długościach fali promieniowania elektromagnetycznego powyżej 400 nm. Badania wykazały, że domieszkowanie tego materiału jonami manganu ($LaFe_{0,5}Mn_{0,5}O_{3-\delta}$) prowadzi do zwiększenia ilości wakancji tlenowych, umożliwia występowanie zmiennych stopni utlenienia jonów Mn, a także

zwiększa absorpcję promieniowania w zakresie widzialnym. Taka modyfikacja przyczynia się do poprawy transportu ładunku, ograniczenia rekombinacji elektronów oraz – dzięki właściwościom ferromagnetycznym – umożliwia łatwą separację materiału przy użyciu pola magnetycznego co pozwala na jego ponowne wykorzystanie [186].

Podsumowując, zarówno $SrTiO_3$ jak i $CaTiO_3$ wykazują duży potencjał jako materiały fotokatalityczne, jednak w celu poprawy ich efektywności w zakresie światła widzialnego wymagane są dalsze badania oparte na zastosowaniu zawansowanej inżynierii strukturalnej i chemicznej. Kluczowe kierunki rozwoju obejmują generowanie defektów punktowych, jako skutek domieszkowania jonami metali przejściowych, projektowanie heterostruktur z innymi półprzewodnikami oraz kontrolę mikrostruktury w celu zwiększenia powierzchni właściwej.

2.5.3. Perowskity w urządzeniach elektrochemicznych

Wśród różnorodnych zastosowań perowskitów tlenkowych szczególne miejsce zajmują ich aplikacje w urządzeniach elektrochemicznych, takich jak ogniwa paliwowe, czujniki gazów czy elektrochemiczne systemy magazynowania energii [8, 187, 188].

Jednym z kluczowych wyzwań przy projektowaniu SOFC (ang. *Solid Oxide Fuel Cell*), czyli stałotlenkowych ogniw paliwowych, jest dobór materiałów elektrodowych charakteryzujących się wysokim przewodnictwem o mieszanym, jonowo – elektronowym charakterze (MIEC, ang. *Mixed Ionic-Electronic Conductivity*), stabilnością w warunkach pracy ogniwa oraz odpowiednią aktywnością katalityczną względem reakcji zachodzących na elektrodach. Podatność struktury perowskitów na modyfikacje umożliwia dostosowanie ich właściwości transportowych i aktywności elektrochemicznej poprzez domieszkowanie zarówno podsieci A, jak i B [8, 189]. W szczególności, domieszkowane chromiany, żelaziany, manganiany i tytaniany lantanu, strontu lub wapnia wykazują duży potencjał jako komponenty elektrodowe – zarówno anodowe, jak i katodowe – w różnych wariantach SOFC [190–193]. W przypadku katod do SOFC kluczowe znaczenie ma skuteczne przekształcanie tlenu cząsteczkowego (O_2) w aniony tlenkowe (O^{2-}), które następnie dyfundują przez elektrolit do anody. Reakcję zachodzącą na katodzie można zapisać w uproszczonej formie jako:

$$\frac{1}{2}O_2 + 2e^- \rightarrow O^{2-}. \tag{2.33}$$

Perowskitowe materiały, takie jak domieszkowany manganian lantanu ($La_{1-x}Sr_xMnO_3$, LSM), kobaltano-żelazian lantanu ($La_{1-x}Sr_xCo_{1-\gamma}Fe_\gamma O_3$, LSCF) oraz inne modyfikowane kobaltany, należą do najczęściej badanych i stosowanych materiałów katodowych w wysokotemperaturowych ogniwach paliwowych [123, 194]. Domieszkowanie podsieci A strontem oraz wprowadzenie Fe i Co w podsieć B w manganianie lantanu zwiększa przewodnictwo elektronowe i jonowe, a także poprawia aktywność katalityczną w reakcji redukcji tlenu [59, 189].

W przypadku anody stosowanej w ogniwach SOFC, oprócz zapewnienia jonowo – elektronowego przewodnictwa i stabilności w atmosferze redukującej, szczególnie istotna jest odporność na koksowanie (tworzenie osadów węglowych) oraz zatrucie siarką [188, 195]. Powszechnie stosowaną anodą jest kompozyt Ni/YSZ, który cechuje się wysoką aktywnością katalityczną, lecz wykazuje ograniczoną odporność na koksowanie, aglomerację ziaren niklu i zanieczyszczenia paliwa. Należy podkreślić, że przebieg reakcji anodowych w ogniwie paliwowym typu SOFC zależy w dużym stopniu od rodzaju zastosowanego paliwa. W przypadku zasilania wodorem, podstawowa reakcja anodowa przebiega zgodnie z równaniem:

$$H_2 + O^{2-} \rightarrow H_2O + 2e^- , \tag{2.34}$$

Dla paliwa węglowodorowego, takiego jak metan (CH_4), dominującą reakcją jest parowy reforming metanu, prowadzący do powstania wodoru i tlenku węgla, które następnie ulegają elektrochemicznemu utlenieniu. Główne reakcje zachodzące na anodzie w takim przypadku można przedstawić następująco:

$$CH_4 + H_2O \rightarrow \mathrm{CO} + 3H_2 , \tag{2.35}$$

$$\mathrm{CO} + O^{2-} \rightarrow CO_2 + 2e^- , \tag{2.36}$$

$$H_2 + O^{2-} \rightarrow H_2O + 2e^- , \tag{2.37}$$

Perowskity, takie jak $SrTiO_3$, $LaTiO_3$ czy $CaTiO_3$, modyfikowane kationami Co, Fe, Ni, Cr lub Cu, stanowią atrakcyjną alternatywę dla Ni/YSZ, zapewniającą większą trwałość oraz wyższą efektywność pracy anody, gdyż wprowadzenie jonów Fe^{3+} bądź Co^{2+} do podsieci B może prowadzić do generowania wakancji tlenowych, a ich zwiększona ilość sprzyja lepszej adsorpcji i aktywacji cząsteczek tlenu oraz wodoru na powierzchni elektrody,

co podnosi jej aktywność katalityczną [8]. Istotną zaletą tych perowskitów jest mieszane przewodnictwo jonowo-elektronowe (MIEC), które w atmosferze redukującej przy temperaturze 700–800°C może osiągać wartości rzędu 10^1–10^2 S/cm [196, 197]. Choć wartości te są niższe niż w przypadku kompozytu Ni/YSZ, który charakteryzuje się głównie przewodnictwem elektronowym rzędu 10^2–10^3 S/cm [198, 199], obecność składowej jonowej w perowskitach stanowi istotną zaletę, gdyż umożliwia jednoczesny transport nośników ładunku różnego typu, sprzyjając bardziej efektywnemu przebiegowi procesów elektrochemicznych.

W materiałach o strukturze perowskitowej możliwe jest również projektowanie materiałów o selektywnej przewodności względem określonych jonów, np. O^{2-} lub H^+, co otwiera perspektywy tworzenia wielofunkcyjnych układów elektrochemicznych [187, 200]. Oprócz SOFC, perowskity są intensywnie badane w kontekście zastosowań w elektrochemicznych czujnikach gazów (np. NO_x, CO, H_2S), wysokotemperaturowych elektrolizerach (ang. *Solid Oxide Electrolysis Cells,* SOEC) oraz w akumulatorach litowo-jonowych (Li-ion) i sodowo-jonowych (Na-ion), gdzie mogą pełnić rolę stabilnych elektrod o wysokiej pojemności właściwej [201–204].

Podsumowując, tlenkowe perowskity stanowią wszechstronną i perspektywiczną grupę materiałów do zastosowań w aplikacjach z zakresu elektrochemii ciała stałego. Wnioski płynące z analizy efektów domieszkowania (np. Co, Fe, Ni) i modyfikacji strukturalnych w perowskitach stosowanych w urządzeniach elektrochemicznych, takich jak $SrTiO_3$, $LaTiO_3$, $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ (LSM), $La_{1-x}Sr_xCo_{1-\gamma}Fe_\gamma O_3$ (LSCF) czy $LaFeO_3$, odgrywają kluczową rolę w dalszym rozwoju stabilnych, efektywnych i odpornych na zanieczyszczenia układów do zastosowań w ogniwach paliwowych.

3. METODOLOGIA BADAWCZA

3.1 Synteza materiałów w układzie $CaTiO_3$ – $SrTiO_3$ – referencyjnych oraz domieszkowanych

Cele niniejszej pracy realizowano w oparciu o materiały na bazie układu $CaTiO_3$-$SrTiO_3$ w postaci proszków oraz spieków. W pierwszej kolejności wykonano syntezę materiałów referencyjnych (niedomieszkowanych) w układzie $CaTiO_3$-$SrTiO_3$ dwiema różnymi metodami syntezy – metodą reakcji w fazie stałej oraz na drodze zmodyfikowanej metody cytrynianowej.

Metoda reakcji w fazie stałej polega na przeprowadzeniu reakcji pomiędzy stałymi prekursorami związku docelowego w podwyższonej temperaturze. Główną zaletą metody jest prostota wykonania oraz możliwość precyzyjnego kontrolowania składu nominalnego przy użyciu łatwo dostępnych reagentów. Otrzymywane materiały charakteryzują się zwykle ziarnami o dużych rozmiarach i małą powierzchnią właściwą.

Zmodyfikowana metoda cytrynianowa, z dodatkiem alkoholu poliwinylowego (PVA), należy do mokrych metod syntezy, a więc opiera się na reakcjach zachodzących w roztworze prekursorów docelowego związku. Proces obejmuje kompleksowanie jonów metali wchodzących w skład docelowego materiału przez kwas cytrynowy, a następnie tworzenie usieciowanej matrycy o charakterze polimerowym, w której PVA pełni funkcję czynnika żelującego i stabilizującego układ reakcyjny. Zgodnie z mechanizmem opisanym w metodzie Pechiniego [205], obecność grup hydroksylowych alkoholu winylowego umożliwia tworzenie wiązań estrowych z grupami karboksylowymi kwasu cytrynowego, prowadząc do powstania trójwymiarowej sieci polimerowej. Taka struktura ogranicza swobodną migrację kationów w roztworze i zmniejsza ryzyko ich lokalnej segregacji podczas żelowania, suszenia i kalcynacji [206]. Dzięki temu jony metali są bardziej równomiernie rozproszone w objętości prekursora, co przekłada się na większą jednorodność fazową produktu końcowego oraz mniejsze prawdopodobieństwo powstawania faz wtórnych. Dodatkową zaletą jest możliwość prowadzenia syntezy w niższych temperaturach, bez pogorszenia jakości morfologicznej materiałów — tj. bez istotnego obniżenia ich powierzchni właściwej. Metoda ta umożliwia uzyskanie materiałów o jednorodnym składzie fazowym, drobniejszych cząstkach i większej powierzchni właściwej.

Obie metody syntezy zastosowano wyłącznie do otrzymania materiałów wchodzących w skład serii referencyjnej, obejmującej próbki $Sr_{1-x}Ca_xTiO_3$ o zmiennym stosunku ilości Ca/Sr (x = 0; 0,2, 0,4; 0,6; 0,8; 1,0). Materiały referencyjne zostały poddane kalcynacji i spiekaniu, a następnie analizowane w postaci spieków, głównie pod kątem różnic w ich właściwościach strukturalnych, mikrostrukturalnych i elektrycznych. Na podstawie wyników uzyskanych dla tej serii wybrano dwa wyjściowe składy – $Ca_{0,8}Sr_{0,2}TiO_3$ oraz $Ca_{0,2}Sr_{0,8}TiO_3$– do dalszych badań nad efektami domieszkowania. Wybór ten podyktowany był wyraźnie odmiennymi właściwościami strukturalnymi i mikrostrukturalnymi obu materiałów, co czyniło je reprezentatywnymi układami do analizy wpływu domieszkowania kationami metali przejściowych.

Biorąc pod uwagę możliwość aplikacji materiałów domieszkowanych na bazie układu $CaTiO_3$-$SrTiO_3$ w technologiach związanych z procesami katalizy, do otrzymywania kolejnych serii materiałów wykorzystano zmodyfikowaną metodę cytrynianową jako metodę dzięki której otrzymuje się materiały o rozwiniętej powierzchni i dużej porowatości. Otrzymano materiały na bazie układu $CaTiO_3$-$SrTiO_3$ domieszkowane kobaltem lub żelazem (1, 2, 5% mol.), a także próbki współdomieszkowane kobaltem i żelazem (odpowiednio po 2.5% mol. każdego pierwiastka) w pozycji tytanu. W każdej z otrzymanych serii układów domieszkowanych oprócz proszków (materiałów po kalcynacji) badano spieki - materiały, które otrzymano poprzez spiekanie odpowiednio zaformowanych proszków. Celem była ocena stabilności domieszek w pozycji tytanu w różnych warunkach obróbki cieplnej oraz ocena potencjału katalitycznego (dla materiałów w postaci proszków) oraz charakterystyka właściwości elektrycznych (dla materiałów w postaci spieków) otrzymanych materiałów.

Zmodyfikowana metoda cytrynianowa

Syntezę prowadzono w metanolu, w celu zapewnienia środowiska bezwodnego ze względu na dużą podatność związków tytanu na hydrolizę i tworzenie niepożądanego TiO_2. Bezwodny metanol (Avantor, cz.d.a.), ogrzewano na mieszadle magnetycznym przez około do temperatury 60°C a następnie rozpuszczano w nim zaplanowaną ilości jednowodnego kwasu cytrynowego (Avantor, ≥99%). Liczba moli kwasu cytrynowego była dobierana tak, aby całkowity stosunek molowy wszystkich kationów (Sr, Ca, Ti oraz – w przypadku

materiałów domieszkowanych – Co i/lub Fe) do kwasu cytrynowego wynosił 2:3. Po uzyskaniu klarownego roztworu dodawano izopropanolan tytanu(IV) ($Ti(OCH(CH_3)_3)_4$, Acros Organics, ≥98%). W dalszym etapie do układu dodawano wcześniej przygotowane wodne roztwory azotanów poszczególnych metali: $Sr(NO_3)_2$, $Ca(NO_3)_2$, a w przypadku materiałów domieszkowanych $Co(NO_3)_2$ i/lub $Fe(NO_3)_3$. Roztwory te przygotowywano uprzednio poprzez rozpuszczenie odpowiednich naważek ($Sr(NO_3)_2$ (Aldrich, >99,0%), $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ (POCH, >99,0%), $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (Avantor, >99,8%) oraz $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ (Acros, >98,0%) w wodzie destylowanej, a następnie filtrowano w celu usunięcia ewentualnych zanieczyszczeń. Stężenia przygotowanych roztworów ustalano metodami klasycznej analizy ilościowej i utrzymywano na poziomie zbliżonym do 1 $mol \cdot dm^{-3}$. Po dodaniu wszystkich roztworów do mieszaniny dodawano 4% wodny roztwór alkoholu poliwinylowego (PVA, Avantor, masa cząsteczkowa ok. 72 000 u), sporządzony wcześniej poprzez rozpuszczenie odpowiedniej ilości polimeru w wodzie destylowanej. Następnie cały układ mieszano aż do uzyskania jednorodnej mieszaniny. Mieszaninę pozostawiano na mieszadle magnetycznym w temperaturze ok. 120°C, prowadząc stopniowe odparowanie rozpuszczalników. Otrzymany żel poddawano suszeniu w suszarce laboratoryjnej w temperaturze 220°C przez 10 godzin. Celem tego etapu było częściowe usunięcie azotanów oraz pozostałości związków organicznych. Po wyjęciu z suszarki materiał rozdrabniano w moździerzu agatowym, a uzyskany proszek poddawano kalcynacji. Obróbkę cieplną prowadzono w piecu rurowym, w atmosferze powietrza, ogrzewając próbki z szybkością 2°C/min do temperatury 900°C, którą utrzymywano przez 3 godziny. Po zakończeniu wygrzewania próbki pozostawiano w piecu do swobodnego ostygnięcia.

Metoda reakcji w fazie stałej

Do syntezy materiałów metodą reakcji w fazie stałej wykorzystano substraty komercyjne o wysokiej czystości: tlenek tytanu(IV) (TiO_2, Thermo Scientific, ≥99,5%), węglan strontu ($SrCO_3$, Sigma-Aldrich, ≥99%) oraz węglan wapnia ($CaCO_3$, POCH, cz.d.a.). Odważki reagentów przygotowywano zgodnie z założonym składem stechiometrycznym materiału perowskitowego, na podstawie wcześniej obliczonych proporcji molowych. Odważone składniki poddawano mieleniu na mokro w izopropanolu (Avantor, cz.d.a.) przez okres 4 godzin. Proces prowadzono w młynie rotacyjno-wibracyjnym z wykorzystaniem

cyrkonowego pojemnika i cyrkonowych kulek mielących o średnicy 1,5 mm, co umożliwiało uzyskanie jednorodnej zawiesiny oraz wysokiego stopnia rozdrobnienia komponentów - do poziomu mikro- i submikronowego. Po zakończeniu mielenia zawiesinę suszono w suszarce laboratoryjnej w temperaturze 80°C przez 10 godzin. Wysuszone materiały poddawano dwuetapowej kalcynacji w atmosferze powietrza w piecu rurowym. Pierwszy etap obejmował ogrzewanie próbek z szybkością 5°C/min do temperatury 1000°C, którą utrzymywano przez 12 godzin. Po ostudzeniu, proszki były dokładnie rozdrabniane w moździerzu agatowym, a następnie formowane w pastylki. Próbki prasowano jednoosiowo przy użyciu prasy hydraulicznej, pod ciśnieniem $5 \cdot 10^5$ Pa. Uformowane pastylki poddano procesowi drugiej kalcynacji z szybkością ogrzewania 5°C/min do 1000°C, z czasem wygrzewania wynoszącym 6 godzin, a następnie rozdrobniono je w moździerzu agatowym do postaci proszku.

Spiekanie materiałów

W celu przeprowadzenia analizy właściwości materiałów w postaci spieków materiały otrzymane w postaci proszków zostały poddane procesowi formowania i prasowania do postaci cylindrycznych pastylek, a następnie były spiekane w piecu wysokotemperaturowym. Próbki w postaci spieków przygotowano zarówno dla materiałów referencyjnych niezależnie od zastosowanej metody syntezy (zmodyfikowana metoda cytrynianowa lub reakcja w fazie stałej), jak i materiałów domieszkowanych.. Pomiary właściwości elektrycznych wymagają zastosowania próbek o dokładnie określonej geometrii, umożliwiającej w przypadku próbek cylindrycznych precyzyjne wyznaczenie ich średnicy i grubości. Jednocześnie należy pamiętać, że przewodnictwo elektryczne materiałów ceramicznych jest silnie zależne od ich gęstości – w przypadku materiałów porowatych wartości przewodnictwa są zazwyczaj znacząco niższe niż dla spieków o dużej gęstości. Z kolei dla zapewnienia wiarygodności analiz strukturalnych, takich jak określanie parametrów sieciowych czy rozmiarów krystalitów na podstawie wyników dyfrakcji rentgenowskiej (XRD), również zalecane jest stosowanie próbek o wysokiej gęstości, minimalizujących wpływ porowatości na jakość wyników i interpretację danych.

Proces przygotowania próbek w postaci spieków rozpoczęto od rozdrobnienia proszków po kalcynacji w moździerzu agatowym. Następnie odważano odpowiednie porcje

materiału, dodawano kilka kropel 2% wodnego roztworu alkoholu poliwinylowego (PVA), pełniącego rolę lepiszcza i tak przygotowaną mieszaninę przecierano przez sitko o oczku ~0,5 mm, a następnie umieszczano w stalowej matrycy (Φ = 10 mm) i prasowano jednoosiowo pod ciśnieniem $5 \cdot 10^5$ Pa. Spiekanie prowadzano w piecu rurowym w atmosferze powietrza, według kontrolowanego profilu temperaturowego. Próbki ogrzewano z szybkością 10°C/min do 200°C i wygrzewano przez 20 minut w celu usunięcia resztek lepiszcza. Następnie temperaturę podnoszono do 800°C z szybkością 5°C/min i również prowadzono krótkie wygrzewanie (20 minut). W dalszym etapie próbki ogrzewano z szybkością 3°C/min do temperatury docelowej (1400°C lub 1200°C) i utrzymywano ją przez 3 godziny. Po zakończeniu wygrzewania piec był chłodzony zgodnie z profilem symetrycznym względem przebiegu nagrzewania, co pozwalało ograniczyć ryzyko powstawania naprężeń wewnętrznych oraz pękania spieków.

Temperatura spiekania była dobierana indywidualnie dla każdej grupy materiałów. Dla większości próbek – w tym materiałów referencyjnych, domieszkowanych kobaltem lub żelazem jak i również współdomieszkowanych kobaltem i żelazem – zastosowano temperaturę 1400°C. Dla serii materiałów domieszkowanych kobaltem spiekanie przeprowadzono dodatkowo w niższej temperaturze – 1200°C celem ograniczenia opuszczania układu przez kobalt w warunkach wysokotemperaturowych.

Otrzymane materiały i system oznaczania próbek

W ramach niniejszej pracy otrzymano szeroką gamę materiałów opartych na układzie $CaTiO_3$ – $SrTiO_3$, różniących się zarówno stosunkiem molowym kationów wapnia i strontu w podsieci A, jak i obecnością domieszek kationów kobaltu i żelaza w podsieci tytanu. Zgodnie z przyjętymi założeniami badawczymi, materiały podzielono na dwie główne grupy:

1) Materiały referencyjne z różnym stosunkiem ilości Ca/Sr, obejmujące próbki o wzorze ogólnym $Ca_xSr_{1-x}TiO_3$ dla x = 0,0; 0,2; 0,4; 0,6; 0,8 oraz 1,0. Każdą z tych sześciu kompozycji otrzymano zarówno zmodyfikowaną metodą cytrynianową, jak i metodą reakcji w fazie stałej.
2) Materiały domieszkowane kobaltem lub żelazem i współdomieszkowane kobaltem i żelazem w pozycji tytanu (łącznie 5% mol. względem kationów tytanu), przygotowane na bazie dwóch wybranych składów referencyjnych: $Ca_{0,8}Sr_{0,2}TiO_3$

(oznaczenie: Ca_0.8, materiały bogate w wapń) oraz $Ca_{0,2}Sr_{0,8}TiO_3$ (oznaczenie: Sr_0.8, materiały bogate w stront). Dla każdego z tych układów otrzymano składy z 1%, 2% oraz 5% mol. domieszki Co lub Fe, co odpowiada wzorom ogólnym: $Ca_{0,8}Sr_{0,2}Ti_{1-y}M_yO_3$ oraz $Ca_{0,2}Sr_{0,8}Ti_{1-y}M_yO_3$, gdzie M = Co, Fe i y = 0,01; 0,02; 0,05, a także próbki współdomieszkowane Co i Fe w stosunku 2,5% : 2,5%, których skład można wyrazić wzorem $Ca_{0,8}Sr_{0,2}Ti_{0,95}Co_{0,025}Fe_{0,025}O_3$ oraz $Ca_{0,2}Sr_{0,8}Ti_{0,95}Co_{0,025}Fe_{0,025}O_3$. Dodatkowo, dla próbek z 5% zawartością domieszki w podsieci tytanu, przygotowano składy niestechiometryczne (z 5% mol. niedoborem kationów w podsieci Ca/Sr), co odpowiada wzorom ogólnym: $(Ca_{0,8}Sr_{0,2})_{0.95}Ti_{1-y}M_yO_3$ oraz $(Ca_{0,2}Sr_{0,8})_{0,95}Ti_{1-y}M_yO_3$.

W celu jednoznacznej identyfikacji próbek w dalszej części pracy opracowano system oznaczania materiałów, który uwzględnia kluczowe informacje dotyczące ich składu chemicznego, rodzaju syntezy, typu domieszkowania oraz końcowej temperatury obróbki termicznej. Oznaczenia próbek mają charakter modularny i składają się z następujących elementów:

- Typ próbki: s – próbka stechiometryczna względem podsieci Ca/Sr, n – próbka niestechiometryczna (z 5% niedomiarem w podsieci Ca/Sr).
- Skład podsieci A: Ca_0.8 lub Sr_0.8, odpowiadający składowi bazowemu.
- Rodzaj i stężenie domieszki w podsieci tytanu, zapisany jako xCo, xFe lub xCo,Fe, gdzie x oznacza procent molowy względem jonów Ti.

Przykładowo:

- Sr_0.8_s_5Fe oznacza próbkę stechiometryczną bogatą w stront, o składzie $Ca_{0,2}Sr_{0,8}Ti_{0,95}Fe_{0,05}O_3$,
- Ca_0.8_n_5Co,Fe oznacza próbkę niestechiometryczną bogatą w wapń, o składzie $(Ca_{0,8}Sr_{0,2})_{0,95}Ti_{0,95}(Co,Fe)_{0,05}O_3$.

Dla referencyjnych materiałów stechiometrycznych, bez obecności domieszek zastosowano uproszczone oznaczenia, np. Sr_1.0_s, Ca_1.0_s, Ca_0.6_s itd.

3.2 Metody charakterystyki podstawowych właściwości materiałów oraz testy katalityczne

W celu kompleksowej charakterystyki otrzymanych materiałów zastosowano zestaw metod analitycznych umożliwiających ocenę właściwości strukturalnych, mikrostrukturalnych, elektrycznych, katalitycznych oraz podatności na reakcje redukcji. Do oceny struktury krystalicznej wykorzystano metodę dyfrakcji rentgenowskiej (XRD), którą przeprowadzono dla wszystkich materiałów, zarówno referencyjnych, jak i domieszkowanych, we wszystkich analizowanych formach (proszki i spieki). Na podstawie wyników pomiarów dyfrakcyjnych określono skład fazowy, udział poszczególnych faz krystalicznych oraz parametry strukturalne komórek elementarnych. Podatność materiałów na procesy redukcji, czyli ich potencjał do brania udziału w reakcjach redukcji oceniono na podstawie wyników pomiarów temperaturowo programowanej redukcji (TPR), wykonanych zarówno dla próbek referencyjnych, jak i domieszkowanych, w obu analizowanych formach (proszki i spieki). W celu scharakteryzowania mikrostruktury i składu chemicznego powierzchni badanych materiałów wykorzystano skaningową mikroskopię elektronową (SEM) sprzężoną z mikroanalizą rentgenowską (EDS). Obserwacje SEM przeprowadzono dla materiałów referencyjnych w formie spieków, a dla materiałów domieszkowanych zarówno w formie proszków, jak i spieków. W przypadku spieków przeprowadzono analizy zarówno bezpośredniej powierzchni spieczonych materiałów, jak i wykonanych zgładów, co umożliwiło ocenę rozkładu pierwiastków w objętości materiału. Dla serii materiałów spiekanych, domieszkowanych kobaltem, wykonano dodatkowo mapowanie rozkładu pierwiastków metodą EDS.

Właściwości elektryczne (przewodnictwo elektryczne) oznaczono dla wszystkich materiałów w formie spieków. W celu potwierdzenia, że domieszki kationów metali przejściowych zostały wprowadzone w pozycję tytanu w strukturze perowskitu, a także w celu określenia ich stopnia utlenienia oraz oceny środowiska koordynacyjnego wszystkich pierwiastków obecnych w materiale, przeprowadzono pomiary metodą spektroskopii absorpcji promieniowania rentgenowskiego (XAS). Badania wykonano dla wybranych materiałów referencyjnych oraz wszystkich materiałów domieszkowanych w formie proszkowej. Powierzchnię właściwą materiałów określono na podstawie pomiarów adsorpcji

azotu metodą BET, przy czym badaniom tym poddano wszystkie materiały domieszkowane w formie proszkowej.

Aktywność katalityczną analizowano wyłącznie dla materiałów w formie proszków. Dla materiałów domieszkowanych żelazem wykonano testy katalityczne w zakresie selektywnej redukcji tlenków azotu amoniakiem (NH_3-SCR), selektywnego utleniania amoniaku (NH_3-SCO), fotokatalitycznego rozkładu barwników organicznych oraz uwodornienia chloranów. Materiały domieszkowane kobaltem badano pod kątem aktywności katalitycznej w procesach rozkładu amoniaku (DeNH_3) oraz fotokatalitycznego rozkładu barwników. Z kolei dla materiałów współdomieszkowanych kobaltem i żelazem przeprowadzono pomiary aktywności fotokatalitycznej w zakresie rozkładu zanieczyszczeń organicznych.

W kolejnych podrozdziałach przedstawiono szczegółowy opis zastosowanych technik badawczych, warunków pomiarów oraz charakterystykę aparatury wykorzystanej do wykonania badań przedstawionych w pracy.

3.2.1. Metody charakterystyki materiałów

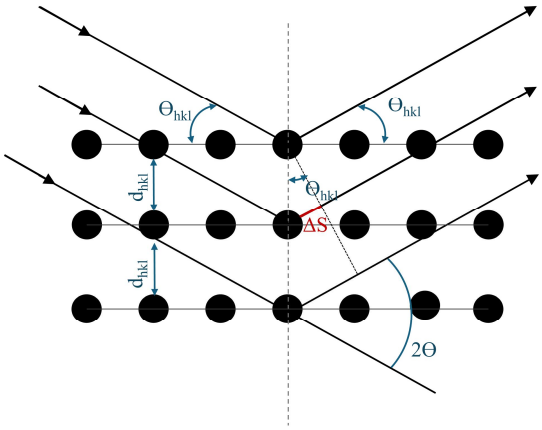
Dyfrakcja rentgenowska

Dyfrakcja rentgenowska (XRD, ang. X-Ray Diffraction) jest jedną z podstawowych metod wykorzystywanych do analizy struktury krystalicznej materiałów w postaci ciał stałych. Technika ta pozwala na identyfikację faz krystalicznych obecnych w próbce, określenie ich udziałów ilościowych oraz wyznaczenie parametrów sieciowych. Zasada działania metody opiera się na zjawisku ugięcia monochromatycznego promieniowania rentgenowskiego na płaszczyznach krystalograficznych utworzonych przez uporządkowaną sieć atomów. Maksima interferencyjne pojawiają się, gdy spełniony jest tzw. warunek Bragga:

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin\theta \tag{3.1}$$

gdzie: n – rząd ugięcia (liczba całkowita), λ – długość fali promieniowania X, d_{hkl} – odległość między płaszczyznami sieciowymi o indeksach Millerowskich (hkl), θ – kąt padania

promieniowania względem tych płaszczyzn. Schemat ilustrujący to zjawisko przedstawiono na Rysunku 12.



Rysunek 12. Dyfrakcja promieniowania X na węzłach sieci krystalicznej – graficzna ilustracja prawa Bragga.

Do analizy strukturalnej otrzymanych materiałów – zarówno w postaci proszków, jak i spieków – zastosowano dyfraktometr Empyrean (PANalytical) wyposażony w lampę rentgenowską z anodą miedzianą. W trakcie pomiarów stosowano monochromatyczne promieniowanie CuKα_1 (λ = 1,5406 Å). Widma rejestrowano w zakresie kątowym 2θ od 10° do 90°, z rozdzielczością krokową 0,008°. Interpretację otrzymanych dyfraktogramów przeprowadzono z wykorzystaniem oprogramowania X'Pert HighScore Plus (wersja 3.0.5), korzystając z bazy danych ICDD (International Centre for Diffraction Data) do identyfikacji faz. Analizę ilościową oraz wyznaczanie parametrów komórki elementarnej prowadzono metodą dopasowania profilu dyfrakcyjnego według procedury Rietvelda. Szacowania wielkości krystalitów dokonano dla materiałów w formie proszków na podstawie szerokości połówkowej trzech najbardziej intensywnych refleksów, z uwzględnieniem korekty na poszerzenie aparaturowe, stosując wzór Scherrera. W obliczeniach wykorzystano szerokość połówkową refleksu (oznaczaną jako ΔS lub FWHM – ang. *Full Width at Half Maximum*), która odpowiada szerokości sygnału dyfrakcyjnego mierzonej na poziomie połowy jego maksymalnej intensywności.

Temperaturowo-programowana redukcja i utlenianie

Temperaturowo-programowana redukcja i utlenianie (TPR/TPO_x, ang. *Temperature-Programmed Reduction/Oxidation*) to techniki analityczne wykorzystywane do badania właściwości redukująco-utleniających materiałów w postaci ciał stałych, w szczególności ich zdolności do udziału w reakcjach redoks oraz wyznaczenia liczby aktywnych centrów redoks. Analiza profili redukcyjnych i utleniających umożliwia określenie temperatur początku i końca reakcji, liczby etapów przemian oraz ich intensywności.

Pomiar polega na przepuszczaniu mieszaniny gazowej (redukującej lub utleniającej) przez próbkę ogrzewaną zgodnie z zaprogramowanym reżimem temperaturowym, przy jednoczesnym rejestrowaniu zmian przewodności cieplnej tej mieszaniny gazowej po przejściu przez reaktor kwarcowy zawierający badany materiał. Zmiany te monitorowane są za pomocą detektora przewodności cieplnej (TCD, ang. *Thermal Conductivity Detector*, tzw. katarometru), który rejestruje różnice w przewodności cieplnej składników mieszaniny gazowej. W badaniach zastosowano aparat ChemiSorb 2750 (Micromeritics Instruments Corporation), wyposażony w detektor TCD. Temperatura wewnątrz reaktora była kontrolowana za pomocą termopary. Do pomiarów wykorzystywano próbki w postaci proszków oraz spieków o masie 0,2–0,4 g. Procedura pomiarowa obejmowała następujący schemat: stabilizacja próbki w atmosferze gazu obojętnego (20-30°C, 20 min), pomiar: I cykl TPR – TPO_x – II cykl TPR. We wszystkich pomiarach TPR stosowano mieszaninę 5% obj. H_2 w Ar, natomiast w cyklach TPO_x używano mieszaniny 5% O_2 w Ar. Temperaturę zwiększano z szybkością $10°C \cdot min^{-1}$ we wszystkich etapach pomiarowych. Po zakończeniu każdego etapu redukcji lub utleniania próbki schładzano do ok. 200°C w atmosferze gazu reakcyjnego użytego w danym cyklu, a następnie układ przepłukiwano helem aż do osiągnięcia temperatury otoczenia (20–30°C). Przepływ gazów reakcyjnych oraz helu podczas pomiarów i pomiędzy nimi wynosił 40 $ml \cdot min^{-1}$. Wielkość rejestrowanego sygnału TCD jest proporcjonalna do ilości zużytego składnika reakcyjnej mieszaniny gazowej oraz do różnicy przewodności cieplnych jego komponentów względem pozostałych gazów.

Wyniki pomiarów TPR/TPO_x przedstawiono w formie wykresów, na których oś pionowa odpowiada sygnałowi TCD. W pracy stosowane jest określenie „konsumpcja wodoru/tlenu", odzwierciedlające zużycie danego składnika reakcyjnego.

Skaningowa mikroskopia elektronowa z analizą składu chemicznego (SEM/EDS)

Skaningowa mikroskopia elektronowa (SEM, ang. *Scanning Electron Microscopy*) to technika obrazowania umożliwiająca uzyskanie wysokorozdzielczych obrazów powierzchni materiałów stałych poprzez skanowanie ich powierzchni skupioną wiązką elektronów. Elektrony emitowane z działa elektronowego są formowane w cienką wiązkę za pomocą soczewek elektromagnetycznych i kierowane na próbkę. Interakcja tej wiązki z badanym materiałem prowadzi do emisji sygnałów wtórnych, takich jak elektrony wtórne (SE) – odpowiedzialne za obraz topografii – oraz elektrony wstecznie rozproszone (BSE), zależne od składu pierwiastkowego i kontrastu masowego materiału. W przypadku materiałów spiekanych, na podstawie mikrofotografii SEM przeprowadzono ilościową analizę mikrostruktury polegającą na wyznaczeniu rozkładu wielkości ziaren przy użyciu oprogramowania ImageJ.

Obserwacje pod skaningowym mikroskopem elektronowym

Dodatkowym efektem oddziaływania elektronów z atomami próbki jest emisja promieniowania rentgenowskiego charakterystycznego dla obecnych pierwiastków, co stanowi podstawę mikroanalizy EDS (ang. *Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy*). Metoda ta umożliwia jakościową oraz przybliżoną ilościową analizę składu chemicznego w lokalnych obszarach materiału. W wybranych przypadkach zastosowano tryb mapowania rozkładu pierwiastków w analizowanym obszarze. W pracy zastosowano trzy mikroskopy SEM:

- Nova NanoSEM 200 FEI z systemem EDAX (Oxford Instruments), AGH WIMiC (Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki, Akademia Górniczo-Hutnicza) – użyty do obserwacji materiałów referencyjnych (spiekanych) oraz materiałów domieszkowanych kobaltem, spiekanych w temperaturze 1400°C. Próbki przed pomiarami napylano cienką warstwą węgla, aby zapewnić odpowiednie przewodnictwo elektronowe i zminimalizować efekt ładowania powierzchni.
- Tescan Vega z katodą wolframową i systemem EDAX, VSB – TUO (Techniczny Uniwersytet w Ostrawie) – wykorzystany do obrazowania materiałów domieszkowanych żelazem w formie proszkowej. Obserwacje prowadzono w trybie

mieszanym SE/BSE, przy napięciu przyspieszającym 15 kV. W celu zwiększenia przewodnictwa, próbki napylano cienką warstwą złota. Obrazy rejestrowano w losowo wybranych obszarach, co pozwalało na uzyskanie reprezentatywnych danych.

- Scios 2 (ThermoFisher Scientific) z układem EDS, AGH WIMiC – zastosowany do analizy materiałów domieszkowanych kobaltem (proszki oraz materiały spiekane w 1200°C), materiałów domieszkowanych żelazem (spiekanych) oraz materiałów współdomieszkowanych (zarówno w formie proszkowej, jak i spiekanej). Próbki przed analizą napylano warstwą węgla. W celu zapewnienia wiarygodności wyników, dla każdej próbki wykonano co najmniej trzy niezależne analizy EDS.

Obrazy rejestrowano w losowo wybranych obszarach, aby uniknąć selektywności pomiaru oraz ograniczyć wpływ lokalnych anomalii. W przypadku wybranych materiałów domieszkowanych żelazem i kobaltem przeprowadzono również mapowanie pierwiastków metodą EDS.

Pomiary przewodności elektrycznej

W celu oceny właściwości elektrycznych badanych materiałów w formie spieków wykonano pomiary całkowitej rezystancji (w warunkach przepływu prądu stałego). Na podstawie uzyskanych wartości rezystancji, wymiarów geometrycznych próbek oraz z wykorzystaniem prawa Ohma możliwe było wyznaczenie przewodności właściwej.

Pomiary wykonano metodą stałoprądową w układzie dwu-elektrodowym, z wykorzystaniem aparatury firmy Fine Instruments, w skład której wchodził multimetr Keysight Technology odpowiedzialny za generowanie sygnału prądowego oraz rejestrację rezystancji próbki. Próbki miały postać walców o zdefiniowanych wymiarach (średnica i wysokość) i były umieszczane pomiędzy dwiema elektrodami platynowymi. Prąd doprowadzano bezpośrednio do elektrod, a temperaturę w ich bezpośrednim sąsiedztwie rejestrowano za pomocą termopar. Układ pomiarowy (próbka, elektrody i termopary) umieszczony był w piecu rurowym realizującym zaprogramowany przebieg temperaturowy. Pomiary przeprowadzano w atmosferze powietrza w zakresie temperatur 300–700°C, z krokiem 50°C. Przed każdym pomiarem układ stabilizowano przez 30 minut w zadanej temperaturze. Każdy pomiar rezystancji składał się z dziesięciu pomiarów cząstkowych,

przy czym stosowano zmienną polaryzację sygnału prądowego, co pozwalało zminimalizować wpływ rezystancji elektrod oraz przewodów pomiarowych. Wartość oporu próbki w danej temperaturze wyznaczana była jako średnia z tych dziesięciu pomiarów. Na podstawie tej rezystancji R [Ω], wysokości próbki l [cm] oraz jej przekroju poprzecznego A [cm^2], obliczano przewodność właściwą σ [$S \cdot cm^{-1}$]. Przekształcenie wyrażenia na konduktancję próbki G [S] jako odwrotności rezystancji:

$$\mathrm{G} = R^{-1} = \sigma \frac{A}{l} \tag{3.2}$$

prowadzi do równania na przewodność właściwą σ:

$$\sigma = \frac{l}{RA} \tag{3.3}$$

Na podstawie uzyskanych wartości przewodności elektrycznej w funkcji temperatury, wyznaczono energię aktywacji przewodnictwa elektrycznego E_a [eV] korzystając z zależności przewodności σ od temperatury (zależność typu Arrheniusa (3.4)) po przekształceniu jej do formy liniowej (3.5):

$$\sigma = \sigma_0 e^{-\frac{E_a}{k_B T}} \tag{3.4}$$

$$\ln(\sigma \mathrm{T}) = \ln(\sigma_0 T) + \left(-\frac{E_a}{k_B}\right)\left(\frac{1}{T}\right) \tag{3.5}$$

gdzie: σ – przewodność właściwa [$S \cdot cm^{-1}$], σ_0 – czynnik przedwykładniczy [$S \cdot cm^{-1}$], T – temperatura [K], E_a – energia aktywacji przewodnictwa elektrycznego [eV], k_B – stała Boltzmanna ($8{,}617 \cdot 10^{-5}$ $eV \cdot K^{-1}$). Wyznaczenie wartości współczynnika nachylenia prostych dopasowanych do wykresów ln(σT)=f(1/T) umożliwia obliczenie wartości energii aktywacji przewodnictwa dla danego materiału. Czynnik przedwykładniczy σ_0 opisuje wpływ parametrów niezależnych od energii aktywacji, takich jak liczba dostępnych nośników ładunku, ich ruchliwość czy struktura sieci krystalicznej. W przybliżeniu jego wartość może być opisana zależnością:

$$\sigma_0 = \frac{N_{jon} \cdot e^2 \cdot D_0}{k_B \cdot T} \tag{3.6}$$

gdzie: N_{jon} – liczba nośników ładunku [cm^{-3}], e – ładunek elementarny ($1{,}602 \cdot 10^{-19}$ C), D_0 – współczynnik dyfuzji nośników przy $T \rightarrow \infty$ [$cm^2 \cdot s^{-1}$], T – temperatura [K]. Czynnik ten można interpretować jako graniczną przewodność materiału w warunkach braku bariery energetycznej dla transportu ładunku, tj. gdy $E_a = 0$.

Pomiar powierzchni właściwej metodą BET

Powierzchnię właściwą dla wybranych materiałów proszkowych domieszkowanych kationami metali przejściowych wyznaczono w oparciu o analizę izoterm adsorpcji azotu w niskiej temperaturze, zgodnie z modelem Brunauera–Emmetta–Tellera (BET). Metoda ta pozwala na wyznaczenie powierzchni właściwej poprzez określenie objętości adsorbatu tworzącego monomolekularną warstwę na powierzchni próbki.

Pomiarów dokonano przy użyciu analizatora powierzchni Micromeritics ASAP 2040. Analizy prowadzono w temperaturze ciekłego azotu (–196°C), przy wykorzystaniu próbek o masie około 0,1 g i frakcji ziarnowej mieszczącej się w zakresie 0,4–0,6 mm. Przed pomiarami próbki były odgazowywane w temperaturze 400°C, pod ciśnieniem 10^{-5} mbar przez 12 godzin, w celu usunięcia zaadsorbowanych zanieczyszczeń oraz wilgoci. Wyznaczenie powierzchni właściwej oparto na klasycznej formie równania izotermy BET w postaci liniowej:

$$\frac{x}{a(1-x)} = \frac{1}{a_m C} + \frac{C-1}{a_m C} \cdot x \tag{3.7}$$

gdzie: $x = p/p_0$ – ciśnienie względne (p – ciśnienie robocze, p_0 – ciśnienie pary nasyconej adsorbatu), a – ilość zaadsorbowanego gazu [$mol \cdot g^{-1}$], a_m – ilość adsorbatu w monowarstwie [$mol \cdot g^{-1}$], C – stała BET, zależna od ciepła adsorpcji. Dla zakresu ciśnień względnych $0{,}05<x<0{,}30$, zależność ta przyjmuje formę liniową, co umożliwia wyznaczenie wartości a_m, a tym samym obliczenie powierzchni właściwej materiału. Znając pole powierzchni cząsteczki azotu oraz objętość molową, możliwe było przeliczenie pojemności monowarstwy na wartość powierzchni właściwej, wyrażoną w jednostkach [$m^2 \cdot g^{-1}$].

Spektroskopia absorpcji promieniowania X (XAS)

Spektroskopia absorpcji promieniowania X, określana powszechnie skrótem XAS (ang. *X-ray Absorption Spectroscopy*), należy do grupy technik spektroskopii atomowej i znajduje zastosowanie w badaniach lokalnej struktury chemicznej oraz elektronowej pierwiastków obecnych w różnego rodzaju materiałach. Technika ta opiera się na rejestrowaniu zjawiska absorpcji promieniowania X przez atomy znajdujące się w próbce, która może występować w postaci ciała krystalicznego, amorficznego, cieczy lub gazu. Źródłem promieniowania X w technice XAS jest zazwyczaj synchrotron, umożliwiający generowanie wiązki o bardzo wysokiej intensywności, jasności oraz kolimacji, a także zapewniający szeroki zakres energii fotonów (od ok. 0,1 do 100 keV). Parametry te są nieosiągalne dla klasycznych lamp rentgenowskich, co czyni synchrotronowe źródła promieniowania niezbędnymi w precyzyjnych analizach XAS. Podczas pomiaru dochodzi do absorpcji promieniowania X przez elektrony z wewnętrznych powłok elektronowych badanego atomu. W wyniku absorpcji fotonu o energii przekraczającej energię wiązania elektronu, dochodzi do jego wybicia z atomu i powstania tzw. fotoelektronu. Energia, przy której zachodzi taki proces, odpowiada charakterystycznej krawędzi absorpcji danego pierwiastka. W zależności od powłoki, z której pochodzi elektron, wyróżnia się krawędzie *K* (dla powłoki n = 1), L (n = 2) oraz M (n = 3).

Otrzymane widmo XAS przedstawia współczynnik absorpcji promieniowania w funkcji energii fotonów i dzieli się na dwa podstawowe obszary: XANES (ang. *X-ray Absorption Near Edge Structure*) oraz EXAFS (ang. *Extended X-ray Absorption Fine Structure*). W zakresie XANES, który obejmuje okolice krawędzi absorpcji (zwykle od ok. 30 eV poniżej do 50–80 eV powyżej niej), obserwuje się tzw. główną krawędź absorpcji – gwałtowny wzrost absorpcji promieniowania X, będący efektem wybicia elektronu z powłoki wewnętrznej. W przypadku wielu pierwiastków, szczególnie metali przejściowych, w zakresie energii tuż powyżej krawędzi absorpcji, pojawia się wyraźne maksimum, określane jako biała linia (ang. *white line*). Jej obecność wynika z intensywnych przejść elektronowych z orbitalu *s* (np. *1s* dla krawędzi *K*) do niezapełnionych stanów *d* lub *p* o określonej symetrii, a jej intensywność koreluje z liczbą dostępnych, niezajętych poziomów energetycznych – a tym samym często ze stopniem utlenienia badanego pierwiastka. Po wybiciu elektronu z wewnętrznej powłoki dochodzi do emisji

tzw. fotoelektronu, który ulega wielokrotnemu rozproszeniu na otaczających go atomach lub jonach. Właśnie to zjawisko rozpraszania leży u podstaw drugiego obszaru widma XAS – EXAFS, który obejmuje zakres energii rozciągający się od ok. 50 eV do nawet 1000 eV powyżej energii krawędzi absorpcji. Kształt widma w zakresie EXAFS zawiera informacje o kolejnych sferach koordynacyjnych wokół atomu absorbującego, pozwalając na określenie typu i liczby sąsiadujących atomów oraz ich odległości z bardzo dużą precyzją (rzędu 0,0015 nm). Do pełnej interpretacji tego obszaru konieczne jest zastosowanie obliczeń opartych na mechanice kwantowej, uwzględniających możliwe trajektorie rozpraszania fotoelektronu.

W ramach pracy badania XAS zostały przeprowadzone w Narodowym Centrum Promieniowania Synchrotronowego SOLARIS w Krakowie, na linii badawczej ASTRA (dawniej SOLABS). Linia ta została zaprojektowana specjalnie z myślą o badaniach w zakresie tzw. średnich energii promieniowania rentgenowskiego (ang. *tender energy range*), obejmującym m.in. krawędzie *K* pierwiastków takich jak wapń (Ca-K, ~4,04 keV), tytan (Ti-K, ~4,97 keV), żelazo (Fe-K, ~7,11 keV) oraz kobalt (Co-K, ~7,71 keV). Możliwe jest na niej prowadzenie pomiarów zarówno w trybie transmisyjnym, jak i fluorescencyjnym, w zależności od stężenia pierwiastka absorbującego oraz właściwości próbki.

Do pomiarów zastosowano próbki w postaci drobnoziarnistych proszków zawierających domieszki kationów metali przejściowych, a także odpowiadające im składy referencyjne. W większości przypadków materiały zostały sprasowane w formie pastylek, przygotowanych poprzez zmieszanie odpowiedniej ilości proszku z celulozą mikrokrystaliczną. Ilość materiału aktywnego w pastylce dobierano indywidualnie, w zależności od składu próbki, na podstawie wyliczeń stosunku mas materiału i celulozy w dedykowanym programie obliczeniowym, tak aby uzyskać optymalne warunki absorpcji promieniowania. Dla pierwiastków, których zawartość w próbce była wysoka (powyżej 20% mol.), takich jak tytan, stosowano tryb transmisyjny, natomiast dla kobaltu i żelaza, obecnych w znacznie niższych stężeniach, rejestrację prowadzono w trybie fluorescencyjnym. Widma zarejestrowano w zakresie XANES dla krawędzi *K* tytanu, kobaltu i żelaza. Wszystkie materiały odniesienia (np. tlenki odpowiednich pierwiastków) mierzono w postaci proszków naniesionych na kapton. W celu zapewnienia odpowiedniej jakości sygnału oraz powtarzalności pomiarów wykonano dwa niezależne pomiary dla tytanu, natomiast cztery dla kobaltu i żelaza, ze względu na ich niższą zawartość w próbce.

Uzyskane widma zostały uśrednione, a następnie poddane obróbce numerycznej: znormalizowane i wstępnie zanalizowane przy użyciu programu Athena, będącego częścią pakietu Demeter, powszechnie stosowanego w analizie danych XAS.

Spektroskopia absorpcyjna UV-Vis-NIR

Spektroskopia absorpcyjna w zakresie UV–Vis–NIR jest powszechnie stosowaną metodą analizy właściwości optycznych materiałów, umożliwiającą identyfikację przejść elektronowych oraz oszacowanie szerokości przerwy energetycznej (ang. *band gap*). Metoda ta opiera się na zjawisku absorpcji promieniowania elektromagnetycznego w wyniku wzbudzenia elektronów z poziomu podstawowego do stanu wzbudzonego. W przypadku materiałów nieorganicznych – takich jak badane materiały perowskitowe zawierające jony metali przejściowych, obserwowane pasma absorpcyjne mogą być związane z przejściami wewnątrzpowłokowymi typu *d–d*, czyli przejściami pomiędzy orbitalami *d* w obrębie tego samego jonu metalu, z przejściami typu przeniesienia ładunku (ang. *charge transfer*, CT), polegającymi na transferze elektronu między ligandem a metalem – przykładowo z orbitali 2p tlenu do orbitalu 3d kationu metalu przejściowego (ang. *ligand-to-metal charge transfer*, LMCT), a także z fundamentalnym przejściem elektronowym z pasma walencyjnego do pasma przewodnictwa, które definiuje szerokość przerwy wzbronionej danego materiału. Do ilościowego oszacowania wartości przerwy energetycznej najczęściej stosuje się metodę Tauc'a. W tym podejściu analizuje się zależność współczynnika absorpcji α od energii fotonu hν, gdzie h to stała Plancka (6,626 × 10^{-34} J·s), a ν – częstość promieniowania (Hz). Energia fotonu hν może być również wyrażona w elektronowoltach (1 eV = 1,602 × 10^{-19} J), co jest praktycznym przelicznikiem w spektroskopii UV–Vis. Zależność tę opisuje równanie Tauc'a:

$$(\alpha h\nu)^n = A\left(h\nu - E_g\right) \tag{3.8}$$

W powyższym równaniu A oznacza stałą materiałową, E_g to energia przerwy energetycznej, a wykładnik n zależy od charakteru przejścia – wartość n=½ przyjmuje się dla przejść bezpośrednich dozwolonych, natomiast n=2 dla przejść pośrednich dozwolonych. W celu wyznaczenia wartości E_g sporządza się wykres Tauc'a, przedstawiając zależność $(\alpha h\nu)^n$

w funkcji hv, a następnie dokonuje się ekstrapolacji liniowego fragmentu krzywej do punktu przecięcia z osią energii. Punkt ten odpowiada wartości przerwy wzbronionej.

W niniejszej pracy rejestrowano widma absorpcyjne w zakresie długości fali 300–850 nm, co odpowiada zakresowi energii fotonów od około 1,5 do 4,1 eV. Pomiarów dokonano przy użyciu spektrofotometru PerkinElmer LAMBDA 1050 UV/Vis/NIR, umożliwiającego analizę w szerokim zakresie 175–3300 nm. Aparat wyposażony jest w lampę deuterową (dla zakresu UV) oraz halogenowo-wolframową (dla zakresu Vis i NIR), a także w detektory InGaAs i PbS, chłodzone za pomocą układu Peltiera, co zapewnia wysoką stabilność temperaturową i precyzyjne rejestrowanie sygnału. W prezentowanych badaniach skupiono się na zakresie 300–850 nm, co obejmuje zarówno nadfiolet, jak i całość światła widzialnego, a także fragment bliskiej podczerwieni. Pomiarów dokonywano dla materiałów w postaci proszków dla wybranych próbek domieszkowanych żelazem i kobaltem, które umieszczano w specjalnym uchwycie do analizy próbek w takiej formie, bez konieczności ich rozpuszczania czy prasowania.

Pomiary metodą spektroskopii absorpcyjnej UV-Vis-NIR wykonano we współpracy z zespołem prof. Julii Pérez-Prieto i prof. Raquel E. Galian (ICMol, Uniwersytet w Walencji, Paterna, Hiszpania).

3.2.2. Testy katalityczne

Materiały na bazie układów $Ca_{0,8}Sr_{0,2}TiO_3$ i $Ca_{0,2}Sr_{0,8}TiO_3$ domieszkowane jonami kobaltu, żelaza oraz współdomieszkowane tymi jonami zostały wybrane do badań katalitycznych na podstawie dobrze udokumentowanej aktywności tlenków tych metali przejściowych w reakcjach utleniania, redukcji oraz w procesach fotokatalitycznych [207–213]. Jony pierwiastków bloku *d*, w szczególności kobaltu i żelaza, ze względu na możliwość łatwej zmiany stopnia utlenienia oraz zdolność do generowania powierzchniowych centrów aktywnych, odgrywają kluczową rolę w wielu reakcjach katalitycznych i fotokatalitycznych, umożliwiając efektywny transfer elektronów pomiędzy substratami a powierzchnią katalizatora [213–215].

Zastosowanie mieszanego układu perowskitowego $Ca_{1-x}Sr_xTiO_3$ jako nośnika dla jonów kobaltu i żelaza stanowi korzystne podejście do projektowania katalizatorów, pozwalające na dostosowanie właściwości strukturalnych materiału poprzez kontrolę składu

podsieci A. Jednocześnie zastąpienie jonów Ti^{4+} jonami metali o niższym stopniu utlenienia może prowadzić do generowania wakancji tlenowych, które odgrywają istotną rolę w mechanizmach redoksowych oraz w tworzeniu powierzchniowych centrów aktywnych. Wakancje tlenowe w perowskitach istotnie zwiększają mobilność jonów tlenu (O^{2-}), co jest szczególnie korzystne w reakcjach katalitycznych przebiegających zgodnie z mechanizmem Marsa–van Krevelena [33]. Według tego mechanizmu substraty są utleniane tlenem pochodzącym bezpośrednio ze struktury katalizatora, który następnie uzupełniany jest z fazy gazowej. Taki sposób wymiany tlenu determinuje wysoką aktywność tych materiałów w procesie selektywnej katalitycznej redukcji NO_x (SCR-NH_3), selektywnego utleniania amoniaku (SCO-NH_3) oraz reakcji katalitycznego rozkładu amoniaku (DeNH_3) i całkowitego utleniania metanolu (TOM) [216]. W przypadku uwodornienia jonów chloranowych(V) kluczowa jest równomierna dyspersja platyny na powierzchni nośnika, w tym przypadku mieszanego układu perowskitowego, co zapewnia stabilizację aktywnej fazy metalicznej, odpowiedni dostęp substratów do centrów aktywnych i sprzyja efektywnej aktywacji wodoru. Dodatkową funkcję mogą pełnić jony żelaza wprowadzone do struktury perowskitu, które uczestniczą w transferze elektronów oraz wspomagają dysocjację cząsteczek wodoru. Jak udokumentowano w literaturze, zastosowanie jonów żelaza w postaci tlenków lub jako składnika nośników katalitycznych może prowadzić do wyraźnego wzmocnienia aktywności układów uwodorniających, zwłaszcza w obecności metali szlachetnych [217, 218]. W przypadku fotokatalitycznego rozkładu błękitu metylenowego, jony kobaltu i żelaza wpływają na strukturę elektronową perowskitu, prowadząc do zwężenia pasma wzbronionego oraz powstawania centrów wychwytu nośników ładunku, co ogranicza rekombinację elektronów i dziur [115, 219, 220]. Dodatkowo obecność tych jonów może sprzyjać generowaniu reaktywnych form tlenu (ang. *reactive oxygen species*, ROS), co zwiększa skuteczność procesu fotokatalitycznego w zakresie promieniowania widzialnego [221].

Katalityczny rozkład amoniaku (DeNH_3)

Testy katalitycznego rozkładu amoniaku pod wpływem temperatury (ang. Decomposition of NH_3, DeNH_3), reakcji stanowiącej jedno z podejść do eliminacji tego związku z gazów procesowych, przeprowadzono dla wybranych materiałów proszkowych

domieszkowanych kobaltem oraz odpowiadających im składów referencyjnych. Każda próbka była umieszczana, w postaci stałego złoża, w kwarcowym reaktorze przepływowym. Masa próbki wynosiła 90 mg, a do testów stosowano frakcję ziarnową o zakresie 160–315 μm. Pomiary prowadzono w zakresie temperatur 250–850°C przy liniowej szybkości wzrostu temperatury równej 10°C/min. Gaz reakcyjny stanowiła mieszanina o klasie czystości 99,999%, zawierająca 1% mol. NH_3 rozcieńczony w helu. Gazy doprowadzano do reaktora z przepływem 50 mL/min, co odpowiadało przestrzennej prędkości przepływu równej 300 mL/(h·g_{kat}), gdzie g_{kat} oznacza gram katalizatora. Testy prowadzono w warunkach ciśnienia atmosferycznego.

Przed rozpoczęciem właściwego pomiaru, materiały poddawano wstępnej aktywacji polegającej na redukcji w przepływie gazu H_2 przez określony czas. Dla materiałów referencyjnych aktywacja trwała 0,5 godziny, natomiast dla próbek domieszkowanych kobaltem – 2 godziny. Skład gazów wylotowych rejestrowano za pomocą kwadrupolowego spektrometru masowego (UMS TDS; PREVAC), umożliwiającego obserwację zawartości substratów i produktów reakcji w funkcji temperatury. Do obliczeń konwersji zastosowano sygnał rejestrowany przy m/z = 16, który odpowiada fragmentowi NH_2^+ powstającemu w wyniku fragmentacji cząsteczki amoniaku w komorze jonizacji spektrometru masowego. Wartość m/z, wykorzystywana jest w spektrometrii masowej do rozróżniania i identyfikacji cząsteczek. Odpowiada ona masie jonu podzielonej przez jego ładunek (np. dla jonu NH_3^+ o masie 17 i ładunku +1, m/z wynosi 17). Choć wartość m/z = 17 lepiej odpowiada pełnej cząsteczce NH_3, zastosowanie sygnału m/z = 16 wynikało z przyjętej konfiguracji pomiarowej i zapewniało wystarczającą czułość dla określenia zmian stężenia amoniaku w funkcji temperatury. Stopień konwersji amoniaku obliczano na podstawie zmian intensywności sygnału m/z = 16, zgodnie z równaniem:

$$(NH_3)_{konwersja} = \left(\frac{[NH_3]_{we} - [NH_3]_{wyj}}{[NH_3]_{we}}\right) \times 100\% \qquad (3.9)$$

gdzie: $[NH_3]_{we}$ – intensywność sygnału m/z = 16 w mieszaninie doprowadzanej do reaktora (przy temperaturze początkowej), $[NH_3]_{wyj}$ – intensywność sygnału m/z = 16 w gazach wylotowych w danej temperaturze.

Testy katalitycznego rozkładu amoniaku ($DeNH_3$) zostały przeprowadzone we współpracy z grupą badawczą prof. Lucjana Chmielarza (Wydział Chemii, Uniwersytet Jagielloński, Kraków).

Katalityczne całkowite utlenianie metanolu (TOM)

Testy katalityczne całkowitego utleniania metanolu (ang. *total oxidation of methanol*, TOM) przeprowadzono dla wybranych materiałów proszkowych domieszkowanych jonami kobaltu. Badania miały na celu określenie aktywności katalitycznej materiałów wobec modelowego związku z grupy lotnych związków organicznych (ang. *volatile organic compounds*, VOC), jakim jest metanol. Każda próbka, w ilości 100 mg, była umieszczana w postaci stałego złoża w kwarcowym mikroreaktorze przepływowym. Frakcja ziarnowa stosowana w badaniach mieściła się w zakresie 160–315 µm. Pomiar prowadzono w zakresie temperatur od 100 do 550°C, przy liniowej szybkości wzrostu temperatury wynoszącej 10°C/min, w warunkach ciśnienia atmosferycznego. Do układu reakcyjnego doprowadzano mieszaninę gazową zawierającą 0,5% obj. CH_3OH, 4,5% obj. O_2 oraz 95% obj. He, przy całkowitym przepływie równym 50 mL/min. Metanol wprowadzano za pomocą izotermicznego nasycacza wypełnionego wodnym roztworem alkoholu i utrzymywanego w temperaturze 0°C. Skład gazów wylotowych monitorowano za pomocą czterokanałowego spektrometru masowego (RGA 200, PREVAC), który umożliwiał ciągłą rejestrację zmian stężeń substratów i produktów reakcji. Sygnał odpowiadający He (m/z = 4) wykorzystywano jako standard wewnętrzny, kompensujący ewentualne wahania ciśnienia w układzie. W celu kalibracji czułości linii masowej zastosowano handlowo dostępne mieszaniny gazowe. Stopień konwersji metanolu wyrażano na podstawie zmian intensywności sygnału przypisanego jonom m/z = 31 (odpowiadającym fragmentowi CH_3O^+ pochodzącemu z cząsteczki metanolu), zgodnie z równaniem:

$$(CH_3OH)_{konwersja} = \left(\frac{[CH_3OH]_{we} - [CH_3OH]_{wyj}}{[CH_3OH]_{we}}\right) \times 100\% \qquad (3.10)$$

gdzie: $[CH_3OH]_{we}$ – intensywność sygnału m/z = 31 dla gazu doprowadzanego do reaktora (w temperaturze początkowej), $[CH_3OH]_{wyj}$ – intensywność sygnału m/z = 31 w gazach

wylotowych dla danej temperatury. Całkowite utlenianie metanolu (TOM) obejmuje przebieg reakcji zgodnie z równaniem:

$$2CH_3OH + 3O_2 \rightarrow 2CO_2 + 4H_2O \tag{3.11}$$

Obecność produktów utleniania, takich jak dwutlenek węgla (CO_2, m/z = 44) i woda (H_2O, m/z = 18), potwierdzała skuteczność procesu utleniania. W analizie uwzględniano także ewentualne produkty pośrednie, takie jak tlenek węgla (CO, m/z = 28) i formaldehyd (HCHO, m/z = 30), których obecność mogłaby wskazywać na niepełne utlenienie metanolu.

Testy katalitycznego całkowitego utleniania metanolu (TOM) zostały przeprowadzone we współpracy z grupą badawczą prof. Lucjana Chmielarza (Wydział Chemii, Uniwersytet Jagielloński, Kraków).

Selektywna katalityczna redukcja NO_x za pomocą amoniaku (NH_3-SCR) i selektywne katalityczne utlenianie amoniaku (NH_3-SCO)

Aktywność katalityczną badanych materiałów oceniano w dwóch modelowych reakcjach środowiskowych: selektywnym katalitycznym utlenianiu amoniaku (NH_3-SCO) oraz selektywnej katalitycznej redukcji tlenków azotu amoniakiem (NH_3-SCR). Obie reakcje prowadzono w atmosferze gazów reakcyjnych, przepływających przez złoże katalizatora (próbki) umieszczone w kwarcowym reaktorze przepływowym, pracującym pod ciśnieniem atmosferycznym. Reaktor stanowił część mikroreaktorowego układu eksperymentalnego, umożliwiającego prowadzenie pomiarów zarówno w trybie dynamicznego wzrostu temperatury, jak i w warunkach izotermicznych.

Testy katalityczne przeprowadzono dla wybranych materiałów z serii domieszkowanej żelazem, w formie proszków po kalcynacji. W każdej serii pomiarowej stosowano 200 mg katalizatora o uziarnieniu 160–315 μm. Przed rozpoczęciem pomiarów próbki aktywowano w przepływie powietrza (100 $mL \cdot min^{-1}$) w temperaturze 200°C przez 60 minut. Następnie prowadzono etapowy wzrost temperatury i pomiary izotermiczne w zakresie 200–350°C. Dla każdego progu temperaturowego rejestrowano skład gazów wylotowych po uprzedniej stabilizacji układu. Szczegółowy program temperaturowy obejmował wzrost temperatury z szybkością 2°C/min pomiędzy kolejnymi progami oraz

pomiary izotermiczne trwające odpowiednio 180 min prowadzone co 25°C w zakresie 200–250°C, oraz co 25–50°C, w zależności od użytego katalizatora, w zakresie 250-350°C.

W przypadku reakcji selektywnego utleniania amoniaku (NH_3-SCO) do reaktora wprowadzano mieszaninę gazową zawierającą 0,035% mol. NH_3 w azocie, przy całkowitym przepływie 100 mL/min. Zawartość tlenu w mieszaninie reakcyjnej wynosiła 20 mol%, co odpowiadało warunkom utleniania amoniaku w obecności nadmiaru tlenu. W pomiarach selektywnej redukcji NO_x amoniakiem (NH_3-SCR) stosowano mieszaninę gazową zawierającą: 0,035% mol. NH_3 w N_2, 0,035% mol. NO w He oraz 2% mol. O_2 w N_2. Całkowity przepływ mieszaniny reakcyjnej również wynosił 100 mL/min. Skład gazów wylotowych monitorowano za pomocą spektrometru w podczerwieni z transformatą Fouriera (FT-IR, model Antaris IGS, Nicolet), umożliwiającego jednoczesną detekcję głównych reagentów (NH_3 oraz NH_3 i NO w odpowiednio dla procesu NH_3-SCO i NH_3-SCR) oraz produktów reakcji, takich jak NO_2, N_2O i pary wodnej, a w przypadku NH_3-SCO również NO.

Stopień konwersji amoniaku (NH_3) w przypadku obu procesów NH_3-SCO oraz NH_3-SCR obliczano zgodnie z równaniem:

$$(NH_3)_{konwersja} = \left(\frac{[NH_3]_{we} - [NH_3]_{wyj}}{[NH_3]_{we}}\right) \times 100\% \qquad (3.12)$$

gdzie: $[NH_3]_{we}$ – stężenie NH_3 w mieszaninie doprowadzanej do reaktora, $[NH_3]_{wyj}$ – stężenie NH_3 w gazach wylotowych w stanie stacjonarnym. Analogicznie, dla reakcji NH_3-SCR, obliczano konwersję tlenku azotu (NO), wykorzystując jego stężenia na wejściu i wyjściu. Dla reakcji NH_3-SCO selektywność względem azotu cząsteczkowego (N_2), będącego produktem pożądanym, obliczano pośrednio – jako różnicę pomiędzy konwersją NH_3 a udziałem produktów ubocznych, zgodnie z równaniem:

$$(N_2)_{selektywność} = \left(1 - \frac{[NO]_{wyj} + [NO_2]_{wyj} + 2[N_2O]_{wyj}}{[NH_3]_{we} - [NH_3]_{wyj}}\right) \times 100\% \qquad (3.13)$$

Licznik stanowi całkowita ilość atomów azotu obecna w produktach niepożądanych, a mianownik – ilość azotu pochodzącego z przereagowanego amoniaku.

Selektywność względem poszczególnych produktów ubocznych (NO, NO_2, N_2O) wyznaczano na podstawie ich udziału w całkowitej ilości niepożądanych produktów azotowych:

$$S_i = \left(\frac{[i]_{wyj}}{[NO]_{wyj} + [NO_2]_{wyj} + [N_2O]_{wyj}} \right) \times 100\% \qquad (3.14)$$

gdzie: S_i – selektywność względem produktu ubocznego *i*, $[i]_{wyj}$ – stężenie danego produktu w gazach wylotowych. Zastosowanie identycznych warunków przepływu, tej samej masy katalizatora oraz jednolitej procedury analitycznej umożliwiło bezpośrednie i rzetelne porównanie aktywności oraz kierunkowości działania badanych materiałów w obu reakcjach.

Testy katalityczne dla wybranych materiałów wykonano we współpracy z zespołem prof. Lucie Obalovej (VSB – TUO, Technical University of Ostrava, Czechy).

Reakcja uwodornienia jonów chloranowych(V)

Reakcja uwodornienia jonów chloranowych(V) (ClO_3^-) stanowi jedno z efektywnych podejść do usuwania tych anionów z zanieczyszczonych wód. Chlorany są trwałymi i toksycznymi zanieczyszczeniami, których obecność budzi obawy ze względu na możliwy wpływ na zdrowie ludzi i środowisko wodne. W roli potencjalnych katalizatorów w reakcji uwodornienia jonów chloranowych(V) badano wybrane materiały domieszkowane żelazem oraz odpowiadające im materiały referencyjne w formie proszkowej. Przed pomiarami katalitycznymi próbki modyfikowano platyną w ilości 5% w stosunku do masy materiału, tak aby zapewnić jak największą dyspersję Pt na powierzchni nośnika perowskitowego. Przed rozpoczęciem pomiarów katalitycznych wszystkie materiały były poddawane aktywacji polegającej na ogrzewaniu ich w atmosferze azotu do temperatury 200°C (przyrost 10°C/min), a następnie przeprowadzeniu redukcji w przepływie wodoru (200°C, 4 h). Całkowity przepływ gazów (N_2 lub H_2) podczas aktywacji wynosił 100 mL/min.

Testy prowadzono w reaktorze wsadowym o objętości 600 mL, w temperaturze pokojowej i pod ciśnieniem atmosferycznym. Roztwór reakcyjny przygotowywano poprzez rozpuszczenie odpowiedniej ilości $NaClO_3$ w wodzie Milli-Q, uzyskując początkowe stężenie chloranów wynoszące 50 ppm. Zawartość reaktora była stale mieszana mechanicznie z prędkością 900 obr/min przy użyciu mieszadła teflonowego.

Reakcję prowadzono w zmiennych warunkach oświetlenia: przy oświetleniu laboratoryjnym, w ciemności lub przy użyciu fotorekatora solarnego. Przed rozpoczęciem właściwej reakcji przeprowadzano nasycenie układu wodorem (przepływ 200 mL/min, czas 2 godziny), którego przepływ następnie utrzymywano przez cały czas trwania reakcji. W pierwszej serii pomiarowej stosowano 1 g katalizatora w formie proszkowej. W kolejnych cyklach reakcji wykorzystywano ten sam materiał katalityczny, odzyskany po poprzednich pomiarach, przy czym jego masa ulegała stopniowemu zmniejszeniu. Analiza składu roztworu po reakcji prowadzona była metodą chromatografii jonowej, z wykorzystaniem aparatu 883 Basic IC Plus (Metrohm) wyposażonego w detektor przewodnościowy i supresor chemiczny. Rozdział anionów prowadzono na kolumnie Metrosep A Supp 5–150/4.0.

Badania reakcji uwodornienia jonów chloranowych(V) przeprowadzono we współpracy z grupą prof. A. Eduardo Palomares (ITQ, Politechnika w Walencji, Hiszpania).

Fotokatalityczny rozkład błękitu metylenowego

Reakcja fotokatalitycznego rozkładu błękitu metylenowego została przeprowadzona w celu oceny aktywności fotokatalitycznej proszkowych materiałów perowskitowych domieszkowanych jonami kobaltu, żelaza oraz ich kombinacją. Proces ten ma istotne znaczenie środowiskowe, gdyż umożliwia weryfikację skuteczności testowanych materiałów w rozkładzie trwałych zanieczyszczeń organicznych, takich jak barwniki obecne w ściekach przemysłowych. Jako związek modelowy wykorzystano błękit metylenowy – barwnik fenotiazynowy o dobrze zdefiniowanych właściwościach spektralnych, wysokiej stabilności i powszechnym zastosowaniu w badaniach fotokatalitycznych.

Do testów przygotowywano wodny roztwór błękitu metylenowego o stężeniu 20 μM w objętości 3 mL, stosując wodę Milli-Q. Przed dodaniem materiału fotokatalitycznego zarejestrowano widmo UV-Vis, określając zależność absorbancji od długości fali. Maksimum absorbancji przypadało na długość fali 664 nm i osiągało wartość 2,4. Następnie do roztworu dodawano 2 mg badanego proszku, pozostawiając mieszaninę na 5 minut bez mieszania w celu umożliwienia częściowej sedymentacji. Zawiesina była niejednorodna – część cząstek pozostawała zawieszona, a część opadała na dno. Pomiary absorbancji obejmowały całkowity sygnał, uwzględniając także efekt rozpraszania światła na zawieszonych cząstkach materiału.

Naświetlanie prowadzono w fotoreaktorze PENN PhD Photoreactor M2, wyposażonym w źródło światła LED o długości fali 450 nm. Moc źródła ustawiono na poziomie 50% mocy maksymalnej (ok. 1,5 W). Próbki były intensywnie mieszane mechanicznie z prędkością 800 obr/min w celu utrzymania możliwie jednorodnej zawiesiny i zapewnienia dobrego kontaktu fazy ciekłej z powierzchnią materiału katalitycznego. Pomiar absorbancji przeprowadzano bezpośrednio po zakończeniu każdego etapu naświetlania z wykorzystaniem spektrofotometru PerkinElmer LAMBDA 1050 UV/Vis/NIR, w zakresie długości fal 400–800 nm. W szczególności monitorowano zmiany intensywności pasma przy 664 nm jako miarę postępu degradacji barwnika. Początkowo czas naświetlania ustalono na 30 minut, jednak w toku optymalizacji został on wydłużony do 3 godzin. Wszystkie testy prowadzono w temperaturze pokojowej; ewentualne zmiany temperatury w wyniku naświetlania nie były monitorowane i mogły wpływać na przebieg procesu. Po każdym cyklu pomiarowym obliczano stopień degradacji barwnika na podstawie zależności:

$$D = \frac{A_0 - A_t}{A_0} \times 100\% \tag{3.15}$$

gdzie: D – stopień degradacji (%), A_0 – wartość początkowej absorbancji błękitu metylenowego, A_t – wartość absorbancji po czasie t naświetlania. Dla wybranych próbek wykonano minimum dwa niezależne eksperymenty w celu oceny powtarzalności uzyskiwanych wyników.

Testy fotokatalitycznego rozkładu błękitu metylenowego wykonano we współpracy z zespołem prof. Julii Pérez-Prieto prof. Raquel E. Galian (ICMol, Uniwersytet w Walencji, Paterna, Hiszpania).

4. BADANIA WŁASNE

4.1 Materiały referencyjne w układzie $CaTiO_3$ – $SrTiO_3$

W celu kompleksowego zbadania wpływu składu chemicznego na właściwości fizykochemiczne materiałów z układu $Ca_{1-x}Sr_xTiO_3$ opracowano serię materiałów referencyjnych, obejmującą pełny zakres składów – od czystego $CaTiO_3$ (x = 0) do czystego $SrTiO_3$ (x = 1), przy skokowej zmianie, co 20% mol. zawartości jonów Ca/Sr. Taki układ umożliwia systematyczną obserwację zmian właściwości materiałów wraz ze stopniowym wzrostem zawartości jonów strontu w podsieci wapnia w układzie $Ca_{1-x}Sr_xTiO_3$.

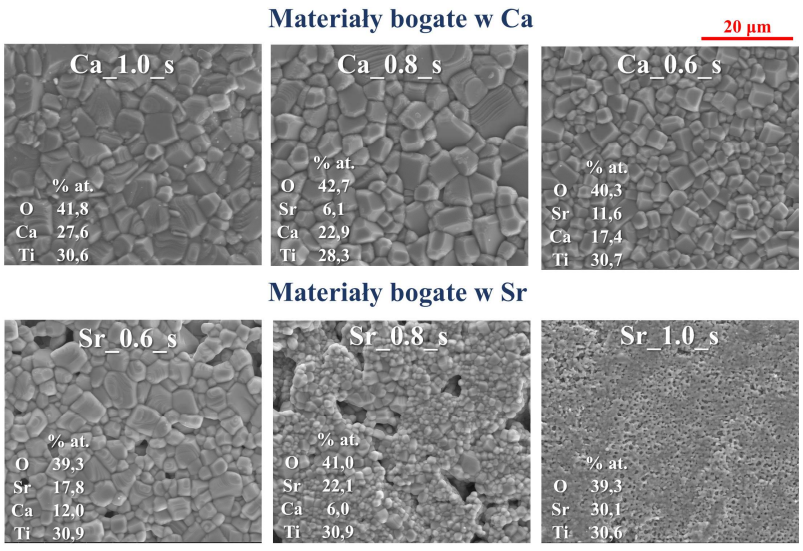
Wszystkie próbki referencyjne zostały poddane spiekaniu w temperaturze 1400°C, co umożliwiło uzyskanie materiałów o dobrze wykształconej strukturze krystalicznej, ograniczenie obecności faz amorficznych i słabo skrystalizowanych oraz uzyskanie materiałów o dobrze wykształconych ziarnach. Na potrzeby dalszych analiz przyjęto następujące rozróżnienie materiałów: materiały, w których udział molowy jonów $Ca^{2+} \geq 60\%$ mol. określono jako materiały bogate w wapń, a materiały, w których udział molowy jonów $Sr^{2+} \geq 60\%$ mol. opisano jako materiały bogate w stront. Wszystkie materiały referencyjne oznaczono zgodnie z systemem etykiet przedstawionym w rozdziale 3.1, opisującym sposób tworzenia nazw próbek w układzie $CaTiO_3$ – $SrTiO_3$. Materiały referencyjne otrzymano z wykorzystaniem dwóch różnych metod syntezy: zmodyfikowanej metody cytrynianowej oraz metody reakcji w fazie stałej, co szczegółowo opisano w rozdziale 3.1. Oznaczenia poszczególnych materiałów przedstawiono w Tabeli 5. W tabeli nie wprowadzono jednak rozróżnienia na metodę syntezy, ani nie zastosowano specjalnych akronimów wskazujących na jej rodzaj, ze względu na dużą ilość informacji zawartą już w samych oznaczeniach materiałów. Informacja o zastosowanej metodzie syntezy będzie podawana w treści pracy oraz w podpisach pod odpowiednimi rysunkami.

Tabela 5. Skład nominalny materiałów referencyjnych oraz ich oznaczenia.

Materiały bogate w wapń			
próbka	$CaTiO_3$	$Ca_{0,8}Sr_{0,2}TiO_3$	$Ca_{0,6}Sr_{0,4}TiO_3$
etykieta	Ca_1.0_s	Ca_0.8_s	Ca_0.6_s
Materiały bogate w stront			
próbka	$SrTiO_3$	$Ca_{0,2}Sr_{0,8}TiO_3$	$Ca_{0,4}Sr_{0,6}TiO_3$
etykieta	Sr_1.0_s	Sr_0.8_s	Sr_0.6_s

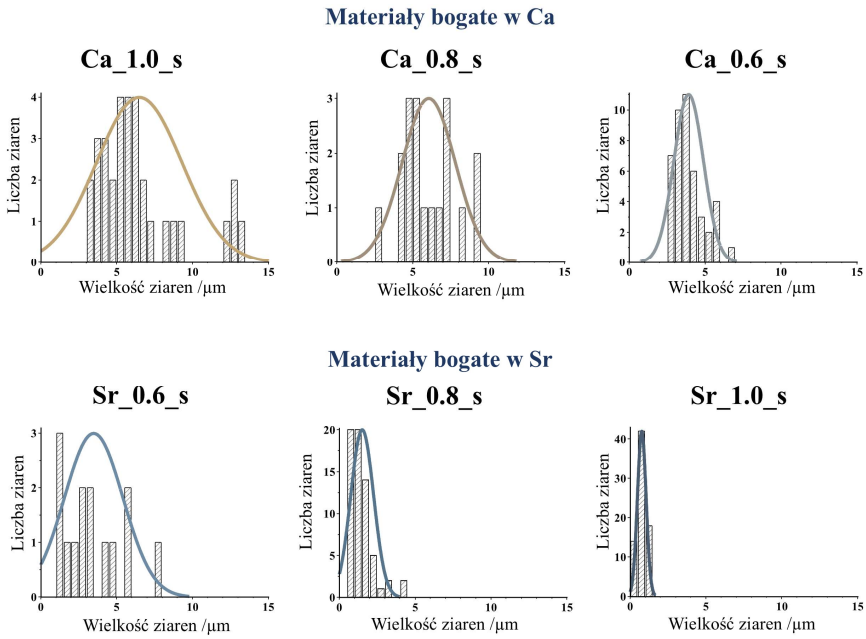
Właściwości mikrostrukturalne

Analizę mikrostruktury materiałów referencyjnych, otrzymanych dwiema metodami – zmodyfikowaną metodą cytrynianową oraz metodą reakcji w fazie stałej – przeprowadzono przy użyciu skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM). Uzupełnienie badań morfologicznych stanowiła analiza składu chemicznego powierzchni wykonana techniką spektroskopii dyspersji energii promieniowania rentgenowskiego (EDS), umożliwiająca oszacowanie średniej zawartości pierwiastków w analizowanych próbkach. Przykładowe mikrofotografie SEM oraz wyniki analizy metodą EDS dla materiałów otrzymanych zmodyfikowaną metodą cytrynianową oraz metodą reakcji w fazie stałej przedstawiono odpowiednio na Rysunkach 13 i 15. Dodatkowo na podstawie zarejestrowanych mikrofotografii dokonano pomiaru wielkości ziaren w otrzymanych spiekach, a wyniki przedstawiono w formie histogramów na Rysunku 14 (wyniki dla materiałów otrzymanych zmodyfikowaną metodą cytrynianową) oraz na Rysunku 16 (wyniki dla materiałów otrzymanych metodą reakcji w fazie stałej). Należy zaznaczyć, że analizując uzyskane wyniki szczególną uwagę poświęcono zależnościom pomiędzy mikrostrukturą a zawartością jonów strontu w podsieci A układu $Ca_{1-x}Sr_xTiO_3$, a także wpływowi zastosowanej metody syntezy na rozrost ziaren i jednorodność mikrostruktury.



Rysunek 13. Mikrofotografie SEM, średni skład chemiczny (wyniki analizy EDS) materiałów referencyjnych, bogatych w wapń oraz bogatych w stront, otrzymanych na drodze zmodyfikowanej metody cytrynianowej.

W przypadku materiałów otrzymanych na drodze zmodyfikowanej metody cytrynianowej (Rysunek 13 oraz Rysunek 14), wraz ze wzrostem zawartości jonów strontu w strukturze $Ca_{1-x}Sr_xTiO_3$ obserwowano stopniowe zmniejszanie się średniego rozmiaru ziaren oraz zwężenie zakresu wielkości ziaren. Przy niskich zawartościach jonów strontu (do ok. 20% mol.) ziarna były większe, o wyraźnie zaznaczonych płaszczyznach wzrostu i wykazywały stosunkowo szeroki, niejednorodny rozkład wymiarów. Przy udziale jonów strontu na poziomie 80% mol., zauważono wyraźne zmniejszenie rozmiarów ziaren oraz większą jednorodność mikrostruktury. Materiał $SrTiO_3$ (Sr_1.0_s) charakteryzował się najmniejszymi wymiarami ziaren oraz wąskim, jednomodalnym rozkładem wielkości ziaren, wskazującym na wysoki stopień jednorodności mikrostruktury.



Rysunek 14. Mikrofotografie SEM, średni skład chemiczny (wyniki analizy EDS) materiałów referencyjnych, bogatych w wapń oraz bogatych w stront, otrzymanych na drodze zmodyfikowanej metody cytrynianowej.

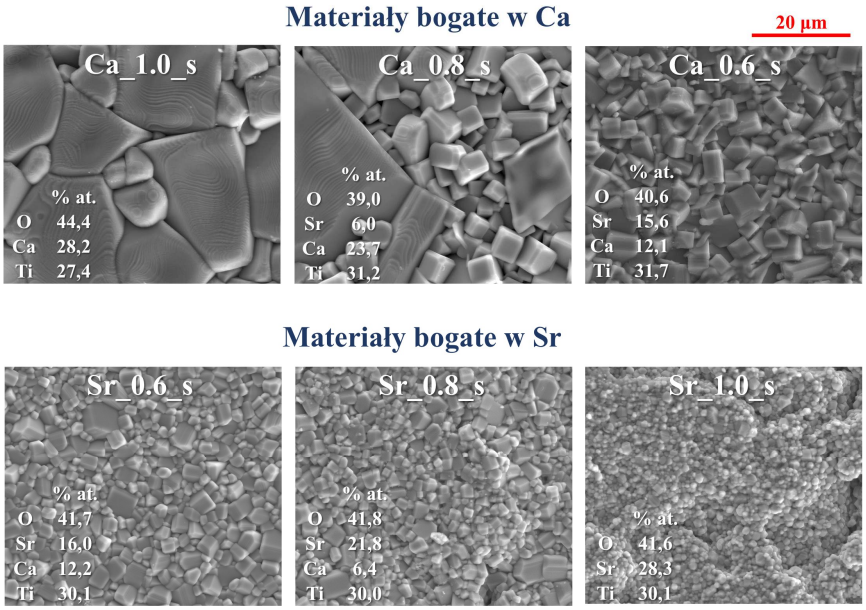
Obserwacje mikroskopowe wykazały ponadto, że wzrost udziału jonów strontu w strukturze $Ca_{1-x}Sr_xTiO_3$ prowadzi do zwiększenia porowatości badanych materiałów, co prawdopodobnie wiąże się z obniżeniem stopnia zagęszczenia i mniejszą gęstością upakowania ziaren. W celu ilościowego potwierdzenia zaobserwowanych tendencji, dla próbek otrzymanych na drodze zmodyfikowanej metody cytrynianowej określono tzw. gęstość objętościową, wyznaczoną na podstawie pomiarów masy oraz wymiarów

geometrycznych spieków. Na tej podstawie obliczono również gęstość względną – jako stosunek uzyskanej wartości gęstości do teoretycznej gęstości fazy perowskitowej. W oparciu o te dane wyznaczono porowatość całkowitą próbek, definiowaną jako różnica między 100% a wartością gęstości względnej, wyrażoną w procentach. Wyniki przedstawiono w Tabeli 6 wraz z medianą rozkładu wielkości ziaren wyznaczaną na podstawie histogramów przedstawionych na Rysunku 14.

Tabela 6. Mediana wielkości ziaren oraz porowatość materiałów referencyjnych otrzymanych zmodyfikowaną metodą cytrynianową.

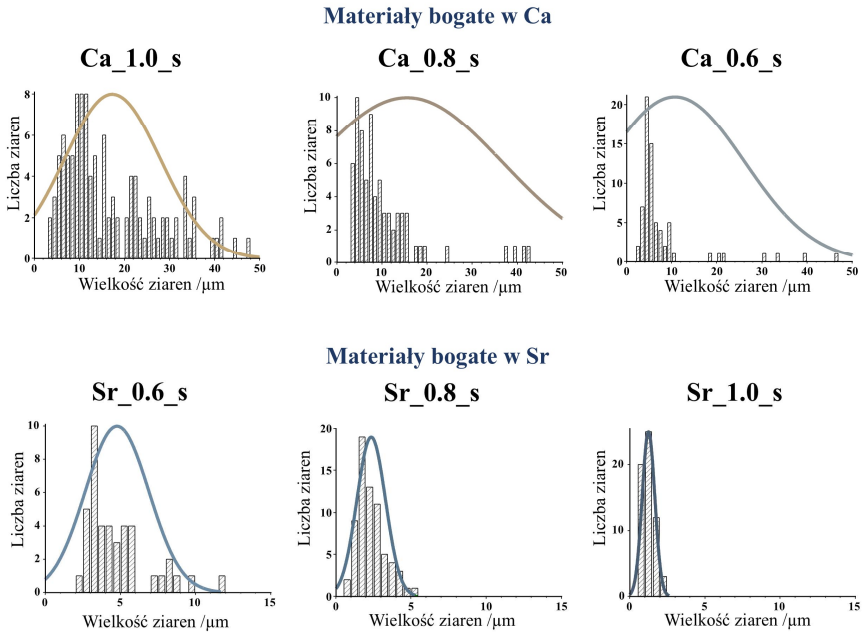
Próbka	**Mediana /µm**	**Porowatość /%**
Ca_1.0_s	5,74	6,8 ± 1,0
Ca_0.8_s	5,64	8,5 ± 0,8
Ca_0.6_s	3,75	5,5 ± 1,9
Sr_0.6_s	3,07	28,8 ± 3,2
Sr_0.8_s	1,33	33,8 ± 2,4
Sr_1.0_s	0,73	21,6 ± 1,6

W przypadku materiałów bogatych w wapń (Ca_1.0_s, Ca_0.8_s oraz Ca_0.6_s), uzyskanych na drodze zmodyfikowanej metody cytrynianowej, stwierdzono istotnie niższą porowatość, wskazującą na większą podatność tych materiałów na zagęszczanie podczas spiekania. Natomiast materiały charakteryzujące się większym udziałem jonów strontu (Sr_0.6_s, Sr_0.8_s oraz Sr_1.0_s) wykazywały znaczny udział porowatości, przekraczającej nawet 20%, pomimo zastosowania wysokiej temperatury spiekania (1400°C). Najprawdopodobniej jest to związane z faktem, iż obecność jonów wapnia sprzyja intensyfikacji procesu spiekania. Znajduje to również odzwierciedlenie w dostępnych danych literaturowych [222, 223], zgodnie z którymi wapń zaliczany jest do najczęściej stosowanych dodatków modyfikujących, poprawiających zagęszczanie i wspomagających rozwój mikrostruktury w materiałach ceramicznych. Na podstawie analizy mediany wielkości ziaren wyraźnie widoczna jest zależność między zawartością jonów strontu a rozmiarem ziaren – wraz ze wzrostem udziału jonów Sr^{2+} w układzie $Ca_{1-x}Sr_xTiO_3$ obserwuje się systematyczny spadek mediany wielkości ziaren, co potwierdza ewolucję mikrostruktury zaobserwowaną na mikrofotografiach SEM.



Rysunek 15. Mikrofotografie SEM, średni skład chemiczny (wyniki analizy EDS) materiałów referencyjnych, bogatych w wapń oraz bogatych w stront, otrzymanych metodą reakcji w fazie stałej.

Analiza wpływu zawartości jonów strontu na mikrostrukturę materiałów otrzymanych metodą reakcji w fazie stałej (Rysunek 15) wykazała tendencje analogiczne do obserwowanych dla próbek otrzymanych zmodyfikowaną metodą cytrynianową. Materiały o najniższej zawartości strontu (Ca_1.0_s, Ca_0.8_s oraz Ca_0.6_s) charakteryzowały się obecnością ziaren o dużych rozmiarach, często przekraczających 20 µm, przy czym udział takich ziaren był najwyższy w próbkach o najniższym udziale jonów strontu. Wraz ze wzrostem zawartości jonów strontu w strukturze perowskitu o wzorze ogólnym $Ca_{1-x}Sr_xTiO_3$ obserwowano stopniowe zmniejszanie się średniej wielkości ziaren oraz zwężenie zakresu wielkości ziaren. W próbkach bogatych w stront (Sr_0.6_s, Sr_0.8_s oraz Sr_1.0_s) mikrostruktura stawała się coraz bardziej jednorodna, co potwierdzają tak mikrofotografie SEM jak i histogramy rozkładu wielkości ziaren przedstawione na Rysunku 16. Analizę mikrostruktury uzupełniono o analizę porowatości otrzymanych materiałów. Wielkości porowatości wyznaczone na podstawie obliczonej gęstości względnej oraz mediany wyznaczone na podstawie pomiarów wielkości ziaren dla poszczególnych składów zestawiono w Tabeli 7.



Rysunek 16. Rozkład wielkości ziaren dla materiałów referencyjnych głównej serii, bogatych w wapń oraz bogatych w stront, otrzymanych metodą reakcji w fazie stałej.

Tabela 7. Mediana wielkości ziaren oraz porowatość materiałów referencyjnych otrzymanych metodą reakcji w fazie stałej.

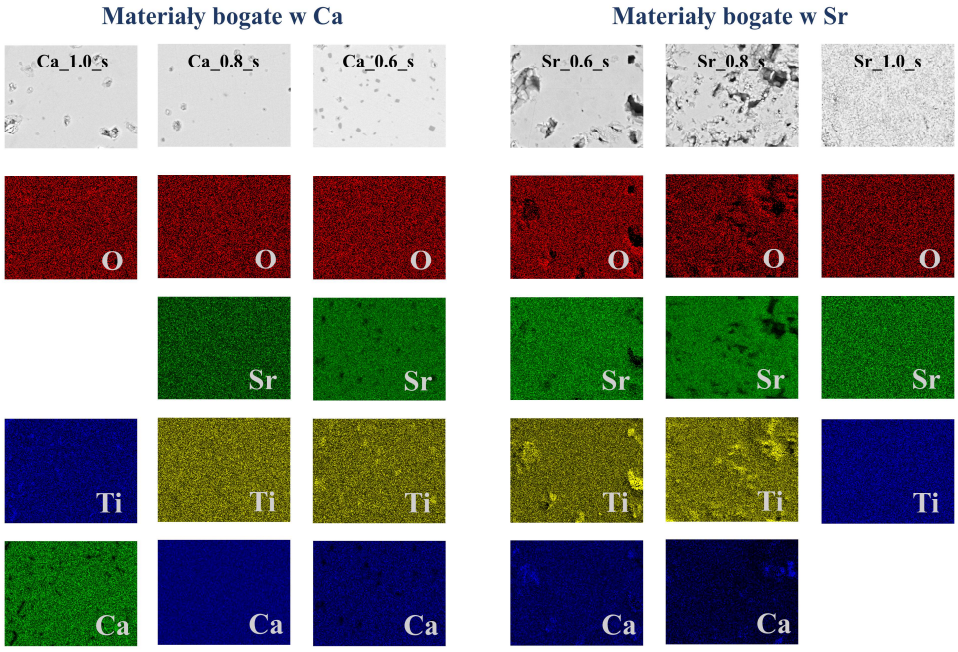
Próbka	Mediana	Porowatość /%
Ca_1.0_s	13,25	7,5 ± 0,8
Ca_0.8_s	8,45	5,6 ± 0,8
Ca_0.6_s	5,35	3,6 ± 0,8
Sr_0.6_s	4,11	6,8 ± 0,8
Sr_0.8_s	2,17	8,2 ± 1,7
Sr_1.0_s	1,18	7,9 ± 0,8

Wszystkie analizowane próbki otrzymane metodą reakcji w fazie stałej wykazywały porowatość nieprzekraczającą 10%. Można jednak zauważyć, że materiały bogate w wapń charakteryzowały się nieznacznie niższą porowatością od materiałów bogatych w stront. Dla porównania, porowatość materiałów bogatych w wapń otrzymanych zmodyfikowaną metodą cytrynianową wynosiła 5-9% i była znacząco niższa od porowatości materiałów bogatych w stront, która osiągała wartość powyżej 20%. Wyniki te potwierdzają, że obecność jonów wapnia w strukturze materiału istotnie ułatwia proces zagęszczania, niezależnie od zastosowanej metody syntezy. Jednocześnie porowatość finalnych materiałów bogatych w wapń jest zbliżona pomimo zastosowania znacząco różnych metod syntezy proszku

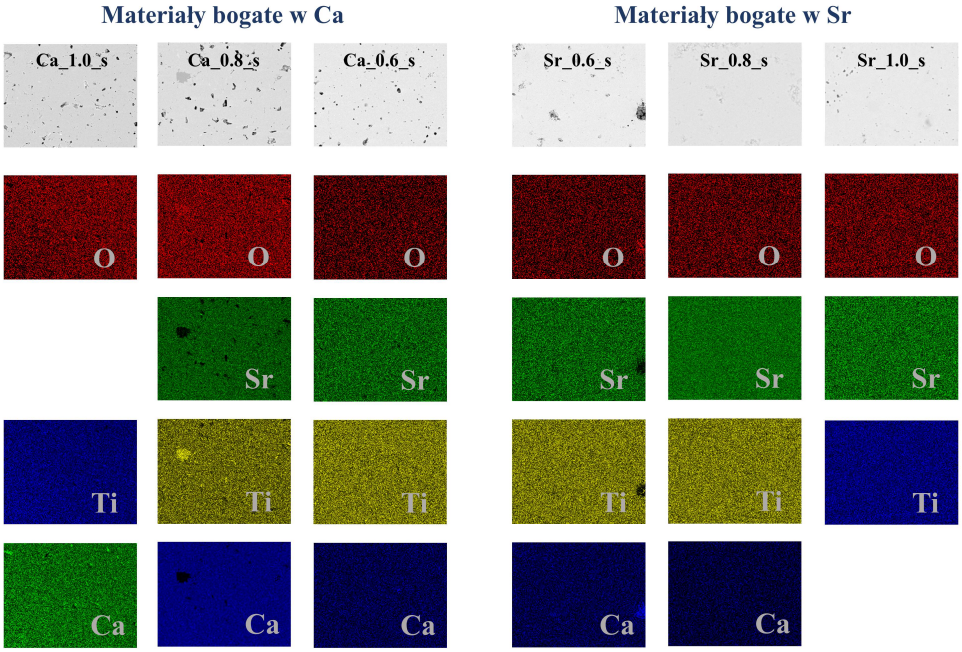
poddanego następnie procesowi spiekania. Inne zachowanie można zaobserwować w przypadku próbek bogatych w stront, dla których metoda syntezy proszku zdaje się determinować porowatość finalnego spieku, gdyż materiały otrzymane w wyniku spiekania proszku otrzymanego w oparciu o zmodyfikowaną metodę cytrynianową charakteryzowały się 3-4 krotnie większą porowatością w porównaniu z analogicznymi materiałami otrzymanymi metodą reakcji w fazie stałej. Warto zaznaczyć, że materiały bogate w stront otrzymane w oparciu o tę metodę mokrej syntezy cechowała wysoka porowatość utrzymująca się pomimo zastosowania stosunkowo wysokiej temperatury spiekania wynoszącej 1400°C. Zależności te są zgodne z obserwacjami na podstawie mikrofotografii SEM, które ujawniają systematyczną ewolucję mikrostruktury – wraz ze wzrostem udziału jonów Sr^{2+} widoczny jest stopniowy spadek wielkości ziaren, potwierdzony także przez analizę mediany rozkładu ich rozmiarów.

Z uwagi na zauważalne różnice w rozmiarach ziaren, przeprowadzono dodatkową analizę składu chemicznego metodą EDS w trybie mapowania, wykonaną na wypolerowanych przekrojach poprzecznych spieczonych pastylek (zgładach). Celem analizy było określenie ewentualnych zależności pomiędzy morfologią ziaren a ich składem chemicznym. Wyniki przedstawiono na Rysunku 17 (materiały otrzymane na drodze zmodyfikowanej metody cytrynianowej) oraz na Rysunku 18 (materiały uzyskane metodą reakcji w fazie stałej).

Analiza map rozkładu pierwiastków, wykonana metodą EDS, wykazała jednorodne rozmieszczenie poszczególnych pierwiastków we wszystkich badanych materiałach, niezależnie od ich składu chemicznego oraz zastosowanej metody syntezy. Nie stwierdzono wyraźnych korelacji pomiędzy rozmiarem ziaren a lokalnym składem chemicznym, co sugeruje, że skład pierwiastkowy analizowanych próbek jest jednorodny i nie jest uzależniony od mikrostruktury. Jednakże, w przypadku niektórych składów – otrzymanych zarówno metodą zmodyfikowaną cytrynianową (Ca_1.0_s, Ca_0.6_s, Sr_0.6_s i Sr_0.8_s), jak i metodą reakcji w fazie stałej (Ca_0.8_s) – zaobserwowano lokalne obszary wzbogacone w tytan, co może wskazywać na obecność niewielkich ilości faz dodatkowych bogatych w ten pierwiastek, takich jak TiO_2 – rozmieszczonych nieregularnie w analizowanych mikroobszarach.



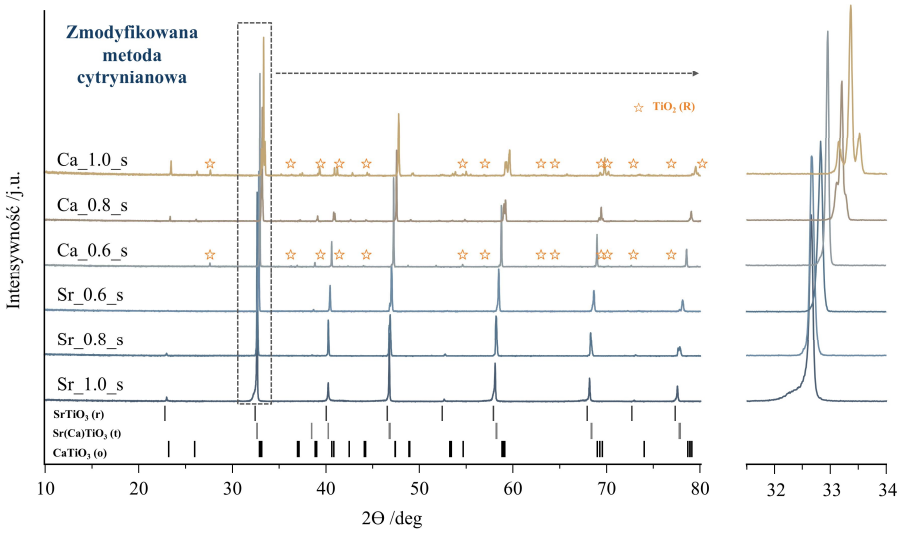
Rysunek 17. Mikrofotografie SEM (detektor BSE, powiększenie 5000x) oraz analiza EDS w trybie mapowania dla materiałów referencyjnych, bogatych w Ca i bogatych w Sr, syntezowanych na drodze zmodyfikowanej metody cytrynianowej.



Rysunek 18. Mikrofotografie SEM (detektor BSE, powiększenie 5000x) oraz analiza EDS w trybie mapowania dla materiałów referencyjnych, bogatych w Ca i bogatych w Sr, syntezowanych metodą reakcji w fazie stałej.

Właściwości strukturalne

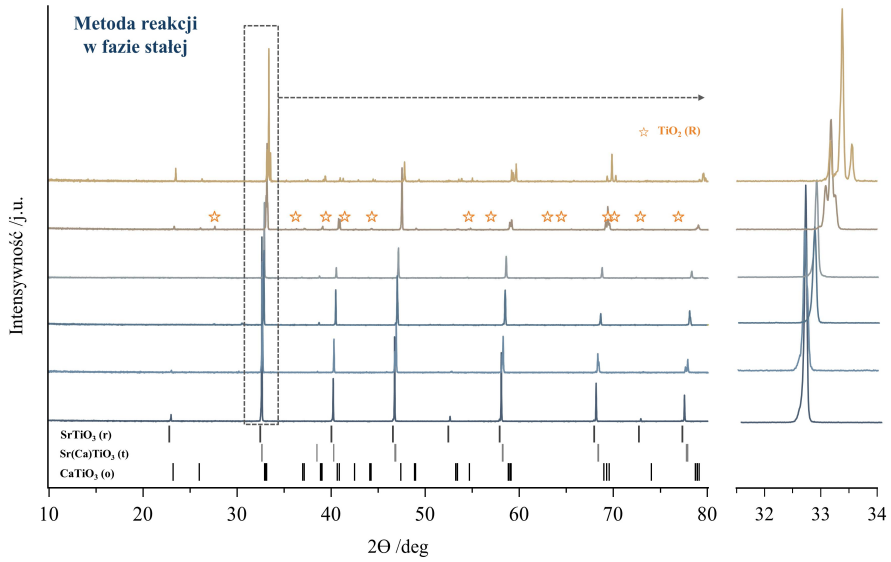
Analiza dyfrakcyjna przeprowadzona dla materiałów spiekanych umożliwiła szczegółową identyfikację i porównanie składu fazowego próbek otrzymanych na drodze zmodyfikowanej metody cytrynianowej (Rysunek 19) oraz metodą reakcji w fazie stałej (Rysunek 20). We wszystkich analizowanych materiałach główną zidentyfikowaną fazą była faza o strukturze perowskitu, jednak zmiana składu chemicznego, w szczególności rosnący udział jonów strontu w strukturze $Ca_{1-x}Sr_xTiO_3$, prowadziła do wyraźnych przejść strukturalnych – od struktury ortorombowej charakterystycznej dla $CaTiO_3$, poprzez strukturę tetragonalną, aż do regularnej struktury $SrTiO_3$.



Rysunek 19. Dyfraktogramy materiałów referencyjnych otrzymanych zmodyfikowaną metodą cytrynianową; na wykresie zaznaczono pozycje refleksów dla struktur wzorcowych: regularnej $SrTiO_3$ (Pm-3m, ICDD Nr 98-005-6717), tetragonalnej $Sr_{0,65}Ca_{0,35}TiO_3$ (I4/mcm, ICDD Nr 98-009-4572) oraz ortorombowej $CaTiO_3$ (Pnma, ICDD Nr 98-016-2910).

W przypadku materiałów otrzymanych zmodyfikowaną metodą cytrynianową, dla składów bogatych w wapń – Ca_1.0_s oraz Ca_0.8_s – jednoznacznie zidentyfikowano fazę ortorombową (grupa przestrzenna Pnma, karty ICDD Nr 98-016-2910). Dla tych składów w zakresie kątowym 2θ = 32–34° zaobserwowano trzy wyraźnie rozdzielone refleksy, potwierdzające silną deformację sieci krystalicznej. W przypadku próbki Ca_0.6_s, w tym samym zakresie widoczny był pojedynczy, asymetryczny refleks, którego analiza ujawniła obecność trzech składowych – jednej dominującej oraz dwóch o niższej intensywności.

Do precyzyjnego dopasowania danych zastosowano odpowiednie wzorce referencyjne: dla Ca_1.0_s oraz Ca_0.8_s – kartę ICDD Nr 98-016-2910 ($CaTiO_3$), natomiast dla próbki Ca_0.6_s – kartę ICDD Nr 98-009-4569 ($Ca_{0,75}Sr_{0,25}TiO_3$), która umożliwiła lepsze dopasowanie danych eksperymentalnych w porównaniu do czystego $CaTiO_3$. W próbce Sr_0.6_s zidentyfikowano mieszaninę dwóch faz perowskitowych: ortorombowej (Bmmb, ICDD Nr 01-089-7049) oraz tetragonalnej (I4/mcm, ICDD Nr 98-009-4572), co wskazuje na przejściowy charakter zmian symetrii struktury. Próbka Sr_0.8_s charakteryzowała się obecnością wyłącznie fazy o symetrii tetragonalnej (I4/mcm, ICDD Nr 98-009-4572), co świadczy o stabilizacji tej formy krystalicznej przy wyższym udziale jonów strontu. Natomiast w przypadku materiału Sr_1.0_s stwierdzono obecność wyłącznie fazy regularnej $SrTiO_3$ (Pm-3m, ICDD Nr 98-005-6717), potwierdzającej stabilność tej struktury przy pełnej obsadzie podsieci A jonami strontu. Analizując strukturę otrzymanych materiałów począwszy od składu $CaTiO_3$ aż do $SrTiO_3$ wyraźnie można zaobserwować, że wraz ze wzrostem zawartości jonów strontu, struktura materiałów ulegała stopniowemu uporządkowaniu co doprowadziło do sukcesywnego wzrostu symetrii układu. Obserwowane zmiany strukturalne pozostają zgodne z przewidywaniami teoretycznymi – podstawianie jonów wapnia przez jony strontu prowadzi do wzrostu symetrii sieci krystalicznej, co skutkuje przejściem od fazy ortorombowej, poprzez tetragonalną, aż do regularnej. Dla lepszego zobrazowania tych przejść, do rysunków, na których przedstawiono dyfraktogramy dodano wyniki analizy XRD dla zawężonego zakresu wartości 2θ przedstawiające przesunięcie pozycji najbardziej intensywnego refleksu w funkcji wzrastającej zawartości jonów strontu. Analiza materiałów otrzymanych metodą reakcji w fazie stałej (Rysunek 20, Tabela 9) wykazała zmiany składu fazowego zgodne z tendencjami wcześniej zaobserwowanymi dla próbek uzyskanych na drodze zmodyfikowanej metody cytrynianowej.



Rysunek 20. Dyfraktogramy materiałów referencyjnych otrzymanych na drodze reakcji w fazie stałej; na wykresie zaznaczono pozycje refleksów dla struktur wzorcowych: regularnej $SrTiO_3$ (Pm-3m, ICDD Nr 98-005-6717), tetragonalnej $Sr_{0,65}Ca_{0,35}TiO_3$ (I4/mcm, ICDD Nr 98-009-4572) oraz ortorombowej $CaTiO_3$ (Pnma, ICDD Nr 98-016-2910).

W przypadku próbek o najniższej zawartości jonów strontu (Ca_1.0_s oraz Ca_0.8_s) zidentyfikowano fazę perowskitową o strukturze ortorombowej odpowiadającą fazie $CaTiO_3$ (ICDD Nr 98-016-2910). Dla próbki Ca_0.6_s, a także dla składu oznaczonego jako Sr_0.6_s, również odnotowano obecność fazy ortorombowej. Jednak w tych przypadkach dopasowanie metodą Rietvelda przeprowadzono w oparciu o wzorzec ICDD nr 98-008-8346, odpowiadający fazie o składzie $Sr_{0,5}Ca_{0,5}TiO_3$ co pozwoliło na dokładniejsze odwzorowanie struktury krystalicznej względem wzorców faz krańcowych (czystych $CaTiO_3$ lub $SrTiO_3$). W przypadku materiału Sr_0.8_s zaobserwowano obecność mieszaniny dwóch faz – regularnej (Pm-3m) oraz tetragonalnej (I4/mcm, ICDD Nr 98-009-4572), co jest zgodne z wynikami otrzymanymi dla analogicznego składu otrzymanego na drodze zmodyfikowanej metody cytrynianowej. Z kolei próbka Sr_1.0_s okazała się materiałem jednofazowym, zawierającym wyłącznie regularną fazę $SrTiO_3$ (Pm-3m, ICDD Nr 98-005-6717). Dobór wzorców referencyjnych do analizy metodą Rietvelda był podyktowany dostępnością kart dla faz pośrednich w bazie ICDD i umożliwił bardziej precyzyjne dopasowanie danych eksperymentalnych w porównaniu do wykorzystania jedynie wzorców faz krańcowych ($SrTiO_3$ i $CaTiO_3$).

Skład fazowy wszystkich próbek określono metodą dopasowania Rietvelda, a uzyskane wyniki zestawiono w Tabeli 8 (zmodyfikowana metoda cytrynianowa) oraz w Tabeli 9 (metoda reakcji w fazie stałej). Szczegółowa analiza danych ilościowych potwierdziła zmiany strukturalne zaobserwowane na podstawie pozycji oraz kształtu refleksów dyfrakcyjnych.

Tabela 8. Skład fazowy materiałów referencyjnych głównej serii otrzymanych na drodze zmodyfikowanej metody cytrynianowej.

Próbka	**Skład fazowy /mas. %**				
	Faza perowskitowa				TiO_2
	struktura ortorombowa Pnma	struktura ortorombowa Bmmb	struktura tetragonalna I4/mcm	struktura regularna Pm-3m	struktura tetragonalna P42/mnm
Zmodyfikowana metoda cytrynianowa					
Ca_1.0_s	96,7	-	-	-	3,3
Ca_0.8_s	100	-	-	-	-
Ca_0.6_s	97,5	-	-	-	2,5
Sr_0.6_s	-	36,3	63,7	-	-
Sr_0.8_s	-	-	62,8	37,2	-
Sr_1.0_s	-	-	-	100,0	-

Tabela 9. Skład fazowy materiałów referencyjnych głównej serii otrzymanych metodą reakcji w fazie stałej.

Próbka	**Skład fazowy /mas. %**			
	Faza perowskitowa			TiO_2
	struktura ortorombowa Pnma	struktura tetragonalna I4/mcm	struktura regularna Pm-3m	struktura tetragonalna P42/mnm
Metoda reakcji w fazie stałej				
Ca_1.0_s	100	-	-	-
Ca_0.8_s	97,2	-	-	2,8
Ca_0.6_s	100,0	-	-	-
Sr_0.6_s	100,0	-	-	-
Sr_0.8_s	-	76,6	23,4	-
Sr_1.0_s	-	-	100,0	-

Warto zauważyć, że analiza składu fazowego w niektórych przypadkach, niezależnie od zastosowanej metody syntezy, wykazała obecność niewielkich ilości tlenku tytanu(IV), zidentyfikowanego jako faza rutylu (P42/mnm, ICDD Nr 98-008-5492). Dotyczyło to próbek Ca_0.6_s oraz Ca_1.0_s otrzymanych na drodze zmodyfikowanej metody cytrynianowej, a także próbki Ca_0.8_s syntezowanej metodą reakcji w fazie stałej. Obecność tej fazy potwierdzono również na podstawie map rozkładu pierwiastków (EDS), które ujawniły

lokalne obszary wzbogacone w tytan, nieregularnie rozmieszczone w analizowanych mikroobszarach. W próbkach Sr_0.6_s i Sr_0.8_s, otrzymanych na drodze zmodyfikowanej metody cytrynianowej, mimo widocznych na mapach EDS lokalnych wzbogaceń w tytan, nie zidentyfikowano krystalicznej fazy TiO_2, co sugeruje jego obecność w formie amorficznej, charakterystycznej dla tej metody syntezy

Ze względu na różnice w symetrii sieci krystalicznej analizowanych faz perowskitowych, w celu umożliwienia bezpośredniego porównania wymiarów komórek elementarnych zastosowano podejście polegające na przekształceniu rzeczywistych parametrów sieciowych do postaci pseudosześciennej (ang. *pseudocubic parameters*). Procedura ta, opisana w literaturze [69, 71, 224, 225], pozwala na ujednolicenie opisu strukturalnego faz należących do różnych układów krystalograficznych (regularnego, tetragonalnego i ortorombowego), poprzez wyrażenie ich parametrów sieciowych względem wspólnego układu odniesienia. Wartości pseudosześcienne oznaczane jako a_pc, b_pc i c_pc obliczono na podstawie odpowiednich parametrów rzeczywistych: a i c dla faz tetragonalnych oraz a, b i c dla faz ortorombowych, odpowiednio według wzorów (4.1)–(4.3):

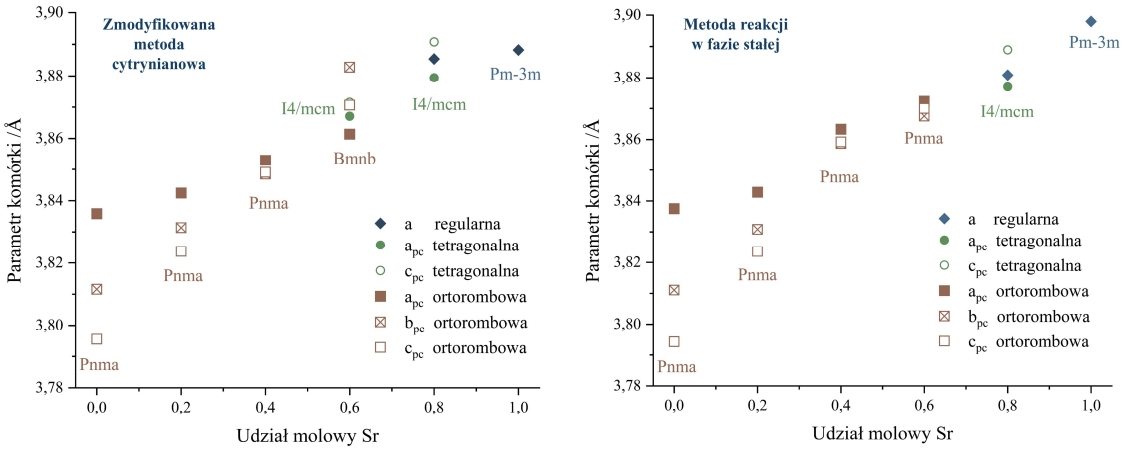
$$a_pc = \frac{a}{\sqrt{2}} \tag{4.1}$$

$$b_pc = \frac{b}{2} \tag{4.2}$$

$$c_pc = \frac{c}{\sqrt{2}} \tag{4.3}$$

Takie przekształcenie umożliwia ocenę wpływu składu chemicznego na geometryczne właściwości sieci krystalicznej niezależnie od występujących różnic symetrii.

Uzyskane wartości parametrów pseudosześciennych przedstawiono na Rysunku 21 w funkcji zawartości jonów strontu w strukturze perowskitowej, uwzględniając również parametr a dla regularnej fazy $SrTiO_3$.



Rysunek 21. Parametry komórki elementarnej dla materiałów referencyjnych otrzymanych na drodze zmodyfikowanej metody cytrynianowej oraz metodą reakcji w fazie stałej w funkcji zawartości jonów strontu.

Niezależnie od zastosowanej metody syntezy, wraz ze wzrostem zawartości jonów Sr^{2+} w podsieci A obserwowano systematyczny wzrost wszystkich analizowanych parametrów pseudosześciennych. Zaobserwowana tendencja wynika bezpośrednio z podstawiania mniejszych jonów Ca^{2+} (promień jonowy 1,34 Å przy liczbie koordynacyjnej 12 [12]) przez większe jony Sr^{2+} (1,44 Å przy liczbie koordynacyjnej 12 [12]), co skutkuje zwiększeniem rozmiaru komórki elementarnej. Potwierdzenie tych zmian ilustruje także zestawienie objętości komórek elementarnych wszystkich zidentyfikowanych faz perowskitowych, przedstawione w Tabeli 10. Uzyskane wyniki jednoznacznie wskazują na wzrost objętości komórki elementarnej w kierunku od $CaTiO_3$ do $SrTiO_3$, co pozostaje w pełnej zgodności z zaobserwowaną zmianą parametrów pseudosześciennych (Rysunek 21). Warto podkreślić, że opisane zmiany mają charakter systematyczny i nie zależą od zastosowanej metody syntezy. Wskazuje to na dominujący wpływ składu chemicznego (stosunek ilości Ca/Sr) oraz właściwości fizykochemicznych pierwiastków obsadzających podsieć A na geometrię oraz symetrię struktury krystalicznej otrzymanych materiałów.

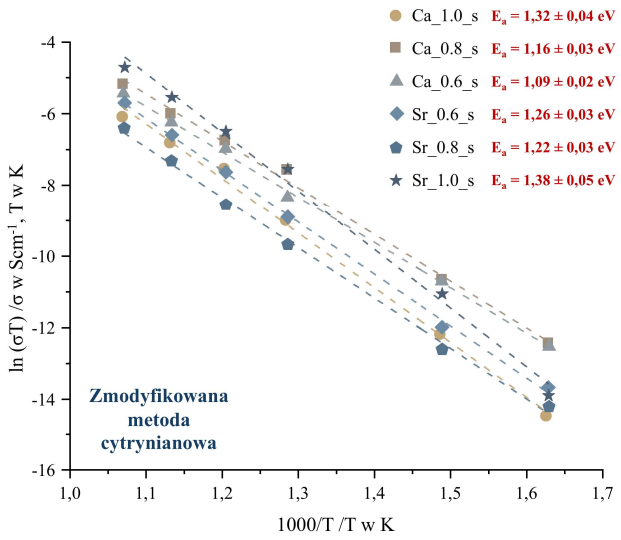
Tabela 10. Objętości komórek elementarnych dla faz perowskitowych, wyznaczone na podstawie parametrów komórek przedstawionych na Rysunku 21, w zależności od zawartości wapnia w badanych materiałach.

Próbka	**Objętość komórki elementarnej / Å^3**		
	struktura ortorombowa	struktura tetragonalna	struktura regularna
Zmodyfikowana metoda cytrynianowa			
Ca_1.0_s	55,49	-	-
Ca_0.8_s	56,29	-	-
Ca_0.6_s	57,07	-	-
Sr_0.6_s	58,03	57,90	-
Sr_0.8_s	-	58,56	58,78
Sr_1.0_s	-	-	58,66
Metoda reakcji w fazie stałej			
Ca_1.0_s	55,49	-	-
Ca_0.8_s	56,39	-	-
Ca_0.6_s	57,53	-	-
Sr_0.6_s	57,96	-	-
Sr_0.8_s	-	58,46	58,45
Sr_1.0_s	-	-	59,23

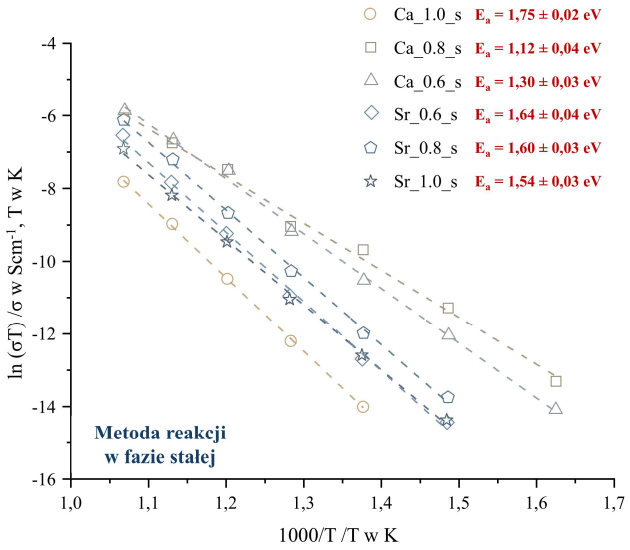
Właściwości elektryczne

Zgodnie z informacjami przedstawionymi w Rozdziale 2.3, naturalne oraz syntetyczne formy tytanianu wapnia ($CaTiO_3$) oraz tytanianu strontu ($SrTiO_3$), należą do grupy materiałów o właściwościach dielektrycznych. Ze względu na istotne podobieństwa struktury krystalicznej oraz struktury defektów obu faz – wynikające z izowalentnego charakteru jonów Ca^{2+} i Sr^{2+}, ich zbliżonych promieni jonowych oraz porównywalnej szerokości pasma wzbronionego w $CaTiO_3$ i $SrTiO_3$ – można przypuszczać, że mechanizm przewodnictwa elektrycznego w układzie $Ca_{1-x}Sr_xTiO_3$ pozostaje podobny zarówno dla składów krańcowych, jak i składów pośrednich. W celu weryfikacji tej hipotezy przeprowadzono pomiary rezystancji w funkcji temperatury, na podstawie których obliczono wartości przewodności właściwej (σ). Uzyskane wyniki przedstawiono odrębnie dla materiałów otrzymanych na drodze zmodyfikowanej metody cytrynianowej (Rysunek 22) oraz metodą reakcji w fazie stałej (Rysunek 23). Na podstawie wykresów zależności przewodnictwa od temperatury przedstawionych w układzie Arrheniusa wyznaczono wartości energii aktywacji (E_a). Wartości te umieszczono bezpośrednio na wykresach, obok odpowiadających im etykiet przypisanych materiałom o konkretnym składzie chemicznym.

Umożliwia to bezpośrednie porównanie właściwości materiałów o różnym stosunku ilości Ca/Sr.



Rysunek 22. Przewodność elektryczna materiałów referencyjnych otrzymanych na drodze zmodyfikowanej metody cytrynianowej w funkcji temperatury, przestawiona w układzie współrzędnych Arrheniusa.



Rysunek 23. Przewodność elektryczna materiałów referencyjnych otrzymanych metodą reakcji w fazie stałej w funkcji temperatury, przedstawiona w układzie współrzędnych Arrheniusa.

Analiza uzyskanych danych wykazała, że różnice w wartościach przewodności właściwej (σ) pomiędzy poszczególnymi materiałami są niewielkie, a wszystkie analizowane

próbki wykazują bardzo niskie wartości σ, charakterystyczne dla materiałów dielektrycznych. W przypadku próbek otrzymanych na drodze zmodyfikowanej metody cytrynianowej zauważalny jest jednak nieznaczny wzrost przewodności właściwej w porównaniu z materiałami o analogicznych składach syntezowanymi metodą reakcji w fazie stałej, co jest szczególnie widoczne dla próbek odniesienia $CaTiO_3$ oraz $SrTiO_3$. Efekt ten może być spowodowany obecnością ziaren o zdecydowanie mniejszych rozmiarach w przypadku materiałów otrzymanych na drodze zmodyfikowanej metody cytrynianowej w porównaniu do materiałów otrzymanych metodą reakcji w fazie stałej, a co za tym idzie, zwiększoną liczbą granic ziaren, które – mimo że nie stanowią czynnika dominującego – mogą sprzyjać nieznacznemu wzrostowi przewodnictwa. Wartości energii aktywacji przewodnictwa (E_a = 1,0 – 1,8 eV), wyznaczone na podstawie wykresów Arrheniusa (Rysunki 22 i 23), jednoznacznie wskazują na jonowy charakter transportu ładunku. Uwzględniając zakres zastosowanych temperatur pomiarowych oraz dane literaturowe dotyczące tlenkowych materiałów perowskitowych [226–228], można przypuszczać, że dominującym mechanizmem przewodnictwa jest przekazywanie ładunku za pomocą jonów tlenkowych (O^{2-}). Należy jednak podkreślić, że ze względu na bardzo niskie wartości uzyskanych przewodności właściwych, opisane zjawisko przewodnictwa jonowego nie odgrywa istotnej roli z punktu widzenia potencjalnych zastosowań praktycznych.

4.2 Materiały w formie proszków, modyfikowane Co/Fe

4.2.1. Materiały domieszkowane Co

Materiały proszkowe na bazie układów $Ca_{0,8}Sr_{0,2}TiO_3$ (bogatych w wapń) oraz $Ca_{0,2}Sr_{0,8}TiO_3$ (bogatych w stront) domieszkowane jonami kobaltu w ilości 1, 2 i 5% mol. w stosunku do tytanu otrzymano na drodze zmodyfikowanej metody cytrynianowej. Oprócz próbek stechiometrycznych, w serii uwzględniono również materiały z niestechiometrią w podsieci A (Ca/Sr) na poziomie 5%, prowadzącą do powstania dodatkowych defektów punktowych w postaci wakancji kationowych i jednocześnie skutkującą wytworzeniem wakancji tlenowych (Równanie 2.14 i 2.18). Z kolei podstawienie jonów Ti^{4+} jonami kobaltu o niższym stopniu utlenienia prowadzi do generowania wakancji tlenowych oraz dziur elektronowych (jak wg. Równania 2.20), co wpływa na przewodnictwo

i zdolności redukcyjne materiału. Takie podejście umożliwia kompleksową ocenę wpływu struktury defektów, wynikającej z założonego składu chemicznego, na właściwości badanych układów. Po kalcynacji w 900°C próbki poddano charakterystyce właściwości fizykochemicznych - wszystkie materiały domieszkowane kobaltem zbadano pod kątem właściwości strukturalnych (pomiary XRD) oraz podatności na redukcję (pomiary TPR), natomiast próbki zawierające 5% mol. jonów kobaltu wybrano do dalszych analiz strukturalnych (metodą XAS) oraz mikrostrukturalnych (pomiary powierzchni właściwej metodą BET oraz obrazowanie z wykorzystaniem SEM). Należy podkreślić, że materiały z największą zawartością kobaltu (5% mol.), tak stechiometryczne jak i niestechiometryczne, zostały wykorzystane w testach katalitycznych w reakcjach rozkładu amoniaku ($DeNH_3$) oraz całkowitego utleniania metanolu (TOM). Oznaczenia przyjęte w opisie materiałów domieszkowanych jonami kobaltu przedstawiono w Tabeli 11.

Tabela 11. Skład nominalny materiałów domieszkowanych jonami kobaltu oraz ich oznaczenia.

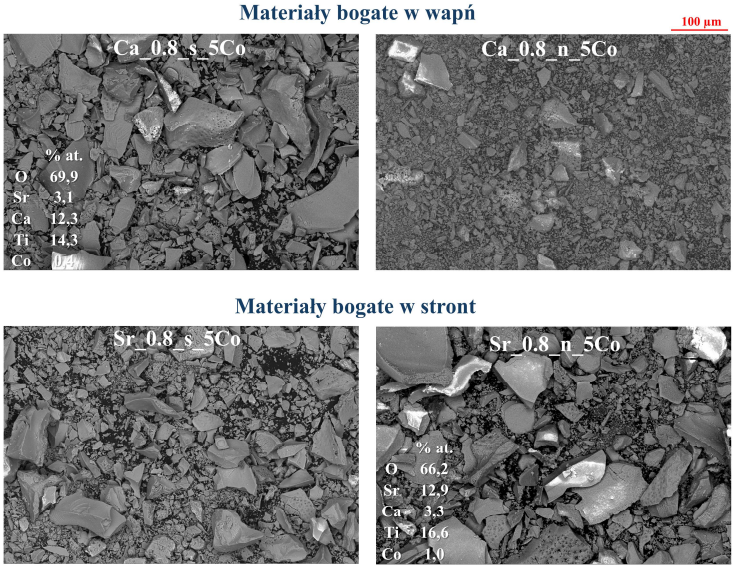
Materiały bogate w wapń				
próbka	$Ca_{0,8}Sr_{0,2}Ti_{0,99}Co_{0,01}O_3$	$Ca_{0,8}Sr_{0,2}Ti_{0,98}Co_{0,02}O_3$	$Ca_{0,8}Sr_{0,2}Ti_{0,95}Co_{0,05}O_3$	$(Ca_{0,8}Sr_{0,2})_{0,95}Ti_{0,95}Co_{0,05}O_3$
etykieta	Ca_0.8_s_1Co	Ca_0.8_s_2Co	Ca_0.8_s_5Co	Ca_0.8_n_5Co
Materiały bogate w stront				
próbka	$Ca_{0,2}Sr_{0,8}Ti_{0,99}Co_{0,01}O_3$	$Ca_{0,2}Sr_{0,8}Ti_{0,98}Co_{0,02}O_3$	$Ca_{0,2}Sr_{0,8}Ti_{0,95}Co_{0,05}O_3$	$(Ca_{0,2}Sr_{0,8})_{0,95}Ti_{0,95}Co_{0,05}O_3$
etykieta	Sr_0.8_s_1Co	Sr_0.8_s_2Co	Sr_0.8_s_5Co	Sr_0.8_n_5Co

4.2.1.1. Charakterystyka materiałów

Właściwości mikrostrukturalne

W celu oceny mikrostruktury materiałów bogatych w wapń i stront, modyfikowanych jonami kobaltu w ilości 5% mol. względem jonów tytanu, przeprowadzono badania z wykorzystaniem skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM), analizy składu chemicznego metodą EDS oraz pomiarów powierzchni właściwej metodą adsorpcji azotu (BET). Na Rysunku 24 przedstawiono mikrofotografie SEM dla materiałów: stechiometrycznych (Ca_0.8_s_5Co i Sr_0.8_s_5Co) oraz niestechiometrycznych (Ca_0.8_n_5Co i Sr_0.8_n_5Co) wraz z przykładową analizą EDS dla wybranych materiałów Ca_0.8_s_5Co i Sr_0.8_n_5Co. Obserwacje SEM ujawniły złożoną morfologię

materiałów z wyraźną tendencją do aglomeracji, szczególnie zaznaczoną w przypadku materiałów opartych na układzie bogatym w wapń.



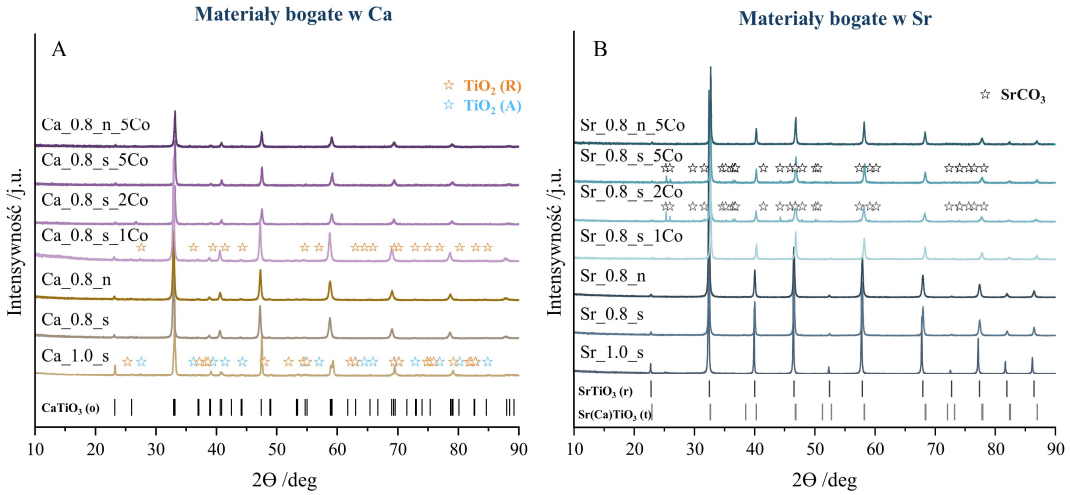
Rysunek 24. Mikrofotografie SEM materiałów proszkowych bogatych w wapń oraz bogatych w stront domieszkowanych jonami kobaltu, wraz z wynikami analizy EDS dla wybranych próbek (Ca_0.8_s_5Co oraz Sr_0.8_n_5Co).

Uzupełnieniem obserwacji mikrostrukturalnych są wyniki pomiarów powierzchni właściwej, wykonane dla próbek stechiometrycznych domieszkowanych jonami kobaltu. Wartość powierzchni właściwej wyniosła $19{,}3 \pm 0{,}1$ m^2/g dla próbki Ca_0.8_s_5Co oraz $14{,}3 \pm 0{,}2$ m^2/g dla Sr_0.8_s_5Co. Choć nie są to wartości wysokie, są one typowe dla materiałów ceramicznych poddanych procesowi kalcynacji w wysokiej temperaturze (ok. 900°C), w której może dochodzić do zagęszczenia i zmniejszenia porowatości, co skutkuje ograniczeniem dostępnej dla adsorpcji gazów powierzchni materiału [229, 230]. Obserwowana aglomeracja cząstek widoczna na zdjęciach SEM może dodatkowo przyczyniać się do zmniejszenia dostępności powierzchni aktywnej, co w konsekwencji, z punktu widzenia aktywności katalitycznej układu, może wpływać zarówno na dostępność centrów aktywnych, jak i na efektywność przebiegu reakcji na powierzchni katalizatora.

Właściwości strukturalne i utleniająco–redukujące

Przeprowadzona analiza dyfrakcyjna materiałów domieszkowanych jonami kobaltu pozwoliła na szczegółowe określenie oraz porównanie składu fazowego otrzymanych

próbek. Uzyskane dyfraktogramy przedstawiono na Rysunkach 25A i 25B, natomiast ilościowe wyniki analizy fazowej, przeprowadzonej metodą dopasowania Rietvelda, zestawiono w Tabeli 12.



Rysunek 25. Dyfraktogramy materiałów proszkowych bogatych w wapń (A) i bogatych w stront (B) domieszkowanych jonami kobaltu. Na wykresie zaznaczono pozycje refleksów dla struktur wzorcowych: regularnej $SrTiO_3$ (Pm-3m, ICDD Nr 98-005-6717), tetragonalnej $Sr_{0,65}Ca_{0,35}TiO_3$ (I4/mcm, ICDD Nr 98-009-4572) oraz ortorombowej $CaTiO_3$ (Pnma, ICDD Nr 98-016-2910).

Tabela 12. Skład fazowy materiałów proszkowych serii domieszkowanej kobaltem oraz odpowiadających im składów referencyjnych.

Próbka	**Skład fazowy /mas. %**					
	Faza perowskitowa			$SrCO_3$	TiO_2	
	struktura ortorombowa Pnma	struktura tetragonalna I4/mcm	struktura regularna Pm-3m	Pnma	rutyl P42/mnm	anataz I41/amd
Materiały bogate w wapń						
Ca_1.0_s	97,4	-	-	-	1,9	0,7
Ca_0.8_s	100,0	-	-	-	-	-
Ca_0.8_n	100,0	-	-	-	-	-
Ca_0.8_s_1Co	99,0	-	-	-	1,0	-
Ca_0.8_s_2Co	100,0	-	-	-	-	-
Ca_0.8_s_5Co	100,0	-	-	-	-	-
Ca_0.8_n_5Co	100,0	-	-	-	-	-
Materiały bogate w stront						
Sr_1.0_s	-	-	100,0	-	-	-
Sr_0.8_s	-	61,5	38,5	-	-	-
Sr_0.8_n	-	65,5	34,5	-	-	-
Sr_0.8_s_1Co	-	100,0	-	-	-	-
Sr_0.8_s_2Co	-	92,7	-	7,3	-	-
Sr_0.8_s_5Co	-	95,6	-	4,4	-	-
Sr_0.8_n_5Co	-	100,0	-	-	-	-

We wszystkich analizowanych materiałach, zarówno w tych bogatych w wapń, jak i stront, dominującą zidentyfikowaną fazą była faza perowskitowa. W próbkach referencyjnych w postaci proszkowej (Ca_1.0_s, Ca_0.8_s, Ca_0.8_n, Sr_0.8_s, Sr_0.8_n oraz Sr_1.0_s), zaobserwowano analogiczną zależność jak w przypadku materiałów spiekanych w temperaturze 1400°C, opisanych szerzej w Rozdziale 4.1.1. - wraz ze wzrostem zawartości jonów strontu w strukturze $Ca_{1-x}Sr_xTiO_3$ obserwuje się wzrost symetrii sieci krystalicznej, począwszy od struktury ortorombowej (Pnma, ICDD Nr 98-016-2910), przez tetragonalną (I4/mcm, ICDD Nr 98-009-4572), aż po regularną (Pm-3m, ICDD Nr 98-005-6717). Zmiany te są zgodne z przewidywaniami teoretycznymi dotyczącymi wpływu stosunku ilości jonów Ca^{2+} do Sr^{2+} na symetrię struktury perowskitu, zgodnie z którymi wprowadzenie do układu coraz większych ilości jonów strontu prowadzi do stopniowego przejścia w układ o wyższej symetrii [68, 69, 82].

W przypadku próbek bogatych w wapń, domieszkowanych kobaltem w ilościach 2% i 5% molowych w stosunku do ilości tytanu (Ca_0.8_s_2Co, Ca_0.8_s_5Co oraz Ca_0.8_n_5Co), zidentyfikowano wyłącznie fazę perowskitową o strukturze ortorombowej (Pnma, ICDD Nr 98-016-2910), charakterystyczną dla $CaTiO_3$ (Pnma, ICDD Nr 98-016-2910). Natomiast w próbkach Ca_0.8_s_1Co, Ca_0.8_n_5Co oraz Ca_1.0_s, obok fazy perowskitowej, występowały także niewielkie ilości rutylu (TiO_2, P42/mnm, ICDD Nr 98-008-5492), których udział ilościowy oszacowano odpowiednio na 1,0%, 1,9% oraz 1,9%. Ponadto w próbce Ca_1.0_s stwierdzono dodatkową obecność anatazu (0,7%, I41/amd, ICDD Nr 98-015-4607). Obecność faz TiO_2 może być efektem niepełnego przereagowania reagentów podczas procesu kalcynacji. Z kolei brak faz bogatych w kobalt, takich jak tlenki kobaltu, wskazuje na skuteczne wprowadzenie domieszki - jonów kobaltu do struktury perowskitu. W materiałach bogatych w stront, domieszkowanych jonami kobaltu (Sr_0.8_s_1Co, Sr_0.8_s_2Co oraz Sr_0.8_s_5Co), dominującą fazę stanowiła faza perowskitowa o strukturze tetragonalnej (I4/mcm, ICDD Nr 98-009-4572). Nie stwierdzono w nich obecności fazy regularnej, zidentyfikowanej wcześniej (Rozdział 4.1) w próbkach referencyjnych Sr_0.8_s oraz Sr_1.0_s. Warto również zaznaczyć, że niestechiometria wprowadzona do podsieci A nie wpływa na strukturę otrzymanego perowskitu, gdyż skład fazowy próbek oznaczonych jako Sr_0.8_s oraz Sr_0.8_n jest porównywalny. Z kolei wprowadzenie do struktury perowskitu bogatego w stront jonów kobaltu skutkuje

obniżeniem symetrii struktury najprawdopodobniej jako konsekwencji zaburzenia regularnej geometrii oktaedrów TiO_6. Dodatkowym czynnikiem obniżającym symetrię może być efekt Jahna–Tellera, charakterystyczny dla jonów Co^{3+} w konfiguracji wysokospinowej, który wywołuje zmiany długości wiązań Ti–O i tym samym deformację struktury perowskitu w stosunku do materiału referencyjnego (Sr_0.8_s) [231]. W próbkach Sr_0.8_s_2Co oraz Sr_0.8_s_5Co dodatkowo stwierdzono obecność węglanu strontu ($SrCO_3$, Pnma, ICDD Nr 98-001-5195). Obecność tej fazy wskazuje prawdopodobnie na niepełne wbudowanie kobaltu w strukturę perowskitu i w związku z tym obecność nadmiaru strontu, co przy obecności dwutlenku węgla w układzie (pochodzącym z atmosfery lub powstającym podczas kalcynacji organicznej pozostałości), prowadzi do utworzenia fazy $SrCO_3$ [99, 232]. W przypadku serii materiałów bogatych w stront domieszkowanych kobaltem, należy podkreślić, że wprowadzenie niestechiometrii w podsieć A (próbka Sr_0.8_n_5Co) pozwoliło na uzyskanie materiału jednofazowego, co nie było możliwe w przypadku odpowiednika o stechiometrycznym składzie. Może to świadczyć, o tym, że niestechiometria w podsieci A i generowane jako jej konsekwencja defekty w strukturze perowskitu zwiększają poziom rozpuszczania domieszki w podsieci B. Analiza składu fazowego wskazuje ponadto, że struktura regularna cechuje się niższą odpornością na deformacje – stosunkowo łatwo ulega przekształceniu w fazę tetragonalną po wprowadzeniu jonów wapnia. Z kolei dodatek jonów kobaltu powoduje całkowity zanik fazy regularnej – we wszystkich materiałach bogatych w stront domieszkowanych jonami kobaltu zidentyfikowano wyłącznie tetragonalną fazę perowskitu.

W żadnym przypadku, zarówno dla materiałów bogatych w wapń, jak i stront, nie stwierdzono obecności osobnych faz krystalicznych zawierających znaczące ilości kobaltu, takich jak: tlenki kobaltu (CoO, Co_3O_4, Co_2O_3 lub CoO_2) czy tytanianu kobaltu ($CoTiO_3$). Niemniej jednak nie można całkowicie wykluczyć możliwości ich występowania w formie amorficznej lub w ilościach poniżej granicy detekcji metody rentgenowskiej analizy dyfrakcyjnej.

Średnie rozmiary krystalitów dominującej fazy perowskitowej, obliczone na podstawie szerokości połówkowej wybranych refleksów dyfrakcyjnych z wykorzystaniem równania Scherrera, przedstawiono w Tabeli 13.

Tabela 13. Średni rozmiar krystalitów fazy/faz perowskitowej w materiałach proszkowych serii domieszkowanej jonami kobaltu oraz odpowiadających im składów referencyjnych.

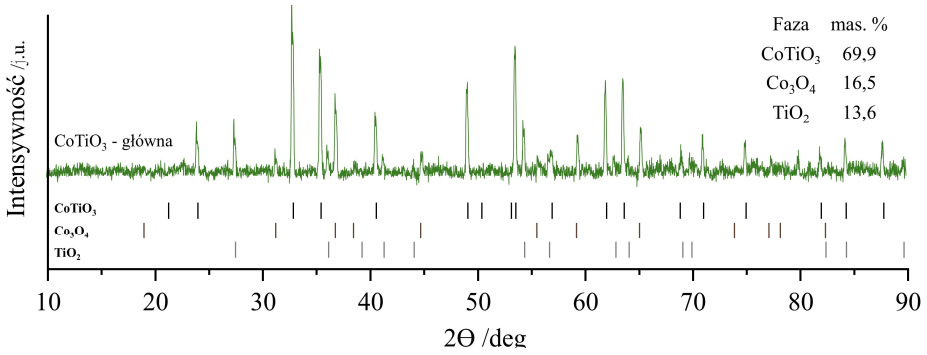
Próbka	**Wielkość krystalitów /nm**		
	Faza perowskitowa		
	struktura ortorombowa Pnma	struktura tetragonalna I4/mcm	struktura regularna Pm-3m
Materiały bogate w wapń			
Ca_1.0_s	75 ± 9	-	-
Ca_0.8_s	39 ± 4	-	-
Ca_0.8_n	36 ± 2	-	-
Ca_0.8_s_1Co	50 ± 1	-	-
Ca_0.8_s_2Co	43 ± 7	-	-
Ca_0.8_s_5Co	50 ± 8	-	-
Ca_0.8_n_5Co	39 ± 6	-	-
Materiały bogate w stront			
Sr_1.0_s	-	-	141 ± 5
Sr_0.8_s	-	50 ± 3	80 ± 5
Sr_0.8_n	-	35 ± 3	59 ± 4
Sr_0.8_s_1Co	-	32 ± 2	-
Sr_0.8_s_2Co	-	46 ± 4	-
Sr_0.8_s_5Co	-	59 ± 6	-
Sr_0.8_n_5Co	-	59 ± 5	-

W przypadku materiałów referencyjnych (Ca_0.8_s, Sr_0.8_s i Sr_1.0_s) wielkość krystalitów zależy od symetrii struktury krystalicznej: najmniejsze wartości uzyskano dla fazy tetragonalnej, większe dla ortorombowej, a największe dla regularnej. Zaobserwowano, że częściowe podstawienie jonów w pozycji A odpowiednio strontem lub wapniem (na poziomie 20% mol.) (materiały Ca_0.8_s oraz Sr_0.8_s) powoduje zmniejszenie średnich rozmiarów krystalitów w stosunku do faz krańcowych (materiały Ca_1.0_s oraz Sr_1.0_s). Wynika to prawdopodobnie z jednoczesnej obecności jonów o różnej wielkości promienia jonowego (jonów wapnia i jonów strontu), co w istotny sposób modyfikuje mechanizm procesu krystalizacji, sprzyjając powstawaniu krystalitów o mniejszych rozmiarach.

W przypadku materiałów bogatych w wapń, domieszkowanych jonami kobaltu, nie stwierdzono jednoznacznej zależności między stopniem domieszkowania a średnim rozmiarem krystalitów. Uzyskane wartości pozostają na podobnym poziomie 40-50 nm, niezależnie od ilości wprowadzonego kobaltu. Odmienną tendencję zaobserwowano natomiast dla materiałów o dominującej zawartości strontu. Wprowadzenie niewielkiej ilości

domieszki (1% mol. Co w próbce Sr_0.8_s_1Co) skutkowało zauważalnym zmniejszeniem średnich rozmiarów krystalitów względem próbki referencyjnej Sr_0.8_s. Dalsze zwiększenie ilości kobaltu do 2% oraz 5% mol. względem Ti (próbki Sr_0.8_s_2Co oraz Sr_0.8_s_5Co) spowodowało ponowny wzrost rozmiarów krystalitów. Zbliżone wielkości krystalitów zaobserwowano również dla próbki z deficytem w podsieci A (Sr_0.8_n_5Co), co sugeruje, że wprowadzenie niestechiometrii do podsieci Ca/Sr nie wpływa istotnie na ostateczny rozmiar krystalitów fazy perowskitowej.

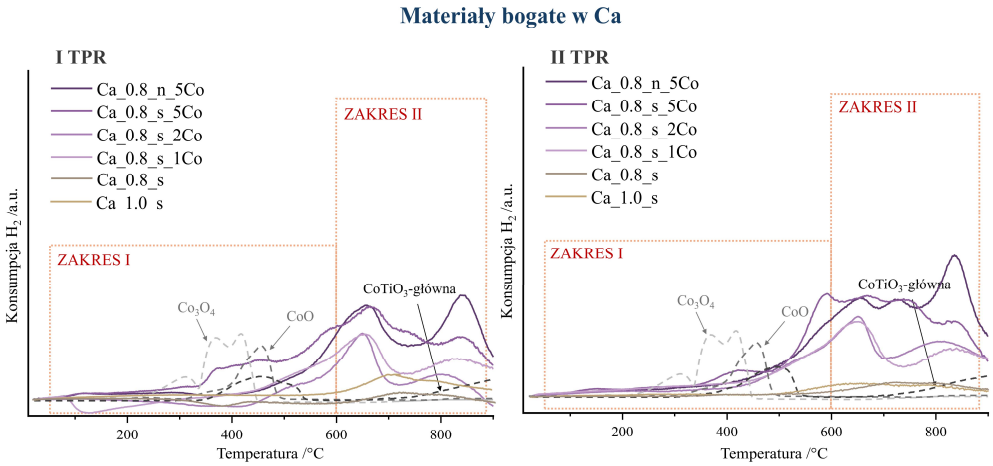
W celu określenia form występowania jonów kobaltu w analizowanych materiałach oraz oceny ich właściwości redoks, przeprowadzono pomiary temperaturowo programowanej redukcji (TPR) i utleniania (TPO_x). Badaniami objęto zarówno materiały domieszkowane jonami kobaltu (bogate w wapń oraz bogate w stront), jak i wybrane próbki referencyjne (Ca_1.0_s, Ca_0.8_s, Sr_0.8_s oraz Sr_1.0_s). Pomiary TPR przeprowadzono również dla materiałów wzorcowych: komercyjnych tlenków kobaltu (CoO oraz Co_3O_4) oraz próbki o dominującym udziale tytanianu kobaltu - $CoTiO_3$, otrzymanej metodą reakcji w fazie stałej. W przypadku wzorca z fazą $CoTiO_3$ analiza dyfrakcyjna (przedstawiona na Rysunku 26) potwierdziła obecność fazy $CoTiO_3$ jako dominującej, przy jednoczesnej obecności faz Co_3O_4 (16,5%) i TiO_2 (13,6%) oraz znacznej ilości fazy amorficznej (wysoki poziom tła na dyfraktogramie). Z tego względu materiał ten określono w dalszej części pracy jako „$CoTiO_3$ – główna”.



Rysunek 26. Dyfraktogram próbki „$CoTiO_3$ – główna” wraz ze składem fazowym wyznaczonym metodą dopasowania Rietvelda.

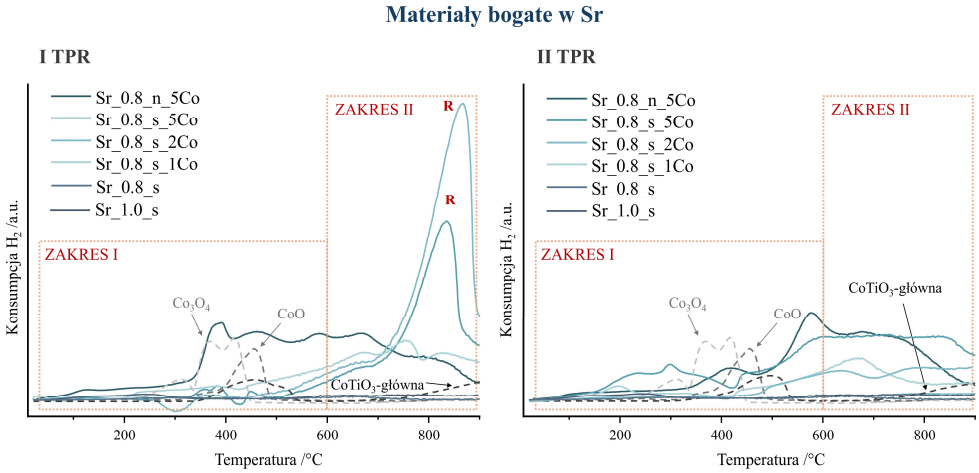
Zarejestrowane profile I TPR i II TPR dla materiałów bogatych w wapń i bogatych w stront wraz z profilami zarejestrowanymi dla materiałów wzorcowych zawierających kobalt przedstawiono odpowiednio na Rysunku 27 i 28. Na podstawie uzyskanych wyników

oraz danych literaturowych [27, 37, 41] wyróżniono dwa główne zakresy temperaturowe, w których zachodzą procesy redukcji różnych form kobaltu. Pierwszy z nich, niskotemperaturowy (do ok. 600°C, Zakres I), odpowiada redukcji tlenków kobaltu (Co_3O_4, CoO) oraz ich form silnie oddziałujących z powierzchnią nośnika perowskitowego [99, 233, 234]. Drugi zakres, wysokotemperaturowy (600–900°C, Zakres II), przypisano redukcji jonów kobaltu wbudowanych w sieć krystaliczną perowskitu oraz rozkładowi tytanianu kobaltu. Należy zaznaczyć, że rozkład ten zachodzi z jednoczesną redukcją, jako że w temperaturach powyżej 800°C, w obecności wodoru, zachodzi rozkład $CoTiO_3$, do metalicznego kobaltu i tlenku tytanu(IV) [235, 236]. Proces rozkładu termicznego jest dobrze widoczny na profilach TPR próbki „$CoTiO_3$-główna" i stanowi istotny punkt odniesienia przy interpretacji wyników dla badanych materiałów. W przypadku materiałów referencyjnych (Ca_1.0_s, Ca_0.8_s, Sr_0.8_s oraz Sr_1.0_s) zaobserwowano słaby efekt redukcji w zakresie 550–900°C, przypisywany redukcji jonów Ti^{4+} obecnych w strukturze perowskitu do jonów Ti^{3+}. Intensywność tego zjawiska była nieco wyższa dla materiału bogatego w wapń (Ca_0.8_s) niż dla próbki bogatej w stront (Sr_0.8_s), co może wskazywać na łatwiejszy przebieg redukcji jonów Ti^{4+} w strukturze ortorombowej niż w strukturach o wyższej symetrii (tetragonalnej lub regularnej). Z uwagi na niską intensywność, efekt ten należy jednak traktować jako marginalny przy analizie profili redukcyjnych materiałów domieszkowanych jonami kobaltu.



Rysunek 27. Profile I TPR i II TPR dla serii materiałów proszkowych bogatych w wapń domieszkowanych jonami kobaltu oraz dla próbek referencyjnych (Ca_1.0_s, Ca_0.8_s).

Analiza profili TPR dla materiałów bogatych w wapń domieszkowanych jonami kobaltu, wskazuje na obecność tlenkowych form tego pierwiastka we wszystkich badanych próbkach. Największą ich ilość odnotowano w materiale Ca_0.8_s_5Co, dla którego można postulować obecność tlenków kobaltu - Co_3O_4 lub CoO. Obecność form tlenkowych silnie oddziałujące z nośnikiem perowskitowym można postulować dla wszystkich analizowanych próbek z tej serii. Wysokie powinowactwo tych form do struktury perowskitu skutkuje przesunięciem temperatur ich redukcji w stronę wyższych wartości względem referencyjnych tlenków kobaltu [234]. Bezpośrednie porównanie próbek, stechiometrycznej (Ca_0.8_s_5Co) i niestechiometrycznej (Ca_0.8_n_5Co) wskazuje, że ilość wolnych tlenków kobaltu jest większa w próbce stechiometrycznej. Wprowadzenie niestechiometrii w podsieci Ca/Sr skutkujące obecnością nadmiaru tytanu w stosunku do sumy strontu i wapnia w próbce Ca_0.8_n_5Co wyraźnie sprzyja tworzeniu fazy ($CoTiO_3$), co znajduje odzwierciedlenie w zwiększonej intensywności pików redukcyjnych w Zakresie II w obszarze odpowiadającym redukcji tytanianu kobaltu. Należy jednak podkreślić, że ilość tej fazy pozostaje zbyt niska, by faza ta została wykryta metodą dyfrakcji rentgenowskiej. Porównanie pierwszego i drugiego cyklu redukcji (I TPR i II TPR) dla serii bogatej w wapń wskazuje na wzrost ilości tlenków kobaltu silnie związanych z nośnikiem po przeprowadzeniu utleniania (TPO_x), co przejawia się zwiększeniem intensywności piku o maksimum w okolicy 580°C. Proces ten sprzyja również nieznacznemu zwiększeniu ilości kobaltu wbudowanego w strukturę perowskitu, czego wyrazem jest wzrost powierzchni pików w Zakresie II w drugim cyklu TPR w zakresie temperatur obrazującym redukcję jonów kobaltu wbudowanych w strukturę perowskitu.



Rysunek 28. Profile I TPR i II TPR dla serii materiałów proszkowych bogatych w stront domieszkowanych jonami kobaltu oraz dla próbek referencyjnych (Sr_0.8_s i Sr_1.0_s).

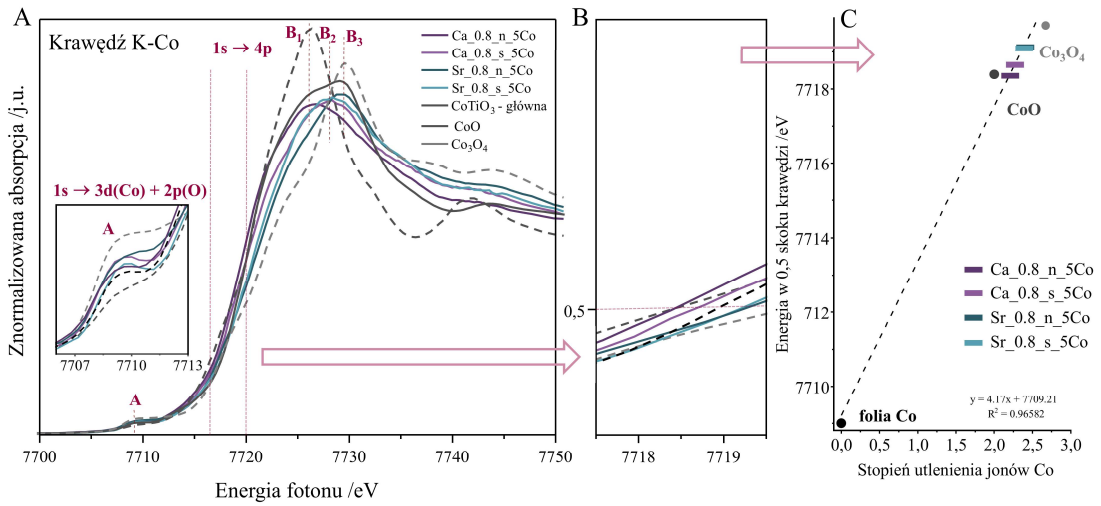
W przeciwieństwie do materiałów bogatych w wapń, profile pierwszego (I TPR) oraz drugiego (II TPR) cyklu redukcji dla materiałów bogatych w stront wykazują wyraźne różnice, zarówno w zakresie niskotemperaturowym (Zakres I), przypisywanym redukcji tlenków kobaltu, jak i w zakresie wysokotemperaturowym (Zakres II), odpowiadającym redukcji jonów kobaltu wbudowanych w strukturę perowskitu oraz rozkładowi $CoTiO_3$. Zużycie wodoru w Zakresie I, analogicznie jak w przypadku materiałów bogatych w wapń, wiąże się z redukcją form tlenkowych kobaltu. Choć analiza dyfrakcyjna (XRD) nie potwierdziła obecności tych faz w próbkach bogatych w stront, ich występowanie jednoznacznie wynika z analizy profili TPR, podobnie jak było to obserwowane w przypadku materiałów bogatych w wapń. Najprawdopodobniej formy te mają charakter amorficzny lub są silnie rozproszone, co uniemożliwia ich detekcję metodą dyfrakcyjną. Zaobserwowane obniżenie temperatury początku redukcji względem wzorcowych tlenków kobaltu może wynikać z dobrej dyspersji tych faz lub ich amorficznego charakteru. Dodatkowo, temperatura redukcji zależy od siły oddziaływań pomiędzy tlenkami kobaltu a nośnikiem perowskitowym oraz od dostępności miejsc aktywnych umożliwiających przebieg procesów redoks. W interpretacji profili TPR istotne jest uwzględnienie obecności dodatkowych faz, takich jak węglan strontu ($SrCO_3$), którego obecność potwierdzono metodą XRD (Tabela 12) w próbkach Sr_0.8_s_2Co i Sr_0.8_s_5Co. Rozkład $SrCO_3$, zachodzący w temperaturach powyżej 700°C [99, 232], prowadzi do powstania SrO i CO_2. Sygnał o maksimum w pobliżu 800°C (zlokalizowany w Zakresie II), obecny na pierwszych profilach TPR próbek

Sr_0.8_s_2Co i Sr_0.8_s_5Co (oznaczony jako R) przypisano właśnie temu procesowi. Pokrywa się on z efektami redukcyjnymi związanymi z obecnością jonów kobaltu wbudowanych w strukturę perowskitu i/lub rozkładem $CoTiO_3$. Piki o wyraźnie zwiększonej intensywności, odpowiadające rozkładowi węglanu strontu, obserwowane na I TPR dla próbek Sr_0.8_s_2Co i Sr_0.8_s_5Co, nie są obecne w II TPR, co potwierdza nieodwracalny charakter tego procesu.

Profile I TPR materiałów bogatych w stront wykazują istotne różnice pomiędzy próbką stechiometryczną (Sr_0.8_s_5Co) i niestechiometryczną (Sr_0.8_n_5Co). Znacznie większa powierzchnia piku w Zakresie I dla próbki Sr_0.8_n_5Co świadczy o wyższej zawartości tlenkowych form kobaltu w materiale z niestechiometrią w podsieci A. Porównanie II TPR (zarejestrowanego po utlenianiu materiału zredukowanego w trakcie I TPR) dla próbek Sr_0.8_s_5Co i Sr_0.8_n_5Co ujawnia istotne zmiany w ich składzie fazowym, będące wynikiem wcześniejszych procesów redoks. Dla materiału stechiometrycznego Sr_0.8_s_5Co obserwuje się wzrost ilości tlenków kobaltu (Zakres I), zanik sygnału związanego z rozkładem $SrCO_3$ oraz wzrost intensywności pików przypisywanych redukcji jonów kobaltu wbudowanych w strukturę perowskitu i ewentualnie powstałej fazy $CoTiO_3$. W przypadku próbki niestechiometrycznej Sr_0.8_n_5Co procesy utleniania i ponownej redukcji prowadzą do częściowej konwersji tlenkowych form kobaltu do postaci silniej związanych z nośnikiem perowskitowym oraz wbudowania jonów kobaltu w strukturę perowskitu. Warto również zaznaczyć, że analiza Zakresu II profili TPR materiałów bogatych w stront domieszkowanych jonami kobaltu wskazuje, że w tych materiałach występuje znacznie mniejsza tendencja do tworzenia fazy $CoTiO_3$, niż w przypadku analogicznych materiałów bogatych w wapń.

W celu dogłębnej analizy form występowania jonów kobaltu w badanych materiałach, obejmujących zarówno jego lokalne otoczenie, jak i stopnie utlenienia, przeprowadzono badania struktury absorpcji promieniowania rentgenowskiego w pobliżu krawędzi (ang. *X-ray Absorption Near Edge Structure*, XANES). Dodatkowo analiza ta umożliwiła ocenę wpływu obecności niestechiometrii w podsieci A (Ca/Sr) na skuteczność wprowadzania jonów kobaltu do podsieci tytanu w strukturze perowskitu. Zgodnie z doniesieniami literaturowymi, analiza położenia krawędzi absorpcji w widmach XANES umożliwia ocenę średniego stopnia utlenienia metali przejściowych – wyższe stopnie

utlenienia zwykle skutkują przesunięciem krawędzi w kierunku wyższych energii [237–242]. Dodatkowo, szczegółowy kształt widma XANES – obejmujący położenie i intensywność głównego maksimum (ang. *white line*), a także obecność struktur przedkrawędziowych i poabsorpcyjnych – odzwierciedla lokalną strukturę atomową wokół absorbującego atomu, w tym długości wiązań, liczbę koordynacyjną oraz wartości kątów pomiędzy atomami znajdującymi się w bezpośrednim otoczeniu absorbującego atomu [243–245]. Na Rysunku 29A przedstawiono porównanie widm XANES dla krawędzi *K* kobaltu zarejestrowanych dla wszystkich próbek domieszkowanych jonami kobaltu wraz z widmami referencyjnymi tlenków kobaltu (CoO, Co_3O_4). W celu dokładniejszej interpretacji danych oraz rozpoznania ewentualnej obecności fazy $CoTiO_3$ (o trygonalnej strukturze i zniekształconych oktaedrach [CoO_6] [246]), uwzględniono również widmo próbki wzorcowej („$CoTiO_3$ – główna"), w której dominuje ta faza.



Rysunek 29. Znormalizowane widma XANES dla krawędzi *K* kobaltu zarejestrowane dla materiałów proszkowych domieszkowanych jonami kobaltu (w ilości 5% mol.) wraz z widmami wzorcowymi (A). Panel (B) przedstawia wykres służący do wyznaczenia pozycji skoku krawędzi (E_0) metodą połowy wysokości skoku, natomiast panel (C) zawiera wykres liniowej korelacji opracowanej w celu wyznaczenia stopnia utlenienia jonów kobaltu na podstawie obszaru XANES, z wykorzystaniem metody połowy skoku krawędzi (B).

Analiza widm XANES dla krawędzi *K* kobaltu, zarejestrowanych dla materiałów zawierających jony kobaltu, ujawniła wyraźne różnice między próbkami bogatymi w wapń a bogatymi w stront – zarówno w zakresie położenia głównej krawędzi absorpcji (Rysunek 29A), jak i w obszarze przedkrawędziowym (Rysunek 29A, powiększenie obejmujące

maksimum absorpcji oznaczone jako A). Charakterystyczne maksima absorpcji, oznaczone jako B_1, B_2 i B_3, obserwowane w obszarze głównej krawędzi, odpowiadają przejściom dipolowym typu 1s → 4p w jonach kobaltu [247]. Z kolei maksimum oznaczone jako A, zlokalizowane w obszarze przedkrawędziowym, przypisuje się przejściom kwadrupolowym 1s → 3d, jak również przejściom o częściowym charakterze dipolowym, wynikającym z nakładania się orbitali *3d* kobaltu z orbitalami *2p* tlenu [247–249]. Intensywność i kształt maksimum A oraz profil głównej krawędzi umożliwiają ocenę lokalnej symetrii otoczenia jonów kobaltu. Wyraźne maksimum o dużej intensywności w obszarze przedkrawędziowym oraz łagodny przebieg głównej krawędzi są typowe dla jonów kobaltu w otoczeniu o symetrii tetraedrycznej, charakterystycznym dla tlenku Co_3O_4. Z kolei obniżenie intensywności maksimum A oraz ostrzejszy przebieg krawędzi głównej sugerują obecność jonów Co^{2+}/Co^{3+} w otoczeniu o symetrii oktaedrycznej [250]. Widma wzorcowe tlenków CoO i Co_3O_4 dobrze ilustrują te zależności. Dodatkowo, przebieg widma próbki zawierającej fazę $CoTiO_3$ („$CoTiO_3$-główna") wskazuje na obecność trzech form kobaltu. Maksimum absorpcji oznaczone jako B_1 można wiązać z jonami kobaltu występującymi w strukturze $CoTiO_3$, natomiast maksimum B_3, zlokalizowane przy energii o wyższej wartości, jest zgodne z wartością energii odpowiadającą położeniu maksimum dla Co_3O_4 i świadczy o obecności zarówno jonów Co^{2+} i Co^{3+} w tym materiale.

Na podstawie analizy widm XANES dla krawędzi *K* kobaltu stwierdzono, że próbki stechiometryczne Ca_0.8_s_5Co i Sr_0.8_s_5Co charakteryzują się bardzo zbliżonym położeniem oraz kształtem zarówno głównego maksimum absorpcji, jak i maksimum w obszarze przedkrawędziowym. Dodatkowo ich porównanie z widmami XANES zarejestrowanymi dla materiałów odniesienia może wskazywać na obecność w domieszkowanych materiałach jonów kobaltu w otoczeniach o zróżnicowanej symetrii koordynacyjnej – zarówno w formie o symetrii tetraedrycznej [CoO_4], typowej dla faz takich jak Co_3O_4, jak i w otoczeniu oktaedrycznym [CoO_6], charakterystycznym dla CoO, $CoTiO_3$ oraz struktur perowskitowych, w których jon kobaltu może wchodzić w pozycję jonu tytanu. Widma XANES zarejestrowane dla materiałów niestechiometrycznych (Ca_0.8_n_5Co oraz Sr_0.8_n_5Co) wykazują wyraźne różnice pomiędzy próbkami o odmiennym stosunku ilości wapnia do strontu. W przypadku próbki Ca_0.8_n_5Co maksimum głównej krawędzi absorpcji znajduje się w zakresie energii charakterystycznym dla wzorców CoO oraz $CoTiO_3$

(maksimum B_1), natomiast niska intensywność maksimum w obszarze przedkrawędziowym sugeruje przewagę jonów kobaltu w otoczeniu o symetrii oktaedrycznej [CoO_6]. Dodatkowo, kształt maksimum A przypomina przebieg widma próbki wzorcowej $CoTiO_3$ – główna, co wskazuje, że jony kobaltu mogą częściowo zajmować pozycje tytanu w sieci $Ca_{0,8}Sr_{0,2}TiO_3$ lub/i występować w formie odrębnej fazy $CoTiO_3$. Dla próbki Sr_0.8_n_5Co zaobserwowano największe przesunięcie głównego maksimum absorpcji dla krawędzi *K* kobaltu w kierunku wyższych energii. Położenie to odpowiada maksimum B_3 widocznemu zarówno w widmie wzorcowym Co_3O_4, jak i w widmie próbki $CoTiO_3$ – główna, co może świadczyć o zwiększonym udziale jonów Co^{3+}. Jednocześnie, intensywność maksimum w obszarze przedkrawędziowym (A) jest w tym przypadku najwyższa spośród wszystkich analizowanych materiałów, co wskazuje na obecność jonów kobaltu w otoczeniu o symetrii tetraedrycznej, typowym dla kobaltu przyjmującego +II utleniania w Co_3O_4. Wyniki te sugerują obecność znaczących ilości tlenków kobaltu w materiale Sr_0.8_n_5Co.

Informacje uzyskane na podstawie analizy widm XANES korelują z wynikami analiz TPR (Rysunki 27 i 28), obejmujących pierwszy cykl redukcji, tj. stan materiału po kalcynacji, dzięki którym możliwe było stwierdzenie obecności dodatkowych faz, w tym tlenkowych, które nie zostały zidentyfikowane w badaniach XRD. W przypadku próbek stechiometrycznych domieszkowanych jonami kobaltu (Ca_0.8_s_5Co i Sr_0.8_s_5Co), profile TPR wskazują na obecność zarówno tlenków kobaltu (Zakres I), jak i na procesy redukcji jonów kobaltu wbudowanych do struktury perowskitu oraz występujących w $CoTiO_3$ (Zakres II). Dla materiałów niestechiometrycznych przebieg profili TPR wykazuje istotną zależność od stosunku ilości wapnia do strontu. W przypadku próbki Ca_0.8_n_5Co obserwuje się jedynie niewielki sygnał redukcji w niskim zakresie temperatur (Zakres I), natomiast w Zakresie II występuje wyraźny wzrost intensywności sygnału, co sugeruje dominujący udział redukcji jonów kobaltu zajmujących pozycje Ti^{4+} w sieci perowskitu oraz tworzących fazę $CoTiO_3$. Odwrotną zależność zaobserwowano dla próbki Sr_0.8_n_5Co – w tym przypadku dominujący sygnał redukcji występuje w Zakresie I, co wskazuje na obecność łatwo redukowalnych tlenków kobaltu.

W celu lepszego zobrazowania różnic pomiędzy badanymi materiałami domieszkowanymi jonami kobaltu a wzorcowymi tlenkami CoO i Co_3O_4, w zakresie położenia krawędzi absorpcji, przedstawiono powiększony fragment widma odpowiadający

połowie skoku krawędzi (ang. *edge step*) – tj. 50% wartości znormalizowanej absorpcji (Rysunek 29B). Na podstawie pozycji energetycznych charakterystycznych dla określonych stopni utlenienia jonów kobaltu w związkach wzorcowych (CoO, Co_3O_4) oraz wartości wyznaczonej dla kobaltu w postaci metalicznej folii, opracowano zależność liniową umożliwiającą oszacowanie średniego stopnia utlenienia jonów kobaltu w analizowanych próbkach (Rysunek 29C) [237, 251]. Wyniki analizy wskazują, że średni stopień utlenienia jonów kobaltu przekracza wartość +II, co sugeruje obecność jonów Co^{3+}, a potencjalnie także jonów kobaltu na +IV stopniu utlenienia. Zaobserwowano również różnice w średnim ładunku jonów kobaltu pomiędzy materiałami bogatymi w wapń i bogatymi w stront. Niższy średni stopień utlenienia jonów kobaltu w materiałach bogatych w wapń sugeruje większy udział jonów Co^{2+}. Wniosek ten jest zgodny z wynikami testów TPR, które wskazują, że w tych materiałach większa część jonów kobaltu została wbudowana zarówno w strukturę perowskitu, jak i w fazę $CoTiO_3$.

Na podstawie wyników analizy strukturalnej oraz widm XANES można przypuszczać, że w materiałach bogatych w wapń jony kobaltu są głównie wbudowywane w ortorombową strukturę tytanianu wapnia, czyli w strukturę perowskitu o obniżonej symetrii. Deformacja ta wynika z częściowego zastąpienia jonów Ca^{2+} przez jony Sr^{2+}, które charakteryzują się większym promieniem jonowym (1,44 Å dla liczby koordynacyjnej 12) w porównaniu do jonów wapnia (1,34 Å [12]). W efekcie dochodzi do rozszerzenia sieci krystalicznej, co sprzyja łatwiejszemu wprowadzeniu jonów Co^{2+} (promień jonowy 0,745 Å w konfiguracji wysokospinowej oraz 0,650 Å w konfiguracji niskospinowej) do otoczenia o koordynacji oktaedrycznej, typowego dla jonów Ti^{4+} (0,605 Å). W przypadku materiałów bogatych w stront, w których struktura $SrTiO_3$ wykazuje wyższą symetrię, częściowe podstawienie jonów Sr^{2+} przez mniejsze jony Ca^{2+} nie prowadzi do tak korzystnych zmian geometrycznych, a tym samym nie sprzyja efektywnemu wprowadzeniu jonów kobaltu do struktury perowskitu. Widma XANES nie wykazały wyraźnych zmian, które mogłyby świadczyć o wpływie niedomiaru kationów w podsieci A na otoczenie jonów kobaltu. Na podstawie pozycji krawędzi absorpcji określono, że średni stopień utlenienia jonów kobaltu pozostaje praktycznie niezmieniony w obecności niestechiometrii. Jednak w oparciu o łączne wyniki analizy widm XANES, testów TPR oraz przewidywanych efektów strukturalnych można stwierdzić, że w materiałach zawierających więcej wapnia udział

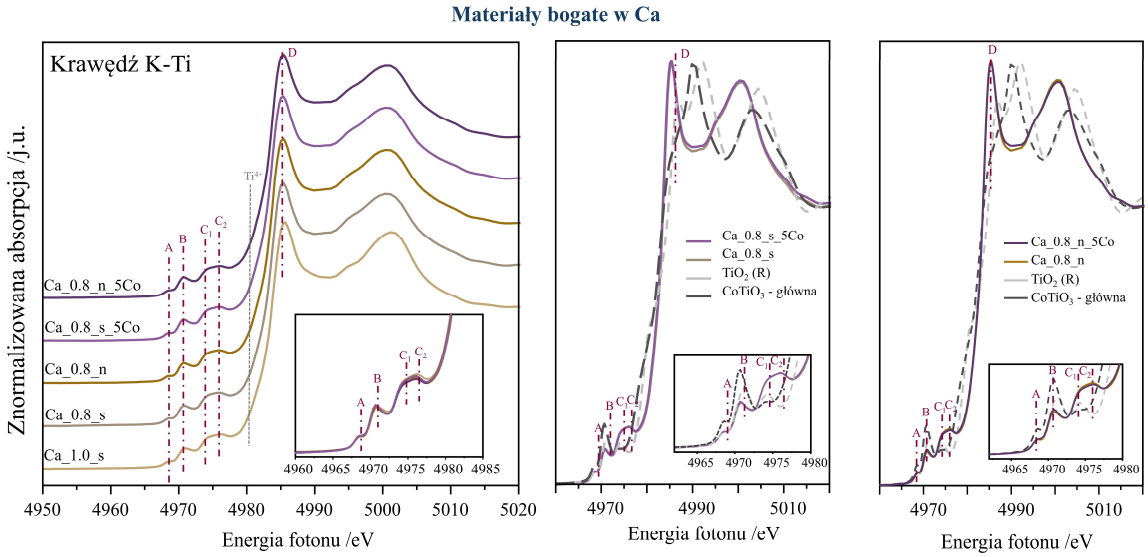
jonów Co^{2+} związanych ze strukturą perowskitu jest wyraźnie większy niż w przypadku materiałów bogatych w stront.

W celu uzupełnienia analizy widm XANES dla krawędzi *K* kobaltu w materiałach o zróżnicowanej zawartości wapnia i strontu, przeprowadzono dodatkowe pomiary dla krawędzi *K* tytanu. W strukturze perowskitu jony Ti^{4+} występują w koordynacji oktaedrycznej, tworząc jednostki [TiO_6], których geometryczne zniekształcenie rośnie wraz ze spadkiem symetrii struktury krystalicznej [252]. Ponieważ materiały bogate w wapń krystalizują w układzie ortorombowym, a materiały bogate w stront – w układzie tetragonalnym, widma XANES dla krawędzi Ti-*K* opracowano oddzielnie dla obu grup materiałów, z uwzględnieniem różnic wynikających z symetrii układu.

W celu dokładniejszego zbadania wpływu domieszkowania jonami kobaltu na profil widm dla krawędzi *K* tytanu, na Rysunkach 30 i 31 zestawiono dane dla materiałów bogatych w wapń oraz bogatych w stront, zarówno domieszkowanych jonami kobaltu (Ca_0.8_s_5Co, Ca_0.8_n_5Co, Sr_0.8_s_5Co, Sr_0.8_n_5Co), jak i ich odpowiednich próbek referencyjnych (Ca_0.8_s, Ca_0.8_n, Sr_0.8_s, Sr_0.8_n). Dla porównania uwzględniono również widma wzorcowe TiO_2 (rutyl) oraz próbki „$CoTiO_3$ – główna". Szczegółową analizę przeprowadzono w obszarze przedkrawędziowym, powiększonym na wstawkach do Rysunków 30 i 31, gdzie wyróżniono przejścia oznaczone jako A, B, C_1 oraz C_2. Interpretacja sygnałów zarejestrowanych w tym obszarze opiera się na doniesieniach literaturowych, przy czym należy zaznaczyć, że przypisania poszczególnych sygnałów różnią się w zależności od źródła [253–256]. W niniejszej pracy przyjęto podejście, zgodnie z którym maksimum A przypisuje się przejściu kwadrupolowemu 1s → 3d (t_{2g}), maksimum B – przejściu dipolowemu 1s → 4p, z możliwym udziałem przejścia kwadrupolowego do poziomu e_g [238, 257, 258]. Maksima C_1 i C_2 interpretowane są jako efekt przejść dipolowych elektronów *1s* do poziomów t_{2g} i e_g w sąsiednich oktaedrach [TiO_6] [238, 257, 259], natomiast maksimum D odpowiada głównej krawędzi absorpcji, związanej z przejściem dipolowym 1s → 4p [260].

W celu oszacowania stopnia utlenienia jonów tytanu w badanych materiałach wyznaczono energię odpowiadającą początkowi nagłego wzrostu absorpcji, związanego ze wzbudzeniem elektronów z powłok wewnętrznych. Punkt ten, odpowiadający charakterystycznemu skokowi absorpcji, zaznaczono na Rysunkach 30 i 31 szarą kreskową linią. W celu jego precyzyjnego określenia krzywe absorpcji poddano różniczkowaniu,

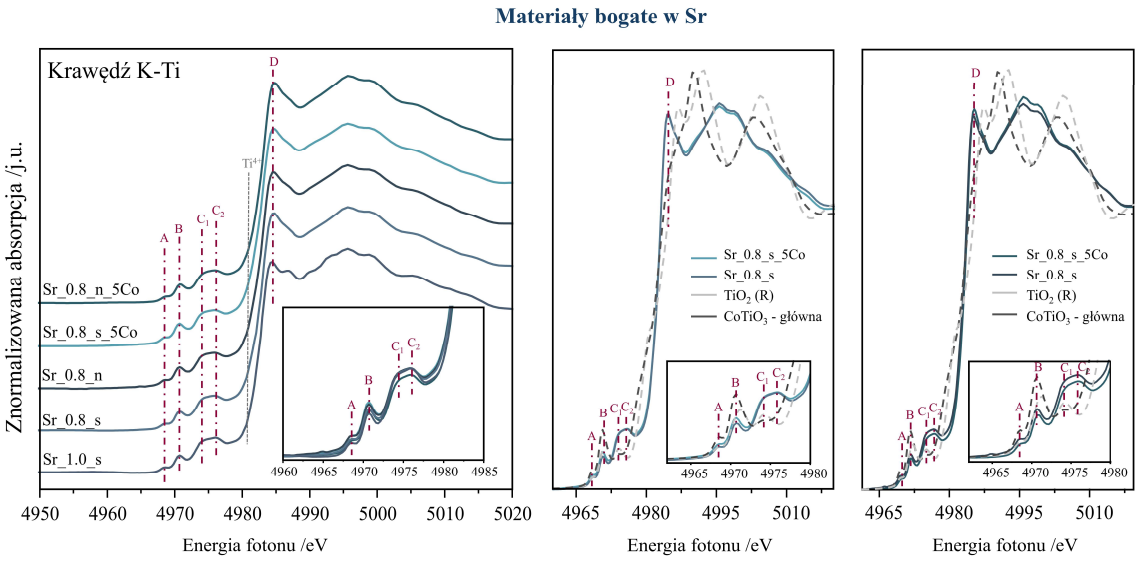
co umożliwiło wyznaczenie punktu największej zmiany nachylenia krzywej – odpowiadającego początkowi głównej krawędzi absorpcji dla krawędzi *K* tytanu.



Rysunek 30. Znormalizowane widma XANES dla krawędzi *K* tytanu zarejestrowane dla referencyjnych i domieszkowanych jonami kobaltu materiałów proszkowych bogatych w wapń wraz z odpowiednimi widmami zarejestrowanymi dla TiO_2 oraz próbki „$CoTiO_3$ – główna”.

Dla wszystkich próbek – zarówno bogatych w wapń, jak i bogatych w stront – energia odpowiadająca początkowi głównej krawędzi absorpcji dla krawędzi *K* tytanu mieści się w zakresie 4981–4982 eV. Wartości te są charakterystyczne dla jonów tytanu na +IV stopniu utlenienia w strukturach typu perowskitu [238]. Brak istotnych przesunięć tej krawędzi w przypadku materiałów bogatych w wapń (Rysunek 30), po wprowadzeniu jonów kobaltu, wskazuje, że domieszkowanie kobaltem nie wpływa na zmianę stopnia utlenienia jonów tytanu – pozostaje on na +IV stopniu utlenienia. Choć obecność kobaltu nie powoduje zauważalnych zmian położenia głównego maksimum absorpcji (oznaczonego jako maksimum D), w obszarze przedkrawędziowym zaobserwowano subtelne różnice, które można wiązać z efektem domieszkowania. Jak przedstawiono na Rysunku 30, w próbkach zawierających jony kobaltu (Ca_0.8_s_5Co i Ca_0.8_n_5Co) odnotowano nieznaczne zwiększenie intensywności maksimum B w porównaniu do próbek referencyjnych (Ca_0.8_s i Ca_0.8_n), przy czym efekt ten jest szczególnie wyraźny w przypadku próbki niestechiometrycznej Ca_0.8_n_5Co.

Zwiększona intensywność maksimum B wskazuje na wyższy stopień zaburzenia otoczenia oktaedrycznego [TiO_6] w związkach domieszkowanych jonami kobaltu. Zjawisko to może wynikać z przemieszczenia jonów Ti^{4+} względem ich położenia równowagowego w centrum oktaedru, częściowego zastąpienia jonów tytanu przez jony kobaltu w strukturze perowskitu lub obecności określonej ilości jonów Ti^{4+} w strukturze trygonalnej fazy $CoTiO_3$. W przypadku próbki Ca_0.8_n_5Co, dla której analiza widm XANES dla krawędzi Co-*K* wykazała większy udział jonów kobaltu na +II stopniu utlenienia, wyraźniejszy wzrost intensywności maksimum B może być związany z większym udziałem kobaltu wprowadzanego w pozycje Ti^{4+} w sieci perowskitu i/lub z wyższą zawartością fazy $CoTiO_3$. Dodatkowo, obserwowane zmiany w kształcie i intensywności maksimów C_1 i C_2 dostarczają informacji na temat lokalnych zaburzeń w otoczeniu oktaedrycznym [TiO_6] [252, 257, 259], które mogą być efektem częściowego uporządkowania lub niejednorodnego rozmieszczenia jonów tytanu i kobaltu w strukturze materiałów domieszkowanych.



Rysunek 31. Znormalizowane widma XANES dla krawędzi *K* tytanu zarejestrowane dla referencyjnych i domieszkowanych jonami kobaltu materiałów proszkowych bogatych w stront wraz z odpowiednimi widmami zarejestrowanymi dla TiO_2 oraz próbki „$CoTiO_3$ – główna".

W przypadku materiałów bogatych w stront zaobserwowano tendencje odmienne od tych stwierdzonych dla analogicznych próbek bogatych w wapń (Rysunek 31). Dotyczy to zarówno położenia głównego maksimum absorpcji dla krawędzi *K* tytanu (maksimum D), jak i zmian w obszarze przedkrawędziowym. Dla próbki Sr_0.8_s_5Co domieszkowanie

jonami kobaltu nie powoduje przesunięcia położenia maksimum D, co wskazuje, że jony Ti^{4+} zachowują swój stopień utlenienia. Jednocześnie, podobnie jak w materiałach bogatych w wapń, odnotowano wzrost intensywności maksimum B w stosunku do próbki referencyjnej Sr_0.8_s. Zmiana ta może być związana z lokalnymi zaburzeniami struktury, wynikającymi z przemieszczeń jonów Ti^{4+}, częściowego ich zastępowania jonami kobaltu lub obecności niewielkiej ilości fazy $CoTiO_3$. Odmienną zależność zaobserwowano w przypadku próbki Sr_0.8_n_5Co, dla której intensywność maksimum B ulega zmniejszeniu względem próbki referencyjnej Sr_0.8_n. Spadek ten może wskazywać na mniejszy stopień deformacji oktaedrów [TiO_6] i bardziej uporządkowaną lokalnie strukturę perowskitu. Zjawisko to sugeruje, że w tej próbce jony kobaltu nie tak ulegają efektywnemu wbudowaniu do sieci perowskitu jak to zaobserwowano w materiałach bogatych w wapń, lecz tworzą fazy dodatkowe – głównie tlenki kobaltu. W konsekwencji, rzeczywisty poziom niestechiometryczności w podsieci A może być niższy niż zakładane 5%, co prowadzi do stabilizacji bardziej regularnego otoczenia jonów Ti^{4+}. W efekcie, oktaedry [TiO_6] w tej próbce są mniej zniekształcone niż w odpowiadającym jej materiale niestechiometrycznym niezawierającym jonów kobaltu (Sr_0.8_n). Hipotezę tę potwierdzają widma Co-*K* XANES (Rysunek 29A), które wskazują na wysoki udział jonów Co^{3+} w próbce Sr_0.8_n_5Co – jednak nie w strukturze perowskitu, lecz najprawdopodobniej w formie tlenku Co_3O_4. Choć obecność tej fazy nie została jednoznacznie potwierdzona metodą dyfrakcyjną, jej powstanie zostało silnie zasugerowane przez wyniki pomiarów TPR, co dodatkowo wspiera wniosek o składzie fazy perowskitowej bardziej zbliżonym do stechiometrycznego w tym materiale.

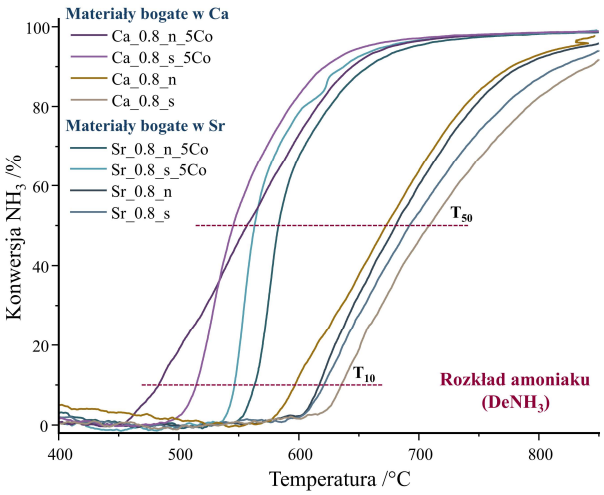
4.2.1.2. Testy katalityczne

Materiały zawierające 5% molowych jonów kobaltu w podsieci tytanu, otrzymane na bazie układów bogatych w wapń oraz w stront, poddano ocenie pod kątem aktywności katalitycznej w dwóch procesach, istotnych z perspektywy katalizy środowiskowej: reakcji katalitycznego rozkładu amoniaku ($DeNH_3$) oraz reakcji całkowitego utleniania metanolu. Oba procesy mają duże znaczenie aplikacyjne – rozkład amoniaku stanowi kluczowy etap w oczyszczaniu gazów procesowych z jego pozostałości, natomiast utlenianie metanolu

często wykorzystywane jest jako reakcja modelowa do oceny skuteczności katalizatorów stosowanych w eliminacji lotnych związków organicznych (VOC).

Testom poddano nie tylko materiały domieszkowane jonami kobaltu, lecz także odpowiadające im próbki referencyjne o identycznym składzie w podsieci Ca/Sr. Takie podejście umożliwiło jednoznaczną ocenę wpływu obecności kobaltu na aktywność katalityczną badanych układów. Wyniki testów katalitycznych w postaci krzywych przedstawiających stopień konwersji amoniaku dla procesu $DeNH_3$ oraz stopień konwersji metanolu dla reakcji utleniania CH_3OH w funkcji temperatury przedstawiono odpowiednio na Rysunkach 32 i 33. W celu ilościowego porównania aktywności katalizatorów wyznaczono charakterystyczne temperatury reakcji: T_{10}, T_{50}, T_{max} dla reakcji rozkładu amoniaku (zestawione w Tabeli 14) oraz – w przypadku reakcji utleniania metanolu (Tabela 15) – T_{10}, T_{50}, T_{90}, odpowiadające temperaturom, przy których osiągnięto odpowiednio 10%, 50%, 90% oraz 100% (przy T_{max}) konwersji. Parametry te są powszechnie stosowane w literaturze jako uniwersalne wskaźniki aktywności katalitycznej i pozwalają na jednoznaczne porównanie różnych materiałów. Dla ułatwienia interpretacji wartości te zaznaczono na wykresach przerywanymi poziomymi liniami.

Analiza wyników testów katalitycznych w procesie $DeNH_3$ (Rysunek 32) wykazała wyższą aktywność materiałów domieszkowanych w porównaniu z materiałami niedomieszkowanymi.



Rysunek 32. Konwersja NH_3 w funkcji temperatury dla materiałów proszkowych bogatych w wapń i bogatych w stront, domieszkowanych jonami kobaltu, wraz z oznaczeniem charakterystycznych temperatur (T_{10}, T_{50}).

Tabela 14. Charakterystyczne temperatury konwersji NH_3 ($DeNH_3$) dla materiałów proszkowych bogatych w wapń i bogatych w stront, domieszkowanych jonami kobaltu oraz odpowiednich składów referencyjnych.

Próbka	**T_{10} /°C**	**T_{50} /°C**	**T_{max} /°C : Konw.max ($DeNH_3$)**
Ca_0.8_n_5Co	483	557	853 : 99
Ca_0.8_s_5Co	515	545	853 : 99
Ca_0.8_n	597	673	836 : 97
Ca_0.8_s	635	709	853 : 93
Sr_0.8_n_5Co	563	583	851 : 99
Sr_0.8_s_5Co	546	563	844 : 99
Sr_0.8_n	617	681	852 : 97
Sr_0.8_s	621	692	852 : 95

Wprowadzenie kobaltu do układu powodowało, że proces rozkładu amoniaku zachodził w znacząco niższej temperaturze i z większą szybkością. Warto również zaznaczyć, że materiały bogate w wapń domieszkowane kobaltem w porównaniu do układów domieszkowanych bogatych w stront wykazywały większą aktywność katalityczną - temperatury osiągnięcia 50% konwersji amoniaku (T_{50}), dla materiałów Ca_0.8_s_5Co i Ca_0.8_n_5Co wyniosły one odpowiednio 545°C i 557°C, natomiast dla Sr_0.8_s_5Co i Sr_0.8_n_5Co były wyższe i wynosiły odpowiednio 563°C i 583°C.

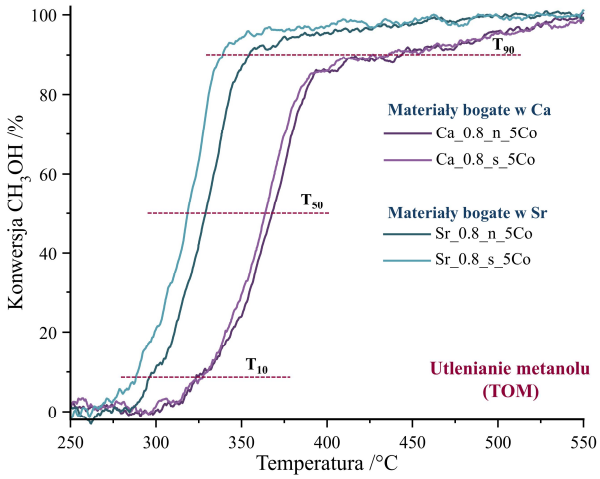
Jednym z czynników mogących wpływać na takie zachowanie jest większa powierzchnia właściwa, zmierzona dla próbki stechiometrycznej Ca_0.8_s_5Co (ok. 19 m^2/g) względem próbki Sr_0.8_s_5Co (ok. 15 m^2/g). Pomimo, iż różnica ta jest stosunkowo niewielka, może sprzyjać lepszej dostępności powierzchniowych centrów aktywnych dla gazowych reagentów. Należy jednak podkreślić, że obserwowane różnice w aktywności katalitycznej mogą wynikać również z nieco odmiennego charakteru powierzchni analizowanych materiałów oraz składu chemicznego materiału. Większy udział wapnia w strukturze – jako kationu o mniej zasadowym charakterze niż stront – może zwiększać zdolność oddziaływania z cząsteczkami NH_3, wpływając na mechanizm adsorpcji i aktywacji reagenta. Dodatkowo, domieszkowanie jonami kobaltu wyraźnie obniża temperaturę, w której zachodzi rozkład amoniaku, co świadczy o jego korzystnym wpływie na aktywność katalityczną materiałów. Kształt krzywych konwersji wskazuje, że proces przebiega szybciej w obecności jonów kobaltu w strukturze perowskitu, co może być związane z ich udziałem w aktywacji cząsteczek amoniaku oraz usprawnieniem etapów

reakcji powierzchniowych. Na tle ogólnej zależności pomiędzy składem chemicznym a aktywnością katalityczną szczególne właściwości wykazała niestechiometryczna próbka Ca_0.8_n_5Co, dla której odnotowano najniższą temperaturę początku konwersji NH_3 spośród wszystkich analizowanych materiałów, co świadczy o wysokiej aktywności powierzchni tego materiału w badanej reakcji. Jednocześnie, krzywa konwersji dla tej próbki miała łagodniejszy przebieg, co może wskazywać na wolniejsze osiąganie pełnej aktywności katalitycznej lub niejednorodny rozkład centrów aktywnych. Porównanie z próbką stechiometryczną Ca_0.8_s_5Co – która mimo wyższej temperatury zapoczątkowania reakcji, osiągała pełną konwersję w niższej temperaturze – sugeruje, że nadmiar defektów strukturalnych (związanych z niedomiarem kationów w podsieci Ca/Sr) może ograniczać końcową wydajność procesu. Warto zauważyć, że zaobserwowane różnice w aktywności katalitycznej pomiędzy badanymi materiałami mogą mieć związek nie tylko z właściwościami powierzchni takimi jak jej wielkość czy porowatość, lecz również z dominującym mechanizmem reakcji, który może być mocno związany z rodzajem defektów występujących zarówno na powierzchni jak i w objętości materiału. W przypadku tlenkowych układów zawierających jony metali przejściowych zdolnych do zmiany stopnia utlenienia, takich jak Co^{2+}/Co^{3+}, rozkład amoniaku może przebiegać zgodnie z mechanizmem Marsa–van Krevelena, w którym jony tlenu z sieci krystalicznej bezpośrednio uczestniczą w procesie reakcyjnym. W takim modelu reaktywność katalizatora zależy od zdolności do generowania i regeneracji wakancji tlenowych, a także od dynamiki przemian redoks w obrębie podsieci tlenowej. Biorąc to pod uwagę, można wytłumaczyć efekt niższej temperatury początku procesu w obecności katalizatora Ca_0.8_n_5Co niż w obecności Ca_0.8_s_5Co tym, że w przypadku materiałów z niedoborem kationów w podsieci A najprawdopodobniej wygenerowane są wakancje po tlenie, jako efekt neutralizacji defektów sieci krystalicznej, które to biorą udział w transporcie tlenu zgodnie z mechanizmem Marsa–van Krevelena. Z drugiej strony, proces nie przebiega tak szybko jak w przypadku materiału stechiometrycznego (Ca_0.8_s_5Co) co oznacza, że albo transport tlenu w materiale zostaje spowolniony przez dodatkowe efekty (np. procesy związane z równowagami defektów) albo w materiale stechiometrycznym w temperaturze około 500°C zaczynają odgrywać główną rolę procesy wymiany elektronów w której biorą udział jony kobaltu wbudowane w strukturę perowskitu, mogące również prowadzić

do powstawania wakancji tlenowych (Równanie 2.21), co aktywuje działanie katalizatora. Wyższą aktywność materiałów bogatych w wapń w porównaniu do tych bogatych w stront, można tłumaczyć większą powierzchnię właściwą oraz potencjalnie wyższym stężeniem eksponowanych defektów tlenowych, sprzyjających mechanizmowi Marsa–van Krevelena. Dodatkowym czynnikiem mogącym wpływać na różnice w aktywności katalitycznej jest skład fazowy badanych materiałów, a w szczególności obecność faz wtórnych. Na podstawie wcześniejszych kompleksowych badań stwierdzono, że największy udział fazy $CoTiO_3$ występuje w próbce Ca_0.8_n_5Co – czyli w materiale, dla którego zaobserwowano również odmienny przebieg krzywej konwersji NH_3. W przypadku materiałów bogatych w stront, największy udział tlenków kobaltu wykazano w próbce Sr_0.8_n_5Co, która jednocześnie charakteryzowała się niższą aktywnością katalityczną niż jej stechiometryczny odpowiednik. Może to sugerować, że obecność dodatkowych faz zawierających jony kobaltu wpływa nie tylko na szybkość przebiegu reakcji, lecz także na jej charakter – prawdopodobnie zmieniając sposób aktywacji reagentów lub konkurując z fazą perowskitu o udział w procesie katalitycznym. W celu zobrazowania aktywności katalitycznej otrzymanych materiałów, uzyskane wyniki porównano z danymi literaturowymi. W pracy Kowalczyka i wsp. [261], dla katalizatora 5%Co HT(40) tj. materiału o strukturze hydrotalkitowej i stosunku molowym kationów M^{2+}/M^{3+} równym 4,0, temperatura zapoczątkowania reakcji rozkładu amoniaku (T_{10}) wynosiła 396°C, natomiast temperatura osiągnięcia 50% konwersji substratu (T_{50}) następowała przy 453°C. W cytowanym badaniu podkreślono znaczenie obecności jonów Co^{2+}/Co^{3+}, które pełniły funkcję centrów aktywnych oraz uczestniczyły w aktywacji cząsteczek amoniaku i przemianach redoks. Kobalt modyfikował również zasadowość powierzchni (zwiększał liczbę i rodzaje zasadowych centrów zdolnych do wiązania amoniaku) oraz stabilność struktury katalizatora, co sprzyjało efektywności procesu. Podobne mechanizmy mogą tłumaczyć obserwowany wzrost aktywności materiałów opracowanych w ramach niniejszej pracy, w których domieszkowanie jonami kobaltu prowadziło do obniżenia temperatur T_{10} i T_{50} w porównaniu do niedomieszkowanych materiałów perowskitowych oraz zwiększenia dostępności aktywnych miejsc reakcyjnych.

W reakcji całkowitego utleniania metanolu (zależność konwersji od temperatury przedstawiono na Rysunku 33) wszystkie analizowane materiały wykazywały niższą aktywność katalityczną niż w przypadku rozkładu amoniaku. Jednak w przypadku tej reakcji

zdecydowanie większą aktywność wykazywały materiały bogate w stront (Sr_0.8_s_5Co, Sr_0.8_n_5Co) niż materiały bogate w wapń (Ca_0.8_s_5Co, Ca_0.8_n_5Co), gdyż pozwalały na przeprowadzanie reakcji w znacząco niższej temperaturze. Dla próbki Sr_0.8_s_5Co wartość T_{90}, odpowiadająca 90% konwersji, wynosiła 339°C, natomiast dla Sr_0.8_n_5Co – 355°C. W przypadku materiałów bogatych w wapń wartości T_{90} były istotnie wyższe i wynosiły odpowiednio 413°C (Ca_0.8_s_5Co) oraz 444°C (Ca_0.8_n_5Co).



Rysunek 33. Konwersja CH_3OH w funkcji temperatury dla materiałów proszkowych bogatych w wapń i bogatych w stront, domieszkowanych jonami kobaltu, wraz z oznaczeniem charakterystycznych temperatur (T_{10}, T_{50}, T_{90}).

Tabela 15. Charakterystyczne temperatury konwersji CH_3OH (TOM) dla materiałów proszkowych bogatych w wapń i bogatych w stront, domieszkowanych jonami kobaltu.

Próbka	**T_{10} /°C**	**T_{50} /°C**	**T_{90} /°C (TOM)**
Ca_0.8_n_5Co	328	368	444
Ca_0.8_s_5Co	330	364	413
Sr_0.8_n_5Co	299	329	355
Sr_0.8_s_5Co	289	319	339

Co więcej, w obu seriach zaobserwowano tylko nieznacznie niższą aktywność katalityczną materiałów niestechiometrycznych w porównaniu do ich stechiometrycznych odpowiedników. Świadczy to o tym, że to nie struktura defektów badanych katalizatorów ma decydujące znaczenie i wpływ na aktywność katalityczną materiałów w procesie TOM ale raczej skład chemiczny, czyli przede wszystkim stosunek ilości Ca/Sr. Bardziej zasadowy

charakter strontu względem wapnia może sprzyjać aktywacji grup hydroksylowych oraz produktów pośrednich, takich jak formaldehyd, co pozytywnie wpływa na przebieg reakcji utleniania. Należy jednak zaznaczyć, że mimo stosunkowo wysokich wartości konwersji metanolu, proces ten nie przebiegał w sposób całkowicie selektywny. Dla wszystkich analizowanych materiałów obserwowano obecność produktów pośrednich – takich jak CO, aldehydy alifatyczne, formaldehyd, kwas mrówkowy czy estry, co wskazuje na częściową mineralizację metanolu, (interpretacja sygnału CO – m/z = 28 – może być zakłócona przez obecność N_2 z gazu nośnego). Detekcja takich związków jak CO, formaldehyd (HCHO) czy innych produktów pośrednich może świadczyć o ograniczonej aktywności redoks badanych materiałów lub niewystarczającej mobilności tlenu sieciowego. W literaturze proces ten najczęściej opisywany jest w ramach mechanizmu Marsa–van Krevelena [262], w którym kluczową rolę odgrywa udział tlenu sieciowego i cykliczna zmiana stopnia utlenienia kationów metali przejściowych. W analizowanym przypadku brak wyraźnych oznak tego mechanizmu wskazuje jednak, że większe znaczenie miały reakcje powierzchniowe, których przebieg – zależny m.in. od zasadowości powierzchni związanej ze stosunkiem ilości jonów Ca/Sr – można opisać mechanizmem Langmuira–Hinshelwooda [262], opartym na jednoczesnej adsorpcji alkoholu i tlenu. W porównaniu z danymi literaturowymi, m.in. dla materiałów takich jak $LaFeO_3$ (T_{90} < 250°C oraz wysoka selektywność w kierunku CO_2 i H_2O [263]), badane w niniejszej pracy materiały perowskitowe domieszkowane jonami kobaltu charakteryzowały się zarówno niższą aktywnością, jak i ograniczoną selektywnością do CO_2 i H_2O.

4.2.2. Materiały domieszkowane Fe

Materiały proszkowe otrzymane na drodze zmodyfikowanej metody cytrynianowej obejmowały dwa typy układów: bogate w wapń ($Ca_{0,8}Sr_{0,2}TiO_3$) oraz bogate w stront ($Ca_{0,2}Sr_{0,8}TiO_3$) i były domieszkowane jonami żelaza w ilości 1, 2 i 5% mol. w stosunku do tytanu. Poza próbkami stechiometrycznymi przygotowano również materiały zawierające niestechiometrię na poziomie 5% w podsieci kationowej A (Ca/Sr), co prowadziło do powstania dodatkowych defektów strukturalnych, takich jak wakancje kationowe. Uwzględnienie materiałów niestechiometrycznych miało na celu porównawczą ocenę wpływu zaburzeń składu chemicznego na końcowe właściwości fizykochemiczne

analizowanych próbek. Wszystkie uzyskane materiały poddano kalcynacji w temperaturze 900°C, a następnie wykonano pomiary właściwości strukturalnych (XRD) oraz analizę podatności na redukcję metodą TPR. Dodatkowo próbki zawierające najwyższą ilość żelaza (5% mol.) wybrano do szczegółowych badań z użyciem metod spektroskopowych (XAS), obrazowania mikrostruktury (SEM) oraz określenia powierzchni właściwej techniką BET. Materiały zawierające 5% mol. Fe (stechiometryczne i z niestechiometrią w podsieci A) zostały wykorzystane w testach katalitycznych w reakcjach NH_3-SCR, NH_3-SCO, reakcji uwodornienia jonów chloranowych(V) oraz procesie fotokatalitycznego rozkładu błękitu metylenowego. Oznaczenia poszczególnych materiałów przedstawiono w Tabeli 16.

Tabela 16. Skład nominalny materiałów domieszkowanych jonami żelaza oraz ich oznaczenia.

Materiały bogate w wapń				
próbka	$Ca_{0,8}Sr_{0,2}Ti_{0,99}Fe_{0,01}O_3$	$Ca_{0,8}Sr_{0,2}Ti_{0,98}Fe_{0,02}O_3$	$Ca_{0,8}Sr_{0,2}Ti_{0,95}Fe_{0,05}O_3$	$(Ca_{0,8}Sr_{0,2})_{0,95}Ti_{0,95}Fe_{0,05}O_3$
etykieta	Ca_0.8_s_1Fe	Ca_0.8_s_2Fe	Ca_0.8_s_5Fe	Ca_0.8_n_5Fe
Materiały bogate w stront				
próbka	$Ca_{0,2}Sr_{0,8}Ti_{0,99}Fe_{0,01}O_3$	$Ca_{0,2}Sr_{0,8}Ti_{0,98}Fe_{0,02}O_3$	$Ca_{0,2}Sr_{0,8}Ti_{0,95}Fe_{0,05}O_3$	$(Ca_{0,2}Sr_{0,8})_{0,95}Ti_{0,95}Fe_{0,05}O_3$
etykieta	Sr_0.8_s_1Fe	Sr_0.8_s_2Fe	Sr_0.8_s_5Fe	Sr_0.8_n_5Fe

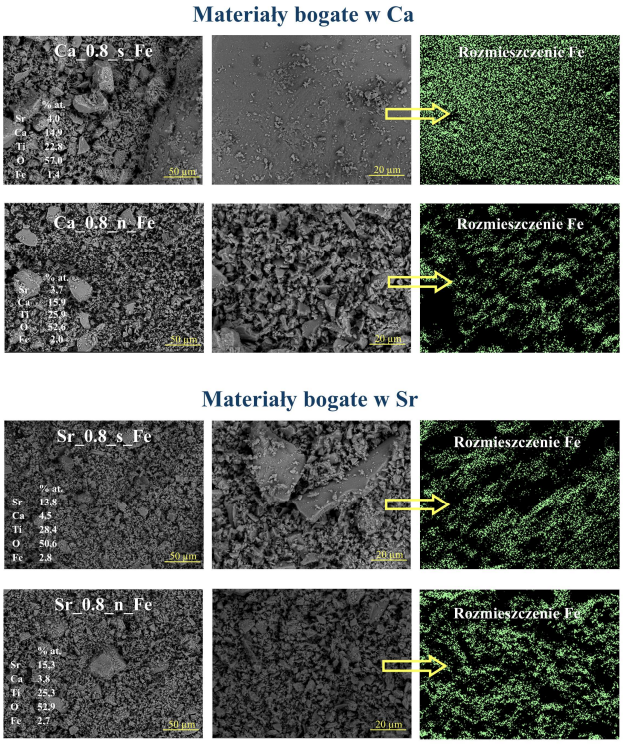
4.2.2.1. Charakterystyka materiałów

Właściwości mikrostrukturalne

Analiza mikrostruktury materiałów bogatych w wapń i bogatych w stront, domieszkowanych jonami żelaza w ilości 5% mol., przeprowadzona na podstawie obrazów SEM (Rysunek 34), wykazała, że wszystkie analizowane próbki charakteryzują się porównywalną morfologią. Uzyskane dane ilościowe z analizy EDS, stanowiące średnią z pięciu pomiarów wykonanych w różnych obszarach każdej próbki, są ogólnie zgodne z założonymi proporcjami molowymi pierwiastków, jednak ze względu na ograniczenia tej techniki (w kontekście analizy ilościowej), należy traktować je jako wartości orientacyjne. Mapowanie rozkładu pierwiastków metodą EDS jednoznacznie wykazało jednorodne rozmieszczenie jonów żelaza w całej objętości badanych próbek, zarówno w materiałach bogatych w wapń, jak i bogatych w stront. Nie zaobserwowano aglomeratów ani wyodrębnionych inkluzji zawierających żelazo, co sugeruje brak obecności faz dodatkowych bogatych w ten pierwiastek, takich jak tlenki żelaza czy inne fazy zawierające znaczące ilości

tego pierwiastka. Średnie rozmiary krystalitów faz perowskitowych w materiałach domieszkowanych jonami żelaza, wyznaczone na podstawie badań dyfrakcyjnych z wykorzystaniem równania Scherrera, wynoszą 50–60 nm w przypadku materiałów bogatych w wapń, natomiast w materiałach bogatych w stront osiągają rozmiary 85–95 nm.

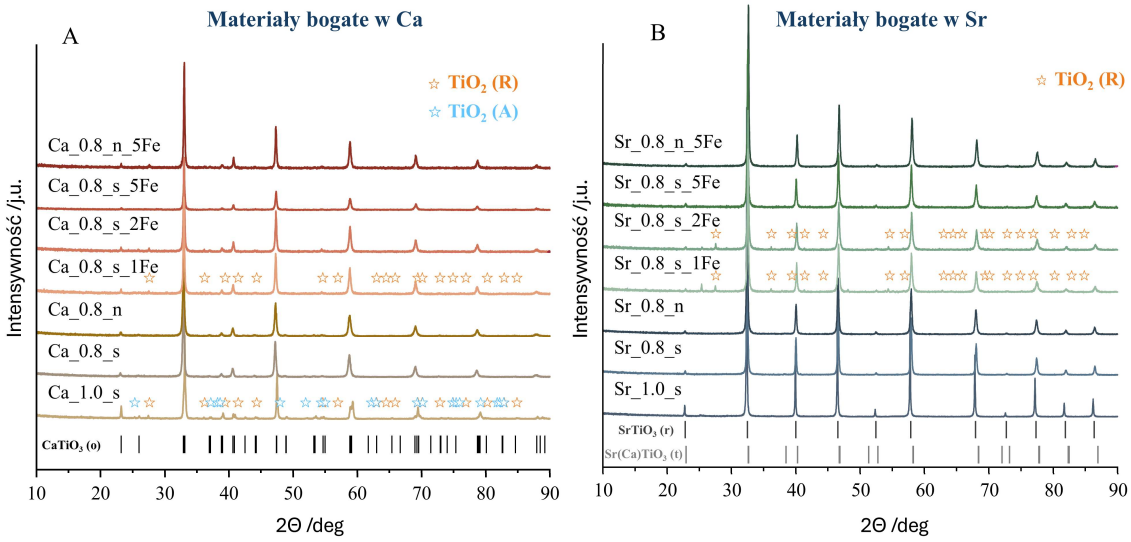
W celu uzupełnienia wyników analizy mikrostrukturalnej, wyznaczono także powierzchnię właściwą dla stechiometrycznych materiałów domieszkowanych jonami żelaza, stosując metodę BET. Powierzchnia właściwa próbki bogatej w wapń (Ca_0.8_s_5Fe) była nieco wyższa (25,3 m^2/g) niż próbki bogatej w stront (Sr_0.8_s_5Fe), dla której wynosiła 15,5 m^2/g. Zaobserwowana różnica może wynikać ze zróżnicowanego stopnia zagęszczenia materiałów podczas procesu kalcynacji oraz odmiennych właściwości fizykochemicznych tych układów.



Rysunek 34. Mikrofotografie SEM (zarejestrowane z użyciem detektora SE/BSE), wraz ze średnim składem chemicznym (wyniki EDS) oraz mapą rozmieszczenia żelaza (tryb mapowania EDS) dla materiałów proszkowych bogatych w wapń i bogatych w stront domieszkowanych jonami żelaza w ilości 5% mol. względem tytanu.

Właściwości strukturalne i utleniająco–redukujące

Dyfraktogramy dla materiałów bogatych w wapń oraz bogatych w stront domieszkowanych żelazem przedstawiono odpowiednio na Rysunkach 35A i 35B, natomiast wyniki analizy fazowej przeprowadzonej metodą Rietvelda zestawiono w Tabeli 17.



Rysunek 35. Dyfraktogramy materiałów proszkowych bogatych w wapń (A) i bogatych w stront (B) domieszkowanych jonami żelaza. Na wykresie zaznaczono pozycje refleksów dla struktur wzorcowych: regularnej $SrTiO_3$ (Pm-3m, ICDD Nr 98-005-6717), tetragonalnej $Sr_{0,65}Ca_{0,35}TiO_3$ (I4/mcm, ICDD Nr 98-009-4572) oraz ortorombowej $CaTiO_3$ (Pnma, ICDD Nr 98-016-2910).

We wszystkich analizowanych próbkach dominującą, a często jedyną zidentyfikowaną fazą jest faza perowskitu. Co istotne, niezależnie od stosunku ilości jonów Ca^{2+}/Sr^{2+} w podsieci A oraz stopnia domieszkowania jonami żelaza, na podstawie przeprowadzonej analizy dyfrakcyjnej nie stwierdzono obecności krystalicznych form tlenków żelaza (FeO, Fe_2O_3 ani Fe_3O_4). Brak sygnałów charakterystycznych dla odrębnych faz pochodzących od żelaza wskazuje zatem najprawdopodobniej na skuteczne wbudowanie jego jonów w strukturę krystaliczną perowskitu, zarówno w materiałach bogatych w wapń, jak i tych bogatych w stront.

Tabela 17. Skład fazowy materiałów proszkowych serii domieszkowanej żelazem oraz odpowiadających im składów referencyjnych.

Próbka	**Skład fazowy /mas. %**				
	Faza perowskitowa			TiO_2	
	struktura ortorombmowa Pnma	struktura tetragonalna I4/mcm	struktura regularna Pm-3m	rutyl P42/mnm	anataz I41/amd
Materiały bogate w wapń					
Ca_1.0_s	97,4	-	-	1,9	0,7
Ca_0.8_s	100,0	-	-	-	-
Ca_0.8_n	100,0	-	-	-	-
Ca_0.8_s_1Fe	98,6	-	-	1,4	-
Ca_0.8_s_2Fe	98,9	-	-	1,1	-
Ca_0.8_s_5Fe	100,0	-	-	-	-
Ca_0.8_n_5Fe	100,0	-	-	-	-
Materiały bogate w stront					
Sr_1.0_s	-	-	100,0	-	-
Sr_0.8_s	-	61,5	38,5	-	-
Sr_0.8_n	-	65,5	34,5	-	-
Sr_0.8_s_1Fe	-	72,0	24,1	3,9	-
Sr_0.8_s_2Fe	-	69,9	26,1	4,0	-
Sr_0.8_s_5Fe	-	64,3	35,7	-	-
Sr_0.8_n_5Fe	-	62,1	37,9	-	-

Podobnie jak w przypadku materiałów domieszkowanych jonami kobaltu, stwierdzono wyraźną zależność między składem podsieci A (Ca/Sr) a symetrią struktury krystalicznej fazy perowskitowej. W materiałach bogatych w wapń zidentyfikowano strukturę ortorombową ($CaTiO_3$, Pnma, ICDD Nr 98-016-2910), natomiast w materiałach bogatych w stront dominuje faza tetragonalna ($Sr_{0,65}Ca_{0,35}TiO_3$, I4/mcm, ICDD Nr 98-009-4572) przy jednoczesnej obecności fazy regularnej ($SrTiO_3$, Pm-3m, ICDD Nr 98-005-6717). W materiałach zawierających 5% mol. jonów żelaza – zarówno w wariancie stechiometrycznym (Ca_0.8_s_5Fe, Sr_0.8_s_5Fe), jak i niestechiometrycznym (Ca_0.8_n_5Fe, Sr_0.8_n_5Fe) – zidentyfikowano wyłącznie fazę perowskitu, bez obecności innych faz krystalicznych. Z kolei w próbkach zawierających 1 i 2% mol. jonów żelaza, niezależnie od stosunku ilości Ca/Sr w podsieci A, pojawiły się śladowe ilości rutylu (TiO_2, $P4_2/mnm$, ICDD Nr 98-008-5492), co może świadczyć o częściowej segregacji tlenku tytanu(IV) w trakcie procesu syntezy.

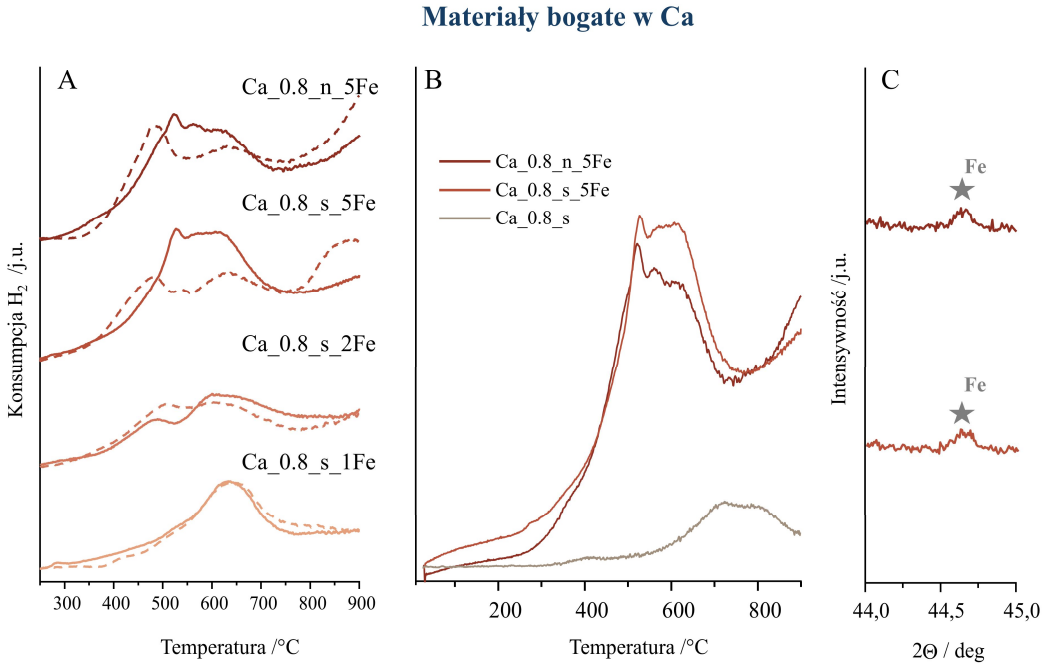
Domieszkowanie jonami żelaza materiałów bogatych w wapń nie wpłynęło istotnie na symetrię sieci krystalicznej – we wszystkich przypadkach utrzymana została struktura

ortorombowa typowa dla czystego $CaTiO_3$. Zjawisko to można tłumaczyć tym, że struktura ortorombowa tytanianu wapnia już w stanie wyjściowym wykazuje znaczny stopień deformacji, zatem wprowadzenie jonów żelaza do tak zdeformowanej sieci nie prowadzi do istotnych dodatkowych zniekształceń, które mogłyby skutkować zmianą symetrii strukturalnej. Można zatem przyjąć, że struktura ortorombowa $CaTiO_3$ cechuje się wysoką stabilnością i zdolnością do wbudowania jonów domieszki bez dalszego obniżenia symetrii.

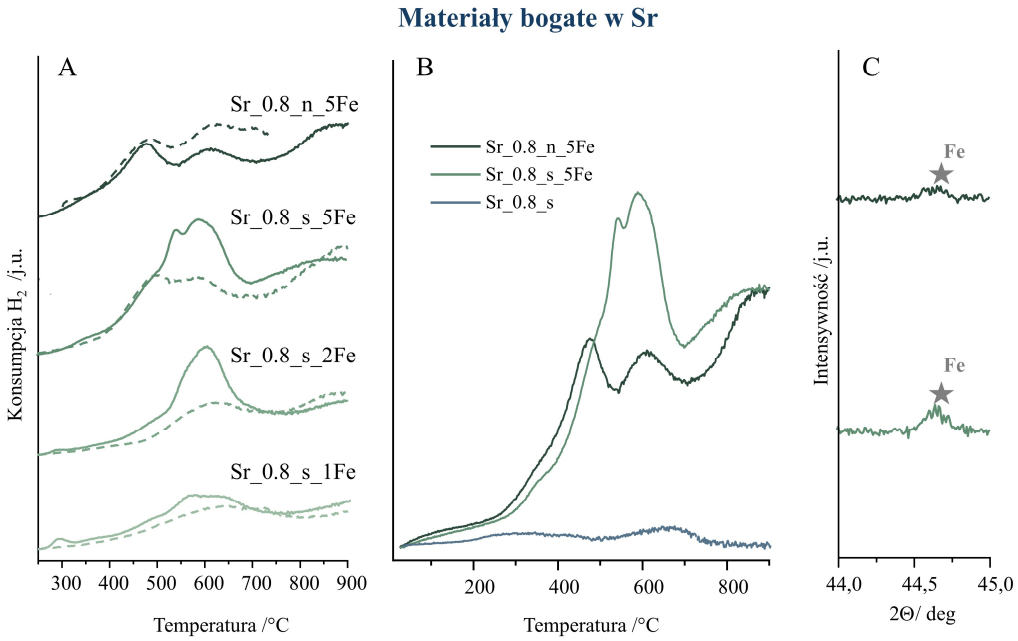
Odmienną sytuację zaobserwowano w materiałach bogatych w stront, w których domieszkowanie jonami żelaza prowadziło do wyraźnych zmian w symetrii struktury krystalicznej względem materiału referencyjnego Sr_0.8_s. Wprowadzenie niewielkich ilości jonów żelaza skutkowało zwiększeniem udziału fazy tetragonalnej, co wskazuje na obniżenie symetrii z regularnej do tetragonalnej. Efekt ten można wiązać z deformacjami oktaedrów $[TiO_6]$, spowodowanymi podstawieniem jonów żelaza – różniących się promieniem jonowym a możliwie również stopniem utlenienia – w pozycje jonów Ti^{4+}. Dodatkowym czynnikiem mogącym wpływać na lokalne zniekształcenia struktury jest efekt Jahna–Tellera, charakterystyczny dla jonów Fe^{2+} w konfiguracji wysokospinowej, który prowadzi do rozszczepienia orbitali *d* (w szczególności d_{z^2} oraz $d_{x^2-y^2}$) i zaburzenia geometrii oktaedrycznej. Wraz ze wzrostem zawartości jonów żelaza – od 1 do 5% mol. względem podsieci tytanowej – zaobserwowano jednak tendencję do ponownego zwiększenia udziału fazy regularnej. Może to wskazywać na stopniowe przejście żelaza na wyższy stopień utlenienia, prawdopodobnie w kierunku Fe^{4+}, który jako jon izowalentny względem Ti^{4+} i nie różniący się znacząco wielkością (promień jonowy Fe^{4+} wynosi 0,585 Å dla LK=6) nie powoduje dodatkowych deformacji i sprzyja stabilizacji regularnej struktury perowskitu.

W celu oceny podatności materiałów domieszkowanych jonami żelaza na procesy redukcji zastosowano metodę temperaturowo-programowanej redukcji (TPR), wykonując dwa cykle pomiarowe: pierwszy – po etapie kalcynacji, oraz drugi – po utlenieniu próbek zredukowanych w pierwszym cyklu pomiarowym. Drugi cykl redukcji (II TPR) miał na celu ocenę odwracalności procesów redoks zachodzących w badanych materiałach. Zarówno dla materiałów bogatych w wapń (Rysunek 36A), jak i materiałów bogatych w stront (Rysunku 37A), profile I TPR wykazują wzrost intensywności sygnału w zakresie niższych temperatur wraz ze zwiększającą się zawartością jonów żelaza. Profile pierwszego i drugiego cyklu TPR

dla tych materiałów, różnią się między sobą, choć w obu przypadkach maksima redukcji występują w zbliżonym zakresie temperatur, obejmującym przedział od około 350 do 700°C. Obserwowane różnice w przebiegu krzywych mogą wynikać nie tylko z odmiennych właściwości strukturalnych i chemicznych analizowanych materiałów, lecz również (chociaż w mniejszym stopniu) z różnic w warunkach utleniania zastosowanych przed kolejnymi cyklami. Etap kalcynacji, po którym przeprowadzono I cykl redukcji (I TPR) przeprowadzano w atmosferze powietrza, natomiast utlenianie poprzedzające II cykl redukcji (II TPR) realizowano w atmosferze zawierającej 5% O_2 w argonie.



Rysunek 36. Profile I (linie przerywane) i II (linie ciągłe) TPR dla materiałów proszkowych bogatych w wapń domieszkowanych jonami żelaza (A). Profile II TPR dla próbek zawierających 5% mol. jonów żelaza oraz próbki referencyjnej (B). Dyfraktogramy materiałów zawierających 5% mol. jonów żelaza po drugim cyklu TPR – refleks o największej intensywności, charakterystyczny dla fazy metalicznego żelaza (C).

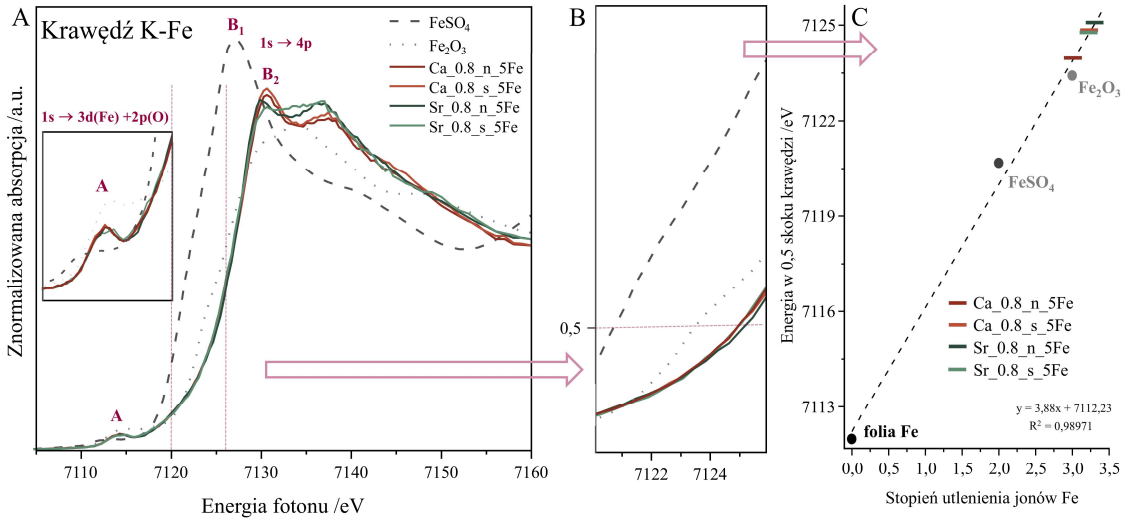


Rysunek 37. Profile I (linie przerywane) i II (linie ciągłe) TPR dla materiałów proszkowych bogatych w stront domieszkowanych jonami żelaza (A). Profile II TPR dla próbek zawierających 5% mol. jonów żelaza oraz próbki referencyjnej (B). Dyfraktogramy materiałów zawierających 5% mol. jonów żelaza po drugim cyklu TPR – refleks o największej intensywności, charakterystyczny dla fazy metalicznego żelaza (C).

Złożony przebieg krzywych redukcyjnych zarejestrowanych w analizie TPR wskazuje na możliwość występowania jonów żelaza w strukturze perowskitu na różnych stopniach utlenienia. Na podstawie porównania promieni jonowych w koordynacji oktaedrycznej – 0,585 Å dla Fe^{4+}, 0,645 Å dla Fe^{3+} i 0,78 Å dla Fe^{2+} (w konfiguracji wysokospinowej), 0,55 Å dla Fe^{3+} oraz 0,61 Å dla Fe^{2+} (w konfiguracji niskospinowej) – można przypuszczać, że żelazo, po wbudowaniu w sieć krystaliczną, zastępuje przede wszystkim jony Ti^{4+} (0,605 Å), preferując przy tym wyższe stopnie utlenienia. Taka interpretacja jest spójna z charakterem zarejestrowanych profili TPR, w których obecność kilku maksimów wskazuje na wieloetapowy przebieg procesów redukcji. Co więcej, analiza drugiego cyklu redukcji (II TPR) sugeruje przynajmniej częściową odwracalność przemian redoks – obecne w strukturze jony żelaza mogą w trakcie utleniania (TPO_x) powracać do wyższych stopni utlenienia, a następnie ponownie ulegać redukcji podczas kolejnego cyklu TPR. Nie można również wykluczyć, że część jonów żelaza została zredukowana do postaci metalicznej.

W celu weryfikacji możliwości redukcji jonów żelaza do formy metalicznej, przeprowadzono analizę dyfrakcyjną dla materiałów zawierających największe ilości jonów tego pierwiastka (5% mol.), po zakończeniu drugiego cyklu redukcji. Jak przedstawiono na Rysunku 36C (dla materiałów bogatych w wapń) i Rysunku 37C (dla materiałów bogatych w stront), w każdym przypadku zaobserwowano obecność niewielkiej ilości metalicznego żelaza. Należy jednak zaznaczyć, że mimo uzyskania satysfakcjonujących wartości dopasowania w analizie metodą Rietvelda (GoF = 0.95–1,90), nie było możliwe jednoznaczne określenie ilościowego udziału fazy metalicznej w badanych materiałach. Aby lepiej zrozumieć wpływ domieszkowania jonami żelaza na przebieg procesów redoks, porównano profile TPR zarejestrowane podczas drugiej redukcji badanych próbek z profilami materiałów odniesienia (Ca_0.8_s i Sr_0.8_s), co przedstawiono na Rysunkach 36B oraz 37B. W materiałach referencyjnych intensywność sygnałów redukcyjnych była zdecydowanie niższa, co potwierdza aktywny udział żelaza w reakcjach redukcji. Kształt profili TPR był zbliżony dla większości materiałów zawierających 5% mol. Fe, z wyjątkiem próbki Sr_0.8_n_5Fe, dla której zarejestrowano niższą intensywność sygnałów oraz wcześniejsze wystąpienie pierwszego maksimum redukcji. Jednocześnie w tej próbce wykryto najmniejszą ilość metalicznego żelaza. Może to sugerować obecność w tej próbce większej ilości form żelaza, w których metal ten przyjmuje wysoki stopień utlenienia (prawdopodobnie +IV), co w przypadku pomiaru przeprowadzonego w warunkach dynamicznych może skutkować mniejszą ilością żelaza w formie całkowicie zredukowanej do formy metalicznej.

W celu uzyskania dokładniejszych informacji na temat stopnia/stopni utlenienia jonów żelaza oraz ich lokalnego otoczenia w badanych materiałach, podobnie jak dla materiałów z wprowadzanym kobaltem, przeprowadzono pomiary metodą spektroskopii absorpcji promieniowania rentgenowskiego (XAS) w obszarze struktury bliskiej krawędzi absorpcji (XANES). Badania przeprowadzono również pod kątem analizy wpływu niedomiaru kationów w podsieci A (Ca/Sr) na efektywność wbudowywania jonów żelaza w pozycje Ti^{4+}. Porównanie położenia krawędzi absorpcji dla analizowanych próbek z widmami wzorcowymi dla materiałów, w których żelazo występuje na +II (jako wzorzec $FeSO_4$) i +III (jako wzorzec Fe_2O_3) stopniu utleniania umożliwiło oszacowanie głównego stopnia utlenienia jonów żelaza w strukturze perowskitu (Rysunek 38A).



Rysunek 38. Znormalizowane widma XANES dla krawędzi *K* żelaza zarejestrowane dla materiałów proszkowych domieszkowanych jonami żelaza (w ilości 5% mol.) wraz z widmami dla materiałów wzorcowych (A). Panel (B) przedstawia wykres służący do wyznaczenia pozycji skoku krawędzi (E_0) metodą połowy wysokości skoku, natomiast panel (C) zawiera wykres liniowej korelacji opracowanej w celu wyznaczenia stopnia utlenienia jonów żelaza na podstawie obszaru XANES, z wykorzystaniem metody połowy skoku krawędzi.

W widmach wszystkich analizowanych próbek zaobserwowano występowanie słabego maksimum absorpcji (oznaczonego jako A) w obszarze przedkrawędziowym, zlokalizowanego w pobliżu energii 7114 eV (lewy panel na Rysunku 38A). Maksimum to związane jest z przejściami elektronów z poziomu *1s*(Fe) do stanów *3d*(Fe), które w przypadku idealnej geometrii oktaedrycznej są formalnie zabronione, lecz wskutek zaburzeń symetrii oraz mieszania orbitali *3d* i *4p* stają się częściowo dozwolone [264–267]. Obecność tego maksimum świadczy więc o niewielkich zniekształceniach lokalnego otoczenia oktaedrycznego jonów żelaza. W przypadku jonów żelaza w otoczeniu oktaedrycznym [FeO_6], intensywność omawianego maksimum jest ograniczona, natomiast obecność geometrii tetraedrycznej lub silniejszych zaburzeń symetrii prowadzi do wzrostu intensywności oraz przesunięcia maksimum w kierunku wyższych energii. Zależność tę potwierdzają widma dla materiałów wzorcowych: dla $FeSO_4$ (gdzie jony Fe^{2+} zajmują pozycje oktaedryczne [268]) maksimum przedkrawędziowe jest mniej intensywne i przesunięte ku niższym energiom, podczas gdy w przypadku Fe_2O_3, w którym jony Fe^{3+} występują zarówno w otoczeniu oktaedrycznym, jak i tetraedrycznym [266], maksimum to charakteryzuje się wyższą intensywnością oraz położeniem przesuniętym ku wyższym

energiom. W przypadku materiałów bogatych w wapń oraz bogatych w stront, domieszkowanych jonami żelaza, zmiany obserwowane w obszarze przedkrawędziowym są zbyt subtelne, aby jednoznacznie określić symetrię lokalnego otoczenia koordynacyjnego jonów żelaza. Sugeruje to, że ewentualne zniekształcenia geometrii lub różnice w zajmowanych pozycjach są niewielkie i trudne do jednoznacznego zinterpretowania na podstawie analizy widm XANES.

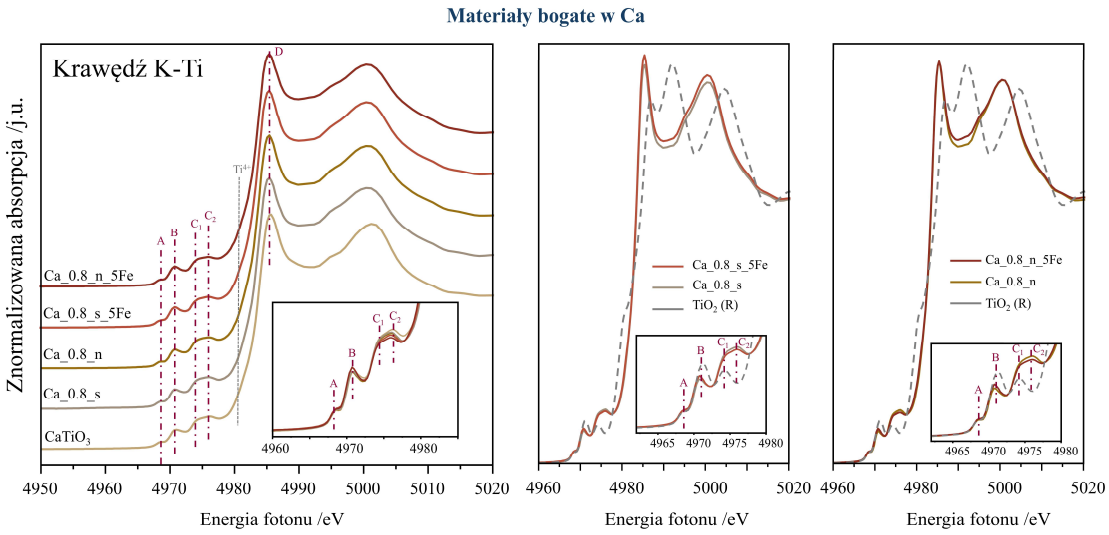
Główne maksimum absorpcji, oznaczone jako B_1 oraz B_2, pojawia się w zakresie energii 7130–7137 eV i odpowiada przejściom dipolowym elektronów 1s → 4p w jonach żelaza [264–267]. Dla wzorca $FeSO_4$ zarejestrowano pojedynczy sygnał absorpcyjny (B_1), zlokalizowany w niższym zakresie energii w porównaniu do pozostałych widm. Z kolei w widmie referencyjnego tlenku żelaza(III) (Fe_2O_3), jak również w przypadku badanych materiałów perowskitowych zawierających jony żelaza, widoczne są dwa wyraźne maksima absorpcji – B_2 i B_3 – wskazujące na bardziej złożoną strukturę elektronową tych układów. W Fe_2O_3 obecność jonów Fe^{3+} zarówno w otoczeniu tetraedrycznym (T_d), jak i oktaedrycznym (O_h), powoduje występowanie dwóch niezależnych przejść elektronowych 1s → 4p, zlokalizowanych w różnych zakresach energetycznych [266]. Analogicznie, rozdzielenie oraz intensywność maksimów B_2 i B_3 w widmach materiałów perowskitowych może świadczyć o obecności dwóch różnych form jonów żelaza, różniących się symetrią lokalnego otoczenia koordynacyjnego. Obserwowane rozszczepienie może również wynikać z lokalnych zaburzeń symetrii strukturalnej, które prowadzą do rozdzielenia poziomów energetycznych orbitali *4p* i pojawienia się osobnych maksimów absorpcji.

Podobnie jak w przypadku analizy materiałów domieszkowanych jonami kobaltu (podrozdział 4.2.1), położenie krawędzi absorpcji jonów żelaza porównano z widmami wzorcowymi ($FeSO_4$ i Fe_2O_3), analizując wartość energii odpowiadającej 50% wysokości skoku krawędzi absorpcji (Rysunek 38B). Na tej podstawie oszacowano średni stopień utlenienia jonów żelaza w badanych materiałach (Rysunek 38C). Na podstawie wyników stwierdzono, że średni stopień utlenienia jonów żelaza we wszystkich analizowanych materiałach przekracza wartość +III. Wskazuje to na współwystępowanie jonów Fe^{3+} i Fe^{4+}, przy czym nie można jednoznacznie wykluczyć niewielkiego udziału jonów Fe^{2+}. Dla materiałów stechiometrycznych – niezależnie od stosunku ilości Ca/Sr – wartości te

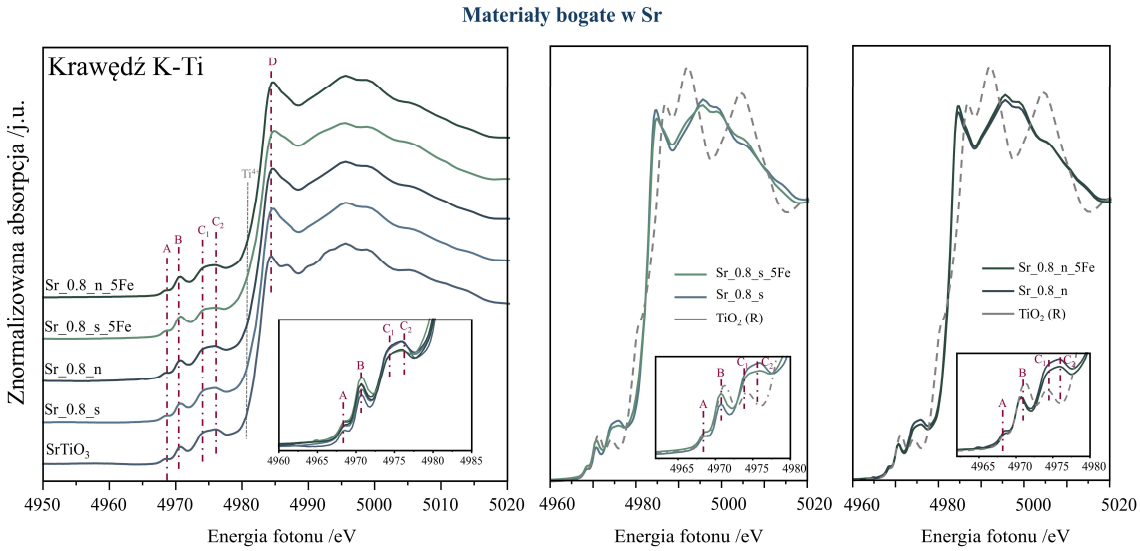
pozostają porównywalne, co sugeruje zbliżony udział poszczególnych form jonów żelaza (na różnych stopniach). Z kolei wyraźniejsze różnice zaobserwowano dla próbek z niestechiometrią w podsieci Ca/Sr (Ca_0.8_n_5Fe oraz Sr_0.8_n_5Fe). Próbka Ca_0.8_n_5Fe charakteryzuje się najniższą wartością średniego stopnia utlenienia jonów żelaza, co sugeruje, że udział jonów Fe^{3+} (oraz potencjalnie Fe^{2+}) przeważa nad udziałem jonów Fe^{4+}. W przypadku postulowania obecności jonów Fe^{2+} należy brać pod szczególną uwagę możliwość przyjmowania przez jony żelaza konfiguracji wysokospinowej. Promień jonu Fe^{2+} w tej konfiguracji wynosi 0,78 Å (dla LK = 6) i jest znacząco większy niż promień jonu Ti^{4+} (0,605 Å). Sugeruje to możliwość zajmowania przez jony Fe^{2+} pozycji w podsieci A, szczególnie w układach bogatych w wapń, gdzie promień jonowy Ca^{2+} (1,34 Å dla LK =12 [12]) jest mniejszy niż Sr^{2+} (1,44 Å dla LK = 12 [12]). Należy podkreślić, że choć jony żelaza zwykle nie występują w pozycjach o tak wysokiej koordynacji, to literatura podaje wartość promienia jonowego Fe^{2+} dla LK = 8 równą 0,92 Å (w konfiguracji wysokospinowej) [12]. Można zatem przypuszczać, że w otoczeniu o jeszcze wyższej koordynacji (LK = 12) promień ten byłby odpowiednio większy i tym samym bliższy wartości dla jonu Ca^{2+}, co zwiększa prawdopodobieństwo podstawienia jonów Fe^{2+} w pozycji A, szczególnie w materiale z założoną niestechiometrią w tej podsieci. W przeciwieństwie do tego, materiał Sr_0.8_n_5Fe wykazuje najwyższą wartość średniego stopnia utlenienia jonów żelaza, co świadczy o większym udziale Fe^{4+} w stosunku do form na niższych stopniach utlenienia. Niemniej jednak różnice między próbkami stechiometrycznymi i niestechiometrycznymi pozostają stosunkowo niewielkie i nie wskazują jednoznacznie na istotne zmiany w preferencji przyjmowania w sieci przez żelazo konkretnego/konkretnych stopni utlenienia.

W celu potwierdzenia wbudowania jonów żelaza w pozycje jonów tytanu w strukturze perowskitu oraz uzupełnienia informacji uzyskanych z analizy widm XANES dla krawędzi *K* żelaza, dla materiałów zawierających najwyższą ilość żelaza (5% mol.) przeprowadzono dodatkowo pomiary widm XANES dla krawędzi *K* tytanu. W strukturze perowskitu jony tytanu zajmują pozycje o oktaedrycznym otoczeniu koordynacyjnym (oktaedry [TiO_6]), a obniżenie symetrii struktury krystalicznej może prowadzić do deformacji geometrycznej wielościanów koordynacyjnych [252]. Szczegółowe omówienie zakresu energetycznego oraz przypisanie charakterystycznych przejść elektronowych

w obszarze przedkrawędziowym w widmach XANES dla krawędzi *K* tytanu zawarto w podrozdziale dotyczącym materiałów domieszkowanych jonami kobaltu (podrozdział 4.2.1). Widma XANES dla krawędzi Ti-*K*, zarejestrowane dla materiałów domieszkowanych jonami żelaza – zarówno bogatych w wapń (Ca_0.8_s_5Fe, Ca_0.8_n_5Fe), jak i bogatych w stront (Sr_0.8_s_5Fe, Sr_0.8_n_5Fe) – zestawiono z odpowiadającymi im materiałami referencyjnymi (Ca_0.8_s, Ca_0.8_n, Sr_0.8_s, Sr_0.8_n), co przedstawiono na Rysunku 39 (dla materiałów bogatych w wapń) oraz na Rysunku 40 (dla materiałów bogatych w stront). Dla porównania uwzględniono również widmo wzorcowe rutylu (TiO_2). Powiększony fragment obszaru przedkrawędziowego, zawierający charakterystyczne maksima oznaczone jako A, B, C_1 i C_2, przedstawiono na wstawionych w rysunek, powiększonych fragmentach wykresu głównego.



Rysunek 39. Znormalizowane widma XANES dla krawędzi *K* tytanu zarejestrowane dla referencyjnych i domieszkowanych jonami żelaza materiałów proszkowych bogatych w wapń wraz z porównaniem widm dla próbek referencyjnych i układów domieszkowanych jonami żelaza.



Rysunek 40. Znormalizowane widma XANES dla krawędzi *K* tytanu zarejestrowane dla referencyjnych i domieszkowanych jonami żelaza materiałów proszkowych bogatych w stront wraz z porównaniem widm dla próbek referencyjnych i układów domieszkowanych jonami żelaza.

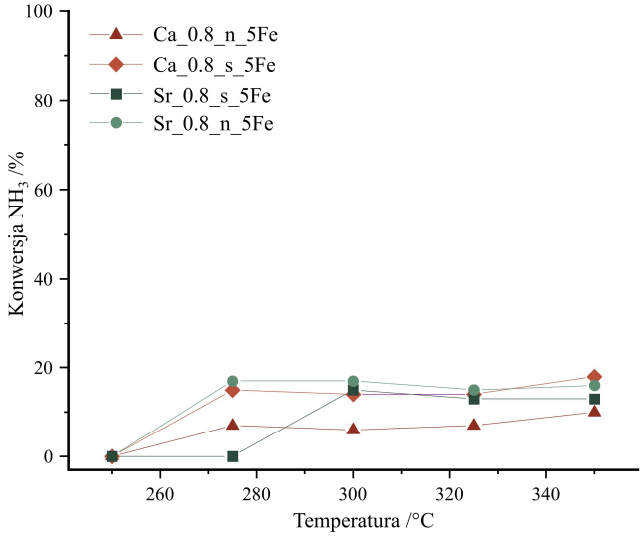
Widma XANES zarejestrowane dla krawędzi Ti-K nie wykazują przesunięcia położenia krawędzi absorpcji w materiałach domieszkowanych jonami żelaza, co jednoznacznie wskazuje, że tytan występuje we wszystkich badanych próbkach na +IV stopniu utlenienia. Brak zmian w pozycji głównego maksimum absorpcji (oznaczonego jako D) sugeruje, że obecność jonów żelaza w sieci krystalicznej nie wpływa istotnie na stopień utlenienia jonów tytanu w strukturze perowskitu. Z kolei w obszarze przedkrawędziowym obserwuje się wyraźne różnice między materiałami domieszkowanymi a odpowiadającymi im składami referencyjnymi. We wszystkich próbkach zawierających jony żelaza stwierdzono wzrost intensywności maksimum oznaczonego jako B, co świadczy o pogłębionym zaburzeniu lokalnego otoczenia jonów Ti^{4+} w strukturze perowskitu. Efekt ten może być związany zarówno z lokalnym przemieszczeniem kationów tytanu, jak i ich częściowym zastępowaniem przez jony żelaza. Otrzymane wyniki stanowią potwierdzenie skutecznego wprowadzenia jonów żelaza do podsieci tytanu analizowanych układów i są zgodne z wcześniejszymi obserwacjami uzyskanymi na podstawie pomiarów TPR oraz analizy dyfrakcyjnej, które nie wykazały obecności odrębnych faz zawierających jony żelaza, takich jak tlenki żelaza lub innych faz bogatych w żelazo.

4.2.2.2. Testy katalityczne

W celu oceny aktywności katalitycznej wybranych materiałów przeprowadzono szereg testów obejmujących różne typy reakcji – selektywne katalityczne utlenianie amoniaku (NH_3-SCO), selektywną katalityczną redukcję tlenków azotu amoniakiem (NH_3-SCR), redukcję jonów chloranowych(V) w obecności wodoru oraz fotokatalityczny rozkład błękitu metylenowego. Badaniom poddano próbki proszkowe zawierające 5% mol. jonów żelaza, zarówno o składzie stechiometrycznym, jak i niestechiometrycznym.

Selektywne katalityczne utlenianie amoniaku (NH_3-SCO) oraz selektywna katalityczna redukcja tlenków azotu amoniakiem (NH_3-SCR)

Materiały o zróżnicowanym stosunku wapnia do strontu domieszkowane jonami żelaza w ilości 5% mol. w pozycji tytanu, poddano analizie pod kątem ich aktywności katalitycznej w dwóch reakcjach istotnych z punktu widzenia katalizy środowiskowej: selektywnym katalitycznym utlenianiu amoniaku (NH_3-SCO) oraz selektywnej katalitycznej redukcji tlenków azotu amoniakiem (NH_3-SCR). Na podstawie uzyskanych wyników obliczono wartości stopni konwersji: amoniaku (NH_3) w reakcji NH_3-SCO oraz amoniaku i tlenków azotu (NO_x) w reakcji NH_3-SCR. Wyniki otrzymane dla procesu NH_3-SCO przedstawiono na Rysunku 41, natomiast dla procesu NH_3-SCR na Rysunkach 42 i 43.



Rysunek 41. Konwersja amoniaku w procesie NH_3-SCO dla materiałów proszkowych bogatych w wapń oraz bogatych w stront domieszkowanych jonami żelaza.

Konwersja amoniaku w reakcji selektywnego katalitycznego utleniania amoniaku (NH_3-SCO) wykazuje niewielką zależność od temperatury w jakiej zachodzi proces i niezależnie od składu chemicznego materiału, nie przekracza 20%. Tak niskie wartości konwersji jednoznacznie dyskwalifikują badane materiały – zarówno w przypadku tych bogatych w wapń, jak i bogatych w stront – w kontekście zastosowania jako skutecznych katalizatorów tej reakcji. Selektywne katalityczne utlenianie amoniaku prowadzi do przekształcenia amoniaku w azot cząsteczkowy (N_2) oraz parę wodną (H_2O), zgodnie z poniższym równaniem:

$$4NH_3 + 3O_2 \rightarrow 2N_2 + 6H_2O \tag{4.1}$$

Mechanizm reakcji NH_3-SCO jest silnie zależny od rodzaju zastosowanego katalizatora [269, 270]. Niezależnie jednak od jego charakteru, kluczowym i inicjującym etapem procesu jest adsorpcja amoniaku na powierzchni materiału (schemat procesu 4.2), po której następuje tworzenie powierzchniowych form pośrednich – przede wszystkim rodników NH_2• (schemat procesu 4.3) [271, 272]. Dla katalizatorów tlenkowych najbardziej prawdopodobnym mechanizmem utleniania amoniaku do azotu cząsteczkowego i pary wodnej jest tzw. wewnętrzna selektywna redukcja (ang. *internal selective catalytic reduction*, i-SCR) [269, 270]. Zgodnie z tym mechanizmem zaadsorbowane rodniki NH_2• utleniają się do powierzchniowych form $NO_{x(ad)}$ (schemat procesu 4.4), które następnie reagują z pozostałymi rodnikami NH_2•, co prowadzi do powstania azotu cząsteczkowego i pary wodnej (schemat procesu 4.5):

$$NH_{3(g)} \rightarrow NH_{3(ad)} \tag{4.2}$$

$$NH_{3(ad)} + O^{\bullet} \rightarrow NH_2^{\bullet} + OH_{(ad)} \tag{4.3}$$

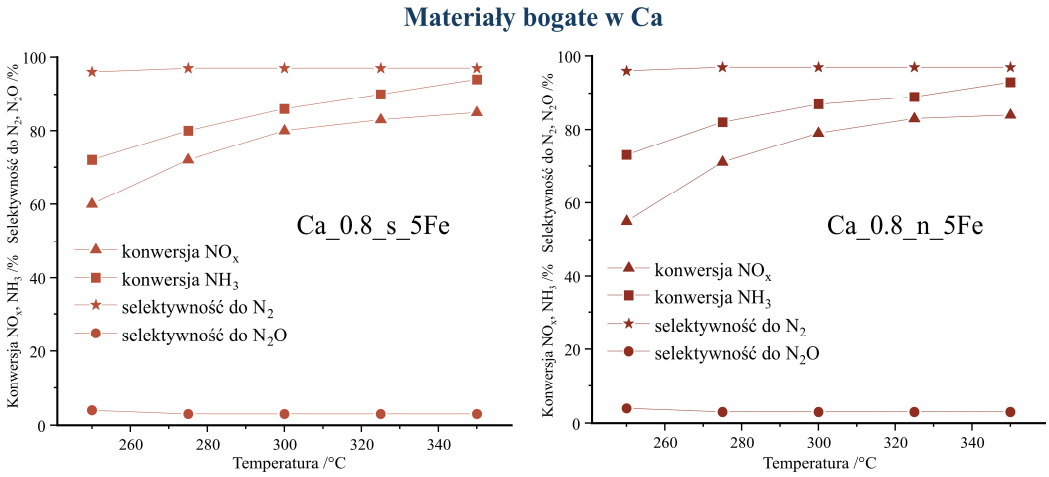
$$NH_2^{\bullet} + O_2 \rightarrow NO_{x(ad)} \tag{4.4}$$

$$NH_2^{\bullet} + NO_{x(ad)} \rightarrow N_2 + H_2O \tag{4.5}$$

Niska aktywność analizowanych materiałów w procesie NH_3-SCO może potencjalnie być wynikiem ograniczonej zdolności ich powierzchni do skutecznego przebiegu wybranych etapów mechanizmu i-SCR, takich jak tworzenie rodników NH_2• lub ich dalsze utlenienie do

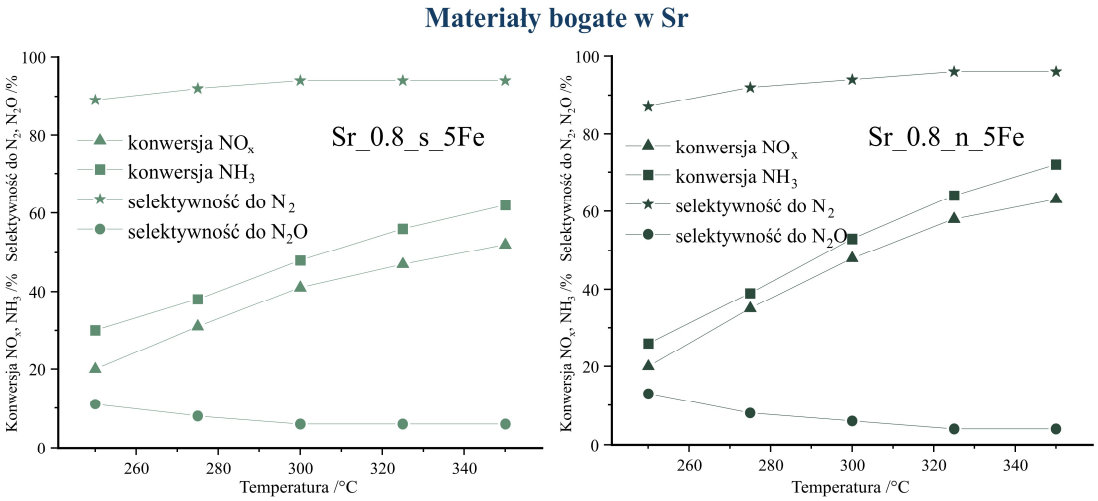
form NO_x(ad) (schemat procesu 4.4). Obecność barier kinetycznych na którymkolwiek z tych etapów może ograniczać efektywne przekształcenie amoniaku w cząsteczkowy azot.

W przeciwieństwie do procesu NH_3-SCO, wszystkie badane materiały wykazały wyraźnie wysoką aktywność katalityczną w reakcji selektywnej katalitycznej redukcji tlenków azotu z użyciem amoniaku (NH_3-SCR). Wraz ze wzrostem temperatury obserwuje się jednoczesny wzrost konwersji obu substratów reakcji – zarówno NO_x, jak i NH_3 – co jednoznacznie potwierdza efektywność badanych materiałów w tym procesie (Rysunek 42 i 43).



Rysunek 42. Konwersja NH_3 i NO_x w procesie NH_3-SCR dla materiałów proszkowych bogatych w wapń domieszkowanych jonami żelaza wraz z selektywnością do N_2 i N_2O.

Reakcja pomiędzy amoniakiem a tlenkami azotu rozpoczyna się już w temperaturze około 250°C, a konwersja obu reagentów stopniowo wzrasta wraz z dalszym wzrostem temperatury. W temperaturze 350°C oba materiały bogate w wapń wykazywały stosunkowo wysoką aktywność katalityczną – dla próbki stechiometrycznej Ca_0.8_s_5Fe uzyskano 97% konwersji NH_3 oraz 94% konwersji NO_x, natomiast dla próbki niestechiometrycznej Ca_0.8_n_5Fe wartości te wyniosły odpowiednio 96% i 84%.



Rysunek 43. Konwersja NH_3 i NO_x w procesie NH_3-SCR dla materiałów proszkowych bogatych w stront domieszkowanych jonami żelaza wraz z selektywnością do N_2 i N_2O.

W przypadku materiałów bogatych w stront reakcja pomiędzy amoniakiem a tlenkami azotu również rozpoczyna się już w temperaturze około 250°C, jednak ich aktywność katalityczna w procesie NH_3-SCR była wyraźnie niższa w porównaniu z materiałami bogatymi w wapń. W temperaturze 350°C dla próbki stechiometrycznej Sr_0.8_s_5Fe uzyskano 62% konwersji NH_3 oraz 52% konwersji NO_x, natomiast dla próbki niestechiometrycznej Sr_0.8_n_5Fe wartości te wyniosły odpowiednio 73% i 63%. Profile temperaturowe konwersji NH_3/NO_x dla materiałów stechiometrycznych i niestechiometrycznych są zbliżone, jednak wyraźnie zaznacza się wpływ zawartości wapnia w układzie na aktywność katalityczną materiałów w procesie NH_3-SCR. Materiały o większym udziale wapnia wykazują wyższe o ponad 20% wartości konwersji względem ich odpowiedników bogatych w stront. Może to wynikać z większej zdolności powierzchni materiałów zawierających jony Ca^{2+} do wiązania amoniaku, co sprzyja jego adsorpcji. Zdolność ta wiąże się z mniej zasadowym charakterem jonów wapnia w porównaniu do Sr^{2+}. Z punktu widzenia mechanizmu reakcji, efektywna adsorpcja substratu na powierzchni katalizatora odgrywa kluczową rolę w aktywacji i przebiegu procesu. Proces NH_3-SCR prowadzi do powstania tych samych produktów, co proces NH_3-SCO – azotu cząsteczkowego i pary wodnej:

$$4NH_3 + 4NO + O_2 \rightarrow 4N_2 + 6H_2O \qquad (4.6)$$

Ścieżka prowadząca do powstania tych produktów jest jednak odmienna w obu tych procesach. W odróżnieniu od procesu NH_3-SCO, w procesie NH_3-SCR cząsteczkowy $NO_{x(g)}$, jako jeden z reagentów w tym procesie, adsorbuje się bezpośrednio na aktywnych centrach katalizatora, z pominięciem etapu generowania form $NO_{x(ad)}$ z NH_2•. Dzięki temu możliwe są bezpośrednie reakcje $NO_{x(ad)}$ z rodnikami NH_2• (schemat procesu 4.5). Równocześnie powierzchniowe formy $NO_{x(ad)}$ mogą ulegać dalszym przemianom, tworząc dodatkowe formy pośrednie, takie jak $NO_{3(ad)}$ i $NO_{2(ad)}$ (schemat procesu 4.7), które także mogą reagować z rodnikami $NH_2^{\bullet}$, tworząc produkty końcowe reakcji (schemat procesu 4.8).
Etapy procesu NH_3-SCR można przedstawić w sposób schematyczny:

$$NO_{x(ad)} + O^{\bullet} \rightarrow NO_{3(ad)} + NO_{2(ad)} \tag{4.7}$$

$$NO_{3(ad)} + NO_{2(ad)} + NH_2^{\bullet} \rightarrow N_2 + H_2O \tag{4.8}$$

Pomimo pewnego podobieństwa mechanizmu przedstawionego powyżej do procesu NH_3-SCO, wyższa aktywność materiałów w procesie NH_3-SCR wynika prawdopodobnie z bezpośredniej adsorpcji NO_x, co eliminuje konieczność wcześniejszego utleniania rodników NH_2• i sprzyja efektywnej redukcji. Skuteczność katalizatora zależy jednak nie tylko od wysokiej konwersji substratów, lecz także od selektywności do cząsteczkowego azotu (N_2), będącego pożądanym produktem reakcji. Na podstawie uzyskanych danych obliczono selektywność względem N_2 i N_2O, a wyniki przedstawiono na Rysunkach 42 i 43. Dla materiałów bogatych w wapń (Rysunek 42) selektywność do N_2 utrzymuje się na bardzo wysokim poziomie (96–97%) w całym zakresie temperatur, przy niskiej emisji N_2O (3–4%). Materiały bogate w stront (Rysunek 43) cechują się nieco niższą selektywnością względem N_2 (87–89% przy 250°C, 94–96% przy 350°C) oraz wyraźnie wyższą emisją N_2O, zwłaszcza w niższych temperaturach. Świadczy to o korzystnym wpływie większego udziału wapnia nie tylko na aktywność, ale również na selektywność katalizatora.

Warto również zaznaczyć, że niedomiar kationów w podsieci A (Ca/Sr) nie wpływa istotnie na przebieg tak procesu NH_3-SCO jaki i procesu NH_3-SCR – zarówno konwersja, jak i selektywność względem N_2 i N_2O są porównywalne dla materiałów stechiometrycznych i niestechiometrycznych.

Reakcja uwodornienia jonów chloranowych(V)

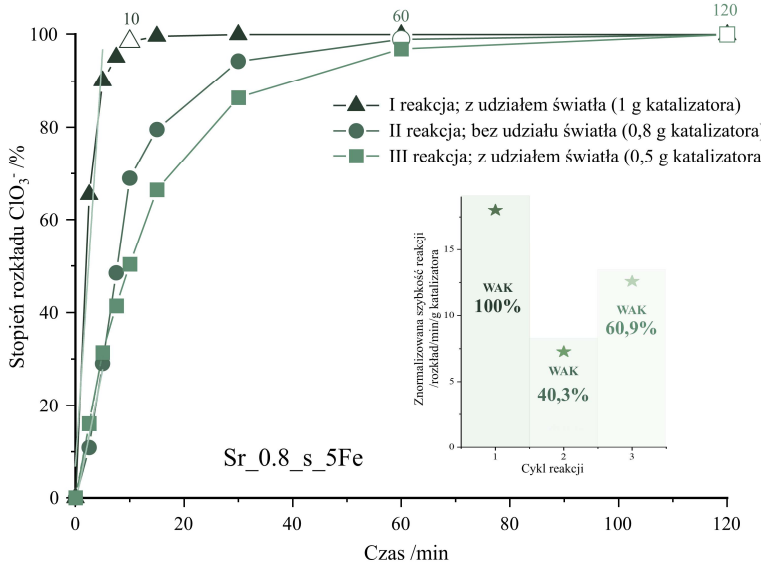
Katalityczną reakcją testową dla badanych układów była również reakcja uwodornienia jonów chloranowych(V) za pomocą wodoru. Ze względu na doniesienia literaturowe oraz ograniczone możliwości czasowe do badań wytypowano materiał Sr_0.8_s_5Fe. Materiał ten zastosowano w funkcji nośnika katalizatora platynowego.

Proces redukcji jonów chloranowych przebiega zgodnie z równaniem:

$$ClO_3^- + 3H_2 \rightarrow Cl^- + 3H_2O \tag{4.9}$$

Do badań wybrano materiał bogaty w stront, kierując się bardziej zasadowym charakterem jonów Sr^{2+} w porównaniu do jonów Ca^{2+}, gdyż obecność zasadowych centrów powierzchniowych może sprzyjać adsorpcji jonów chloranowych(V), zwiększając ich lokalne stężenie w pobliżu aktywnej katalitycznie fazy. Sama aktywacja reagentów oraz ich redukcja zachodzi na powierzchni aktywnych centrów metalicznej platyny, która wspomaga dysocjację cząsteczek wodoru oraz transfer elektronów do zaadsorbowanych jonów ClO_3^-. Materiał Sr_0.8_s_5Fe poddano impregnacji chlorkiem platyny(IV) w takiej ilości by po właściwej obróbce termicznej osiągnąć zawartość platyny w katalizatorze w ilości 5% mas. Obecność platyny w formie metalicznej została potwierdzona z zastosowaniem metody dyfrakcji rentgenowskiej (XRD). Przebieg redukcji jonów chloranowych(V) w roztworze wodnym monitorowano w trzech kolejnych cyklach (Rysunek 44).

W pierwszym cyklu reakcyjnym, przeprowadzonym przy standardowym oświetleniu laboratoryjnym (bez dodatkowego źródła promieniowania), uzyskano zaskakująco wysoką szybkość reakcji – pełna konwersja jonów ClO_3^- (100%) nastąpiła w czasie krótszym niż 10 minut. Próbki do analizy pobierano w regularnych odstępach czasowych: po 2,5; 5; 7,5; 10; 15; 30; 60; 120 oraz 180 minutach od rozpoczęcia reakcji. Z uwagi na taką sekwencję pobierania próbek nie było możliwe precyzyjne określenie momentu zakończenia reakcji, jednak pełną konwersję jednoznacznie odnotowano już w próbce pobranej po 10 minutach.



Rysunek 44. Stopień rozkładu jonów ClO_3^- w funkcji czasu reakcji w trzech kolejnych cyklach: I cykl – reakcja fotokatalityczna z udziałem światła (▲), II cykl – reakcja w ciemności (●), III cykl – reakcja fotokatalityczna z udziałem światła generowanego przez fotoreaktor (■). Wstawka graficzna przedstawia znormalizowaną szybkość reakcji oraz wartości względnej aktywności katalitycznej (WAK).

W celu oceny wpływu promieniowania świetlnego na efektywność procesu drugi cykl reakcyjny przeprowadzono w warunkach całkowitego zaciemnienia, wykorzystując materiał odzyskany po pierwszym cyklu. W tych warunkach całkowitą konwersję jonów chloranowych(V) osiągnięto po około 60 minutach. Należy jednak podkreślić, że katalizator nie tylko był wcześniej użyty w pierwszym cyklu reakcyjnym, ale także jego masa uległa niewielkiemu zmniejszeniu podczas procesu odzyskiwania, co mogło dodatkowo wpłynąć na obniżenie jego wydajności. Dla zapewnienia bezpośredniego porównania pomiędzy cyklami obliczono szybkość reakcji, normalizując ją względem masy katalizatora, oraz wyznaczono względną aktywność katalityczną (WAK), zdefiniowaną jako stosunek szybkości reakcji w danym cyklu do szybkości odnotowanej w pierwszym cyklu. Uzyskane dane wykazały, że szybkość reakcji w warunkach zaciemnienia była niższa o 59,7% w porównaniu do cyklu pierwszego. Aby potwierdzić, że zaobserwowany spadek aktywności wynika z braku dostępu światła, a nie z dezaktywacji materiału katalitycznego, przeprowadzono trzeci cykl reakcyjny, wykorzystując ten sam materiał katalityczny, odzyskany po cyklu drugim. Reakcję prowadzono w obecności światła emitowanego przez fotoreaktor symulujący promieniowanie słoneczne. Uzyskane wyniki potwierdziły wzrost

szybkości reakcji – względna aktywność katalityczna (WAK) w stosunku do pierwszego cyklu wyniosła 60,9%. Choć aktywność materiału była nadal niższa niż w cyklu początkowym, okazała się wyraźnie wyższa niż w warunkach całkowitego zaciemnienia, co jednoznacznie wskazuje na udział procesów fotokatalitycznych w przebiegu reakcji uwodornienia jonów chloranowych(V) zachodzącej na katalizatorze na bazie Sr_0.8_s_5Fe. Dla porównania, w pracy Plà-Hernández i in. [273] oceniano aktywność katalizatora 5%Pt/Al_2O_3, który – podobnie jak w niniejszej pracy – został poddany kalcynacji po impregnacji w temperaturze 350°C, tj. w warunkach bezpośrednio porównywalnych z zastosowanymi dla materiału Sr_0.8_s_5Fe. Reakcję przeprowadzano w identycznych warunkach eksperymentalnych (temperatura pokojowa, ciśnienie atmosferyczne, środowisko wodne, przepływ wodoru). Całkowitą konwersję jonów ClO_3^- osiągnięto dopiero po około 6–7 godzinach. Można jednoznacznie stwierdzić, iż zastosowanie opracowanego materiału perowskitowego zaimpregnowanego platyną (5% Pt/Sr_0.8_s_5Fe) pozwala na uzyskanie znacznie wyższej szybkości reakcji redukcji jonów chloranowych(V) niż obserwuje się to dla klasycznych katalizatorów platynowych na nośniku z Al_2O_3. Rezultat ten zdecydowanie jest przesłanką do szerszych badań nad wykorzystaniem układu na bazie $CaTiO_3$-$SrTiO_3$ domieszkowanego żelazem w katalizie środowiskowej.

Fotokatalityczny rozkład błękitu metylenowego

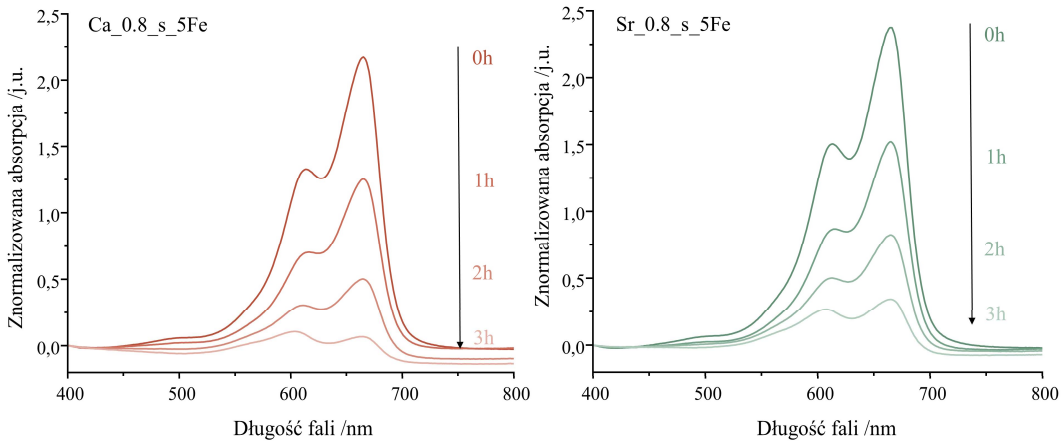
Materiały stechiometryczne Ca_0.8_s_5Fe oraz Sr_0.8_s_5Fe zostały poddane analizie właściwości optycznych w celu oceny ich przydatności jako potencjalnych fotokatalizatorów. Przeprowadzono pomiary widm absorpcji w zakresie UV–Vis-NIR (300–850 nm) oraz badania luminescencyjne, w tym emisji czasowo-rozdzielczej (ang. *time-resolved photoluminescence*, TRPL). Zarejestrowane widma UV–Vis-NIR wykazały szeroki zakres absorpcji promieniowania – od około 300 do 700 nm – co wskazuje na zdolność tych materiałów do pochłaniania światła widzialnego i potwierdza ich potencjał w zastosowaniach fotokatalitycznych. Pomiary emisji luminescencyjnej dostarczyły dodatkowych informacji na temat efektywności rekombinacji fotogenerowanych nośników ładunku. Czas życia nośników, wyznaczony na podstawie analizy TRPL, wynosił około 2 ns, co wskazuje na bardzo szybki proces rekombinacji par elektron–dziura. Taka charakterystyka wyklucza możliwość zastosowania tych materiałów jako emiterów światła (np. w diodach

elektroluminescencyjnych). Choć szybka rekombinacja par elektron–dziura ogranicza aktywność fotokatalityczną, jednocześnie może wskazywać na wysoką reaktywność generowanych nośników ładunku. W obecności odpowiedniego środowiska reakcyjnego – np. przy zastosowaniu reagenta pomocniczego (ang. *sacrificial agent*) – możliwe jest skuteczne wykorzystanie tych nośników ładunku w reakcjach redoks zachodzących na powierzchni katalizatora, również pod wpływem promieniowania elektromagnetycznego z zakresu widzialnego.

Przed przystąpieniem do właściwych testów fotokatalitycznych przeprowadzono szereg wstępnych eksperymentów mających na celu optymalizację warunków fotokatalitycznych reakcji rozkładu błękitu metylenowego oraz dobór parametrów operacyjnych. W pierwszej kolejności określono najefektywniejsze źródło promieniowania, co umożliwiło wybór odpowiedniego typu fotoreaktora (PENN PhD Photoreactor M2, wyposażonym w źródło światła LED o długości fali 450 nm). Następnie zoptymalizowano moc promieniowania (testowano wartości: 25%, 50%, 75% i 100%), czas naświetlania (od 1 do 6 godzin, z pomiarami stężenia barwnika wykonywanymi co godzinę) oraz ilość użytego fotokatalizatora (2 mg i 4 mg). Na podstawie uzyskanych wyników ustalono, że optymalne warunki obejmują zastosowanie 50% mocy źródła promieniowania oraz czas naświetlania 3 godziny, przy czym stężenie barwnika monitorowano w odstępach jednogodzinnych. Tak dobrane warunki, obejmujące również optymalną ilość materiału (2 mg) w mieszaninie reakcyjnej, zapewniły powtarzalność pomiarów oraz umożliwiły wiarygodne porównanie aktywności fotokatalitycznej analizowanych materiałów.

Do pomiarów aktywności fotokatalitycznej analizowanych materiałów zastosowano błękit metylenowego – modelowy barwnik powszechnie wykorzystywany w badaniach nad rozkładem zanieczyszczeń pochodzących z przemysłu tekstylnego, ze względu na swoją reprezentatywną strukturę oraz łatwość monitorowania zmian stężenia w roztworze. W celu określenia, w jakim stopniu rozkład błękitu metylenowego może zachodzić samorzutnie pod wpływem promieniowania elektromagnetycznego o długości fali 450 nm, przeprowadzono próbę kontrolną bez udziału fotokatalizatora. Uzyskane wyniki wykazały, że błękit metylenowy ulega w takich warunkach częściowej degradacji, osiągając po 3 godzinach naświetlania stopień samorozkładu równy 47,38%. W dalszej analizie skuteczności fotokatalitycznej wynik ten został uwzględniony jako tło i odejmowany od

wartości uzyskanych dla próbek zawierających fotokatalizator, w celu wyeliminowania wpływu fotolizy i umożliwienia rzetelnej oceny aktywności katalitycznej badanych materiałów. Przebieg fotodegradacji błękitu metylenowego w obecności analizowanych próbek przedstawiono na wykresie absorbancji w funkcji długości fali (Rysunek 45), na podstawie którego obliczono stopień rozkładu barwnika zestawiony w Tabeli 18.



Rysunek 45. Zmiany widm absorpcji błękitu metylenowego w czasie jego fotodegradacji w obecności materiałów proszkowych Ca_0.8_s_5Fe i Sr_0.8_s_5Fe.

Tabela 18. Stopień fotodegradacji błękitu metylenowego (MB) w funkcji czasu dla materiałów proszkowych domieszkowanych jonami żelaza w ilości 5% mol. oraz dla odpowiednich składów referencyjnych (po odjęciu fotolizy).

Czas (h)	**Fotodegradacja błękitu metylenowego (MB) /%**			
	Sr_0.8	Sr_0.8_s_5Fe	Ca_0.8	Ca_0.8_s_5Fe
0	0	0	0	0
1	17,06	17,01	12,05	23,51
2	24,07	29,65	22,62	38,52
3	26,13	35,44	26,11	43,54

Wyraźne zmniejszenie intensywności pasma absorpcyjnego w zakresie 660–670 nm w kolejnych godzinach naświetlania jednoznacznie potwierdza zachodzący proces degradacji barwnika. Najwyższą skuteczność w degradacji MB uzyskano dla próbki Ca_0.8_s_5Fe, dla której po 3 godzinach rozkład błękitu metylenowego wyniósł 43,5%. Dla materiału Sr_0.8_s_5Fe wartość ta była niższa i wyniosła 35,4%. Dla porównania,

aktywność materiałów referencyjnych była istotnie niższa i wyniosła odpowiednio 26,1% dla Ca_0.8 oraz 26,13% dla Sr_0.8. Uzyskane wyniki wskazują, że w ustalonych warunkach pracy materiał domieszkowany jonami żelaza zawierający większą ilość wapnia cechuje się wyższą aktywnością fotokatalityczną niż jego odpowiednik bogaty w stront. Różnice te mogą wynikać zarówno z odmiennego wpływu stosunku ilości Ca/Sr na zdolność materiałów do generowania i transportu nośników ładunku, jak i z różnic w powierzchni właściwej materiałów. Próbka Ca_0.8_s_5Fe charakteryzowała się bowiem większą powierzchnią właściwą (25,3 m^2/g) w porównaniu do Sr_0.8_s_5Fe (15,5 m^2/g), co może przekładać się na większą liczbę dostępnych centrów aktywnych oraz skuteczniejsze oddziaływanie z cząsteczkami barwnika w roztworze. Dla materiału Ca_0.8_s_5Fe, który wykazał najwyższą aktywność fotokatalityczną, przeprowadzono dodatkowy test w celu określenia ilości błękitu metylenowego zaadsorbowanego na powierzchni proszku po zakończeniu pomiaru. Próbkę przemyto etanolem, a otrzymany roztwór poddano analizie spektrofotometrycznej. Na podstawie uzyskanego widma obliczono, że 3,76% początkowej ilości barwnika pozostało na powierzchni materiału, co – po korekcie – pozwoliło określić rzeczywistą skuteczność procesu fotodegradacji na poziomie 39,78%. W celu oceny wpływu obecności jonów żelaza na aktywność fotokatalityczną przeprowadzono analogiczne testy dla materiałów referencyjnych: Ca_0.8_s oraz Sr_0.8_s. Po uwzględnieniu adsorpcji rzeczywista fotodegradacja błękitu metylenowego wynosiła odpowiednio 15,89% oraz 21,14%. Wyniki te jednoznacznie wskazują, że obecność jonów żelaza znacząco zwiększa efektywność procesu degradacji barwnika. Warto jednak zaznaczyć, że skuteczność fotodegradacji uzyskana dla materiałów stanowiących podstawę niniejszej pracy, choć wyraźna i powtarzalna, pozostaje wyraźnie niższa niż w przypadku niektórych materiałów opisywanych w literaturze. Dla porównania, niemal całkowitą degradację błękitu metylenowego (powyżej 98%) w czasie około 1 godziny uzyskano m.in. dla kompozytu $Cs_3Bi_2I_9$/ZIF-8 [274] oraz materiału perowskitowego $CuTiO_3$ [275]. Należy jednak podkreślić, że wszystkie testy opisane w niniejszej pracy prowadzono w wodnym roztworze barwnika, bez stosowania dodatkowych czynników wspomagających takich jak utleniacze (np. H_2O_2) czy środowisko alkaliczne często aplikowanych w przypadku fotokatalizatorów [276, 277]. Może to stanowić istotną zaletę opracowanych materiałów z perspektywy prostoty i przyjazności dla środowiska potencjalnych zastosowań.

Warto przypomnieć, że analiza widm XANES, wykazała, że średni stopień utlenienia jonów żelaza w strukturze badanych materiałów przekracza wartość +III, co może wskazywać na obecność jonów Fe^{4+} lub mieszaniny Fe^{3+}/Fe^{4+}. Dodatkowo, wyniki badań zdolności redukujących materiałów poddanych testowej reakcji fotokatalitycznej (Ca_0.8_s_5Fe oraz Sr_0.8_s_5Fe) metodą TPR potwierdziły, że jony żelaza zostały wbudowane w strukturę perowskitu, a ich redukcja zachodzi w szerokim zakresie temperatur (350–700°C) oraz, że jest to proces odwracalny, co świadczy o zdolności jonów żelaza w strukturze perowskitu do zmiany stopnia utlenienia. Może to sprzyjać aktywności fotokatalitycznej, umożliwiając udział jonów żelaza w cyklicznych reakcjach utleniania i redukcji. Na podstawie tych wyników można przypuszczać, że obecność jonów żelaza na wysokim stopniu utlenienia może sprzyjać intensyfikacji procesu fotodegradacji poprzez poprawę separacji ładunków i udział w reakcjach redoks prowadzących do generowania reaktywnych form tlenu (ang. *reactive oxygen species*, ROS), takich jak rodniki hydroksylowe (•OH) czy anionorodniki ponadtlenkowe ($O_2^{\bullet -}$). Doniesienia literaturowe wskazują, że jony Fe^{4+} wykazują wyższy potencjał utleniający niż Fe^{3+}, co może ułatwiać inicjację takich reakcji [278]. Choć wartości bezwzględne potencjału pary redoks Fe^{3+}/Fe^{4+} nie są podawane w literaturze, liczne badania materiałów, w których żelazo przyjmuje wysokie stopnie utlenienia, potwierdzają znaczący potencjał utleniający tej pary redoks [279–281].

W celu poprawy efektywności w testowanej reakcji fotodegradacji przeprowadzono dodatkowe testy. Przed rozpoczęciem naświetlania zawiesinę roztworu błękitu metylenowego z fotokatalizatorem (próbka Ca_0.8_s_5Fe, wybrana ze względu na najwyższą skuteczność fotorozkładu barwnika spośród badanych materiałów) mieszano w ciemności przez 15 minut na mieszadle magnetycznym. Etap ten, często opisywany w literaturze, pozwala na osiągnięcie stanu równowagi adsorpcyjnej pomiędzy barwnikiem a powierzchnią katalizatora, co umożliwia wyeliminowanie wpływu adsorpcji na rzeczywisty przebieg procesu fotodegradacji [282–284]. W badanym przypadku zaobserwowano jedynie niewielki wzrost skuteczności rozkładu barwnika – o około 3%. Dodatkowo, w celu ograniczenia rekombinacji par dziura–elektron, do układu reakcyjnego wprowadzono tzw. reagent pomocniczy w postaci etanolu. Dodanie alkoholu skutkowało wychwytywaniem dziur elektronowych, umożliwiając tym samym wydłużenie czasu życia

elektronów i zwiększenie udziału reakcji redoks z udziałem reaktywnych form tlenu. Jednak odnotowany wzrost efektywności fotodegradacji wyniósł jedynie 7,5%, co należy uznać za niewystarczające, by uzasadnić zastosowanie tego dodatku w dalszych testach. W celu wstępnego określenia mechanizmu reakcji fotodegradacji błękitu metylenowego przeprowadzono testy z eliminacją tlenu z układu reakcyjnego poprzez przepłukiwanie powierzchni roztworu azotem. W wyniku tej modyfikacji intensywność rozkładu barwnika zmniejszyła się o 24,2%, co jednoznacznie wskazuje na udział tlenu cząsteczkowego w reakcji i potwierdza, że proces zachodzi z udziałem reaktywnych form tlenu. Zgodnie z informacjami zawartymi w literaturze [285, 286] mechanizm fotodegradacji błękitu metylenowego na powierzchni półprzewodnikowych materiałów fotokatalitycznych obejmuje szereg etapów inicjowanych przez absorpcję promieniowania:
Fotogeneracja nośników:

$$Fotokatalizator + hv \rightarrow e_{CB}^{-} + h_{VB}^{+} \tag{4.10}$$

Redukcja tlenu cząsteczkowego:

$$e^{-} + O_2 \rightarrow O_2^{-} \tag{4.11}$$

Utlenianie cząsteczek wody lub jonów hydroksylowych:

$$h^{+} + H_2O \rightarrow \cdot OH + H^{+} \tag{4.12}$$

$$h^{+} + OH^{-} \rightarrow \cdot OH \tag{4.13}$$

Powstałe anionorodniki ponadtlenkowe i rodniki hydroksylowe są silnie reaktywnymi formami tlenu i uczestniczą w nieodwracalnej degradacji błękitu metylenowego (MB). Schematycznie proces ten można zapisać w postaci:

$$\cdot OH + MB \rightarrow produkty\ mineralizacji\ (CO_2, H_2O, itp.) \tag{4.14}$$

Uproszczony zapis schematu procesu:

$$MB + ROS \rightarrow CO_2 + H_2O + inne\ produkty\ mineralizacji \tag{4.15}$$

Obserwowany spadek efektywności fotodegradacji po usunięciu tlenu z układu jednoznacznie wskazuje, że obecność i aktywność reaktywnych form tlenu – szczególnie rodników hydroksylowych oraz anionorodników ponadtlenkowych – stanowi kluczowy czynnik umożliwiający skuteczną mineralizację barwnika. Należy podkreślić, że zmniejszenie stopnia rozkładu MB na skutek obniżenia ilości tlenu w atmosferze reakcyjnej na skutek przepłukania powierzchni azotem, sugerują, że fotodegradacja tego barwnika zachodząca przy udziale fotokatalizatora w postaci Ca_0.8_s_5Fe zachodzi zgodnie z mechanizmem fotokatalitycznym powszechnie opisywanym w literaturze dla materiałów półprzewodnikowych.

4.2.3. Materiały domieszkowane Co i Fe

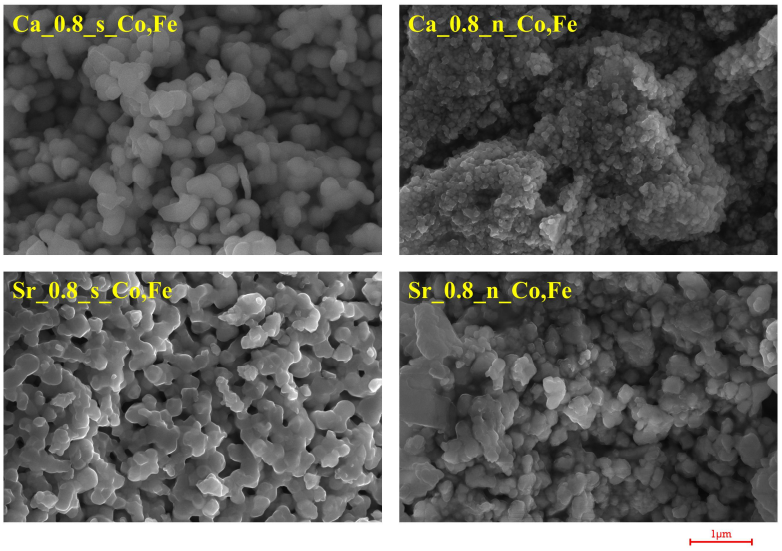
Materiały proszkowe bogate w wapń oraz bogate w stront współdomieszkowane jonami kobaltu i żelaza otrzymano metodą zmodyfikowanej syntezy cytrynianowej. W podsieć tytanu wprowadzono łącznie 5% mol. domieszek (po 2,5% mol. Co i Fe) względem tytanu. Oprócz próbek stechiometrycznych przygotowano także materiały z 5% niedomiarem kationów w podsieci A (Ca/Sr), co prowadziło do powstawania dodatkowych wakancji kationowych i zaburzeń w sieci krystalicznej. Wszystkie uzyskane próbki po kalcynacji w 900°C poddano kompleksowej charakterystyce obejmującej badania strukturalne (XRD), analizę podatności na redukcję (TPR), pomiary spektroskopowe (XAS), określenie powierzchni właściwej metodą BET oraz obserwacje mikrostruktury z wykorzystaniem SEM. Ponadto zarówno wariant stechiometryczny, jak i niestechiometryczny wykorzystano w testach katalitycznych obejmujących proces fotokatalitycznej degradacji błękitu metylenowego. Oznaczenia stosowane dla badanych materiałów zestawiono w Tabeli 19.

Tabela 19. Skład nominalny materiałów współdomieszkowanych jonami kobaltu i żelaza oraz ich oznaczenia.

Materiały bogate w wapń		
próbka	$Ca_{0,8}Sr_{0,2}Ti_{0,95}\ Co_{0,025}Fe_{0,025}O_3$	$(Ca_{0,8}Sr_{0,2})_{0,95}Ti_{0,95}Co_{0,025}Fe_{0,025}O_3$
etykieta	Ca_0.8_s_5Co,Fe	Ca_0.8_n_5Co,Fe
Materiały bogate w stront		
próbka	$Ca_{0,2}Sr_{0,8}Ti_{0,95}\ Co_{0,025}Fe_{0,025}O_3$	$(Ca_{0,2}Sr_{0,8})_{0,95}Ti_{0,95}\ Co_{0,025}Fe_{0,025}O_3$
etykieta	Ca_0.8_s_5Co,Fe	Ca_0.8_n_5Co,Fe

4.2.3.1. Charakterystyka materiałów

Właściwości mikrostrukturalne



Rysunek 46. Mikrofotografie SEM (zarejestrowane z użyciem detektora T2) dla materiałów proszkowych bogatych w wapń i bogatych w stront współdomieszkowanych jonami kobaltu i żelaza.

Analiza mikrostruktury materiałów współdomieszkowanych jonami kobaltu i żelaza, przeprowadzona na podstawie obserwacji SEM (Rysunek 46), wskazała na wyraźną tendencję we wszystkich badanych materiałach do tworzenia nieregularnych aglomeratów cząstek. Takie zjawisko ogranicza rozwinięcie powierzchni właściwej i może mieć wpływ na dostępność centrów aktywnych zlokalizowanych na powierzchni materiałów. Z uwagi na znaczącą różnicę w mikrostrukturze otrzymanych materiałów obliczono wielkości krystalitów faz perowskitowych. Krystality w materiale Ca_0.8_n_Co,Fe były znacząco mniejsze niż krystality w próbce Ca_0.8_s_Co,Fe, wielkości te wynosiły odpowiednio: 47 i 170 nm. Również w przypadku materiałów bogatych w stront krystality osiągały znaczące rozmiary dochodząc aż do wartości 240-300 nm. Dane te sugerują, że obserwowana na Rysunku mikrostruktura materiałów współdomieszkowanych jest determinowana wielkością krystalitów faz perowskitowych.

Wyniki pomiarów powierzchni właściwej metodą BET potwierdzają silną tendencję materiałów współdomieszkowanych do aglomeracji. Wszystkie próbki, z wyjątkiem

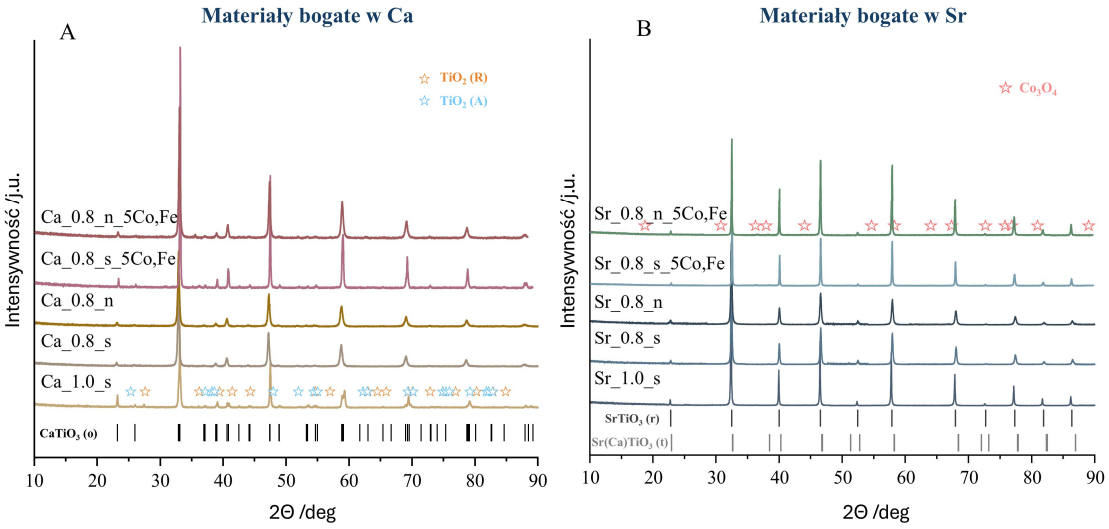
Ca_0.8_n_5Co,Fe, charakteryzowały się bardzo niską powierzchnią właściwą, nieprzekraczającą 5 m^2/g. Najniższe wartości odnotowano dla próbek Ca_0.8_s_5Co,Fe ($2{,}0 \pm 0{,}4$ m^2/g) oraz Sr_0.8_n_5Co,Fe ($3{,}7 \pm 0{,}1$ m^2/g), podczas gdy próbkę Sr_0.8_s_5Co,Fe cechowała nieco wyższa wartość tego parametru ($4{,}5 \pm 0{,}1$ m^2/g). Wyraźnym wyjątkiem pozostaje materiał Ca_0.8_n_5Co,Fe, którego powierzchnia właściwa wyniosła $20{,}1 \pm 0{,}.3$ m^2/g – wartość porównywalna z wynikami uzyskanymi dla materiałów zawierających wyłącznie jeden rodzaj jonu domieszki. Może to świadczyć o ograniczonym zagęszczeniu struktury w trakcie kalcynacji tego materiału lub o większym udziale drobniejszych frakcji w gotowym materiale. Warto jednak zaznaczyć, biorąc pod uwagę przedstawiona powyżej analizę wielkości krystalitów fazy perowskitowej, że to wielkość krystalitów jest prawdopodobnie tym parametrem, który determinuje wielkość powierzchni właściwej badanych współdomieszkowanych materiałów.

Właściwości strukturalne i utleniająco–redukujące

Analizę składu fazowego materiałów współdomieszkowanych jonami kobaltu i żelaza przeprowadzono na podstawie wyników dyfrakcji rentgenowskiej (XRD), a uzyskane dane poddano ilościowej analizie metodą dopasowania Rietvelda. Dyfraktogramy próbek otrzymanych na bazie układów bogatych w wapń i bogatych w stront przedstawiono na Rysunku 47, natomiast informacje o zawartości procentowej poszczególnych faz zestawiono w Tabeli 20.

Dla wszystkich analizowanych próbek współdomieszkowanych jonami kobaltu i żelaza dominującą fazą była faza o strukturze perowskitu, która w większości przypadków stanowiła jedyną zidentyfikowaną fazę krystaliczną. Tak jak w przypadku materiałów zawierających wyłącznie jedną domieszkę, również w próbkach współdomieszkowanych jonami kobaltu i żelaza obserwowano wyraźny wpływ stosunku ilości wapnia do strontu w podsieci A na symetrię struktury krystalicznej. We wszystkich materiałach bogatych w wapń utrzymana została ortorombowa symetria typowa dla struktury $CaTiO_3$ (Pnma, ICDD Nr 98-016-2910). W przypadku materiałów o wyższej zawartości strontu zaobserwowano wyraźne różnice w porównaniu z serią domieszkowaną wyłącznie jonami kobaltu. O ile w obecności samych jonów kobaltu zauważono obniżenie symetrii i całkowity zanik fazy regularnej, to w materiałach współdomieszkowanych jonami kobaltu i żelaza

stwierdzono występowanie zarówno fazy tetragonalnej ($Sr_{0,65}Ca_{0,35}TiO_3$, I4/mcm, ICDD Nr 98-009-4572), jak i regularnej ($SrTiO_3$, Pm-3m, ICDD Nr 98-005-6717).



Rysunek 47. Dyfraktogramy materiałów proszkowych bogatych w wapń i bogatych w stront współdomieszkowanych jonami kobaltu i żelaza. Na wykresie zaznaczono pozycje refleksów dla struktur wzorcowych: regularnej $SrTiO_3$ (Pm-3m, ICDD Nr 98-005-6717), tetragonalnej $Sr_{0,65}Ca_{0,35}TiO_3$ (I4/mcm, ICDD Nr 98-009-4572) oraz ortorombowej $CaTiO_3$ (Pnma, ICDD Nr 98-016-2910).

Tabela 20. Skład fazowy materiałów proszkowych serii współdomieszkowanej jonami kobaltu i żelaza oraz odpowiadających im składów referencyjnych.

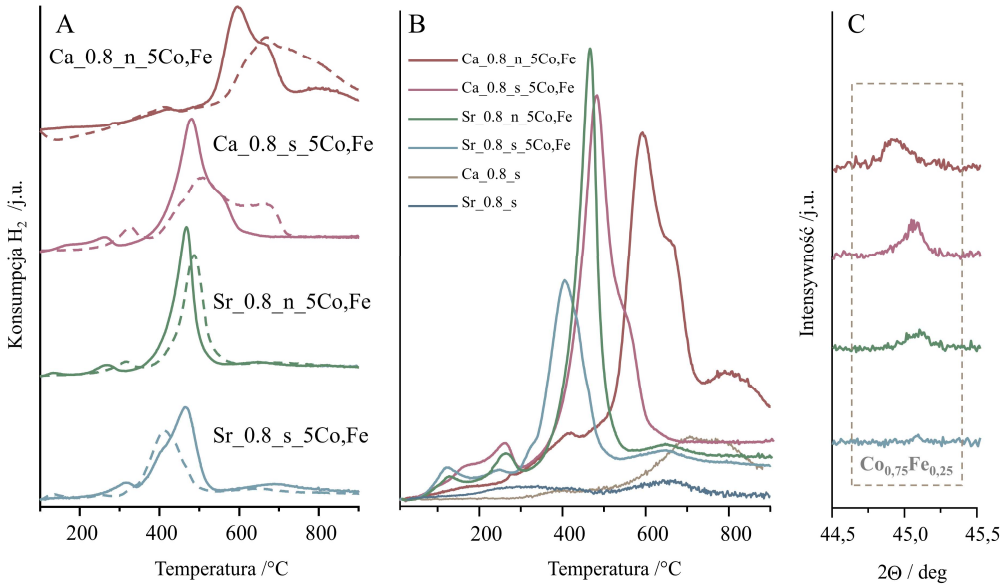
Próbka	**Skład fazowy /mas. %**					
	Faza perowskitowa			TiO_2		Co_3O_4
	Pnma	I4/mcm	Pm-3m	Rutyl P42/mnm	Anataz I41/amd	Fd-3m
Materiały bogate w wapń						
Ca_1.0_s	97,4	-	-	1,9	0,7	-
Ca_0.8_s	100,0	-	-	-	-	-
Ca_0.8_n	100,0	-	-	-	-	-
Ca_0.8_s_5Co,Fe	100,0	-	-	-	-	-
Ca_0.8_n_5Co,Fe	100,0	-	-	-	-	-
Materiały bogate w stront						
Sr_1.0_s	-	-	100,0	-	-	-
Sr_0.8_s	-	61,5	38,5	-	-	-
Sr_0.8_n	-	65,5	34,5	-	-	-
Sr_0.8_s_5Co,Fe	-	60,0	40,0	-	-	-
Sr_0.8_n_5Co,Fe	-	62,8	36,5	-	-	0,7

Warto podkreślić, że identyczne zachowanie strukturalne zaobserwowano wcześniej w przypadku serii zawierającej wyłącznie domieszkę jonów żelaza. Wyniki te sugerują, że stabilność fazy regularnej może być bezpośrednio związana z obecnością jonów żelaza, które – w przeciwieństwie do jonów kobaltu – nie wywołują istotnych deformacji sieci i sprzyjają zachowaniu wyższej symetrii sieci krystalicznej perowskitu.

Dodatkowo, w przypadku próbki Sr_0.8_n_5Co,Fe zidentyfikowano niewielką ilość (0,7%) fazy dodatkowej - tlenku kobaltu(II) kobaltu(III) – Co_3O_4 (ICDD Nr 98-006-9373). Powstanie tej fazy można wiązać z lokalną segregacją jonów kobaltu, najprawdopodobniej spowodowaną ograniczoną stabilnością układu $Ca_{0,2}Sr_{0,8}TiO_3$ współdomieszkowanego jonami kobaltu i żelaza w warunkach niestechiometrii podsieci A. Wynik ten jest również spójny z przesłankami literaturowymi, zgodnie z którymi żelazo jest pierwiastkiem, który chętniej zajmuje pozycję tytanu w sieci krystalicznej tytanianu strontu/wapnia niż kobalt, którego granica rozpuszczalności w tych strukturach nie jest wysoka (np. dla $SrTiO_3$ poniżej 6% mol. [99], materiały otrzymane metodami mokrymi pokrewnymi do stosowanej w niniejszej pracy).

Wyniki pomiarów TPR przeprowadzonych dla materiałów bogatych w stront oraz bogatych w wapń domieszkowanych jednocześnie jonami kobaltu i żelaza przedstawiono na Rysunku 48. Przebieg profili redukcyjnych charakteryzuje się znacznym stopniem złożoności, co istotnie utrudnia jednoznaczną interpretację zarejestrowanych efektów redukcyjnych. Zarówno jony kobaltu, jak i żelaza mogą występować na różnych stopniach utlenienia oraz w kilku formach – jako jony wbudowane w strukturę perowskitu lub jako składniki wydzielonych faz dodatkowych/wtórnych – a ich redukcja, niezależnie od sposobu związania jonu może zachodzić w zbliżonym zakresie temperatur. Z tego względu przypisanie obserwowanych maksimów do konkretnych zakresów temperaturowych redukcji powinno być traktowane jako przybliżone i interpretowane w kontekście ogólnych tendencji oraz danych uzupełniających.

Kształt profili dla pierwszego i drugiego cyklu redukcji (Rysunek 48A) jest szczególnie zbliżony w przypadku materiałów bogatych w stront, co może wskazywać na częściową odwracalność procesów redukcji w tych materiałach.



Rysunek 48. Profile I i II TPR (odpowiednio linia kreskowa i ciągła) dla materiałów proszkowych współdomieszkowanych jonami kobaltu i żelaza (A). Zestawienie profili II TPR dla próbek współdomieszkowanych jonami kobaltu i żelaza oraz próbek referencyjnych (Ca_0.8_s i Sr_0.8_s) (B). Dyfraktogramy materiałów po drugim cyklu TPR – refleks o najwyższej intensywności charakterystyczny dla fazy $Co_{0,75}Fe_{0,25}$ (C).

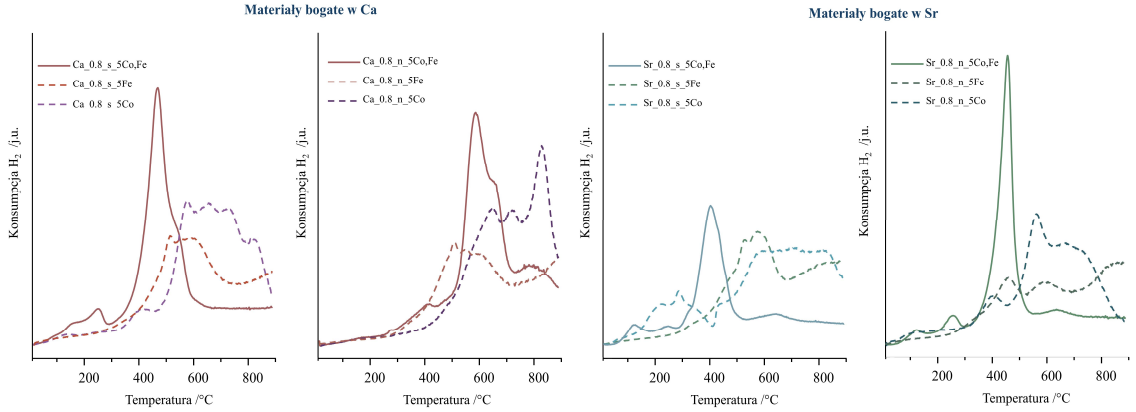
Warto również zaznaczyć, że dla obu próbek bogatych w stront główne piki świadczące o procesach redukcji zarejestrowano w zakresie temperatur 350-550°C. Jednak w obu przypadkach niewielkie efekty redukcyjne zaobserwowano również w temperaturze poniżej 300°C. W przypadku materiałów bogatych w wapń wyraźnie zaznaczają się analogiczne procesy, jednak w przypadku materiału niestechiometrycznego (Ca_0.8_n_5Co,Fe) widoczne jest znaczące przesunięcie obu efektów w stronę wyższych temperatur.

Efekty zarejestrowane poniżej temperatury 300°C mogą być związane z obecnością drobnokrystalicznego/amorficznego tlenku kobaltu Co_3O_4, którego pierwszy etap redukcji ($Co^{3+} \rightarrow Co^{2+}$) zachodzi właśnie w tym zakresie temperaturowym [287, 288]. Obecność niewielkich ilości tego tlenku (0,7% masowych) w próbce Sr_0.8_n_5Co,Fe została stwierdzona na podstawie wyników analizy składu fazowego. Brak obecności Co_3O_4 w wynikach analizy składu fazowego pozostałych materiałów może wynikać ze zbyt niskiej jego zawartości lub obecności w postaci amorficznej, niewykrywalnej przy zastosowanych warunkach pomiarowych. Warto również podkreślić, że redukcja grubokrystalicznego Co_3O_4 może przebiegać aż do około 500°C [287, 288], stąd niewielkie piki redukcyjne

obserwowane na profilu I TPR dla próbki Ca_0.8_n_5Co,Fe również można wiązać z obecnością tlenku kobaltu(II) kobaltu(III), lecz w postaci grubokrystalicznej. Należy przy tym podkreślić, że zakres temperaturowy odpowiadający redukcji grubokrystalicznego Co_3O_4 częściowo pokrywa się również z zakresem redukcji jonów żelaza wbudowanych w podsieć tytanu w strukturze perowskitu. Redukcja tych jonów wbudowanych w podsieć tytanu staje się szczególnie istotna w temperaturze około 500°C i powyżej, co może prowadzić do nakładania się sygnałów obu procesów. W przypadku próbki Ca_0.8_n_5Co,Fe zaobserwowano wyraźne przesunięcie również głównych efektów redukcyjnych w kierunku wyższych temperatur. Warto jednak zwrócić uwagę, że próbka ta charakteryzowała się znacząco inną mikrostrukturą w porównaniu z pozostałymi próbkami, i to ona może być czynnikiem w znacznym stopniu determinującym kształt rejestrowanych profili TPR. Dla tego materiału zaobserwowano również występowanie efektów związanych z redukcją w stosunkowo wysokiej temperaturze (ok. 800°C), co sugeruje obecność trudno redukowalnych faz, takich jak $CoTiO_3$ – której istnienie zostało potwierdzone we wcześniejszych analizach dla materiałów domieszkowanych wyłącznie jonami kobaltu.

W celu identyfikacji produktów redukcji analizowanych materiałów oraz szerszego spojrzenia na zachodzące procesy redukcji przeprowadzono analizę dyfrakcyjną dla wszystkich próbek współdomieszkowanych po II cyklu TPR (Rysunek 48C). Uzyskane wyniki wskazują na obecność fazy metalicznej $Co_{0,75}Fe_{0,25}$ we wszystkich badanych materiałach, co jednoznacznie potwierdza redukcję zarówno jonów kobaltu, jak i żelaza, i ich udział w tworzeniu wspólnej fazy metalicznej. Należy jednak podkreślić, że intensywność refleksu tej fazy była zróżnicowana – najniższą intensywność zarejestrowano dla próbki Sr_0.8_s_5Co,Fe, co pozostaje w zgodzie z przebiegiem profili TPR i niższą intensywnością zarejestrowanych efektów redukcyjnych dla tego materiału (Rysunek 48A i Rysunek 48B). Należy jednak podkreślić, że ze względu na niewielką zawartość tej fazy, analiza metodą dopasowania Rietvelda nie pozwoliła na jednoznaczne określenie ilościowego udziału fazy metalicznej.

Aby porównać efekty redukcji w materiałach współdomieszkowanych jonami kobaltu i żelaza, zestawiono ich profile redukcyjne (II TPR) z odpowiednimi próbkami zawierającymi tylko jeden rodzaj jonów domieszek (Rysunek 49).



Rysunek 49. Zestawienie profili II TPR dla materiałów proszkowych współdomieszkowanych jonami kobaltu i żelaza oraz odpowiadających im składów próbek zawierających jeden rodzaj domieszki.

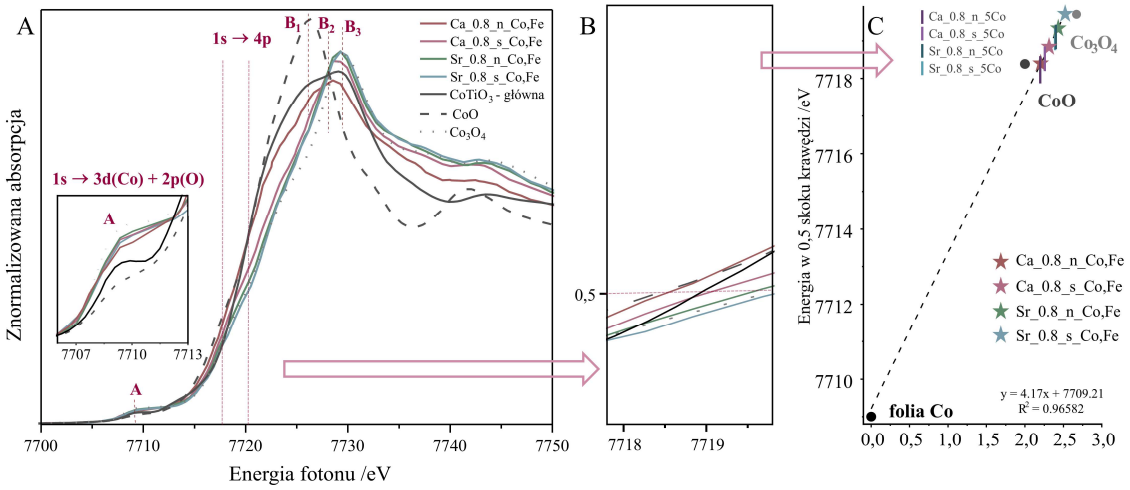
Dla materiałów bogatych w wapń zaobserwowano pewne podobieństwa w przebiegu profili redukcyjnych dla materiałów podwójnie i pojedynczo domieszkowanych, w tym obecność efektów wysokotemperaturowych odpowiadających zakresom charakterystycznym dla redukcji kationów znajdujących się w strukturze perowskitu. W przypadku próbki Ca_0.8_s_5Co,Fe zarejestrowano dodatkowy sygnał redukcji w zakresie niskich temperatur, niewystępujący dla układów zawierających wyłącznie jeden typ jonów domieszek. Może on odpowiadać obecności łatwo redukowalnych tlenków. Jednocześnie na profilu tej próbki widoczny jest intensywny efekt redukcji w wyższych temperaturach, co wskazuje na znaczący udział jonów kobaltu i/lub żelaza związanych ze strukturą perowskitu. Próbka Ca_0.8_n_5Co,Fe wykazuje asymetryczne maksimum redukcyjne, składające się z dwóch nakładających się sygnałów. Pierwszy z nich przypada na zakres redukcji jonów żelaza (podobnie jak w materiale domieszkowanym wyłącznie jonami żelaza), natomiast drugi odpowiada redukcji jonów kobaltu wbudowanych w strukturę perowskitu. Dodatkowo, w zakresie wyższych temperatur zaobserwowano kolejny sygnał, który może odpowiadać redukcji kationów Co^{2+} obecnych w fazie $CoTiO_3$, postulowanej wcześniej na podstawie analizy profili TPR materiałów domieszkowanych jonami kobaltu.

Dla materiałów bogatych w stront przebieg profili redukcyjnych wykazuje większe różnice względem układów zawierających wyłącznie jony kobaltu lub żelaza. W próbce Sr_0.8_s_5Co,Fe zarejestrowano pojedynczy sygnał redukcyjny o położeniu pośrednim

między charakterystycznymi zakresami redukcji jonów kobaltu i żelaza, co może wskazywać na obecność obu typów kationów w łatwo redukowalnych formach, bez wyraźnej przewagi jednego z nich. Dla próbki Sr_0.8_n_5Co,Fe dominującym efektem jest intensywny sygnał redukcji w temperaturze ok. 400°C, przy jednoczesnym braku wyraźnych efektów w wyższych temperaturach. Taki przebieg może sugerować przewagę form tlenkowych, w szczególności Co_3O_4, co pozostaje zgodne z wcześniejszymi obserwacjami. Warto również zaznaczyć, że niższa temperatura, w której zachodzą procesy redukcji materiałów domieszkowanych Co i Fe może świadczyć o tym, iż w podwójnie domieszkowanych materiałach jony domieszek chętniej opuszczają strukturę perowskitu, stąd redukcja jonów domieszek zachodzi łatwiej, a konsekwencją może być tworzenie fazy metalicznej Co/Fe (stopu).

W celu określenia wpływu równoczesnego wprowadzenia jonów kobaltu i żelaza na ich lokalne otoczenie oraz stopnie utlenienia tych jonów w badanych materiałach perowskitowych, przeprowadzono analizę widm XAS w zakresie XANES dla krawędzi *K* obu metali (Co/Fe). Analiza miała również na celu ocenę, w jakim stopniu współdomieszkowanie wpływa na efektywność wprowadzania jonów kobaltu i żelaza do podsieci tytanu. Pozwala ona także rozważyć możliwe efekty konkurencyjne lub wspomagające zachodzące pomiędzy kationami metali przejściowych wprowadzanymi w strukturę perowskitu. Dodatkowo uwzględniono wpływ obecności niedomiaru kationów w podsieci A (Ca/Sr), który może modyfikować sposób wprowadzania jonów domieszek oraz stabilność ich stopni utlenienia.

Na Rysunku 50A przedstawiono porównanie widm XANES zarejestrowanych dla krawędzi *K* kobaltu w próbkach współdomieszkowanych z odpowiednimi wzorcami: tlenkami CoO i Co_3O_4 oraz próbką wzorcową zawierającą dominującą fazę $CoTiO_3$ ($CoTiO_3$ – główna). Analogicznie, na Rysunku 50A zaprezentowano widma XANES zarejestrowane dla krawędzi *K* żelaza, zestawione ze wzorcami zawierającymi jony Fe^{2+} ($FeSO_4$) i Fe^{3+} (Fe_2O_3).

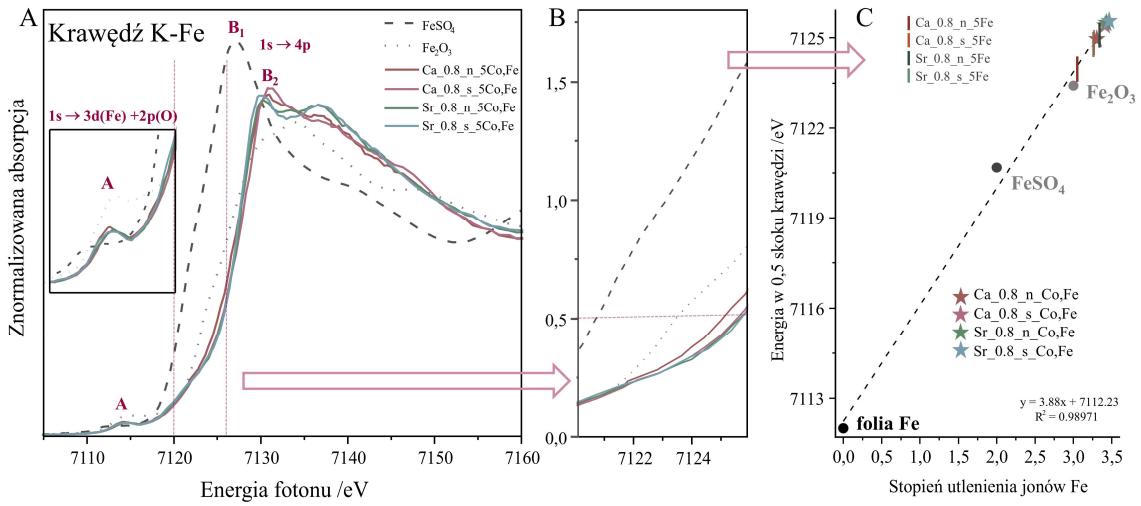


Rysunek 50. Znormalizowane widma XANES dla krawędzi *K* kobaltu zarejestrowane dla materiałów proszkowych współdomieszkowanych jonami kobaltu i żelaza wraz z widmami wzorcowymi (A). Panel (B) przedstawia wykres służący do wyznaczenia pozycji skoku krawędzi (E_0) metodą połowy wysokości skoku, natomiast panel (C) zawiera wykres liniowej korelacji opracowanej w celu wyznaczenia stopnia utlenienia jonów kobaltu na podstawie obszaru XANES, z wykorzystaniem metody połowy skoku krawędzi (B).

Widma XANES zarejestrowane na krawędzi *K* kobaltu dla próbek współdomieszkowanych jonami kobaltu i żelaza wykazują cechy charakterystyczne dla zróżnicowanych stopni utlenienia i geometrii otoczenia jonów kobaltu. Jak wynika z wcześniejszych obserwacji, przeprowadzonych dla materiałów domieszkowanych wyłącznie jonami kobaltu (podrozdział 4.2.1), oraz z doniesień literaturowych, dla tetraedrycznego otoczenia jonów kobaltu [CoO_4] charakterystyczna jest wysoka intensywność maksimum w obszarze przedkrawędziowym (oznaczonego jako A) oraz łagodniejszy przebieg głównej krawędzi absorpcji. Z kolei otoczenie oktaedryczne [CoO_6] wiąże się zazwyczaj z obniżoną intensywnością sygnału przedkrawędziowego oraz wyraźniejszym, ostrzejszym profilem głównej krawędzi [249].

Dla większości analizowanych próbek (Sr_0.8_s_Co,Fe, Sr_0.8_n_Co,Fe oraz Ca_0.8_s_Co,Fe) położenie głównej krawędzi absorpcji odpowiada położeniu obserwowanemu w widmie wzorcowym Co_3O_4 (maksimum B_3), co wskazuje na częściowy udział jonów Co^{3+}/Co^{2+} w strukturze badanych materiałach. Jednocześnie, łagodny przebieg maksimum w obszarze przedkrawędziowym (oznaczonego jako A) oraz jego wyraźna intensywność sugerują obecność jonów kobaltu w otoczeniu o symetrii tetraedrycznej [CoO_4], charakterystycznym dla takich układów jak tlenek Co_3O_4. Tego rodzaju otoczenie

może świadczyć o obecności dodatkowych faz bogatych w kobalt oraz częściowej segregacji kationów kobaltu poza strukturą perowskitu, co sugeruje, że dla analizowanych materiałów kobalt może częściowo występować w postaci tlenku Co_3O_4. Podobnego rodzaju obserwacje poczyniono również w odniesieniu do widm zarejestrowanych dla materiałów domieszkowanych wyłącznie jonami kobaltu, głównie dla Sr_0.8_n_5Co. Należy jednak zaznaczyć, że wyjątkiem w tej serii materiałów podwójnie domieszkowanych jest próbka Ca_0.8_n_5Co,Fe, dla której zarówno położenie głównej krawędzi absorpcji, jak i kształt widma istotnie różnią się od pozostałych materiałów. Główne maksimum absorpcyjne w tym przypadku ulega przesunięciu w kierunku niższych energii, a jego profil – wraz z niższą intensywnością sygnału w obszarze przedkrawędziowym – wykazuje duże podobieństwo do widma próbki wzorcowej zawierającej fazę $CoTiO_3$. Obserwacja ta może wskazywać na obecność jonów Co^{2+} w otoczeniu o symetrii oktaedrycznej [CoO_6], zarówno w strukturze perowskitu, jak i możliwie w formie tytanianu kobaltu(II). W przeciwieństwie do pozostałych próbek współdomieszkowanych, w których położenie krawędzi głównej (B_3) świadczy o przewadze jonów Co^{3+}, dla tej próbki wyraźnie zaznaczone są również położenia B_1 i B_2, typowe dla układów zawierających jony o różnym stopniu utlenienia oraz kationy w odmiennym otoczeniu koordynacyjnym.



Rysunek 51. Znormalizowane widma XANES dla krawędzi K żelaza zarejestrowane dla materiałów proszkowych współdomieszkowanych jonami kobaltu i żelaza wraz z widmami wzorcowymi (A). Panel (B) przedstawia wykres służący do wyznaczenia pozycji skoku krawędzi (E_0) metodą połowy wysokości skoku, natomiast panel (C) zawiera wykres liniowej korelacji opracowanej w celu wyznaczenia stopnia utlenienia jonów żelaza na podstawie obszaru XANES, z wykorzystaniem metody połowy skoku krawędzi (B).

XANES przeprowadzono w zakresie krawędzi *K* żelaza (Rysunek 51A). We wszystkich badanych próbkach, w obszarze przedkrawędziowym zarejestrowano słabe maksimum absorpcyjne (oznaczone jako A), odpowiadające przejściom elektronów z poziomu *1s* do niezapełnionych stanów *3d*. Tego typu przejścia, formalnie niedozwolone dla jonów żelaza w idealnym otoczeniu oktaedrycznym, mogą zachodzić w przypadku lokalnych zaburzeń symetrii oraz wskutek mieszania orbitali *3d* i *4p* [264–267]. Zgodnie z wcześniejszą analizą materiałów domieszkowanych wyłącznie jonami żelaza (podrozdział 4.2.2), intensywność i położenie maksimum w obszarze przedkrawędziowym zależą zarówno od geometrii lokalnego otoczenia koordynacyjnego, jak i od stopnia utlenienia jonów żelaza. W przypadku materiałów współdomieszkowanych obserwowane różnice między poszczególnymi próbkami są subtelne, podobnie jak w przypadku układów zawierających jedynie jony żelaza. Może to wskazywać, że deformacje otoczenia oktaedrycznego lub zmienność pozycji koordynacyjnych jonów żelaza są niewielkie i trudne do jednoznacznej identyfikacji wyłącznie na podstawie analizy widm XANES. Główne maksimum absorpcji dla analizowanych materiałów współdomieszkowanych zlokalizowane jest w zakresie 7130–7137 eV i przybiera postać dwóch wyraźnych maksimów (oznaczonych jako B_2 i B_3). Jak wcześniej opisano dla materiałów domieszkowanych wyłącznie jonami żelaza, taki rozkład może świadczyć o obecności jonów żelaza w różnych lokalnych otoczeniach koordynacyjnych oraz o współistnieniu form jonów o odmiennych stopniach utlenienia. Rozdzielenie tych pasm może być również efektem lokalnych zaburzeń symetrii strukturalnej, prowadzących do rozszczepienia poziomów energetycznych orbitali *4p* [266]. Ogólny kształt widm pozostaje zbliżony do obserwowanego dla próbek zawierających jedynie jony żelaza, co sugeruje podobny sposób ich wprowadzenia do struktury perowskitu.

W celu oszacowania średniego stopnia utlenienia jonów kobaltu i jonów żelaza w materiałach współdomieszkowanych zastosowano analogiczne podejście, jak w przypadku analizy materiałów zawierających wyłącznie jeden typ jonu domieszki (podrozdziały 4.2.1 oraz 4.2.2). Na podstawie energii odpowiadającej 50% skoku krawędzi absorpcji w widmach XANES oraz w odniesieniu do odpowiednich związków wzorcowych (CoO, Co_3O_4 dla jonów kobaltu oraz $FeSO_4$, Fe_2O_3 dla jonów żelaza), wyznaczono wartości średniego stopnia ich utlenienia (Rysunki 50C i 51C). Dla ułatwienia interpretacji, na wykresach tych

zaznaczono również liniami pionowymi wartości odpowiadające średniemu stopniowi utlenienia jonów kobaltu i jonów żelaza w materiałach zawierających wyłącznie jeden rodzaj jonu domieszki, co umożliwia bezpośrednie porównanie wpływu współdomieszkowania.

Wszystkie analizowane materiały współdomieszkowane charakteryzują się wyższym średnim stopniem utlenienia zarówno jonów kobaltu, jak i jonów żelaza w porównaniu do próbek domieszkowanych pojedynczo. W przypadku jonów żelaza wartości te pozostają stosunkowo stabilne we wszystkich analizowanych składach, z wyjątkiem materiału Ca_0.8_n_5Co,Fe, dla którego odnotowano nieco niższy średni stopień utlenienia – zgodnie z tendencją wcześniej zaobserwowaną dla próbki zawierającej wyłącznie jony żelaza. Uzyskane wyniki potwierdzają, że dominującą formą żelaza w materiałach współdomieszkowanych jest żelazo w postaci jonu Fe^{4+}, przy możliwej obecności form Fe^{3+} oraz Fe^{2+}. Co skłania do przyjęcia tezy o przynajmniej częściowym wbudowywaniu się żelaza w pozycję tytanu. W przypadku jonów kobaltu zaobserwowano większe zróżnicowanie średniego stopnia utlenienia, zależne od składu podsieci A (stosunku ilości Ca/Sr) oraz obecności niedomiaru kationów w tej podsieci. Materiały bogate w wapń charakteryzują się niższym średnim stopniem utlenienia jonów kobaltu, co może wskazywać na większy udział jonów Co^{2+}. Z kolei w materiałach bogatych w stront obserwuje się wzrost udziału jonów Co^{3+}, a potencjalnie także jonów Co^{4+}. Takie zależności były również obserwowane w przypadku materiałów domieszkowanych wyłącznie jonami kobaltu, co wskazuje na istotny wpływ składu podsieci A, a co za tym idzie – symetrii sieci perowskitu, na sposób wprowadzenia domieszki i stopnia utlenienia tych jonów w strukturze. W przypadku materiałów bogatych w stront zaobserwowano jednak różnicę względem układów domieszkowanych wyłącznie jonami kobaltu: w materiale o składzie stechiometrycznym Co wykazuje wyższy średni stopień utlenienia niż w materiale niestechiometrycznym. Oszacowane wartości średniego stopnia utlenienia jonów żelaza i kobaltu w materiałach współdomieszkowanych wskazują na obecność mechanizmu kompensacyjnego, w którym równoważenie ładunku odbywa się głównie poprzez zmianę stopnia utlenienia kationów metali przejściowych, a nie poprzez generowanie defektów sieciowych. Sugeruje to preferencyjną stabilizację bardziej utlenionych form jonów kobaltu i żelaza w strukturze perowskitu. Podobne zjawisko zaobserwowano również w innych materiałach o strukturze perowskitu współdomieszkowanych jonami kobaltu i żelaza,

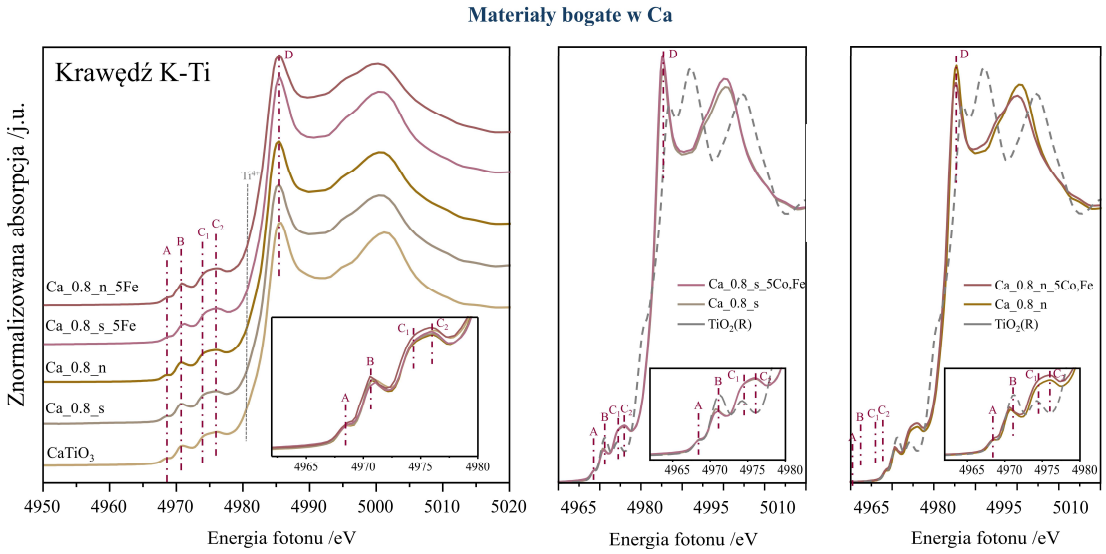
w których stwierdzono wzrost średnich stopni utlenienia jonów obu domieszek w porównaniu do układów zawierających tylko jeden typ kationu metalu przejściowego [289, 290]. Mechanizm ten tłumaczono m.in. zmianą rozkładu ładunku w podsieci B oraz wzajemnym oddziaływaniem elektronowym pomiędzy kationami kobaltu i żelaza, które prowadzi do stabilizacji bardziej utlenionych form tych jonów.

Opisane zależności są zgodne z wnioskami wypływającymi z analizy profili I TPR na podstawie których stwierdzono, że jony żelaza we wszystkich badanych próbkach prawdopodobnie znajdują się w strukturze perowskitu, co pozostaje w zgodzie z ich relatywnie stabilnym i wysokim średnim stopniem utlenienia. W przypadku jonów kobaltu sposób ich występowania w materiale - wbudowanie do struktury perowskitu lub tworzenie dodatkowej fazy – zależy od stosunku jonów wapnia i strontu w podsieci A. Próbka Ca_0.8_n_5Co,Fe charakteryzuje się najniższym średnim stopniem utlenienia jonów kobaltu, co wskazuje na największy udział jonów Co^{2+}. Wynik ten jest spójny z analizą profili TPR, zgodnie z którymi jony Co^{2+} mogą występować zarówno w strukturze perowskitu, jak i w wydzielonej fazie $CoTiO_3$. Z kolei najwyższy średni stopień utlenienia jonów kobaltu odnotowano dla materiału Sr_0.8_s_5Co,Fe. Wynik ten może świadczyć o obecności jonów kobaltu tworzących tlenkową fazę Co_3O_4, lecz nie wyklucza pewnego udziału jonów kobaltu w formie wprowadzonej do struktury perowskitu prawdopodobnie na +II stopniu utlenienia. Potwierdza to fakt, iż średni stopień utleniania kobaltu wyznaczony na podstawie widma XANES jest niższy niż jest średni stopień utleniania kobaltu w tlenku kobaltu(II) kobaltu(III). . Podobne wnioski można wyścignąć analizując rezultaty pomiarów XAS dla próbki Sr_0.8_n_5Co,Fe. Warto przy tym zaznaczyć, że dla tego materiału zidentyfikowano obecność krystalicznej fazy Co_3O_4, pozostaje spójne z wynikami analizy XAS.

W celu uzupełnienia analizy lokalnego otoczenia jonów tytanu oraz potwierdzenia wprowadzenia jonów domieszek w pozycje Ti^{4+} w sieci perowskitu, zarejestrowano widma XANES dla krawędzi *K* tytanu w materiałach współdomieszkowanych jonami kobaltu i żelaza. Widma te zestawiono z widmami odpowiednich materiałów referencyjnych, co przedstawiono na Rysunku 52 (układy bogate w wapń) oraz Rysunku 53 (układy bogate w stront). Dla porównania uwzględniono również widmo wzorcowe rutylu (TiO_2). W celu oszacowania stopnia utlenienia jonów tytanu określono energię odpowiadającą

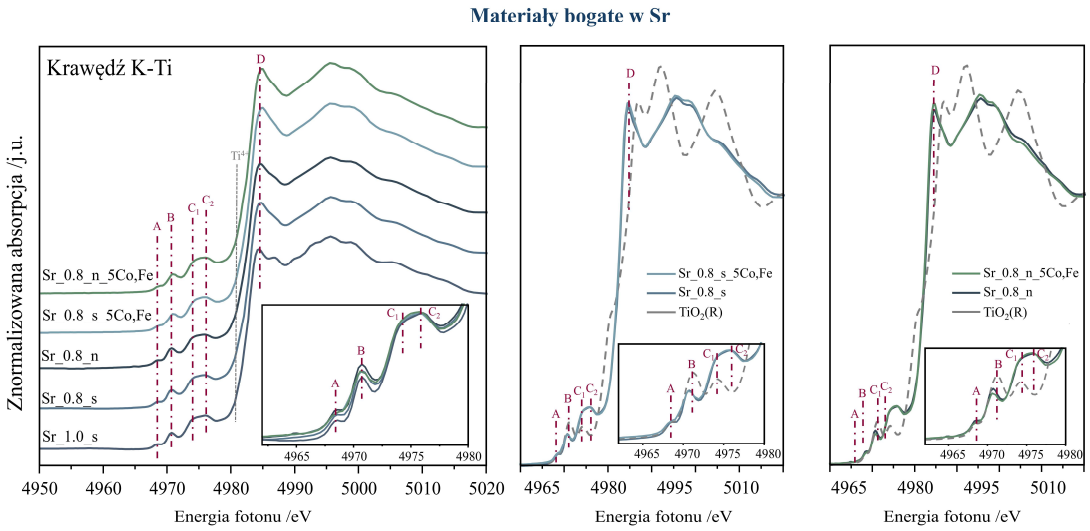
początkowi głównej krawędzi absorpcji. Pozycję tego punktu, określanego jako ang. *raising edge,* wyznaczono na podstawie analizy pierwszej pochodnej krzywej absorpcji. Dla wszystkich badanych próbek – zarówno bogatych w wapń, jak i w stront – wartości energii początku krawędzi absorpcyjnej mieściły się w zakresie 4981–4983 eV, co jednoznacznie potwierdza obecność jonów Ti^{4+} w strukturze perowskitu [238]. Porównanie uzyskanych wartości z danymi dla materiałów domieszkowanych wyłącznie jonami kobaltu lub żelaza wskazuje, że jednoczesne wprowadzenie obu typów domieszek nie wpływa istotnie na stopień utlenienia jonów tytanu.

Ze względu na różnice w symetrii fazy perowskitu, materiały bogate w wapń i stront analizowano oddzielnie. Zmiany obserwowane w obszarze przedkrawędziowym, odpowiadającym przejściom elektronowym typu 1s → 3d [238, 257], dostarczają informacji na temat deformacji otoczenia oktaedrycznego jonów Ti^{4+}. Współdomieszkowanie jonami kobaltu i żelaza prowadzi do bardziej złożonego zaburzenia symetrii oktaedrów $[TiO_6]$, co znacznie utrudnia jednoznaczną interpretację zmian intensywności charakterystycznych cech oznaczonych jako B, C_1 i C_2. Złożoność ta wynika z faktu, że na lokalne zniekształcenia otoczenia jonów Ti^{4+} wpływają jednocześnie dwa typy kationów domieszek – jony kobaltu i żelaza – różniące się właściwościami elektronowymi oraz preferowanym typem koordynacji.



Rysunek 52. Znormalizowane widma XANES dla krawędzi *K* tytanu zarejestrowane dla referencyjnych i współdomieszkowanych jonami kobaltu i żelaza materiałów proszkowych bogatych w wapń wraz z porównaniem próbek referencyjnych.

W przypadku materiałów bogatych w wapń, dla materiału Ca_0.8_s_5Co,Fe nie zaobserwowano istotnych zmian intensywności cech przedkrawędziowych względem składu referencyjnego. Natomiast dla próbki Ca_0.8_n_5Co,Fe stwierdzono wzrost intensywności zarówno maksimum B, jak i maksimów C_1 i C_2. Może to wskazywać na lokalne zmiany w strukturze oktaedrów [TiO_6], związane z deformacją geometryczną oraz możliwym częściowym podstawieniem jonów żelaza i/lub kobaltu w miejsce jonów Ti^{4+}. Zwiększona intensywność maksimów C_1 i C_2 – nietypowa w kontekście jednoczesnego wzrostu intensywności maksimum B – może wynikać ze złożonego charakteru wpływu współdomieszkowania, w którym obecność zarówno jonów żelaza, jak i kobaltu wpływa nie tylko na najbliższe otoczenie Ti^{4+}, lecz także na dalsze otoczenie koordynacyjne, modyfikując rozkład lokalnego pola krystalicznego i prowadząc do odchyleń od typowych zależności obserwowanych dla układów domieszkowanych jednym rodzajem jonów. Niewielkie zmiany w obrębie cechy B mogą być związane z dominującą obecnością jonów żelaza w sieci krystalicznej, podczas gdy większy udział jonów kobaltu – odpowiadającego za silniejsze zaburzenia lokalnego otoczenia – może wiązać się z tworzeniem wydzielonej fazy $CoTiO_3$. Wnioski te pozostają spójne z wynikami analizy XRD, widm XANES dla krawędzi *K* kobaltu oraz wynikami pomiarów TPR.



Rysunek 53. Znormalizowane widma XANES dla krawędzi *K* tytanu zarejestrowane dla referencyjnych i współdomieszkowanych jonami kobaltu i żelaza materiałów proszkowych bogatych w stront wraz z porównaniem próbek referencyjnych.

W przypadku materiałów bogatych w stront, istotne zmiany w obszarze przedkrawędziowym widm XANES zaobserwowano wyłącznie dla próbki niestechiometrycznej Sr_0.8_n_5Co,Fe. Dla próbki Sr_0.8_s_5Co,Fe intensywność maksimów B, C_1 i C_2 pozostaje porównywalna z materiałem referencyjnym, co sugeruje ograniczone zniekształcenia otoczenia jonów Ti^{4+}. W przypadku składu Sr_0.8_n_5Co,Fe zaobserwowano natomiast wyraźny spadek intensywności maksimum B, co wskazuje na zmniejszony stopień deformacji oktaedrów [TiO_6]. Taki efekt, obserwowany również wcześniej dla materiału Sr_0.8_n_5Co domieszkowanego wyłącznie jonami kobaltu, może świadczyć o utworzeniu niemal stechiometrycznego układu Sr_0.8_s, w którym możliwie jony Fe^{4+} zostały wprowadzone do podsieci tytanu, natomiast jony kobaltu uległy wydzieleniu w formie tlenku Co_3O_4. Proponowaną interpretację potwierdzają wyniki analizy dyfrakcyjnej, dane XANES dla krawędzi *K* kobaltu oraz wyniki testów TPR, wskazujące na odmienną redukowalność tego materiału.

4.2.3.2. Testy katalityczne

Fotokatalityczny rozkład błękitu metylenowego

W celu wstępnej oceny przydatności materiałów współdomieszkowanych jonami kobaltu i żelaza do zastosowań fotokatalitycznych, przeprowadzono pomiary widm absorpcyjnych w zakresie UV–Vis–NIR. Zarówno próbka Sr_0.8_s_5Co,Fe, jak i Ca_0.8_s_5Co,Fe wykazują zdolność do absorpcji promieniowania w szerokim zakresie długości fal – odpowiednio 300–800 nm oraz 300–850 nm – obejmującym nie tylko zakres światła widzialnego, lecz także fragment obszaru bliskiej podczerwieni (NIR). Zakres absorpcji jest szerszy niż w przypadku materiałów zawierających wyłącznie jony żelaza, co może wskazywać, że jednoczesne wprowadzenie jonów kobaltu i żelaza sprzyja obniżeniu efektywnej szerokości pasma wzbronionego oraz zwiększeniu efektywności pochłaniania promieniowania w szerszym zakresie widma elektromagnetycznego.

Dla materiałów współdomieszkowanych jonami kobaltu i żelaza przeprowadzono testy fotokatalityczne w reakcji rozkładu błękitu metylenowego, stosując wcześniej zoptymalizowane warunki pomiarowe. Eksperymenty wykonano przy użyciu fotoreaktora PENN PhD Photoreactor M2, wyposażonego w źródło światła o długości fali 450 nm, przy 50% mocy promieniowania. Ilość użytego fotokatalizatora wynosiła 2 mg, a czas naświetlania – 3 godziny. W celu zapewnienia możliwości porównania wyników, testy przeprowadzono przy identycznych parametrach pomiarowych, jak w przypadku materiałów domieszkowanych wyłącznie jonami żelaza. W analizie aktywności fotokatalitycznej uwzględniono również efekt samorzutnej fotolizy barwnika – uzyskany stopień fotolizy został odjęty od całkowitego stopnia degradacji w obecności badanego materiału, a analizowane wartości degradacji dla badanych materiałów odnosiły się już wyłącznie do właściwego efektu fotokatalitycznego. Wyniki zestawiono w Tabeli 21.

Tabela 21. Stopień fotodegradacji błękitu metylenowego (MB) w funkcji czasu dla materiałów proszkowych współdomieszkowanych jonami kobaltu i żelaza.

Czas (h)	Fotodegradacja błękitu metylenowego (MB) /%			
	Sr_0.8_s_5Co,Fe	Sr_0.8_n_5Co,Fe	Ca_0.8_s_5Co,Fe	Ca_0.8_n_5Co,Fe
0	0	0	0	0
1	0	0	0	5,15
2	0	0	0	5,02
3	0	0	0	4,82

W przypadku wszystkich analizowanych próbek współdomieszkowanych jonami kobaltu i żelaza stopień rozkładu błękitu metylenowego po 3 godzinach naświetlania był niższy niż wartość uzyskana w próbie kontrolnej, co wskazuje na brak aktywności fotokatalitycznej próbek współdomieszkowanych. Jedynie dla próbki Ca_0.8_n_5Co,Fe zaobserwowano niewielką aktywność – po uwzględnieniu efektu fotolizy uzyskano stopień fotokatalitycznego rozkładu równy 4,82%. Należy jednak zauważyć, że po pierwszej godzinie naświetlania wartość ta była nieco wyższa (5,15%), co można wiązać z silnym efektem rozpraszania promieniowania przez badany proszek, który zaburzał przebieg pomiaru. Wynik ten może być powiązany z istotnie większą powierzchnią właściwą tej próbki (20,1 m^2/g), znacząco wyższą niż w przypadku pozostałych materiałów, których powierzchnia właściwa nie przekraczała 5 m^2/g. Niska aktywność fotokatalityczna analizowanych układów jest zatem w dużej części konsekwencją ich wyraźnej tendencji do tworzenia aglomeratów oraz ograniczonego rozwinięcia powierzchni.

4.3 Materiały w formie spieków, modyfikowane Co/Fe

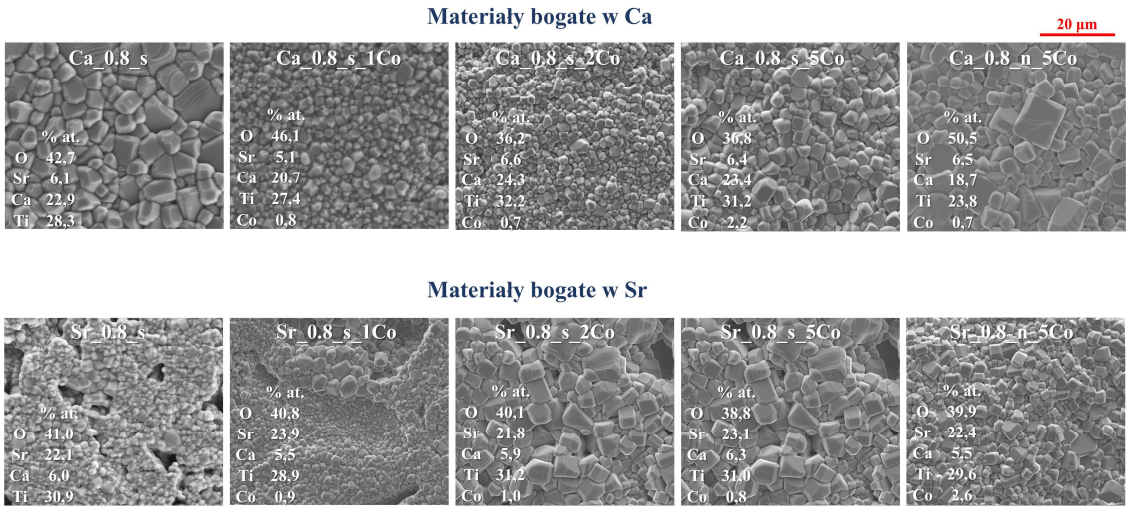
Materiały bogate w wapń oraz bogate w stront domieszkowane jonami kobaltu, jonami żelaza oraz współdomieszkowane jonami kobaltu i żelaza, uprzednio scharakteryzowane w postaci proszków, zostały poddane spiekaniu w temperaturze 1400°C w atmosferze powietrza. Otrzymano odpowiedniki próbek proszkowych o tych samych składach nominalnych, co umożliwiło ocenę wpływu temperatury na stabilność jonów domieszki w strukturze oraz właściwości strukturalne, mikrostrukturalne i elektryczne, jak również podatność na redukcję otrzymanych materiałów. Dodatkowo, w celu analizy wpływu temperatury spiekania na zachowanie jonów domieszki i właściwości materiałów,

próbki o najwyższej zawartości jonów kobaltu (5% mol.) zarówno stechiometryczne, jak i niestechiometryczne – przygotowano również w formie spieków otrzymanych w temperaturze 1200°C. Oznaczenia zastosowane dla poszczególnych próbek odpowiadają tym przyjętym w analizie materiałów proszkowych.

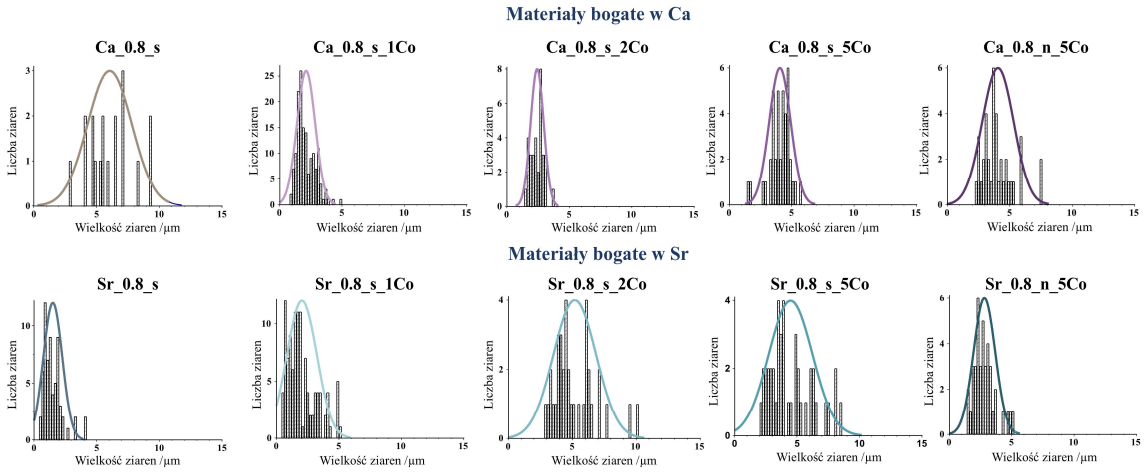
4.3.1. Materiały domieszkowane Co

Właściwości mikrostrukturalne

Mikrofotografie wykonane metodą skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM), wyniki analizy składu chemicznego uzyskane techniką EDS oraz histogramy rozkładu wielkości ziaren dla materiałów domieszkowanych jonami kobaltu i spiekanych w temperaturze 1400°C oraz dla odpowiadających im materiałów referencyjnych, przedstawiono odpowiednio na Rysunku 54 i Rysunku 55. Próbki referencyjne zestawiono w celu umożliwienia bezpośredniego porównania mikrostruktury i oceny wpływu obecności domieszki na morfologię spieków, a w tym przede wszystkim wielkość ziaren, szczególnie w kontekście wcześniej zaobserwowanej, dla materiałów w postaci proszków, tendencji wzrostu średniej wielkości ziaren wraz ze zwiększającym się udziałem wapnia w materiałach z szeregu $CaTiO_3$–$SrTiO_3$ (podrozdział 3.1).

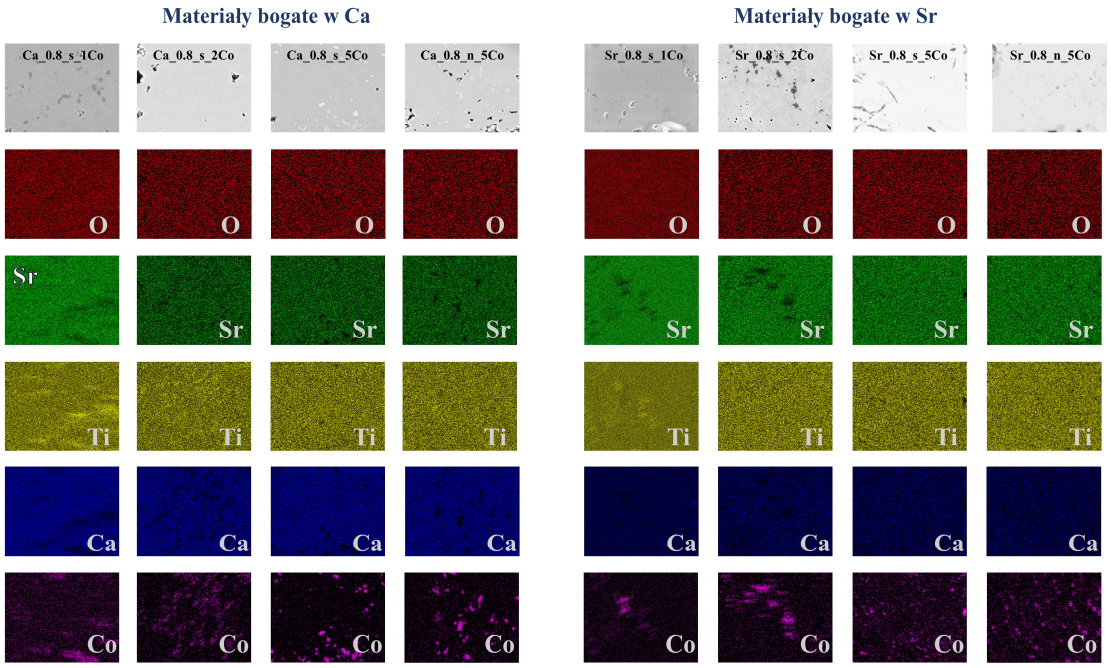


Rysunek 54. Mikrofotografie SEM, średni skład chemiczny (wyniki analizy EDS) dla materiałów spiekanych (1400°C) domieszkowanych jonami kobaltu oraz próbek referencyjnych.



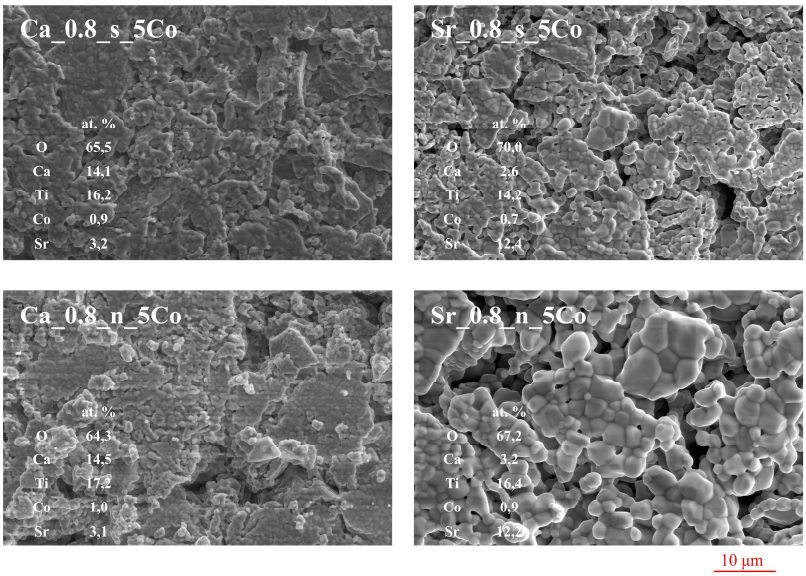
Rysunek 55. Rozkład wielkości ziaren dla materiałów spiekanych (1400°C) domieszkowanych jonami kobaltu oraz próbek referencyjnych.

W układach bogatych w wapń dodatek jonów kobaltu prowadzi do zmniejszenia średniej wielkości ziaren w porównaniu z materiałem odniesienia (Ca_0.8_s), przy czym efekt ten jest najbardziej widoczny dla zawartości jonów kobaltu na poziomie 1% mol. Wraz ze wzrostem zawartości kobaltu do 2% i 5% mol. obserwuje się stopniowe zwiększanie średniego rozmiaru ziaren. Warto zauważyć, że próbka niestechiometryczna Ca_0.8_n_5Co charakteryzuje się rozkładem wielkości ziaren porównywalnym do próbki referencyjnej Ca_0.8_s. Odmienną zależność zaobserwowano w serii bogatej w stront – w tym przypadku domieszkowanie jonami kobaltu skutkuje zwiększeniem średniego rozmiaru ziaren. Należy jednak podkreślić, że w obrębie tej serii nie występuje wyraźna tendencja związana ze wzrostem stężenia domieszki – zmiany wielkości ziaren nie korelują jednoznacznie z ilością wprowadzonego kobaltu. W celu szczegółowej oceny rozmieszczenia pierwiastków w strukturze materiałów przeprowadzono również analizę EDS w trybie mapowania na wypolerowanych powierzchniach spieków (Rysunek 56).



Rysunek 56. Mikrofotografie SEM (detektor BSE, powiększenie 5000x) oraz analiza EDS w trybie mapowania dla materiałów spiekanych (1400°C) domieszkowanych jonami kobaltu.

Zarówno w materiałach bogatych w wapń, jak i bogatych w stront, wykryto obszary lokalnego wzbogacenia w kobalt, którym towarzyszyło wyraźne obniżenie zawartości wapnia i strontu. Jest to szczególnie widoczne na mapach rozkładu pierwiastków, gdzie intensyfikacji sygnału pochodzącego od kobaltu odpowiadają ciemniejsze obszary w przypadku wapnia i strontu, co może sugerować obecność tlenków kobaltu (CoO i Co_3O_4). Jednocześnie w analogicznych miejscach często pojawia się zwiększona intensywność sygnału pochodzącego od tytanu, co może wynikać z wytrącenia fazy tlenku tytanu w sąsiedztwie tlenków kobaltu ale również może wskazywać na obecność fazy zawierającej jednocześnie kobalt i tytan, takiej jak tytanian kobaltu(II) ($CoTiO_3$).



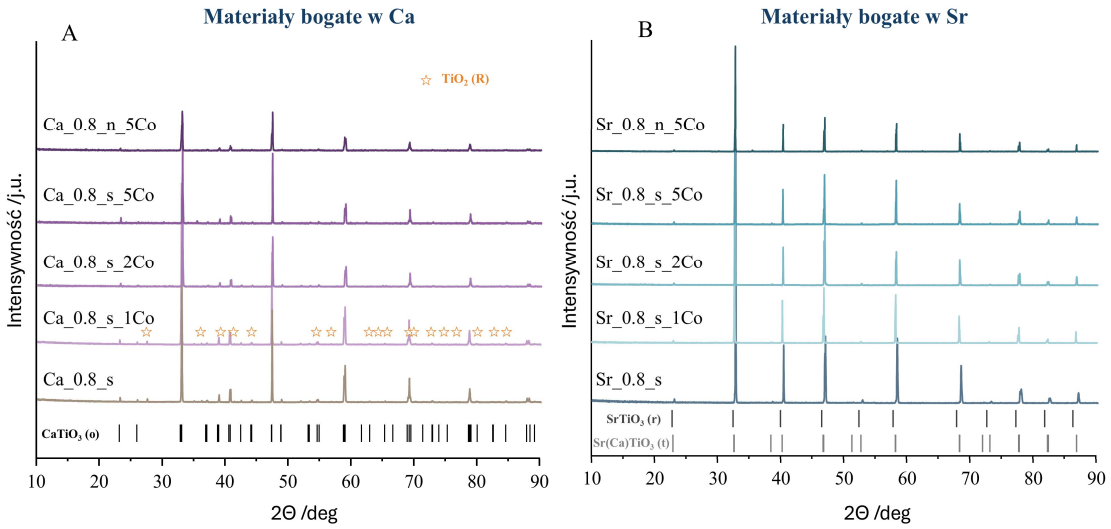
Rysunek 57. Mikrofotografie SEM oraz średni skład chemiczny (wyniki EDS) dla materiałów spiekanych (1200°C) domieszkowanych jonami kobaltu.

W przypadku materiałów domieszkowanych jonami kobaltu, spiekanych w temperaturze 1200°C, obserwuje się wyraźnie odmienną morfologię w porównaniu z analogicznymi próbkami spiekanymi w 1400°C (Rysunek 57). Ziarna są słabiej wykształcone, o bardziej obłym, nieregularnym kształcie, a ich granice są mniej wyraźnie zarysowane. Nie występują również charakterystyczne płaszczyzny wzrostu ziaren, dobrze widoczne w materiałach bogatych w wapń spiekanych w wyższej temperaturze. Taka morfologia może świadczyć o mniej zaawansowanym procesie spiekania i ograniczonym zagęszczeniu materiału. Dodatkowo, zauważalny jest większy udział porów, zwłaszcza w próbkach bogatych w stront (Sr_0.8_s_5Co oraz Sr_0.8_n_5Co), co może świadczyć o mniej efektywnym przebiegu procesu spiekania w tej temperaturze. Różnica ta może wynikać z większej zawartości jonów wapnia w materiałach bogatych w wapń, który – jak wcześniej wspomniano – może pełnić rolę topnika i tym samym wspomagać proces zagęszczania w niższej temperaturze.

Właściwości strukturalne

Wyniki analizy dyfrakcyjnej przeprowadzonej dla materiałów spiekanych, zarówno referencyjnych, jak i zawierających jony kobaltu przedstawiono na Rysunku 58. W celu określenia udziału poszczególnych faz krystalicznych przeprowadzono ilościową

analizę metodą dopasowania Rietvelda (Tabela 22). Uzyskane dane jednoznacznie potwierdzają, że – podobnie jak w przypadku materiałów proszkowych omówionych w podrozdziale 3.2.1 – dominującą fazą we wszystkich badanych próbkach pozostaje związek o strukturze perowskitu. Próbki należące do układu bogatego w wapń są jednofazowe i krystalizują w strukturze ortorombowej (grupa przestrzenna Pnma). Wyjątek stanowi materiał o składzie Ca_0.8_s_1Co, w którym zidentyfikowano niewielką ilość (1,6% mas.) rutylu (TiO_2). W przypadku serii bogatej w stront obserwuje się współwystępowanie dwóch odmian strukturalnych fazy perowskitowej: regularnej (grupa przestrzenna Pm-3m) oraz tetragonalnej (grupa przestrzenna I4/mcm). Warto podkreślić, że faza regularna nie była obecna w modyfikowanych kobaltem materiałach w postaci proszków, czyli przed procesem spiekania, co wskazuje na deformację sieci krystalicznej i obniżenie jej symetrii spowodowane poddaniem materiału działaniu wyższej temperatury. Odmienny przebieg zaobserwowano w materiale odniesienia Sr_0.8_s, w którym skład fazowy pozostawał niezmienny zarówno dla proszku, jak i spieku. Pojawienie się fazy regularnej w materiałach domieszkowanych jonami kobaltu dopiero po spiekaniu sugeruje, że proces wysokotemperaturowy sprzyja stabilizacji struktury o wyższej symetrii, co może być związane z częściową migracją lub parowaniem jonów kobaltu i w konsekwencji osłabieniem efektu deformującego sieć. Warto zaznaczyć, że ilość fazy regularnej była raczej niezależna od ilości wprowadzonego kobaltu oraz stechiometrii w pozycji A. Dodatkowo warto podkreślić, że w spiekanych materiałach nie zidentyfikowano obecności węglanu strontu ($SrCO_3$), który był wcześniej wykrywany w analogicznych próbkach w formie proszku. Brak tej fazy należy interpretować jako efekt całkowitego rozkładu węglanu w trakcie ogrzewania materiałów podczas dochodzenia do temperatury spiekania.



Rysunek 58. Dyfraktogramy materiałów spiekanych (1400°C) bogatych w wapń (A) i bogatych w stront (B) domieszkowanych jonami kobaltu, na wykresie zaznaczono pozycje refleksów dla struktur wzorcowych: regularnej $SrTiO_3$ (Pm-3m, ICDD Nr 98-005-6717), tetragonalnej $Sr_{0,65}Ca_{0,35}TiO_3$ (I4/mcm, ICDD Nr 98-009-4572) oraz ortorombowej $CaTiO_3$ (Pnma, ICDD Nr 98-016-2910).

Tabela 22. Skład fazowy materiałów spiekanych (1400°C) domieszkowanych jonami kobaltu oraz odpowiadających im składów referencyjnych.

Próbka	**Skład fazowy /mas. %**			
	Faza perowskitowa			TiO_2
	struktura ortorombowa Pnma	struktura tetragonalna I4/mcm	struktura regularna Pm-3m	rutyl P42/mnm
Materiały bogate w wapń				
Ca_0.8_s	100,0	-	-	-
Ca_0.8_s_1Co	98,4	-	-	1,6
Ca_0.8_s_2Co	100,0	-	-	-
Ca_0.8_s_5Co	100,0	-	-	-
Ca_0.8_n_5Co	100,0	-	-	-
Materiały bogate w stront				
Sr_0.8_s	-	61,5	38,5	-
Sr_0.8_s_1Co	-	70,2	29,8	-
Sr_0.8_s_2Co	-	67,1	32,9	-
Sr_0.8_s_5Co	-	76,3	23,7	-
Sr_0.8_n_5Co	-	73,1	26,9	-

W celu bardziej wnikliwego określenia wpływu jonów kobaltu na strukturę materiałów o zróżnicowanej zawartości wapnia i strontu, wyznaczono rzeczywiste parametry sieciowe faz perowskitowych na podstawie dopasowania struktury krystalicznej metodą Rietvelda. W przeciwieństwie do analizy przeprowadzonej dla materiałów referencyjnych

(podrozdział 4.1), w której ze względu na odmienne symetrie faz porównywano przeliczone wartości parametrów pseudokubicznych, w niniejszym podejściu skoncentrowano się na bezpośredniej analizie zmian rzeczywistych parametrów sieciowych wywołanych wprowadzeniem do układu jonów kobaltu. Oceniono różnice względem odpowiednich materiałów referencyjnych, uwzględniając charakterystykę poszczególnych faz perowskitowych. W przypadku materiałów bogatych w wapń analizie poddano zmiany parametrów *a*, *b* i *c* fazy ortorombowej, natomiast dla materiałów bogatych w stront – zmiany parametrów *a* i *c* fazy tetragonalnej oraz różnice parametru *a* fazy regularnej. Otrzymane wartości zestawiono w Tabeli 23.

Tabela 23. Parametry komórki elementarnej faz perowskitowych w materiałach spiekanych (1400°C) domieszkowanych jonami kobaltu oraz odpowiadających im składów referencyjnych.

Próbka	**Parametr komórki elementarnej / Å**		
Materiały bogate w wapń	struktura ortorombowa Pnma		
	a	b	c
Ca_0.8_s	5,4341 ± 0,0005	7,6627 ± 0,0005	5,4075 ± 0,0005
Ca_0.8_s_1Co	5,4478 ± 0,0005	7,6844 ± 0,0007	5,4250 ± 0,0005
Ca_0.8_s_2Co	5,4479 ± 0,0007	7,6835 ± 0,0006	5,4234 ± 0,0007
Ca_0.8_s_5Co	5,4487 ± 0,0008	7,6856 ± 0,0007	5,4236 ± 0,0008
Ca_0.8_n_5Co	5,4511 ± 0,0002	7,6809 ± 0,0002	5,4231 ± 0,0002
Materiały bogate w stront	struktura tetragonalna I4/mcm		struktura regularna Pm-3m
	a	c	a
Sr_0.8_s	5,4864 ± 0,0003	7,7816 ± 0,0002	3,8854 ± 0,0004
Sr_0.8_s_1Co	5,5005 ± 0,0002	7,7979 ± 0,0004	3,8935 ± 0,0005
Sr_0.8_s_2Co	5,4993 ± 0,0003	7,7986 ± 0,0004	3,8936 ± 0,0006
Sr_0.8_s_5Co	5,5002 ± 0,0002	7,7996 ± 0,0002	3,8920 ± 0,0003
Sr_0.8_n_5Co	5,5007 ± 0,0005	7,7982 ± 0,0005	3,8939 ± 0,0007

Zaobserwowany we wszystkich fazach perowskitowych wzrost wartości parametrów sieciowych, w porównaniu z odpowiadającymi im materiałami referencyjnymi, może wskazywać, że jony kobaltu zajmujące pozycję Ti^{4+} w strukturze krystalicznej występują głównie na stopniu utlenienia +II. Hipoteza ta znajduje potwierdzenie w analizie promieni jonowych dla jonów kobaltu na różnych stopniach utlenienia (+II, +III oraz +IV), przy założonej liczbie koordynacyjnej jonów kobaltu równej 6. Promień jonowy Co^{2+} (zarówno w konfiguracji wysokospinowej, jak i niskospinowej) jest wyraźnie większy niż

promień jonowy Ti^{4+} w otoczeniu oktaedrycznym, co może prowadzić do zwiększenia rozmiarów komórki elementarnej. Zestawienie wartości promieni jonowych jonów kobaltu na różnych stopniach utlenienia oraz jonów tytanu w koordynacji oktaedrycznej przedstawiono w Tabeli 3 w podrozdziale 2.4. Wyznaczone na podstawie wartości parametrów komórkowych objętości komórek elementarnych dla analizowanych faz perowskitowych (Tabela 24) wykazują stosunkowo niewielki wzrost względem tych parametrów wyznaczonych dla materiałów referencyjnych, szczególnie w przypadku próbek bogatych w wapń.

Tabela 24. Objętości komórki elementarnej faz perowskitowych w materiałach spiekanych (1400°C) domieszkowanych jonami kobaltu oraz odpowiadających im składów referencyjnych.

Próbka	**Objętość komórki elementarnej / Å^3**		
	struktura ortorombowa Pnma	struktura tetragonalna I4/mcm	struktura regularna Pm-3m
Materiały bogate w wapń			
Ca_0.8_s	225,17	-	-
Ca_0.8_s_1Co	227,11	-	-
Ca_0.8_s_2Co	227,02	-	-
Ca_0.8_s_5Co	227,12	-	-
Ca_0.8_n_5Co	227,06	-	-
Materiały bogate w stront			
Sr_0.8_s	-	234,23	58,66
Sr_0.8_s_1Co	-	235,92	59,02
Sr_0.8_s_2Co	-	235,85	59,03
Sr_0.8_s_5Co	-	235,96	58,95
Sr_0.8_n_5Co	-	235,95	59,04

Parametry te mogą wskazywać na obecność jonów Co^{2+} w strukturze, choć nie można wykluczyć, że jony kobaltu w strukturze perowskitu mogą przyjmować różne stopnie utlenienia, czyli oprócz jonów Co^{2+} możliwa jest również obecności kationów kobaltu na +III a nawet +IV stopniu utlenienia. Ponadto, na podstawie porównania wartości parametrów komórki elementarnej fazy perowskitowej dla materiałów stechiometrycznych (Ca_0.8_s_5Co, Sr_0.8_s_5Co) i niestechiometrycznych (Ca_0.8_n_5Co, Sr_0.8_n_5Co), nie stwierdzono zauważalnego wpływu niestechiometrii w podsieci A (Ca/Sr) na te parametry – zarówno w przypadku materiałów bogatych w wapń, jak i tych bogatych w stront. Może to świadczyć o tym, że obecność niewielkiego niedomiaru kationów A nie wpływa istotnie na objętość komórki elementarnej albo pojawiające się wraz z jej

wprowadzeniem defekty strukturalne sumarycznie, na zasadzie efektu wzajemnej kompensacji, nie zmieniają tych wartości. Warto jednak zaznaczyć, że obserwowany wzrost parametrów sieciowych oraz objętości komórki elementarnej nie wykazuje jednoznacznej zależności od nominalnej zawartości jonów kobaltu, ponieważ wartości te pozostają zbliżone dla próbek zawierających 1%, 2% oraz 5% mol. domieszki. Może to sugerować, że efektywna ilość jonów kobaltu wbudowanych w pozycję tytanu w strukturze krystalicznej jest ograniczona i porównywalna we wszystkich badanych materiałach – niezależnie od składu chemicznego i typu struktury. W przypadku materiałów bogatych w wapń, krystalizujących w strukturze ortorombowej, obserwowane wartości parametrów sieciowych wskazują na niewielki, zbliżony poziom stężenia jonów domieszki w sieci krystalicznej. Podobnie, dla materiałów bogatych w stront, wzrost parametrów sieciowych i objętości komórki elementarnej stwierdzono zarówno w przypadku odmiany regularnej, jak i tetragonalnej, co również może świadczyć o porównywalnym poziomie wbudowania jonów kobaltu w strukturę obu odmian krystalograficznych perowskitu. W tym kontekście należy również zauważyć, że stosunkowo niewielka ilość jonów kobaltu rzeczywiście wbudowanych w strukturę perowskitu – szczególnie w próbkach zawierających 5% mol. jonów domieszki – może wskazywać na obecność dodatkowych faz bogatych w kobalt pomimo tego, iż nie zostały one jednoznacznie zidentyfikowane metodą dyfrakcji rentgenowskiej. Ich obecność, prawdopodobnie w postaci amorficznej lub w ilościach, niewystarczających do ich zarejestrowania z punktu widzenia rozdzielczości metody dyfrakcji rentgenowskiej, jest jednakże bardzo prawdopodobna co zdecydowanie sugerują wyniki analizy EDS w trybie mapowania (Rysunek 56). Nie można również wykluczyć częściowej utraty kobaltu w wyniku parowania jego tlenków podczas spiekania. Tlenki Co_2O_3 i Co_3O_4 wykazują ograniczoną stabilność termiczną i ulegają rozkładowi w temperaturze około 895–900 °C [291, 292], co może sprzyjać ich nietrwałości w dobranych warunkach spiekania. Choć tlenek CoO topi się dopiero w temperaturze ok. 1930 °C [293], nie można wykluczyć, że w obecności tlenu i podwyższonej temperatury również on podlega przemianom lub częściowo opuszcza układ, co mogłoby przyczyniać się do obniżenia efektywnej zawartości kobaltu w strukturze. Utrata kobaltu z układu może być również wynikiem reakcji kobaltu lub jego związków z materiałem łódki do spiekania (Al_2O_3), czemu może towarzyszyć tworzenie się niebieskiego spinelu $CoAl_2O_4$ [294].

Należy zaznaczyć, że lekko niebieską barwę przyjmowała łódka wykonana z Al_2O_3, w której umieszczano próbki poddawane spiekaniu. Potwierdza to tezę o możliwości opuszczania przez kobalt badanych materiałów zarówno bogatych w wapń jak i stront, w trakcie obróbki termicznej w wysokich temperaturach.

W celu określenia wpływu temperatury spiekania na właściwości strukturalne oraz stabilność jonów kobaltu w strukturze perowskitu, wybrano materiały o najwyższym stopniu domieszkowania (5% mol.), uformowano w pastylki i poddano spiekaniu również w niższej temperaturze – 1200°C. Analiza składu fazowego wykazała (Tabela 25), że niezależnie od temperatury spiekania wszystkie otrzymane materiały zachowują strukturę typu perowskitu.

Tabela 25. Skład fazowy materiałów spiekanych (1200°C) domieszkowanych jonami kobaltu.

Próbka	**Skład fazowy /mas. %**		
	Faza perowskitowa		
	struktura ortorombowa Pnma	struktura tetragonalna I4/mcm	struktura regularna Pm-3m
Materiały bogate w wapń			
Ca_0.8_s_5Co	100,0	-	-
Ca_0.8_n_5Co	100,0	-	-
Materiały bogate w stront			
Sr_0.8_s_5Co	-	66,1	33,9
Sr_0.8_n_5Co	-	63,5	36,5

W próbkach bogatych w wapń (Ca_0.8_s_5Co i Ca_0.8_n_5Co) nie zaobserwowano różnic w składzie fazowym – zarówno po spiekaniu w 1400°C, jak i 1200°C występowała wyłącznie faza ortorombowa. W przypadku materiałów bogatych w stront (Sr_0.8_s_5Co i Sr_0.8_n_5Co) zaobserwowano natomiast większy udział fazy regularnej po spiekaniu w niższej temperaturze. Dla próbek spiekanych w 1400°C udział tej fazy wynosił 23,7% i 26,9% dla materiału Sr_0.8_s_5Co oraz Sr_0.8_n_5Co, podczas gdy po spiekaniu w 1200°C wynosił odpowiednio 33,9% i 36,5%. Co istotne, w odpowiadających im materiałach proszkowych przed spiekaniem zidentyfikowano wyłącznie fazę tetragonalną. Choć można by oczekiwać, że wyższa temperatura spiekania będzie sprzyjać powstawaniu bardziej symetrycznej struktury regularnej, obserwowane zmiany wskazują na odwrotną tendencję. Zjawisko to może być związane z obecnością jonów kobaltu

w strukturze i ich wpływem na deformację sieci krystalicznej. W materiałach proszkowych, przy większej zawartości jonów kobaltu, efekt Jahna–Tellera może stabilizować fazę tetragonalną. Spiekanie w 1200°C mogło prowadzić do częściowej migracji jonów kobaltu lub ubytku kobaltu, czego skutkiem byłoby osłabienie deformacji sieci i pojawienie się fazy regularnej. Z kolei dalsze zwiększenie temperatury spiekania (1400°C) mogło prowadzić do zmian w uporządkowaniu struktury lub rozkładzie naprężeń, które ponownie faworyzowały występowanie fazy tetragonalnej – mimo mniejszej zawartości jonów domieszki. Obserwowane zmiany mogą mieć charakter nieliniowy i wskazywać na złożony, zależny od temperatury i zawartości jonów kobaltu przebieg zmian strukturalnych. Należy również zaznaczyć, że obliczone wartości objętości komórek elementarnych (Tabela 26) pozostają porównywalne niezależnie od temperatury spiekania.

Tabela 26. Objętości komórki elementarnej materiałów spiekanych (1200°C) domieszkowanych jonami kobaltu.

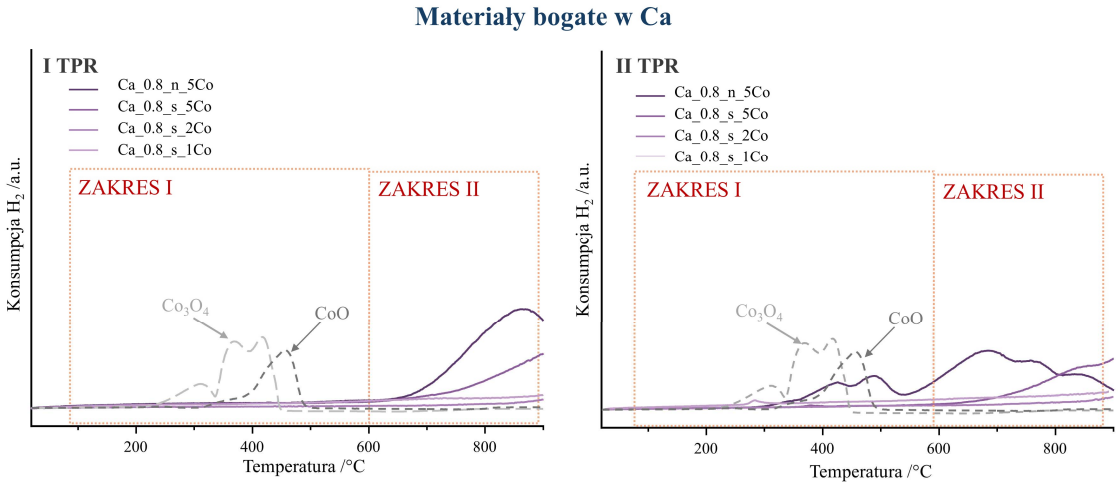
Próbka	**Objętość komórki elementarnej / Å^3**		
	struktura ortorombowa Pnma	struktura tetragonalna I4/mcm	struktura regularna Pm-3m
Materiały bogate w wapń			
Ca_0.8_s_5Co	227,12	-	-
Ca_0.8_n_5Co	227,19	-	-
Materiały bogate w stront			
Sr_0.8_s_5Co	-	235,90	58,95
Sr_0.8_n_5Co	-	236,00	59,01

Aby jednak jednoznacznie ocenić wpływ domieszkowania na parametry sieciowe, można byłoby dodatkowo dokonać porównania wartości parametrów sieciowych próbek domieszkowanych z wartościami tych parametrów dla próbek niedomieszkowanych (referencyjnych) spiekanych również w 1200°C, jednakże tego rodzaju próbek referencyjnych w tej pracy już nie otrzymywano.

Właściwości utleniająco – redukujące

Profile TPR zarejestrowane dla materiałów spiekanych w temperaturze 1400°C zostały przedstawione na Rysunku 59 (dla materiałów bogatych w wapń) oraz Rysunku 60 (dla materiałów bogatych w stront). Analiza ich przebiegu wskazuje, że zachowanie tych

materiałów w atmosferze redukcyjnej różni się wyraźnie od obserwowanego wcześniej dla odpowiadających im składów w formie proszkowej (podrozdział 3.2.1).



Rysunek 59. Profile I TPR i II TPR dla serii materiałów spiekanych bogatych w wapń (1400°C) domieszkowanych jonami kobaltu.

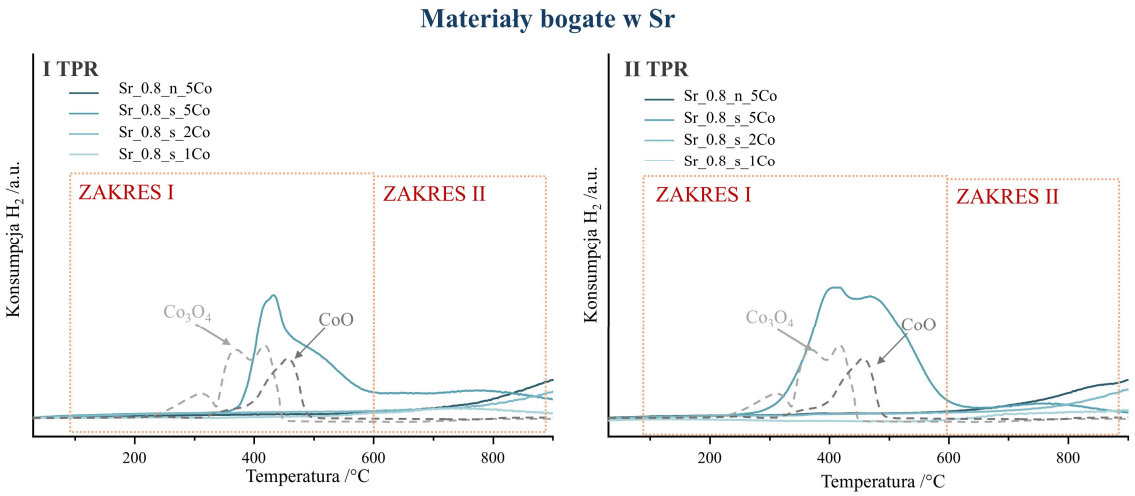
W przypadku materiałów bogatych w wapń o zachowanej stechiometrii podsieci A (Ca_0.8_s_1Co, Ca_0.8_s_2Co oraz Ca_0.8_s_5Co) nie obserwuje się typowego przebiegu procesu redukcji tlenków metali, charakterystycznego dla materiałów proszkowych natomiast rejestrowane są sygnały (o niewielkiej intensywności) wskazujące na zachodzenie procesów redukcji w zakresie wyższych temperatur (II zakres wysokotemperaturowy). Zakres temperatur, w których zachodzi ten proces, sugeruje możliwość redukcji kobaltu wbudowanego w strukturę ortorombową perowskitu lub redukcji/rozkładu fazy $CoTiO_3$, której obecność postulowano wcześniej na podstawie obserwacji wykonanych za pomocą mikroskopii skaningowej (SEM). Warto przy tym zauważyć, że zużycie wodoru w trakcie pomiarów TPR dla materiałów zawierających 1% i 2% mol. jonów kobaltu jest bardzo niewielkie, co sugeruje małą zawartość kobaltu w analizowanych materiałach i/lub małą tendencję do jego redukcji. Jest to wynik potwierdzający efekt opuszczania materiału przez kobalt w trakcie wysokotemperaturowego spiekania co sugerowała wspominana barwa materiału łódki w której przeprowadzano spiekanie.

W przypadku próbki niestechiometrycznej Ca_0.8_n_5Co zarejestrowano najbardziej intensywny sygnał redukcji spośród sygnałów rejestrowanych dla wszystkich analizowanych materiałów bogatych w wapń, co świadczy o największej ilości kobaltu

pozostałego w układzie w przypadku materiału niestechiometrycznego. Piki związane z procesem redukcji były wyraźnie widoczne na profilu I TPR w zakresie II (wysokotemperaturowym) odpowiadającym redukcji kobaltu wbudowanego w strukturę perowskitu oraz rozkładowi/redukcji tytanianu kobaltu. Po przeprowadzeniu procesu utleniania (cykl TPO_x), w drugim cyklu redukcji ponownie rejestrowano efekty związane z konsumpcją wodoru, tym razem zarówno w nisko- jak i wysokotemperaturowym zakresie jednak intensywność tych efektów uległa zmianie. Może to wskazywać, że zredukowane w trakcie pierwszego pomiaru TPR jony kobaltu, w warunkach utleniających (cykl TPO_x), uległy utlenieniu do form tlenkowych, które następnie (podczas drugiego pomiaru TPR) uległy redukcji. Zwiększenie powierzchni pików, na profilu II TPR w porównaniu z I TPR, w zakresie I sugeruje pojawienie się form tlenkowych kobaltu. Jednoczesne zmniejszenie powierzchni w zakresie II świadczy o tym, że kobalt zawarty w strukturze niestechiometrycznego perowskitu po zredukowaniu a następnie utlenieniu ma większą tendencję do tworzenia faz tlenkowych niż pozostawania w strukturze perowskitu. Należy również zwrócić uwagę na możliwość wzrostu sygnałów związanych z redukcją tlenków kobaltu, jako wyniku rozkładu/redukcji $CoTiO_3$ a następnie utleniania (w trakcie cyklu TPO_x) produktów tego procesu, co sugeruje również obecność niewielkiego piku w zakresie odpowiadającym redukcji tlenków kobaltu na profilu II TPR dla próbki Ca_0.8_s_2Co. Obecność faz bogatych w kobalt w materiałach bogatych w wapń była postulowana na podstawie analizy EDS prowadzone w trybie mapowania.

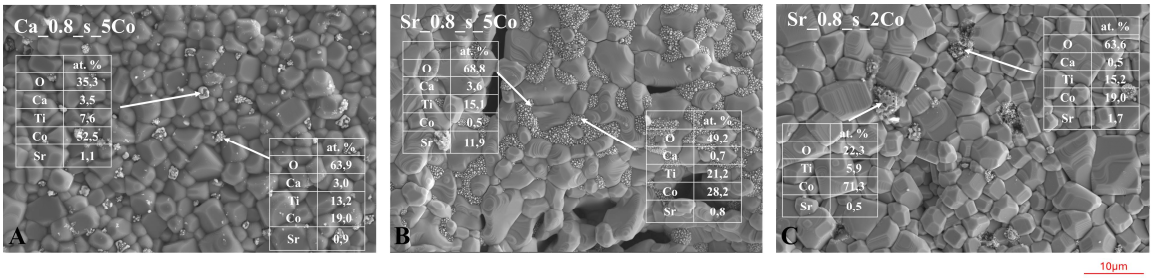
W przypadku serii materiałów bogatych w stront dla większości materiałów obserwuje się podobnego rodzaju profile redukcyjne (i ich powtarzalność z kolejnym cyklem redukcji) jak dla serii bogatej w wapń, są to procesy redukcyjne zachodzące wyłącznie w zakresie wyższym temperatur. Jedynym odstępstwem jest próbka Sr_0.8_s_5Co, dla której w zakresie niskich temperatur obserwuje się sygnały odpowiadające redukcji tlenków kobaltu.

W zakresie wysokich temperatur dla próbki Sr_0.8_n_5Co oraz Sr_0.8_s_2Co dominującym procesem wydaje się być redukcja lub rozkład tytanianu kobaltu(II), natomiast w materiałach Sr_0.8_s_1Co i Sr_0.8_s_5Co główny udział mają procesy redukcji kobaltu wbudowanego w strukturę perowskitu.



Rysunek 60. Profile I TPR i II TPR dla serii materiałów spiekanych bogatych w stront (1400°C) domieszkowanych jonami kobaltu.

W celu lepszego zrozumienia procesów zachodzących w badanych materiałach spiekanych, przeprowadzono obserwacje mikroskopowe SEM z analizą składu chemicznego metodą EDS dla próbek po drugim cyklu redukcji (Rysunek 61).



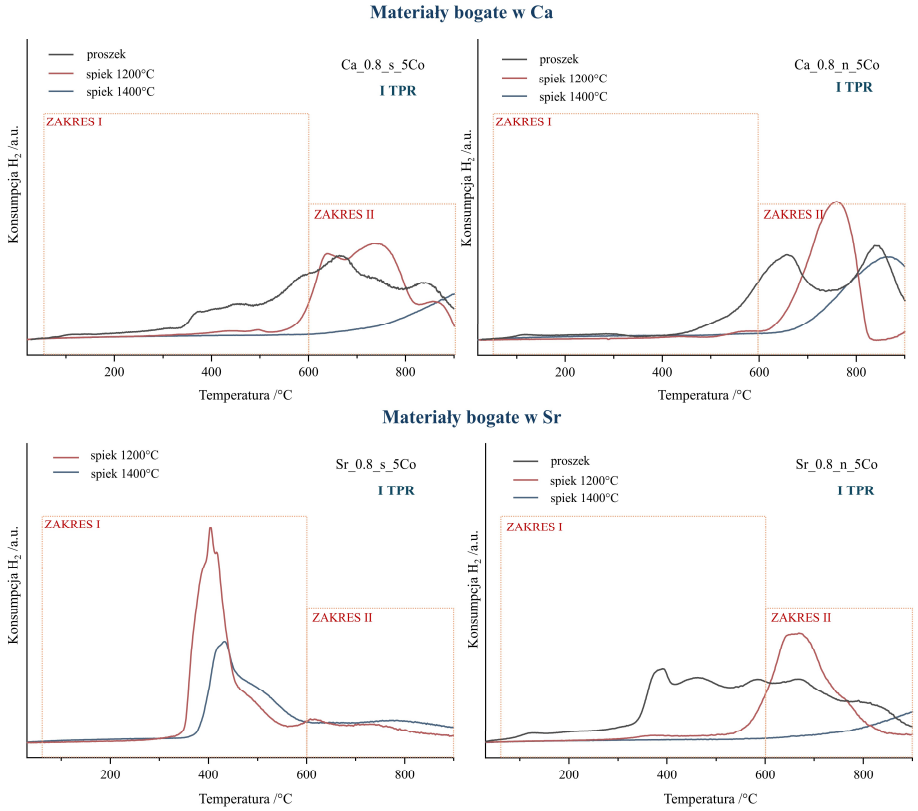
Rysunek 61. Mikrofotografie SEM materiałów spiekanych (1400°C) domieszkowanych jonami kobaltu po drugim cyklu TPR, wraz z wynikami punktowej analizy EDS.

W materiałach spiekanych, analizowanych po drugim cyklu redukcji, zaobserwowano obecność rozmieszczonych losowo wytrąceń, co wskazuje na złożone procesy degradacyjne zachodzące w tych materiałach na skutek redukcji. Największe zmiany mikrostrukturalne stwierdzono w próbkach o najwyższym stopniu domieszkowania jonami kobaltu. Porównanie mikrofotografii wskazuje, że mechanizm powstawania wytrąceń różni się w zależności od składu chemicznego: w układach bogatych w wapń obserwuje się rozpad ziaren towarzyszący równoczesnemu wytrącaniu się nowej fazy, natomiast w materiałach bogatych w stront dominuje formowanie nowej fazy (Rysunek 61A i 61B). Analiza składu

chemicznego wytrąceń zaobserwowanych dla próbki Ca_0.8_s_5Co wykazała obecność obszarów wzbogaconych w kobalt (charakterystyczny jasny kontrast tworzący miejscami fazę prawie ciągłą), a także obszarów zawierających znaczące ilości kobaltu, jak i tytanu. Z kolei w przypadku próbki Sr_0.8_s_5Co wyraźnie widać, że skład ziaren odpowiada składowi fazy perowskitowej, a obszary wydzieleń są bogate w Co, Ti oraz tlen. Skład ten może sugerować istnienie $CoTiO_3$ ale wyraźna fizyczna natura tych wtrąceń – dwa wyraźnie kontrastujące ze sobą obszary sugeruje, że jest to raczej mieszanina tlenków kobaltu oraz tytanu, niewykluczone, że powstałych jako efekt rozkładu/redukcji tytanianu kobaltu. Obecność niejednorodności w materiałach po redukcji jednoznacznie wskazuje na możliwość występowania w analizowanych materiałach faz bogatych w kobalt takich faz jak CoO, Co_3O_4 czy $CoTiO_3$. Warto zaznaczyć, że zmiany mikrostruktury zostały zaobserwowane nie tylko dla materiałów zawierających 5% mol. kobaltu, ale również w przypadku mniejszych ilości domieszki (Rysunek 61 C). Jest to szczególnie istotne z uwagi na fakt, że intensywność pików zarejestrowanych na profilu TPR dla tych materiałów jest wyjątkowo niska. W przypadku próbki Sr_0.8_s_2Co, oprócz obszarów wzbogaconych w Co i Ti, wyraźnie zaznacza się obecność fazy wzbogaconej w kobalt. Jednocześnie należy podkreślić, że kobalt zaobserwowany w wytrąceniach nie musi pochodzić wyłącznie za wspomnianych faz dodatkowych. Możliwe jest również jego wytrącanie się z objętości perowskitu na powierzchnię kryształu w wyniku redukcji, zgodnie z mechanizmem określanym w literaturze jako zjawisko *ex-solution* [295]. Korelację między tym procesem a zachowaniem materiałów w trakcie redukcji potwierdzają profile TPR. W próbkach, w których powyżej 700°C rejestrowano stopniowy wzrost konsumpcji wodoru, mikrofotografie SEM (Rysunek 61A i 61B) ujawniły jednoczesne zjawiska rozkładu ziaren oraz pojawienie się obszarów wzbogaconych w kobalt. Jasne wytrącenia obserwowane na mikrofotografiach SEM w próbkach po pomiarach TPR mogą, zgodnie z analizą EDS, odpowiadać cząstkom metalicznego kobaltu. Warto również zaznaczyć, że metaliczny kobalt, powstały w trakcie redukcji, może ulegać wtórnej aglomeracji – podobnie jak zaobserwowano to wcześniej dla cząstek niklu, co zostało szeroko opisane w literaturze [296, 297].

Z analizy profili TPR wynika również, że rzeczywista zawartość jonów kobaltu w materiałach po spiekaniu w temperaturze 1400°C jest znacząco niższa niż zakładana ilość

domieszki wprowadzonej na etapie syntezy. Zjawisko to jest szczególnie wyraźne w przypadku materiałów bogatych w wapń, co potwierdza wyjątkowo niskie zużycie wodoru podczas pomiarów metodą TPR. Możliwą przyczyną jest opuszczanie układu przez kobalt głównie w postaci tlenków, w trakcie obróbki materiałów w wysokiej temperaturze, oraz ich wtórna reakcja z materiałem tygla, prowadząca do powstawania spinelu $CoAl_2O_4$, co było postulowane w oparciu o wyniki analizy strukturalnej. W celu określenia wpływu temperatury spiekania na zawartość jonów kobaltu w otrzymanych materiałach porównano profile TPR zarejestrowane dla materiałów, z nominalną zawartością jonów kobaltu na poziomie 5% mol., w formie proszkowej oraz spiekanej w temperaturze 1200°C i 1400°C. Zestawienie wyników przedstawiono na Rysunku 62. Porównanie całkowitego pola pod profilami TPR może być traktowane jako przybliżona miara zawartości kobaltu, ponieważ to właśnie związki zawierające ten pierwiastek ulegają redukcji w trakcie pomiaru.



Rysunek 62. Porównanie profili I TPR dla materiałów Ca_0.8_s_5Co, Ca_0.8_n_5Co, Sr_0.8_s_5Co oraz Sr_0.8_n_5Co, zarejestrowanych dla próbek w formie proszków i spieków.

W przypadku próbek bogatych w wapń, tak próbki stechiometrycznej jak i niestechiometrycznej, obserwuje się systematyczny spadek intensywności sygnałów wraz ze wzrostem temperatury obróbki. Zmiana temperatury z 900°C do 1200°C skutkuje głównie redukcją ilości łatwo redukowalnych form tlenków kobaltu (Zakres I), przy czym ilość redukowalnych jonów kobaltu w Zakresie II pozostaje na podobnym poziomie. Natomiast dalsze zwiększenie temperatury do 1400°C powoduje wyraźne obniżenie intensywności sygnałów w obu zakresach. Dla materiału Ca_0.8_n_5Co efekt ten jest mniej wyraźny – nawet po spiekaniu w temperaturze 1400°C na profilu TPR zachowuje się wyraźny sygnał, co może świadczyć o większej stabilności jonów kobaltu w strukturze niestechiometrycznego perowskitu. Wysokotemperaturowy sygnał charakterystyczny dla fazy $CoTiO_3$, obecny w materiale proszkowym, zanika po spiekaniu w temperaturze 1200°C, a w jego miejsce pojawia się sygnał przesunięty ku niższym temperaturom. Może to świadczyć o rozkładzie fazy $CoTiO_3$ podczas spiekania w 1200°C w wyniku czego w spiekanej pastylce powstała faza tlenkowa, która ulega redukcji w wyższej temperaturze, niż działo się to w przypadku materiału proszkowego (przede wszystkim ze względu na utrudnioną dyfuzję gazów w spieku w porównaniu do próbki proszkowej). Ponowne pojawienie się sygnału w Zakresie II po spiekaniu w temperaturze 1400°C może sugerować wtórną segregację kobaltu i odtworzenie fazy $CoTiO_3$, której obecność potwierdzono również na podstawie obserwacji map EDS (Rysunek 56). Sygnał ten może być też częściowo związany z redukcją jonów kobaltu pozostających w strukturze perowskitu. Dodatkowo obserwowane przesunięcia mogą też być wynikiem mniejszej porowatości materiałów spiekanych w temperaturze 1400°C i bezpośrednio z tym związanej utrudnionej penetracji wodoru do wnętrza spieku, co w przypadku prowadzenia pomiarów w warunkach dynamicznych może przełożyć się na przesunięcie pików redukcyjnych w stronę wyższych temperatur. W przypadku materiałów bogatych w stront efekt obniżenia zawartości jonów kobaltu w układzie ze wzrostem temperatury obróbki termicznej materiału jest również wyraźnie widoczny. Dla próbki stechiometrycznej (Sr_0.8_s_5Co) wzrost temperatury spiekania z 1200°C do 1400°C powoduje wyraźny spadek intensywności sygnału w Zakresie I. Z kolei dla materiału niestechiometrycznego (Sr_0.8_n_5Co) obserwuje się wyraźniejsze zmniejszenie zużycia wodoru przy redukcji materiałów otrzymywanych w wyższej temperaturze, co może oznaczać istotne ograniczenie zawartości

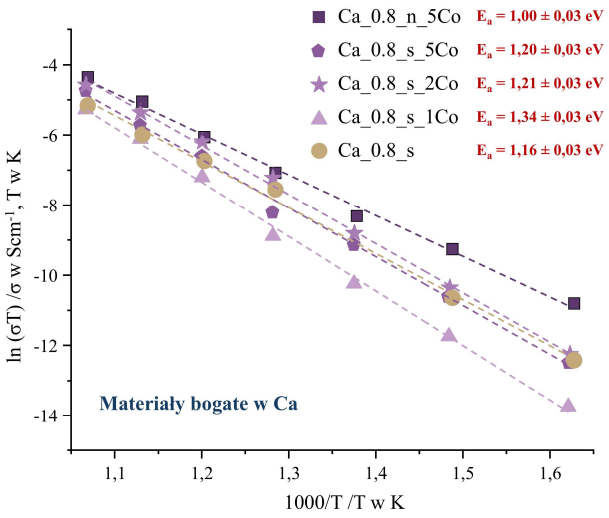
jonów kobaltu w materiale. Wyraźnie zaznacza się jednak różnica w mechanizmie redukcji materiałów Sr_0.8_s_5Co oraz Sr_0.8_n_5Co w formie spieków. W próbce stechiometrycznej efekty redukcji występują zwłaszcza w zakresie I związanym z redukcję tlenków kobaltu, natomiast w przypadku próbki niestechiometrycznej efekty związane z redukcją dominują w zakresie II odpowiadającym redukcji kobaltu wbudowanego w strukturę perowskitu i/lub rozkładu $CoTiO_3$. Może to świadczyć o tym, iż niestechiometria w podsieci A, w przypadku materiałów z dużą zawartością Sr w tej podsieci, sprzyja wbudowywania się kobaltu do struktury perowskitu. Nie można też wykluczyć, że niestechiometria w podsieci A faworyzuje powstanie fazy $CoTiO_3$ co może być wynikiem tendencji materiału z założonym deficytem w podsieci Sr/Ca do podążania w kierunku składu stechiometrycznego. Profil TPR dla materiału Sr_0.8_s_5Co w postaci proszku nie został zaprezentowany ze względu na efekt związany z rozkładem termicznym węglanu strontu, który znacząco modyfikuje kształt rejestrowanego sygnału TPR i utrudnia jego interpretację. Należy jednak wyraźnie podkreślić, że wyniki przedstawione na Rysunku 62 jednoznacznie pokazują, że spiekanie materiałów domieszkowanych kobaltem w stosunkowo wysokiej temperaturze 1400°C prowadzi do zubożenia materiałów w ten pierwiastek.

Właściwości elektryczne

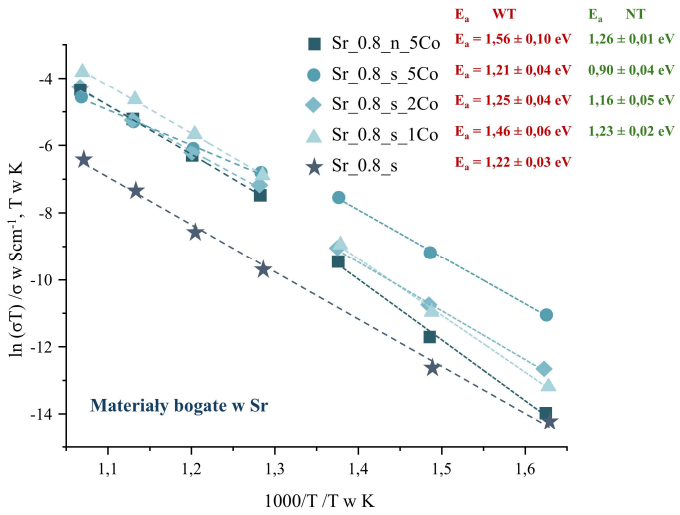
Wartości przewodnictwa elektrycznego materiałów spiekanych, bogatych w wapń i stront, domieszkowanych jonami kobaltu, zaprezentowano odpowiednio na Rysunku 63 oraz Rysunku 64 w układzie współrzędnych Arrheniusa, wraz z wartościami uzyskanymi dla odpowiednich materiałów referencyjnych: Ca_0.8_s oraz Sr_0.8_s.

Interpretacja otrzymanych wyników wymaga uwzględnienia trzech podstawowych czynników wpływających na właściwości transportowe badanych układów: składu fazowego materiału, jego mikrostruktury oraz sposobu wbudowania jonów domieszki do struktury krystalicznej perowskitu. Warto zaznaczyć, że obecność dodatkowych faz, zwłaszcza o nieciągłym i nieregularnym rozkładzie przestrzennym, może istotnie wpływać na efektywność transportu ładunku, będąc barierą dla jego przepływu. Równie istotnym czynnikiem jest mikrostruktura materiału, w tym przede wszystkim wielkość ziaren oraz udział granic międzyziarnowych [298–300], wzrost średniej wielkości ziaren, a tym samym zmniejszenie liczby granic międzyziarnowych, zwykle przekłada się na poprawę

całkowitego przewodnictwa elektrycznego. Trzecim, kluczowym aspektem jest sposób wbudowania jonów kobaltu do struktury perowskitu. Na podstawie wcześniejszych obserwacji zmian parametrów sieciowych postulowano, że kobalt może występować w strukturze perowskitu w formie jonów Co^{2+} oraz Co^{3+}, co wskazuje akceptorowy charakter tej domieszki oraz możliwość generowania dziur elektronowych jako nośników ładunku.



Rysunek 63. Przewodnictwo elektryczne materiałów spiekanych bogatych w wapń (1400°C) domieszkowanych jonami kobaltu wraz z przewodnictwem próbki referencyjnej (Ca_0.8_s), przedstawione w układzie współrzędnych Arrheniusa wraz z wyznaczoną energią aktywacji (E_a).



Rysunek 64. Przewodnictwo elektryczne materiałów spiekanych bogatych w stront (1400°C) domieszkowanych jonami kobaltu wraz z przewodnictwem próbki referencyjnej (Sr_0.8_s), przedstawione w układzie współrzędnych Arrheniusa wraz z wyznaczoną energią aktywacji (E_a) w zakresie niskotemperaturowym (NT) i wysokotemperaturowym (WT).

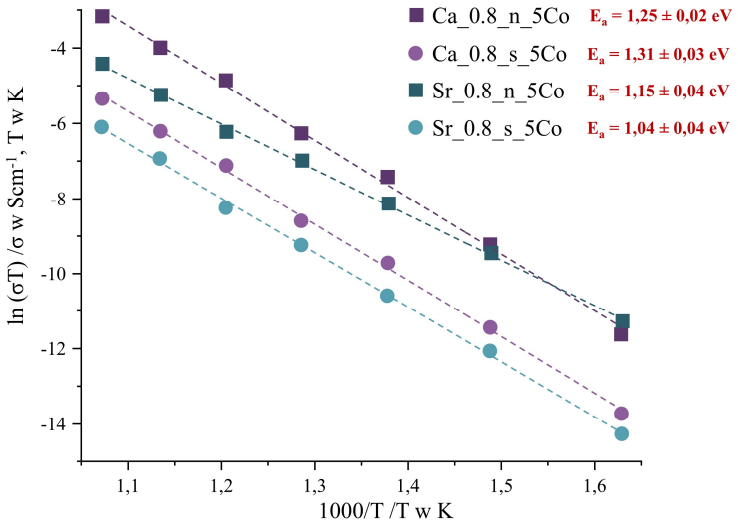
Na podstawie wyników pomiarów TPR oraz analizy EDS w trybie mapowania, szczególnie dla materiałów zawierających 5% mol. kobaltu, stwierdzono obecność niewielkich ilości tlenków kobaltu oraz tytanianu kobaltu. Obecność tych faz może istotnie wpływać na obniżenie przewodnictwa elektrycznego poprzez tworzenie lokalnych barier dla transportu ładunku. Jednocześnie, obecność tych faz skutkuje mniejszą ilością kobaltu potencjalnie wbudowanego do struktury perowskitu. Jak wykazano wcześniej dla serii materiałów bogatych w wapń wartości parametrów sieciowych (Tabela 23) pozostają zbliżone niezależnie od zawartości kobaltu, co sugeruje podobny stopień wbudowania domieszki do struktury perowskitu w całej serii. Oznacza to, że wpływ kobaltu na przewodnictwo powinien być porównywalny we wszystkich próbkach z tej grupy materiałów. Wbrew oczekiwaniom, próbka Ca_0.8_s_1Co wykazuje niższe przewodnictwo elektryczne niż materiał referencyjny Ca_0.8_s, podczas gdy dla próbek Ca_0.8_s_2Co oraz Ca_0.8_s_5Co wartości te są zbliżone do próbki niedomieszkowanej. Sugeruje to, że istotną rolę w kształtowaniu przewodnictwa odgrywają inne czynniki niż sama zawartość jonów kobaltu w strukturze. W przypadku materiałów bogatych w wapń zaobserwowano, że domieszkowanie jonami kobaltu prowadzi do zmniejszenia średniej wielkości ziaren (Rysunek 54), co może skutkować obniżeniem przewodnictwa elektrycznego na skutek zwiększenia udziału granic międzyziarnowych mogących pełnić barierę w transporcie ładunku. Ponadto, obecność faz dodatkowych – szczególnie zauważalna w próbkach Ca_0.8_s_5Co oraz Ca_0.8_n_5Co – może pogłębiać ten efekt, ograniczając całkowite przewodnictwo materiału. Dla materiałów bogatych w stront, modyfikowanych jonami kobaltu, odnotowano wyższe wartości przewodnictwa elektrycznego niż dla próbki referencyjnej Sr_0.8_s. Zjawisko to można tłumaczyć głównie zmianami w mikrostrukturze – wprowadzenie domieszki powoduje wzrost średniego rozmiaru ziaren (Rysunek 54), co ogranicza udział granic międzyziarnowych i sprzyja poprawie przewodnictwa. Na efektywność transportu ładunku wpływa także zawartość kobaltu wbudowanego w strukturę perowskitu. Wyniki analiz TPR wskazują, że choć pewna ilość jonów kobaltu zostaje włączona do struktury krystalicznej perowskitu, to ich udział nadal pozostaje niewielki.

Na podstawie danych przedstawionych na Rysunku 63 i Rysunku 64 wyznaczono wartości energii aktywacji E_a przewodnictwa elektrycznego, które umieszczono

bezpośrednio na wykresach, obok odpowiadających im składów chemicznych. W przypadku materiałów bogatych w wapń, domieszkowanych jonami kobaltu, uzyskane wartości E_a (1,0 -1,3 eV) są porównywalne z literaturowymi doniesieniami dotyczącymi materiałów tlenkowych o strukturze typu perowskitu, w których dominującą rolę odgrywa mechanizm jonowy, czyli za transport ładunku odpowiedzialnie są jony tlenkowe, a głównym motorem tego przewodnictwa jest obecność wakancji tlenowych [299, 301]. Można wiec postulować, że w materiałach bogatych w wapń dominuje przewodnictwo o jonowym charakterze, a wakancje tlenowe generowane są wtórnie jako efekt domieszkowania akceptorowego (por. równania 2.20 i 2.21) i/lub są tworzone jako wyniki spiekania materiału w wysokiej temperaturze, czemu towarzyszyć zwiększona dyfuzja tlenu z podsieci tlenowej. Dla materiałów bogatych w stront zależność przewodnictwa elektrycznego od temperatury wskazuje na zmianę dominującego mechanizmu transportu wraz ze wzrostem temperatury. Wyróżniono dwa zakresy temperaturowe: NT (niskotemperaturowy) i WT (wysokotemperaturowy), a energie aktywacji wyznaczono osobno dla każdego z nich. W zakresie NT można postulować dominujący udział przewodnictwa jonowego, z możliwym niewielkim udziałem przewodnictwa elektronowego o charakterze dziurowym. Energia aktywacji przewodnictwa elektronowego/dziurowego w materiałach o strukturze perowskitu zwykle mieści się w zakresie 0,2–0,4 eV [302, 303]. Pojawienie się tego typu przewodnictwa może być związane z obecnością jonów kobaltu w pozycjach Ti o stopniu utlenienia niższym niż +IV, co sugerowały wcześniej obserwacje zmian parametrów sieciowych. W zakresie WT obserwuje się nieco wyższe wartości energii aktywacji (1,2 – 1,60 eV), co wskazuje na zwiększający się udział transportu ładunku z udziałem jonów tlenkowych. Należy jednak podkreślić, że niezależnie od dominującego mechanizmu, wartości przewodnictwa elektrycznego badanych materiałów pozostają stosunkowo niskie, co przypisuje się ograniczonej ilości jonów kobaltu trwale wprowadzonych do struktury perowskitu oraz podatności kobaltu na opuszczanie materiałów w wysokiej temperaturze.

Analogiczną procedurę analizy właściwości elektrycznych przeprowadzono dla materiałów bogatych w wapń (Ca_0.8_s_5Co, Ca_0.8_n_5Co), jak i dla materiałów bogatych w stront (Sr_0.8_s_5Co, Sr_0.8_n_5Co) spiekanych w niższej temperaturze (1200°C). Zależność przewodnictwa elektrycznego tych materiałów od temperatury została przedstawiona na Rysunku 65. W przypadku tej grupy materiałów oczekiwano, że niższa

temperatura spiekania – która nie prowadzi w tak dużym stopniu do odparowania kobaltu z układu – przełoży się na wyższe wartości przewodnictwa elektrycznego.



Rysunek 65. Przewodnictwo elektryczne materiałów spiekanych (1200°C) domieszkowanych jonami kobaltu przedstawione w układzie współrzędnych Arrheniusa.

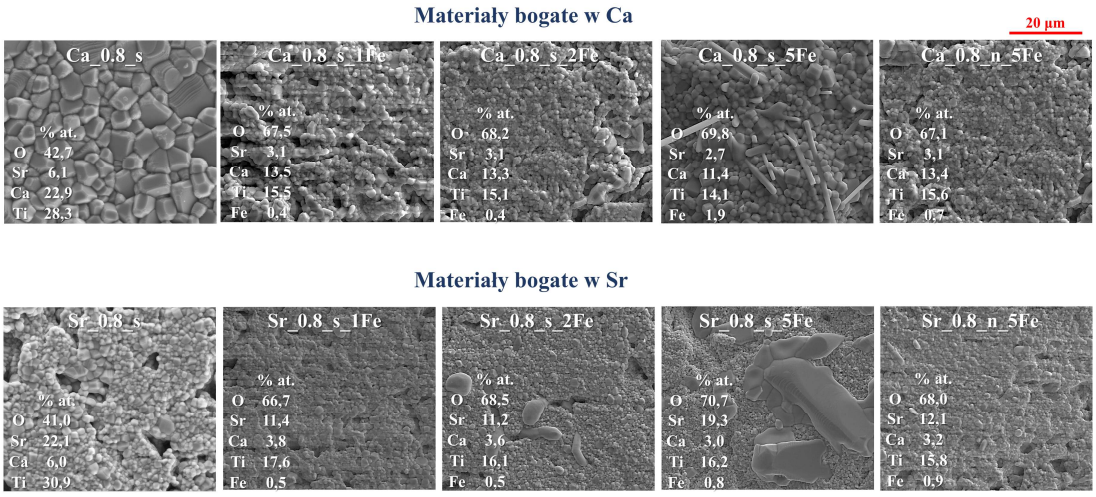
Hipotezę tę potwierdzają wyniki pomiarów I TPR, zestawione na Rysunku 62, gdzie intensywność sygnałów związanych z redukcją różnych form kobaltu w materiałach spiekanych w 1200°C jest wyraźnie większa niż w przypadku próbek poddanych spiekaniu w temperaturze 1400°C. Świadczy to o większej zawartości jonów kobaltu pozostających w układzie po procesie spiekania, co potencjalnie mogłoby sprzyjać generowaniu nośników dziurowych i zwiększeniu całkowitego przewodnictwa elektrycznego. Mimo to, uzyskane wartości przewodnictwa są porównywalne z wynikami otrzymanymi dla próbek spiekanych w wyższej temperaturze, co wskazuje, że efekt związany z większą zawartością jonów kobaltu w strukturze nie przekłada się jednoznacznie na poprawę właściwości transportowych. Najprawdopodobniej wynika to z różnic mikrostrukturalnych pomiędzy badanymi materiałami (Rysunek 57). W przypadku próbek spiekanych w 1200°C obserwuje się zwiększony udział porowatości, co utrudnia ciągły transport ładunku i ogranicza przewodnictwo elektryczne materiałów. Wysoka porowatość może działać jako bariera dyfuzyjna, szczególnie dla transportu jonów tlenkowych, które – jak wykazano wcześniej – odgrywają dominującą rolę w przewodnictwie w otrzymanych materiałów. W przeciwieństwie do próbek spiekanych w niższej temperaturze, materiały spiekane

w 1400°C charakteryzują się większą gęstością, co sprzyja ciągłości ścieżek przewodzenia i umożliwia bardziej efektywny transport ładunku. Z tego względu, mimo mniejszej ilości jonów kobaltu obecnych w strukturze, uzyskane wartości przewodnictwa mogą być zbliżone lub nawet wyższe niż w próbkach spiekanych w niższej temperaturze. Wskazuje to, że efekt wprowadzenia jonów kobaltu, choć istotny, nie jest jedynym czynnikiem determinującym przewodnictwo elektryczne — równie istotną rolę odgrywa mikrostruktura i udział porów w materiale. Dodatkowo, wyznaczone wartości energii aktywacji przewodnictwa, które umieszczono bezpośrednio na wykresie, dla próbek spiekanych w 1200°C są wyższe niż dla próbek spiekanych w 1400°C. Sugeruje to mniej korzystne warunki dla transportu ładunku, co potwierdza zależność między właściwościami mikrostrukturalnymi a zmniejszonym przewodnictwem materiału – próbki o wyższej porowatości cechuje utrudniony transport ładunku. Wartości energii aktywacji wyznaczone dla materiałów spiekanych w temperaturze 1200°C wskazują na dominujący udział przewodnictwa jonowego z udziałem anionów tlenkowych, podobnie jak miało to miejsce w przypadku materiałów spiekanych w temperaturze 1400°C.

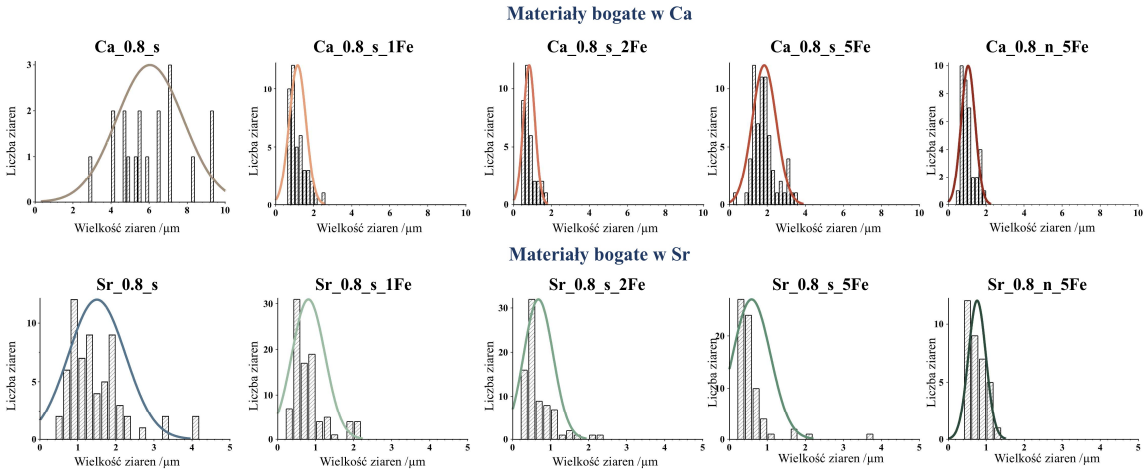
4.3.2. Materiały domieszkowane Fe

Właściwości mikrostrukturalne

Charakterystyka mikrostruktury materiałów domieszkowanych jonami żelaza oraz odpowiadających im próbek referencyjnych została przeprowadzona na podstawie obserwacji mikroskopowych (SEM) oraz przeprowadzonej na ich bazie analizy rozkładu wielkości ziaren. Ponadto analiza ta była wspomagana analizą składu chemicznego (EDS). Mikrofotografie SEM wraz z wynikami analizy średniego składu chemicznego przedstawiono na Rysunku 66, natomiast histogramy rozkładu wielkości ziaren zamieszczono na Rysunku 67.



Rysunek 66. Mikrofotografie SEM oraz średni skład chemiczny (wyniki analizy EDS) dla materiałów spiekanych (1400°C) domieszkowanych jonami żelaza oraz próbek referencyjnych.



Rysunek 67. Rozkład wielkości ziaren dla materiałów spiekanych (1400°C) domieszkowanych jonami żelaza oraz próbek referencyjnych.

Domieszkowanie jonami żelaza prowadzi do wyraźnego zmniejszenia średniej wielkości ziaren zarówno w materiałach bogatych w wapń, jak i w stront, w porównaniu do odpowiednich próbek referencyjnych (Ca_0.8_s oraz Sr_0.8_s). Efekt ten jest szczególnie silnie zaznaczony w przypadku materiałów o wysokiej zawartości wapnia, co potwierdzają zarówno mikrofotografie SEM jak i histogramy przedstawione na Rysunku 67. W serii materiałów bogatych w wapń próbka referencyjna Ca_0.8_s charakteryzuje się szerokim zakresem rozmiarów ziaren, obejmującym również ziarna o wielkości dochodzącej do około 10 µm. Wprowadzenie jonów żelaza prowadzi do wyraźnego zawężenia rozkładu

oraz obniżenia maksymalnych rozmiarów ziaren do około 2-4 μm. W serii bogatej w stront również zaobserwowano redukcję maksymalnej wielkości ziaren – z około 4 μm w próbce referencyjnej Sr_0.8_s do około 2-2,5 μm w materiałach domieszkowanych. W rezultacie, pomimo odmiennych charakterystyk wyjściowych materiałów referencyjnych, próbki obu serii domieszkowanych jonami żelaza wykazują zbliżony zakres wielkości ziaren, co wskazuje na ujednolicenie morfologii materiałów po domieszkowaniu, prawdopodobnie na skutek ograniczenia migracji granic ziaren wskutek obecności jonów domieszki. Efekt ten jest opisywany w literaturze jako zjawisko hamowania wzrostu ziaren przez domieszki (ang. *solute drag*) prowadzące do ograniczenia rozrostu ziaren podczas procesu spiekania [304, 305].

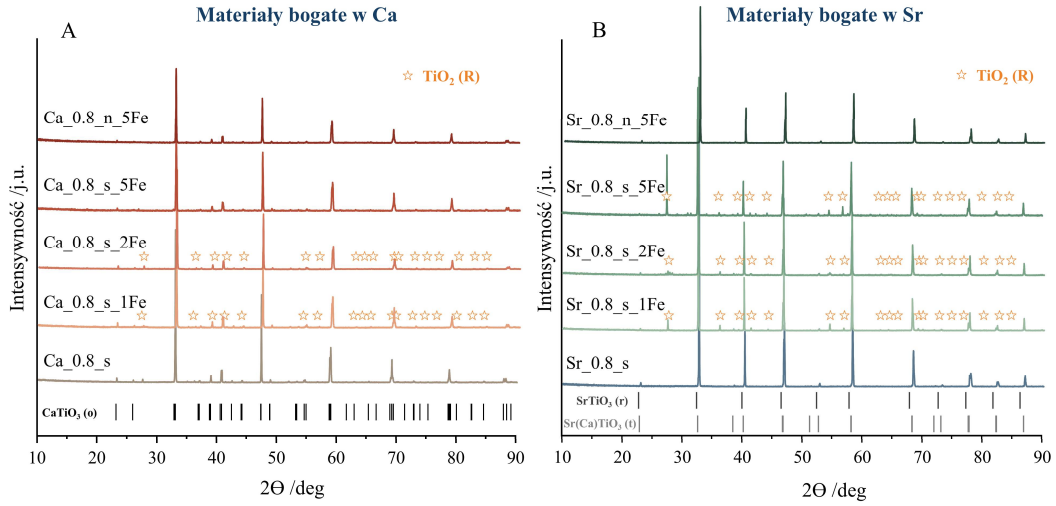
Na mikrofotografiach dla próbki Ca_0.8_s_5Fe zaobserwowano obecność fazy o odmiennej morfologii, krystalizującej w postaci wydłużonych pręcików, wyraźnie kontrastujących z otaczającymi je ziarnami w formie wielościanów. Punktowa analiza składu chemicznego metodą EDS wykazała, że obszary te są wzbogacone w żelazo (O – 64,7 at.%, Ca – 6,2 at.%, Ti – 15,2 at.%, Fe – 12,4 at.%, Sr – 1,5 at.%), przy jednocześnie obniżonej zawartości wapnia i strontu oraz zawartości tytanu porównywalnej z tą w fazie perowskitu. Może to wskazywać na obecność w materiale żelazo- i tytano-pochodnych faz tlenkowych – w szczególności hematytu (α-Fe_2O_3), który znany jest z tendencji do tworzenia wydłużonych form w warunkach wysokotemperaturowego spiekania [306], a także tlenku tytanu(IV), którego obecność można postulować ze względu na stosunkowo wysoki udział tytanu przy niskiej zawartości wapnia i strontu w analizowanym obszarze. W próbkach Sr_0.8_s_2Fe oraz Sr_0.8_s_5Fe również zaobserwowano obecność obszarów o odmiennej morfologii, przyjmujących nieregularny, obły kształt i pozbawionych wyraźnie zarysowanych granic międzyziarnowych, co może sugerować zachodzenie procesu topnienia jakiejś fazy podczas spiekania. Rozmiar tych obszarów oraz wyraźnie odmienna morfologia sugerują, że obecność jonów żelaza może wpływać na lokalny przebieg procesu spiekania i kształtowanie mikrostruktury. W literaturze podkreśla się, że jony Fe^{3+} wprowadzone do struktury tytanianu strontu wykazują tendencję do segregacji w rejonie granic międzyziarnowych, co może prowadzić do zmian w mechanizmach wzrostu ziaren oraz powstawania obszarów o zmodyfikowanej morfologii, nawet jeśli zmiany stężenia domieszki pozostają niewykrywalne w pomiarach punktowych [304, 305]. Należy wyraźnie podkreślić,

że fazy dodatkowe jak pręcikowe struktury wzbogacone w żelazo, zaobserwowane w próbce Ca_0.8_s_5Fe, oraz nieregularne, obłe formy widoczne w próbkach Sr_0.8_s_2Fe i Sr_0.8_s_5Fe wyraźnie widoczne na mikrofotografiach występowały jedynie lokalnie. Oznacza to, że ich udział w materiałach obu serii jest zdecydowanie mniejszy niż wynika to z mikrofotografii przedstawionych na Rysunku 66. Trzeba również zaznaczyć, że te fazy dodatkowe nie były uwzględnianie przy wyznaczaniu rozkładu wielkości.

W odróżnieniu od materiałów domieszkowanych jonami kobaltu, w których efekty domieszkowania wykazywały istotne różnice pomiędzy serią bogatą w wapń oraz bogatą w stront, w przypadku materiałów modyfikowanych jonami żelaza tendencja do zmniejszenia wielkości ziaren jest konsekwentnie zachowana w obu seriach. Co więcej, redukcja rozmiarów ziaren w materiałach o większej zawartości wapnia jest wyraźniejsza niż w analogicznych próbkach zawierających jony kobaltu.

Właściwości strukturalne

Wyniki analizy dyfrakcyjnej przeprowadzonej dla materiałów spiekanych, obejmujących zarówno próbki referencyjne, jak i domieszkowane jonami żelaza, przedstawiono na Rysunku 68, a skład fazowy, wyznaczony metodą dopasowania Rietvelda, podano w Tabeli 27.



Rysunek 68. Dyfraktogramy materiałów spiekanych (1400°C) bogatych w wapń (A) i bogatych w stront (B) domieszkowanych jonami żelaza. Na wykresie zaznaczono pozycje refleksów dla struktur wzorcowych: regularnej $SrTiO_3$ (Pm-3m, ICDD Nr 98-005-6717), tetragonalnej $Sr_{0,65}Ca_{0,35}TiO_3$ (I4/mcm, ICDD Nr 98-009-4572) oraz ortorombowej $CaTiO_3$ (Pnma, ICDD Nr 98-016-2910).

Tabela 27. Skład fazowy materiałów spiekanych (1400°C) domieszkowanych jonami żelaza oraz odpowiadających im składów referencyjnych.

Próbka	**Skład fazowy /mas. %**			
	Faza perowskitowa			TiO_2
	struktura ortorombowa Pnma	struktura tetragonalna I4/mcm	struktura regularna Pm-3m	rutyl P42/mnm
Materiały bogate w wapń				
Ca_0.8_s	100,0	-	-	-
Ca_0.8_s_1Fe	98,2	-	-	1,8
Ca_0.8_s_2Fe	97,3	-	-	2,7
Ca_0.8_s_5Fe	100,0	-	-	-
Ca_0.8_n_5Fe	100,0	-	-	-
Materiały bogate w stront				
Sr_0.8_s	-	62,8	37,2	-
Sr_0.8_s_1Fe	-	62,4	29,2	8,4
Sr_0.8_s_2Fe	-	62,2	33,3	4,5
Sr_0.8_s_5Fe	-	50,6	33,6	15,8
Sr_0.8_n_5Fe	-	58,8	41,2	-

Uzyskane dane potwierdzają, że dominującą fazą we wszystkich badanych próbkach pozostaje związek o strukturze perowskitu, analogicznie jak w przypadku materiałów proszkowych, omówionych w podrozdziale 3.2.1. Próbki z serii bogatej w wapń krystalizują w strukturze ortorombowej (grupa przestrzenna Pnma) i – z wyjątkiem próbek zawierających 5% mol. jonów żelaza (Ca_0.8_s_5Fe oraz Ca_0.8_n_5Fe) – wykazują obecność dodatkowej fazy, rutylu. Udział tej fazy pozostaje zbliżony w przypadku próbek zawierających 1% i 2% mol. domieszki żelaza, wynosząc odpowiednio 1,8% i 2,7% mas. Warto również zaznaczyć, że pomimo zaobserwowanych struktur o morfologii pręcikowej oraz wyników analizy punktowej EDS, sugerujących obecność tlenku żelaza(III) (α-Fe_2O_3) w próbce Ca_0.8_s_5Fe, analiza dyfrakcyjna XRD nie potwierdziła występowania tej fazy. Może to wynikać z niskiego udziału ilościowego tej fazy, częściowo amorficznego charakteru lub nakładania się refleksów z dominującą fazą perowskitu. W przypadku materiałów bogatych w stront zaobserwowano współwystępowanie dwóch odmian strukturalnych fazy perowskitowej: regularnej (grupa przestrzenna Pm-3m) oraz tetragonalnej (grupa przestrzenna I4/mcm). W porównaniu do materiałów proszkowych, udział fazy regularnej w materiałach spiekanych ulega zwiększeniu. Można to interpretować jako efekt stabilizującego oddziaływania jonów żelaza, sprzyjającego powstawaniu perowskitu

o strukturze posiadającej wyższy stopień symetrii. Obserwacja ta pozostaje zgodna z wcześniejszymi wynikami uzyskanymi dla materiałów spiekanych domieszkowanych jonami kobaltu. W większości analizowanych próbek bogatych w stront potwierdzono obecność fazy rutylu (TiO_2), przy czym jego zawartość była zróżnicowana: od 4,5% mas. w próbce Sr_0.8_s_2Fe do 15,8% mas. w próbce Sr_0.8_s_5Fe. Jedynym wyjątkiem pozostaje próbka niestechiometryczna Sr_0.8_n_5Fe, w której nie stwierdzono obecności tej fazy. Warto przypomnieć, że w przypadku próbek Sr_0.8_s_2Fe oraz Sr_0.8_s_5Fe na mikrofotografiach SEM zaobserwowano również obecność obszarów zawierających nieregularne, obłe wytrącenia, odróżniające się wyraźnie od dobrze wykształconych wielościennych ziaren.

W celu ilościowej oceny wpływu jonów żelaza na strukturę krystaliczną badanych materiałów, wyznaczono rzeczywiste parametry sieciowe faz perowskitowych na podstawie dopasowania struktury metodą Rietvelda. Analizę przeprowadzono w odniesieniu do próbek referencyjnych, koncentrując się na zmianach wywołanych domieszkowaniem jonami żelaza w ramach tej samej odmiany strukturalnej – ortorombowej dla materiałów bogatych w wapń oraz tetragonalnej lub regularnej dla materiałów bogatych w stront. Uzyskane wartości zestawiono w Tabeli 28. Na podstawie wyznaczonych parametrów sieciowych obliczono również objętości komórek elementarnych, które przedstawiono w Tabeli 29.

Tabela 28. Parametry komórki elementarnej faz perowskitowych w materiałach spiekanych (1400°C) domieszkowanych jonami żelaza oraz odpowiadających im składów referencyjnych.

Próbka	**Parametr komórki elementarnej / Å**		
Materiały bogate w wapń	struktura ortorombowa Pnma		
	a	b	c
Ca_0.8_s	5,4341 ± 0,0005	7,6627 ± 0,0005	5,4075 ± 0,0005
Ca_0.8_s_1Fe	5,4454± 0,0006	7,6817 ± 0,0008	5,4232 ± 0,0006
Ca_0.8_s_2Fe	5,4467 ± 0,0007	7,6834 ± 0,0009	5,4255 ± 0,0007
Ca_0.8_s_5Fe	5,4460 ± 0,0005	7,6834 ± 0,0007	5,4233 ± 0,0005
Ca_0.8_n_5Fe	5,4468 ± 0,0005	7,6846 ± 0,0007	5,4263 ± 0,0005
Materiały bogate w stront	struktura tetragonalna I4/mcm		struktura regularna Pm-3m
	a	c	a
Sr_0.8_s	5,4864 ± 0,0003	7,7816 ± 0,0002	3,8854 ± 0,0004
Sr_0.8_s_1Fe	5,4947 ± 0,0001	7,7955 ± 0,0001	3,8892 ± 0,0001
Sr_0.8_s_2Fe	5,4953 ± 0,0001	7,7950 ± 0,0001	3,8894 ± 0,0001
Sr_0.8_s_5Fe	5,4946 ± 0,0003	7,7934 ± 0,0002	3,8883 ± 0,0004
Sr_0.8_n_5Fe	5,5013 ± 0,0007	7,7983 ± 0,0007	3,8924 ± 0,0005

Tabela 29. Objętości komórki elementarnej faz perowskitowych w materiałach spiekanych (1400°C) domieszkowanych jonami żelaza oraz odpowiadających im składów referencyjnych.

Próbka	**Objętość komórki elementarnej / Å^3**		
	struktura ortorombowa Pnma	struktura tetragonalna I4/mcm	struktura regularna Pm-3m
Materiały bogate w wapń			
Ca_0.8_s	225,17	-	-
Ca_0.8_s_1Fe	226,85	-	-
Ca_0.8_s_2Fe	227,05	-	-
Ca_0.8_s_5Fe	226,93	-	-
Ca_0.8_n_5Fe	227,13	-	-
Materiały bogate w stront			
Sr_0.8_s	-	234,23	58,66
Sr_0.8_s_1Fe	-	235,36	58,83
Sr_0.8_s_2Fe	-	235,39	58,83
Sr_0.8_s_5Fe	-	235,29	58,79
Sr_0.8_n_5Fe	-	236,01	58,97

W serii materiałów bogatych w wapń obserwuje się wzrost wartości parametrów sieciowych a, b i c fazy perowskitowej wraz z wprowadzaniem jonów żelaza do układu. Dla materiałów zawierających 1% i 2% oraz 5% Fe (materiał niestechiometryczny) wyraźnie widoczny jest systematyczny wzrostu parametrów sieciowych przy stopniowo wzrastającej ilości wprowadzonego żelaza. Obserwowane efekty sugerują zmiany w sieci krystalicznej i mogą wynikać z częściowego podstawienia jonów tytanu przez jony domieszki o większym promieniu jonowym (Tabela 3, podrozdział 2.4), takie jak Fe^{3+} (jednak tylko w konfiguracji wysokospinowej) lub Fe^{2+} (w obu konfiguracjach – nisko- i wysokospinowej). Jednakże, biorąc pod uwagę bezpośrednie otoczenie sieciowe jonów żelaza wbudowywanych w pozycje tytanu, którym są aniony tlenowe (ligandy dające stosunkowo słaby efekt rozszczepienia poziomów energetycznych, tzw. efekt pola ligandów), można postulować występowanie jonów żelaza raczej w konfiguracji wysokospinowej niż niskospinowej w badanych układach. Z drugiej strony, należy zaznaczyć, że występowanie jonów Fe^{2+} w podsieci tytanu w konfiguracji wysokospinowej jest mało prawdopodobne z powodu stosunkowo dużego promienia tego jonu (0,78 Å, LK = 6) w porównaniu z promieniem jonu Ti^{4+} (0,605 Å, LK = 6), a obecność w badanych materiałach żelaza w strukturze perowskitu w postaci jonów Fe^{2+} w konfiguracji niskospinowej (0,610 Å), pomimo jedynie nieco większej wartości promienia jonowego tego jonu w porównaniu do

promienia Ti^{4+}, jest mało prawdopodobna, ze względu na słaby efekt pola ligandów. Z tego względu, pomimo że nie można jednoznacznie wykluczyć obecności jonów żelaza(II) w strukturze, najbardziej prawdopodobne wydaje się być występowanie w strukturze perowskitu jonów Fe^{3+} i przyjmowanie przez nie konfiguracji wysokospinowej. Warto, jednak zaznaczyć, że wzrost parametrów sieciowych na skutek wprowadzania coraz większej ilości jonów żelaza jest mniejszy niż oczekiwany – wprowadzenie 1 % jonów żelaza (w stosunku do ilości tytanu) prowadzi do zmiany objętości komórki elementarnej dla fazy ortorombowej o 1,68 $Å^3$ (materiał Ca_0.8_s i Ca_0.8_s_1Fe), a wprowadzenie 5-krotnie większej ilości jonów żelaza powoduje zmianę objętości komórki elementarnej jedynie o 1,96 $Å^3$ (materiał Ca_0.8_n i Ca_0.8_s_5Fe). Może to świadczyć, o tym, że jony żelaza wbudowując się w strukturę perowskitu przyjmują różne stopnie utleniania. Nie można więc wykluczyć, że jony żelaza w ortorombowej strukturze przyjmują również +IV stopnień utleniania, przy którym promień jonu żelaza jest mniejszy niż promień jonu tytanu. Warto zaznaczyć, że analogiczny efekt - wbudowywanie się domieszki na różnych stopniach utleniania był już obserwowany dla $SrTiO_3$ domieszkowanego jonami chromu, a ilości jonów Cr^{3+} do Cr^{6+} zmieniał się wraz z ilością wprowadzonej domieszki [307]. Od ogólnej tendencji związanej ze zmianami parametru sieciowego, odbiega próbka Ca_0.8_s_5Fe, dla której wartości parametrów sieciowych są zbliżone do tych uzyskanych dla próbek z mniejszą zawartością jonów żelaza. Biorąc pod uwagę, że w materiale tym jest obecna dodatkowa faza o morfologii „pręcikowej" wzbogacona w żelazo, można wnioskować, że część jonów żelaza nie została wbudowana w strukturę perowskitu, lecz występuje w formie odrębnej fazy, co skutkuje brakiem wyraźnego wzrostu parametrów sieciowych fazy perowskitowej tego materiału.

W serii materiałów bogatych w stront obserwuje się wzrost parametrów sieciowych zarówno dla fazy regularnej, jak i tetragonalnej po wprowadzeniu do układu żelaza (Tabela 28). Pewną systematyczność wzrostu tych parametrów można dostrzec w przypadku próbek Sr_0.8_s_1Fe oraz Sr_0.8_n_5Fe – w których zwiększenie ilości żelaza prowadzi do stopniowego wzrostu parametrów sieciowych. Wartości parametrów sieciowych obu faz perowskitowych jaki i objętości komórek elementarnych wyznaczone dla próbek Sr_0.8_s_2F oraz Sr_0.8_s_5Fe nie wpisują się w tę zmianę, ale należy pamiętać, że w materiałach tych zaobserwowano stosunkowo dużą zawartość dodatkowych faz.

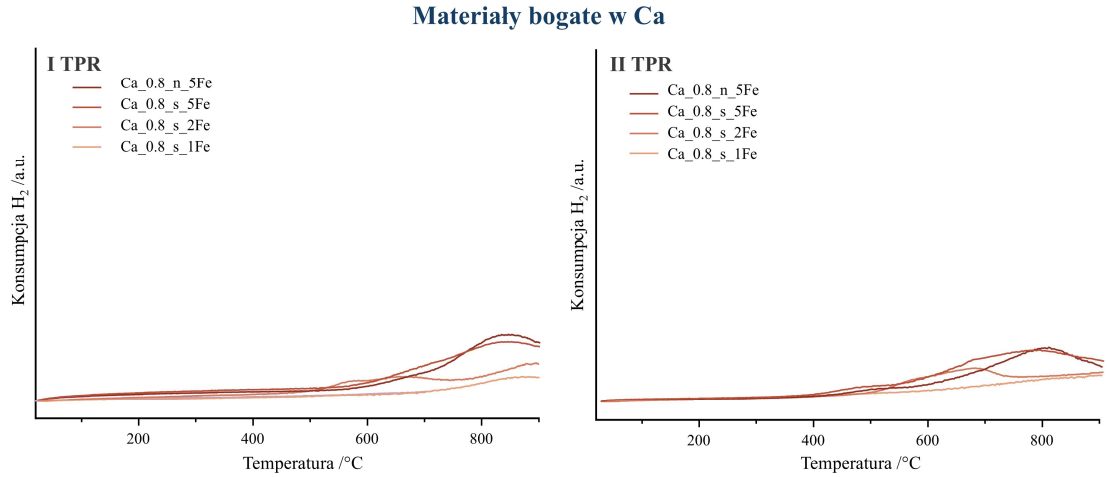
Efekt wzrostu parametrów sieciowych można, podobnie jak w przypadku serii bogatej w wapń, interpretować w kontekście różnic promieni jonowych pomiędzy jonami domieszki a jonami Ti^{4+} oraz wpływu otoczenia koordynacyjnego ligandów na rozszczepienie poziomów energetycznych żelaza. Analogicznie jak wcześniej, rozważania prowadzą do konkluzji, że najbardziej prawdopodobne jest wbudowywanie się żelaza w strukturę perowskitu w postaci jonów Fe^{3+} w konfiguracji wysokospinowej. Jednakże podobnie jak dla materiałów bogatych w wapń nie można wykluczyć, że żelazo wbudowuje się w strukturę w perowskitu na różnych stopniach utlenienia.

Warto zaznaczyć, że wcześniejsze analizy struktury materiałów proszkowych domieszkowanych jonami żelaza z wykorzystaniem spektroskopii XAS wykazały obecność żelaza na średnim stopniu utlenienia przekraczającym +III (zarówno dla serii materiałów bogatych w wapń, jak i dla serii bogatej w stront), co sugeruje występowanie również jonów Fe^{4+} (0,585 Å) – mniejszych od Ti^{4+}, a więc potencjalnie lokalnie kompensujących efekt poszerzenia komórki elementarnej. Należy jednak wziąć pod uwagę, że sposób wbudowania jonów żelaza w strukturę perowskitu (czy ewentualnie tworzenia przez nie odrębnych faz), który zaobserwowano dla materiałów proszkowych (po obróbce termicznej w 900°C) może w ogóle nie przekładać się na formę (stopień utlenienia, pozycja w sieci, rodzaj fazy) jego występowania w materiałach po spiekaniu (1400°C). Złożony charakter obserwowanych zmian parametrów sieciowych dla spieków może zatem wynikać z obecności jonów żelaza na różnych stopniach utlenienia (w układzie i proporcjach innych niż to było w przypadku materiałów proszkowych).

Właściwości utleniająco – redukujące

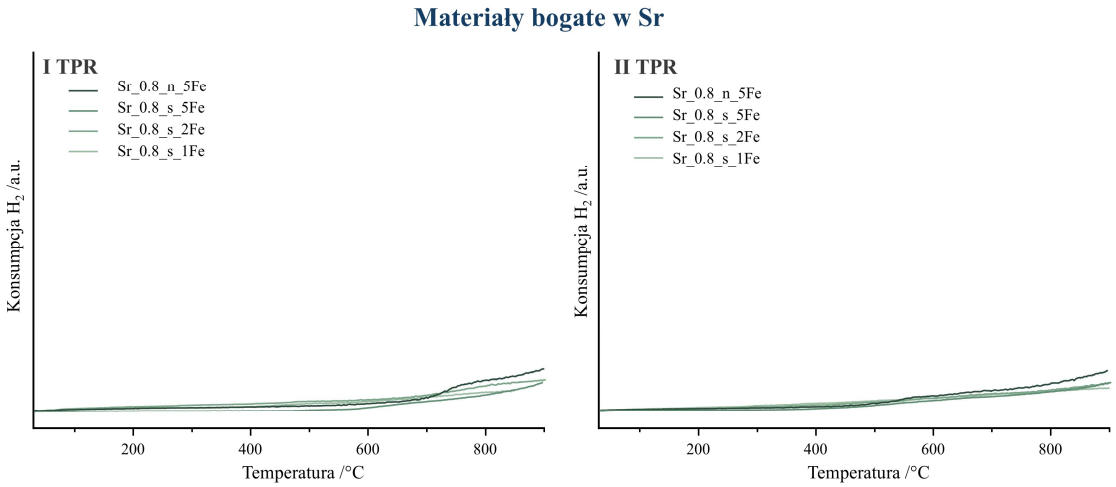
Przebieg procesów redukcji (I TPR, II TPR) dla materiałów domieszkowanych jonami żelaza, spiekanych w temperaturze 1400°C, przedstawiono na Rysunku 69 i Rysunku 70 – odpowiednio dla próbek bogatych w wapń oraz stront. W porównaniu z profilami uzyskanymi dla odpowiadających im materiałów w postaci proszkowej (podrozdział 3.2.1), zachowanie spieków w atmosferze redukcyjnej cechuje się mniejszym stopniem złożoności oraz wyraźnie obniżoną intensywnością sygnałów redukcyjnych. Niezależnie od stosunku ilości jonów Ca/Sr w podsieci A oraz poziomu domieszkowania, dominują procesy redukcji przebiegające w zakresie wysokich temperatur.

Należy zaznaczyć, że w porównaniu z materiałami proszkowymi, refleksy powiązane z redukcją jonów żelaza, uległy przesunięciu w stronę wyższych temperatur (zdecydowanie powyżej 600°C). Najprawdopodobniej jest to związane z bardzo zwartą mikrostrukturą spieków (o gęstości rzędu 90–94%), która sprawia, że procesy redukcji zachodzą zdecydowanie wolniej i przesuwają się w stronę wyższych temperatur na skutek utrudnionej dyfuzji wodoru w materiale.



Rysunek 69. Profile I TPR i II TPR dla serii materiałów spiekanych bogatych w wapń (1400°C) domieszkowanych jonami żelaza.

Profile I TPR zarejestrowane dla serii materiałów bogatych w wapń wyraźnie korelują z ilością jonów żelaza wprowadzonych do układu (1, 2 i 5% mol. w stosunku do tytanu) – jest zauważalne, że pola powierzchni pików redukcyjnych wzrastają proporcjonalnie do ilości wprowadzonych jonów żelaza. Uwagę zwraca też duża powtarzalność efektu redukcji, czego potwierdzeniem jest duże podobieństwo w przebiegu profil I TPR i II TPR, szczególnie jest to widoczne w przypadku próbki Ca_0.8_s_1Fe oraz Ca_0.8_n_5Fe i świadczy o redukcji jonów żelaza wbudowanych w strukturę perowskitu. W przypadku Ca_0.8_s_2Fe oraz Ca_0.8_s_5Fe efekty redukcyjne w przebiegu II TPR nie są już tak dobrym powtórzeniem przebiegu I TPR (jak w przypadku dwu wymienionych wcześniej składów), co może być wynikiem dodatkowych efektów związanych z reorganizacją struktury układu, czego jednak nie można na tym etapie badań jednoznacznie stwierdzić.



Rysunek 70. Profile I TPR i II TPR dla serii materiałów spiekanych bogatych w stront (1400°C) domieszkowanych jonami żelaza.

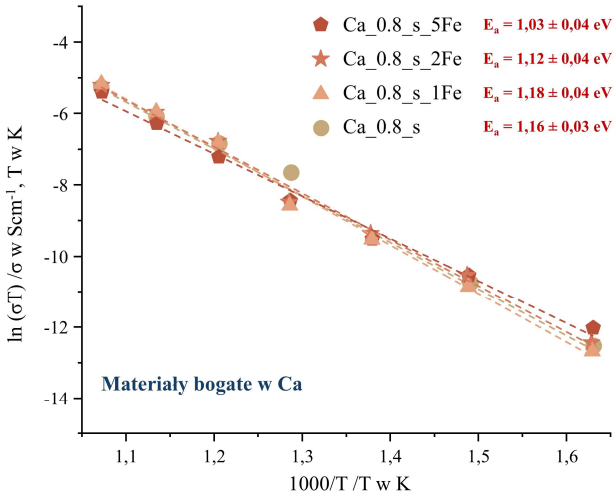
Profile TPR zarejestrowane dla serii materiałów bogatych w stront zaskakują brakiem wyraźnie zarysowanych pików oraz niską intensywnością rejestrowanych sygnałów. Warto zwrócić również uwagę na fakt, iż intensywność sygnałów dla wszystkich próbek jest porównywalna i bez zależności od ilości żelaza wprowadzonego do układu. Może to świadczyć o tym, iż we wszystkich próbkach z serii bogatej w stront ilość jonów żelaza ulegających redukcji jest podobna. Podobieństwo sygnałów I TPR oraz II TPR wskazuje na powtarzalność przebiegu procesów redukcji, co jest potwierdzeniem hipotezy o powolnej i odwracalnej redukcji żelaza wbudowanego w strukturę perowskitu. Należy jednak zaznaczyć, że wyniki pomiarów TPR sugerują, że nie wszystkie jony żelaza, które zostały wprowadzone do układu na etapie syntezy ulegają redukcji. Można więc wysunąć tezę, iż w tej serii materiałów utworzyły się stabilne fazy zawierające żelazo. Fazami tymi nie mogą być tlenki żelaza – Fe_2O_3, Fe_3O_4 czy FeO, gdyż w warunkach, w których prowadzone są pomiary TPR tlenki te ulegają procesom redukcji. Warto przypomnieć, że mikrofotografie SEM (Rysunek 66) wskazują na obecność w tych materiałach wyraźnych wtrąceń odmiennych pod kątem pokroju oraz wielkości ziaren od typowych materiałów opartych na tytanianie wapniowo-strontowym. Literatura podaje kilka możliwych faz tworzonych w układzie Fe-Ti-O, są to głównie $FeTiO_3$ (ilmenit, struktura romboedryczna typu korundu [308]) oraz Fe_2TiO_5 (pseudobrukit, struktura ortorombowa [309, 310]). Porównanie wzorców dla tych związków dostępnych w bazach danych rentgenograficznych z dyfraktogramami zarejestrowanymi dla próbek z serii bogatej w stront nie pozwalają na

przyjęcie tezy o obecności tych związków w analizowanych próbkach, gdyż analiza dyfraktometryczna wykazała, oprócz faz perowskitowych, obecność jedynie TiO_2 w postaci rutylu. Należy jednak zaznaczyć, że oprócz wymienionych faz w literaturze wspomina się również fazę o wzorze ogólnym $Fe_2Ti_3O_9$ zwanej pseudorutylem, nie jest to faza szeroko opisywana w literaturze, a w bazach danych dyfraktometrycznych brakuje jej wzorca. Jednak autorzy pracy [311] obliczyli odległości międzypłaszczyznowe *d* dla konkretnych płaszczyzn krystalograficznych i porównali je z odpowiednimi wartościami dla rutylu. Na podstawie przeprowadzonej analizy, stwierdzili, że w warunkach współistnienia w układzie TiO_2 i $Fe_2Ti_3O_9$ superpozycja głównych refleksów pochodzących od tych faz może prowadzić do przeoczenia obecności pseudorutylu lub pomylenia go z rutylem. W świetle powyższych informacji oraz zaskakująco niskich intensywności sygnałów rejestrowanych na profilach TPR można postulować obecność fazy $Fe_2Ti_3O_9$ w otrzymanych materiałach. Należy, jednak podkreślić, że jednoznaczne potwierdzenie tej tezy wymaga jednak jeszcze kolejnych badań.

Właściwości elektryczne

Zmiany wartości przewodnictwa elektrycznego materiałów spiekanych, domieszkowanych jonami żelaza, dla próbek bogatych w wapń oraz bogatych w stront, przedstawiono w układzie współrzędnych Arrheniusa odpowiednio na Rysunku 71 i Rysunku 72. Podobnie jak w przypadku materiałów domieszkowanych jonami kobaltu, uzyskane wartości przewodnictwa elektrycznego dla próbek domieszkowanych jonami żelaza przeanalizowano z uwzględnieniem trzech kluczowych czynników wpływających na mechanizmy przewodzenia: składu fazowego, mikrostruktury oraz stanu chemicznego jonów żelaza w sieci perowskitu. W przypadku analizowanych materiałów, zmniejszenie rozmiarów ziaren w porównaniu do ich wielkości w przypadku próbek niedomieszkowanych, skutkuje zwiększeniem ilości granic międzyziarnowych, co z kolei wpływa niekorzystnie na efektywność transportu nośników ładunku. Drugim czynnikiem, który należy wziąć pod uwagę, jest pojawienie się wtrąceń dodatkowych faz (TiO_2 czy faz w układzie Fi-Ti-O), które mogą stanowić bariery dla transportu ładunku. W przypadku materiałów domieszkowanych najważniejsza jest jednak koncentracja domieszki oraz jej stopień utlenienia, co wpływa na liczbę generowanych w materiale nośników ładunku.

W przypadku analizowanych materiałów, zarówno bogatych w wapń jak i stront, żelazo wbudowane w strukturę tytanianu strontowo-wapniowego na +II lub +III stopniu utlenienia stanowi domieszkę akceptorową (generowane są dziury elektronowe, por. równ. 2.20), natomiast jest domieszką neutralną z punktu widzenia generowania ładunku gdy przyjmuje w strukturze +IV stopień utlenienia. Należy jednak zaznaczyć, że powstałe dziury nie muszą bezpośrednio odpowiadać za brać udział w transporcie ładunku i wnosić wkład do przewodnictwa – w wyższych temperaturach mogą one przyczyniać się do powstawania wakancji tlenowych, zgodnie z mechanizmem przedstawionym w równaniu (2.21).

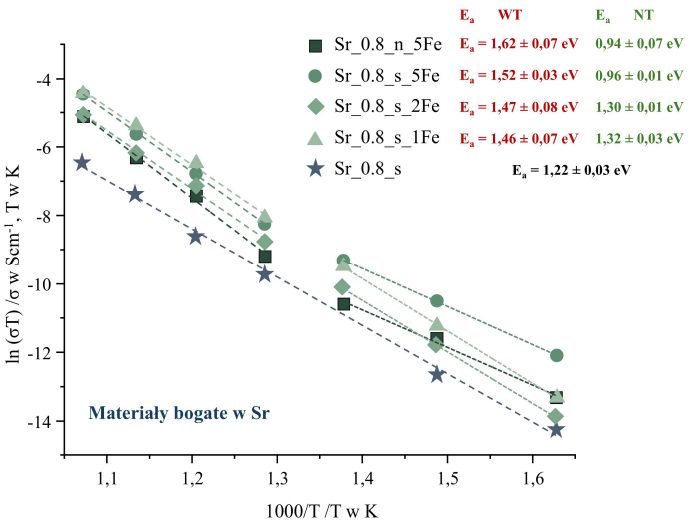


Rysunek 71. Przewodnictwo elektryczne materiałów spiekanych bogatych w wapń (1400°C) domieszkowanych jonami żelaza wraz z próbką referencyjną (Ca_0.8_s), przedstawione w układzie współrzędnych Arrheniusa wraz z wyznaczoną energią aktywacji (E_a).

W przypadku materiałów bogatych w wapń, domieszkowanych jonami żelaza, wartości przewodnictwa elektrycznego pozostają zbliżone do wartości uzyskanej dla materiału referencyjnego Ca_0.8_s, niezależnie od zawartości jonów żelaza, co wskazuje na równoważenie się efektów związanych ze zmianą mikrostruktury materiału i efektu wprowadzonej domieszki. Warto wspomnieć, że wyniki TPR wyraźnie wskazywały na zwiększanie ilości jonów żelaza wbudowanego w strukturę perowskitu, wraz z ilością żelaza wprowadzonego do układu. Brak zmiany przewodnictwa wraz ze zwiększeniem ilości żelaza może świadczyć o tym, że jony żelaza w strukturze tytanianu wapniowo-strontowego przyjmują chętnie +IV stopień utlenienia. W przypadku próbki Ca_0.8_s_5Fe dodatkowo może występować efekt blokowania ścieżek przewodzenia związany z występowaniem fazy

żelazo-pochodnej (faza morfologii o pręcikowej (Rysunek 66)), w której to lokuje się część wprowadzonego do układu żelaza. W przypadku próbki Ca_0.8_n_5Fe nie przeprowadzono pomiarów przewodnictwa elektrycznego ze względu na uszkodzenie próbki (spęcznienie) podczas procesu spiekania.

W przypadku materiałów o większej zawartości strontu (Rysunek 72), domieszkowanie jonami żelaza prowadzi do wzrostu przewodnictwa elektrycznego, względem materiału referencyjnego, podobnie jak było to obserwowane dla materiałów domieszkowanych jonami kobaltu. Obserwowany wzrost przewodnictwa nie jest jednak bardzo znaczący i może wynikać z występowania w strukturze perowskitu większej ilości żelaza (w porównaniu do serii bogatych w wapń) na stopniu/stopniach utlenienia niższych niż +IV. Dla materiałów z serii bogatej w stront zauważono również efekt zmiany mechanizmu przewodzenia w temperaturze około 500°C, co objawia się zmianą nachylenia prostych dopasowanych do punktów pomiarowych na wykresach w układzie Arrheniusa (Rysunek 72).



Rysunek 72. Przewodnictwo elektryczne materiałów spiekanych bogatych w stront (1400°C) domieszkowanych jonami żelaza oraz próbki referencyjnej (Sr_0.8_s), przedstawione w układzie współrzędnych Arrheniusa wraz z wyznaczoną energią aktywacji (E_a) w zakresie niskotemperaturowym (NT) i wysokotemperaturowym (WT).

Na podstawie zależności przedstawionych na Rysunku 71 i Rysunku 72 wyznaczono wartości energii aktywacji przewodnictwa elektrycznego E_a dla poszczególnych materiałów. Wartości te zostały umieszczone bezpośrednio na wykresach, obok odpowiadających im

składów chemicznych materiałów. Uzyskane wyniki wskazują na wyraźne zróżnicowanie mechanizmów transportu ładunku w zależności od stosunku ilości kationów Ca/Sr w podsieci A. Dla próbek bogatych w wapń, domieszkowanych jonami żelaza, odnotowano wartości energii aktywacji charakterystyczne dla przewodnictwa jonowego, realizowanego za pomocą anionów tlenkowych (O^{2-}). Mechanizm ten dominuje niezależnie od obecności faz dodatkowych i zmian mikrostrukturalnych. Podobną zależność odnotowano wcześniej w przypadku materiałów domieszkowanych jonami kobaltu, co potwierdza powtarzalność obserwowanego mechanizmu transportu ładunku w układach bogatych w wapń.

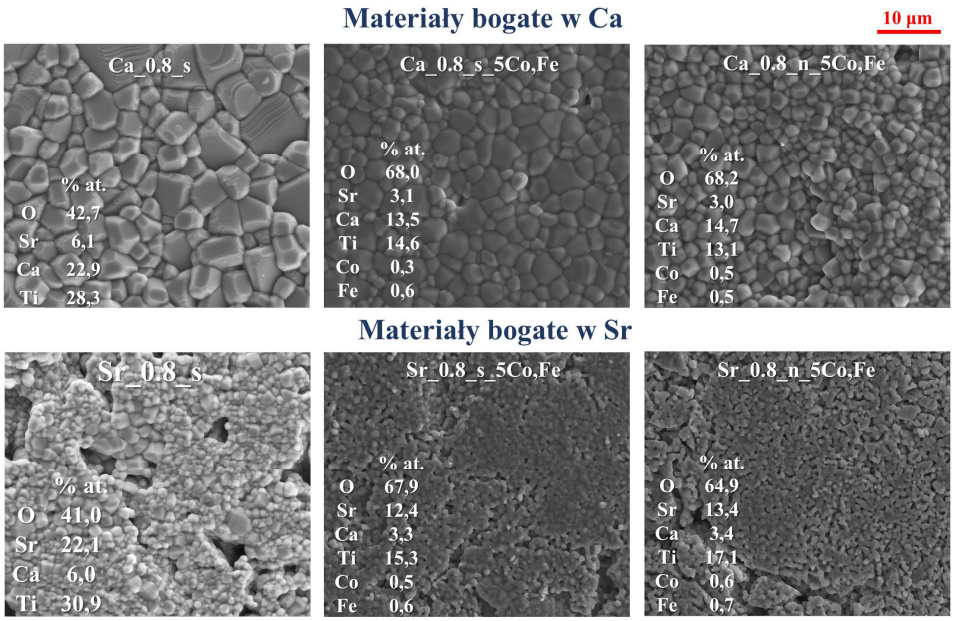
Zależność przewodnictwa od temperatury dla materiałów bogatych w stront wykazuje nieliniowy przebieg, wskazujący na zmianę dominującego mechanizmu transportu ze wzrostem temperatury. Z tego względu wyznaczono osobno wartości energii aktywacji dla zakresów NT (niskotemperaturowego) i WT (wysokotemperaturowego). Podobne zjawisko zaobserwowano również dla materiałów domieszkowanych jonami kobaltu, co wskazuje na zbliżony wpływ obu typów domieszek na mechanizmy przewodzenia w układach bogatych w stront. W zakresie NT uzyskane niższe wartości E_a sugerują pojawienie się niewielkiej składowej przewodnictwa elektronowego typu. W wyższych temperaturach (zakres WT) obserwowane są zdecydowanie wyższe wartości E_a, wskazujące na czysto jonowy charakter przewodnictwa występującego w tych materiałach.

4.3.3. Materiały domieszkowane Co i Fe

Właściwości mikrostrukturalne

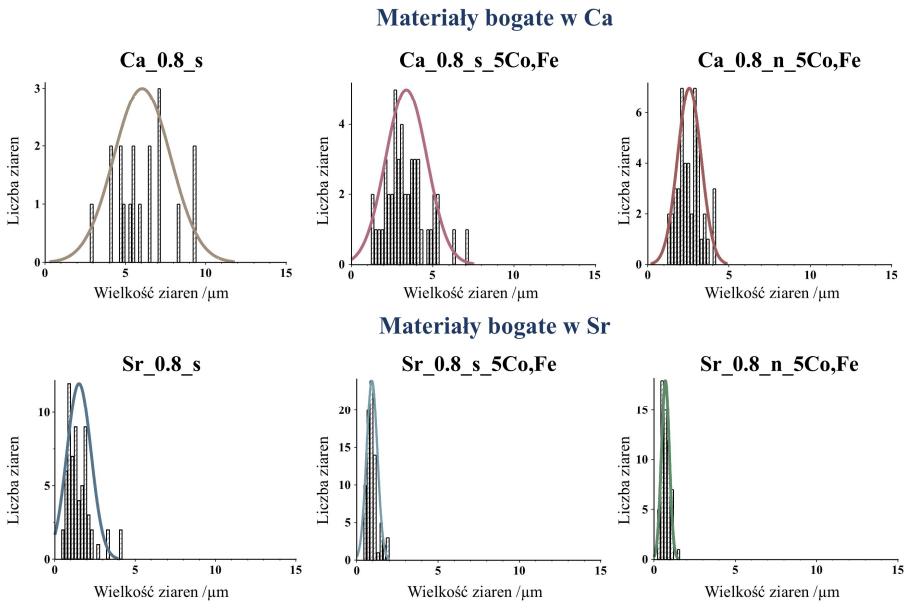
W celu oceny wpływu jednoczesnej obecności jonów kobaltu i żelaza na mikrostrukturę badanych materiałów przeanalizowano morfologię spieków otrzymanych w temperaturze 1400°C dla układów współdomieszkowanych tymi kationami. Mikrofotografie SEM przedstawiono na Rysunku 73, natomiast histogramy rozkładu wielkości ziaren – na Rysunku 74. We wcześniejszych podrozdziałach wykazano, że w materiałach bogatych w wapń obecność jonów kobaltu prowadzi do zmniejszenia średniej wielkości ziaren, podczas gdy w układach bogatych w stront skutkuje ich wzrostem względem odpowiednich próbek referencyjnych. Odmienny efekt stwierdzono w przypadku domieszkowania jonami żelaza, które – niezależnie od stosunku ilości Ca/Sr – powodowało

zmniejszenie rozmiarów ziaren, co potwierdziły zarówno obserwacje SEM, jak i analiza histogramów rozkładu wielkości ziaren. Analiza próbek współdomieszkowanych jonami kobaltu i jonami żelaza umożliwia określenie, czy równoczesne wprowadzenie obu kationów metali przejściowych wywołuje w mikrostrukturze efekty odpowiadające sumie oddziaływań obserwowanych dla pojedynczych domieszek, czy też prowadzi do efektów wzajemnie wzmacniających lub przeciwnych.



Rysunek 73. Mikrofotografie SEM, średni skład chemiczny (wyniki analizy EDS) dla materiałów spiekanych (1400°C) współdomieszkowanych jonami kobaltu i żelaza.

W materiałach bogatych w wapń współdomieszkowanie jonami kobaltu i żelaza prowadzi do ograniczenia wzrostu ziaren, szczególnie w próbce niestechiometrycznej Ca_0.8_n_5Co,Fe. Choć zmiany wielkości ziaren nie są jednoznacznie wyraźne, histogramy rozkładu ich wielkości wskazują na ogólne zawężenie zakresu rozmiarów ziaren w porównaniu z materiałem odniesienia Ca_0.8_s. Istotne jest, że na mikrofotografiach SEM nie stwierdzono obecności obszarów o odmiennej morfologii, co potwierdza jednorodność uzyskanej mikrostruktury. Ponadto, w odróżnieniu od próbki referencyjnej, nie obserwuje się wyraźnie zaznaczonych płaszczyzn wzrostu ziaren, co może świadczyć o ograniczonej dynamice procesów wzrostu w obecności obu rodzajów jonów domieszek.

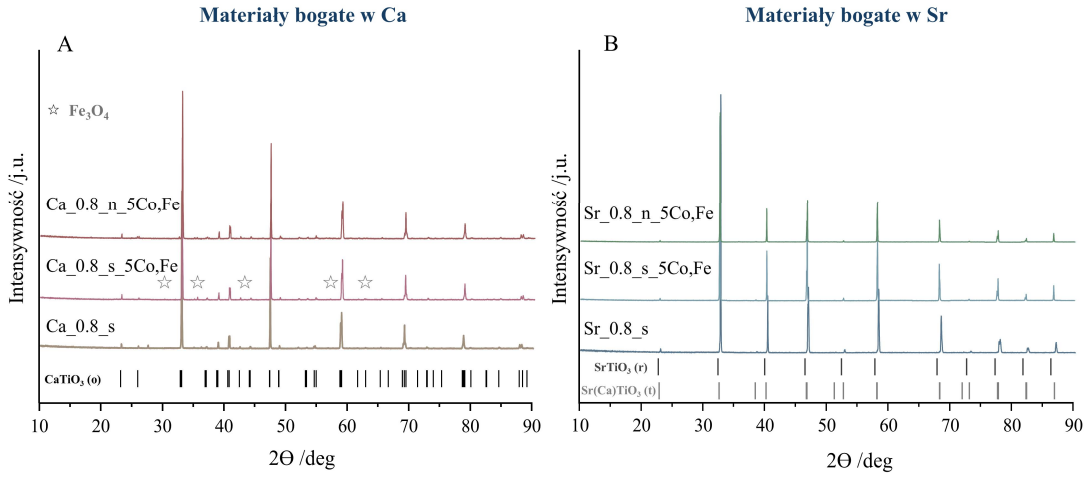


Rysunek 74. Rozkład wielkości ziaren dla materiałów spiekanych (1400°C) współdomieszkowanych jonami kobaltu i żelaza.

W materiałach bogatych w stront współdomieszkowanie jonami kobaltu i żelaza również prowadzi do ograniczenia wzrostu ziaren. Zarówno w przypadku próbki stechiometrycznej Sr_0.8_s_5Co,Fe, jak i niestechiometrycznej Sr_0.8_n_5Co,Fe rozkład wielkości ziaren jest zbliżony, a histogramy wskazują na porównywalny zakres ich rozmiaru oraz symetrię rozkładu ich wielkości. Mikrofotografie SEM wskazują również na jednorodny charakter mikrostruktury. Na tle wcześniejszych obserwacji dla materiałów domieszkowanych wyłącznie jonami kobaltu – w których wprowadzenie domieszki prowadziło do wzrostu średniej wielkości ziaren – można stwierdzić, że w układach współdomieszkowanych bogatych w stront kluczową rolę w kształtowaniu mikrostruktury odgrywają jony żelaza, natomiast obecność jonów kobaltu ma znaczenie drugorzędne. Należy jednak podkreślić, że w przypadku próbek współdomieszkowanych analizowano jedynie układy o łącznym stężeniu domieszek równym 5% mol., zarówno w wariancie stechiometrycznym, jak i niestechiometrycznym, co uniemożliwia szczegółowe określenie wpływu ilości kationów domieszki na wielkość ziaren.

Właściwości strukturalne

Dyfraktogramy spieków współdomieszkowanych jonami kobaltu i żelaza przedstawiono na Rysunku 75, a wyniki analizy składu fazowego tych materiałów zestawiono w Tabeli 30.



Rysunek 75. Dyfraktogramy materiałów spiekanych (1400°C) bogatych w wapń (A) i bogatych w stront (B) współdomieszkowanych jonami kobaltu i żelaza, na wykresie zaznaczono pozycje refleksów dla struktur wzorcowych: regularnej $SrTiO_3$ (Pm-3m, ICDD Nr 98-005-6717), tetragonalnej $Sr_{0,65}Ca_{0,35}TiO_3$ (I4/mcm, ICDD Nr 98-009-4572) oraz ortorombowej $CaTiO_3$ (Pnma, ICDD Nr 98-016-2910).

Tabela 30. Skład fazowy materiałów spiekanych (1400°C) współdomieszkowanych jonami kobaltu i żelaza oraz odpowiadających im składów referencyjnych.

Próbka	**Skład fazowy /mas. %**			
	Faza perowskitowa			Fe_3O_4
	struktura ortorombowa Pnma	struktura tetragonalna I4/mcm	struktura regularna Pm-3m	Fd-3m
Materiały bogate w wapń				
Ca_0.8_s	100,0	-	-	-
Ca_0.8_s_5Co,Fe	99,2	-	-	0,8
Ca_0.8_n_5Co,Fe	100,0	-	-	-
Materiały bogate w stront				
Sr_0.8_s	-	62,8	37,2	-
Sr_0.8_s_5Co,Fe	-	64,3	35,7	-
Sr_0.8_n_5Co,Fe	-	63,2	36,8	-

Obie próbki z serii bogatej w wapń wykazywały obecność perowskitu jako fazy dominującej, krystalizującej w układzie ortorombowym (grupa przestrzenna Pnma).

Próbka Ca_0.8_n_5Co,Fe wykazała jednofazowy charakter, natomiast w próbce stechiometrycznej Ca_0.8_s_5Co,Fe stwierdzono dodatkowo niewielką ilość tlenku żelaza Fe_3O_4 (0,8% mas.), krystalizującego w układzie regularnym (grupa Fd-3m, ICDD Nr 98-063-3020). Związek ten nie został wykryty w materiale o identycznym składzie nominalnym w postaci proszku, co sugeruje, że jego powstanie jest związane z przemianami zachodzącymi podczas procesu spiekania, jako skutek traktowania materiału zdecydowanie wyższą temperaturą (1400°C) niż miało to miejsce w przypadku próbek proszkowych (900°C). Dla próbek bogatych w stront zaobserwowano obecność dwóch odmian strukturalnych fazy perowskitowej: tetragonalnej (grupa przestrzenna I4/mcm) oraz regularnej (Pm-3m), przy czym dominującą pozostaje odmiana tetragonalna. Stosunek ilościowy obu odmian jest zbliżony do obserwowanego wcześniej dla analogicznych materiałów proszkowych, co wskazuje na stabilność faz perowskitowych w warunkach wysokotemperaturowego spiekania. Te same typy struktur odnotowano również w próbkach domieszkowanych wyłącznie jonami kobaltu lub wyłącznie jonami żelaza, co potwierdza, że sposób deformacji sieci krystalicznej nie ulega istotnej zmianie w wyniku współdomieszkowania. Warto podkreślić, że w przypadku próbki proszkowej Sr_0.8_n_5Co,Fe stwierdzono niewielką ilość fazy Co_3O_4 (0,7% mas.), która nie została wykryta po spiekaniu w temperaturze 1400°C. Jest to zgodne z wcześniejszymi doniesieniami o termicznej nietrwałości tlenków kobaltu. Zanik fazy Co_3O_4 jest skutkiem jego rozkładu termicznego do tlenu i CoO, który wtórnie może częściowo przereagować z materiałem tygla (Al_2O_3), co może prowadzić do częściowej utraty jonów tego pierwiastka z układu. Nie można również wykluczyć, że podczas procesu spiekania (1400°C) część jonów kobaltu pochodzących z fazy Co_3O_4/CoO została wprowadzona do struktury perowskitu.

W celu oceny wpływu jednoczesnego domieszkowania jonami kobaltu i żelaza na strukturę krystaliczną badanych materiałów wyznaczono rzeczywiste parametry sieciowe faz perowskitowych metodą Rietvelda i wraz z wartościami parametrów sieciowych odpowiednich materiałów referencyjnych zestawiono je w Tabeli 31.

Tabela 31. Parametry komórki elementarnej faz perowskitowych w materiałach spiekanych (1400°C) współdomieszkowanych jonami kobaltu i żelaza oraz odpowiadających im składów referencyjnych.

Próbka	**Parametr komórki elementarnej / Å**		
Materiały bogate w wapń	struktura ortorombowa Pnma		
	a	b	c
Ca_0.8_s	5,4341 ± 0,0005	7,6627 ± 0,0005	5,4075 ± 0,0005
Ca_0.8_s_5Co,Fe	5,4472 ± 0,0005	7,6830 ± 0,0007	5,4249 ± 0,0005
Ca_0.8_n_5Co,Fe	5,4486 ± 0,0006	7,6854 ± 0,0008	5,4242 ± 0,0006
Materiały bogate w stront	struktura tetragonalna I4/mcm		struktura regularna Pm-3m
	a	c	a
Sr_0.8_s	5,4864 ± 0,0003	7,7816 ± 0,0002	3,8854 ± 0,0004
Sr_0.8_s_5Co,Fe	5,5002 ± 0,0003	7,7968 ± 0,0004	3,8922 ± 0,0002
Sr_0.8_n_5Co,Fe	5,5007 ± 0,0004	7,7958 ± 0,0003	3,8929 ± 0,0002

Tabela 32. Objętości komórki elementarnej faz perowskitowych w materiałach spiekanych (1400°C) współdomieszkowanych jonami kobaltu i żelaza oraz odpowiadających im składów referencyjnych.

Próbka	**Objętość komórki elementarnej / Å^3**		
	struktura ortorombowa Pnma	struktura tetragonalna I4/mcm	struktura regularna Pm-3m
Materiały bogate w wapń			
Ca_0.8_s	225,17	-	-
Ca_0.8_s_5Co,Fe	227,03	-	-
Ca_0.8_n_5Co,Fe	227,14	-	-
Materiały bogate w stront			
Sr_0.8_s	-	234,23	58,66
Sr_0.8_s_5Co,Fe	-	235,87	58,96
Sr_0.8_n_5Co,Fe	-	235,88	58,99

Zaobserwowany wzrost wartości parametrów sieciowych we wszystkich analizowanych próbkach w stosunku do materiałów referencyjnych wskazuje, że jony domieszek częściowo zastępują jony Ti^{4+} w sieci krystalicznej perowskitu. Zgodnie z danymi literaturowymi dotyczącymi promieni jonowych, zarówno jony kobaltu(II) o konfiguracji wysokospinowej typowej dla materiałów perowskitowych (0,745 Å, LK = 6), jak i jony żelaza(III) również w konfiguracji wysokospinowej (0,645 Å, LK = 6) oraz jony żelaza(II) (0,780 Å dla konfiguracji wysokospinowej, LK = 6), mają większy promień jonowy od jonów tytanu(IV) (0,605 Å, LK = 6). Różnica ta sprzyja rozciągnięciu sieci krystalicznej,

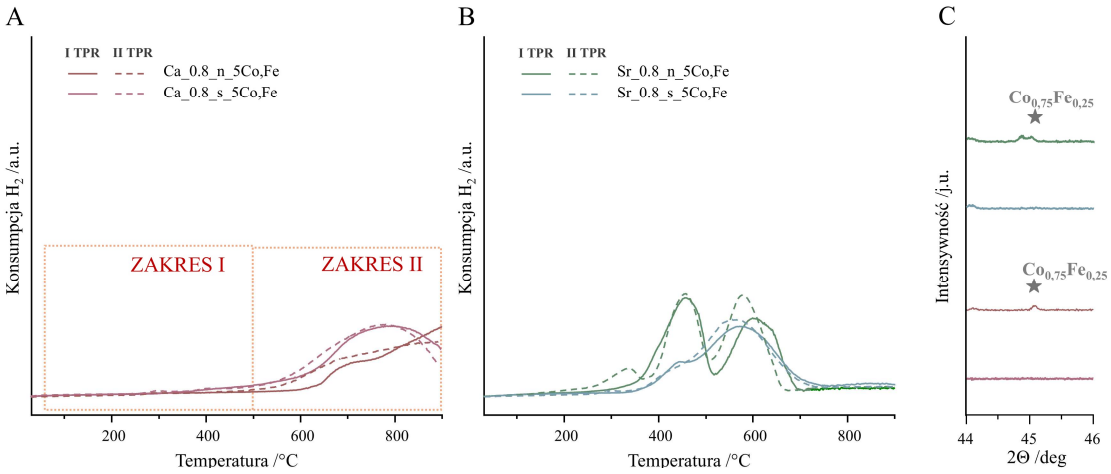
jako skutku wprowadzenia domieszki do struktury i tym samym zwiększeniu objętości komórki elementarnej. Potwierdzają to wartości objętości komórki elementarnej perowskitów (Tabela 32), które we wszystkich trzech analizowanych typach struktur – ortorombowej, tetragonalnej oraz regularnej – są wyższe niż w odpowiednich materiałach referencyjnych.

Niemniej jednak precyzyjne określenie, który z wprowadzonych jonów domieszkowych w większym stopniu odpowiada za obserwowane deformacje, pozostaje utrudnione. Wynika to z faktu, że badane próbki zawierają jednocześnie jony kobaltu i żelaza, wprowadzone w tej samej proporcji, łącznie 5% mol. względem jonów tytanu (po 2,5% mol. każdego z jonów). Co więcej, wcześniejsze analizy strukturalne dla materiałów domieszkowanych wyłącznie jednym z tych kationów wskazują, że skala deformacji komórki elementarnej wywołanych przez jony kobaltu i żelaza jest porównywalna. Dodatkowo należy podkreślić, że bezpośrednie porównanie zmian parametrów sieciowych między seriami materiałów bogatych w wapń i stront obarczone jest ograniczeniami aparaturowymi. Wynikają one z faktu, że pomiary dyfrakcyjne dla poszczególnych serii wykonano w różnym czasie, a ewentualne różnice w kalibracji aparatury mogą wpływać na dokładność wyznaczonych wartości, szczególnie, że obserwowane zmiany parametrów nie są duże. Z tego względu uzyskane dane należy traktować przede wszystkim jako jakościowy wskaźnik tendencji do rozszerzania komórki elementarnej w wyniku domieszkowania, a nie jako podstawę do jednoznacznej oceny udziału ilościowego poszczególnych kationów czy do ilościowych porównań między różnymi seriami materiałów.

Właściwości utleniająco – redukujące

Profile przebiegu pierwszego cyklu redukcji (I TPR, linia ciągła) oraz drugiego cyklu redukcji (II TPR, linia kreskowana) dla spieków współdomieszkowanych jonami kobaltu i żelaza, otrzymanych w temperaturze 1400°C, przedstawiono na Rysunku 76A (materiały bogate w wapń) oraz na Rysunku 76B (materiały bogate w stront). W przypadku materiałów bogatych w wapń, dla zwiększenia czytelności analizy wyróżniono dwa zakresy temperaturowe: Zakres I (do ok. 500°C) oraz Zakres II (powyżej ok. 500°C). Natomiast dla materiałów bogatych w stront odstąpiono od wyszczególnienia takich zakresów,

ponieważ kształty profili redukcji różnią się istotnie między próbkami i nie pozwalają na jednoznaczne rozdzielenie efektów w określonych przedziałach temperaturowych.



Rysunek 76. Profile I TPR (linia ciągła) i II TPR (linia kreskowana) dla spieków współdomieszkowanych jonami kobaltu i żelaza, otrzymanych w temperaturze 1400°C: (A) materiały bogate w wapń, (B) materiały bogate w stront. (C) Dyfraktogramy uzyskane dla materiałów po II TPR.

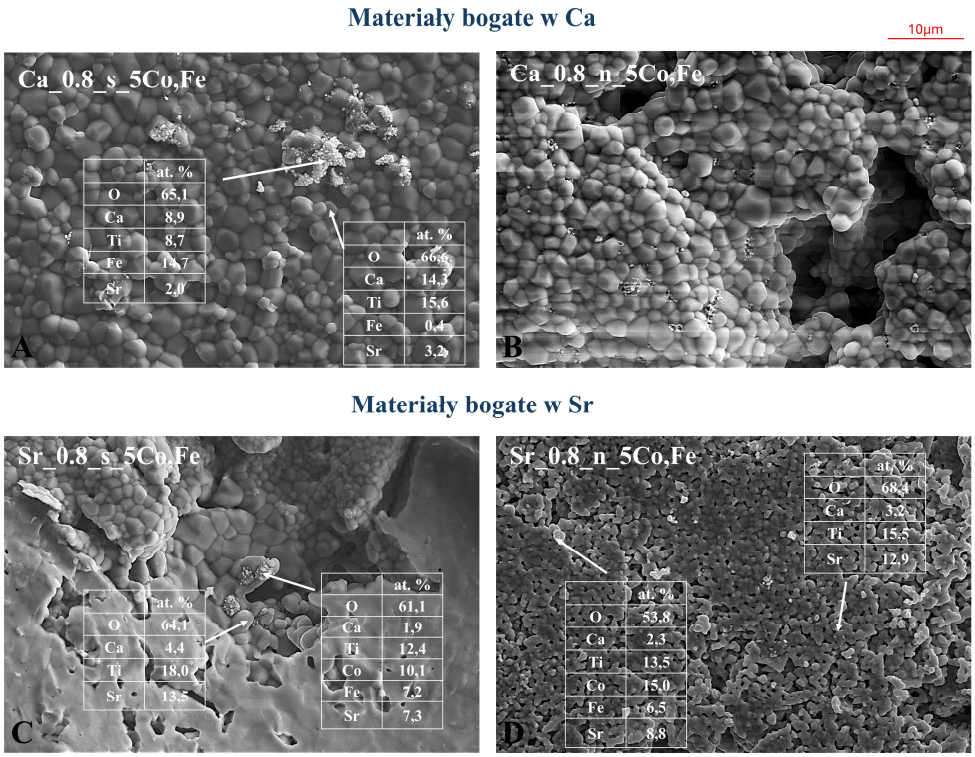
W materiałach bogatych w wapń (Ca_0.8_s_5Co,Fe i Ca_0.8_n_5Co,Fe) na profilu I TPR nie występują wyraźne sygnały redukcyjne w Zakresie I, jednak w próbce stechiometrycznej (Ca_0.8_s_5Co,Fe) pojawia się podniesienie na profilu redukcji względem próbki stechiometrycznej świadczące, że redukcja rozpoczyna się w temperaturze ok. 380°C (Rysunek 76A). Zachowanie to można związać z obecnością fazy Fe_3O_4 (w ilości 0,8%), której obecność w tej próbce została potwierdzona metodą XRD (Tabela 30). Należy zaznaczyć, że Fe_3O_4 ulega redukcji dwuetapowo: (i) $Fe_3O_4 \rightarrow FeO$ w zakresie temperatur ok. 350–450°C (zwykle jako szerokie, rozmyte maksimum), oraz (ii) $FeO \rightarrow Fe^0$ w zakresie ok. 600–750°C (często kolejne szerokie maksimum) [312]. Tak więc poszczególne etapy redukcji Fe_3O_4 zachodzą o przedziale temperaturowym obejmującym Zakres I oraz Zakres II na profilach TPR zarejestrowanych dla materiałów bogatych w wapń. W Zakresie II (600-900°C) na profilach I TPR obserwuje się wyraźny, szeroki pik, co może obrazować drugi etap redukcji Fe_3O_4. Jednak jego stosunkowo wysoka intensywność oraz odwracalność zachodzącego procesu (porównywalny kształt I TPR oraz II TPR) sugerują, że efekty obserwowane w Zakresie II są konsekwencją redukcji jonów żelaza/kobaltu wprowadzonych w podsieć tytanu w strukturze perowskitu [312].

W przypadku próbki niestechiometrycznej (Ca_0.8_n_5Co,Fe) sygnał redukcji utrzymuje tendencję wzrostową do temperatury 900°C , co może wskazywać na powolny, rozciągnięty do wyższych temperatur etap redukcji obejmujący redukcję kationów w podsieci B oraz ewentualnie wyprowadzanie tlenu z podsieci tlenowej perowskitu. W świetle wcześniejszych obserwacji dla materiałów domieszkowanych jonami kobaltu taki przebieg redukcji, można też wiązać z obecnością fazy $CoTiO_3$, której zawartość w próbce Ca_0.8_n_5Co uznawano za wyższą niż w materiale stechiometrycznym Ca_0.8_s_5Co. Przebieg drugiego cyklu redukcji dla serii bogatej w wapń w dużym stopniu odtwarza profil I TPR, co wskazuje na wysoką odwracalność obserwowanych etapów oraz jedynie niewielkie zmiany w strukturze materiałów po cyklu TPO_x. Ze względu na to, że badane materiały stanowią spieki otrzymane w temperaturze 1400°C, można przypuszczać, iż jony kobaltu podobnie jak w przypadku materiałów domieszkowanych wyłącznie jonami kobaltu częściowo opuszczają układ na skutek procesów wtórnych.

W przypadku materiałów bogatych w stront profile redukcyjne wykazują większe różnice pomiędzy próbkami stechiometryczną (Sr_0.8_s_5Co,Fe) i niestechiometryczną (Sr_0.8_n_5Co,Fe) niż obserwowano w serii bogatej w wapń (Rysunek 76B). Proces redukcji rozpoczyna się już w temperaturze około 300°C, czyli niższych niż w przypadku materiałów bogatych w wapń, i kończy się w temperaturze około 700°C. Złożony kształt tych profili wskazuje na etapowy przebieg procesów redukcji. a pozycje obserwowanych maksimów odpowiadają typowym zakresom redukcji tlenków kobaltu(II). Ponieważ jednak w analizowanych spiekach nie zidentyfikowano fazy CoO metodą XRD, obserwowane efekty można wiązać raczej z obecnością drobno rozproszonych, słabo krystalicznych form tlenkowych lub ich śladowych ilości. Drugi pik redukcyjny jest zawiązany z redukcją jonów żelaza/kobaltu wbudowanych w strukturę perowskitu. Analogicznie jak w przypadku materiałów bogatych w wapń, procesy redukcyjne dla obu próbek bogatych w stront cechuje wysoka odwracalność. Można jednak zauważyć, że w przypadku Sr_0.8_n_5Co,Fe, pojawia się dodatkowy pik o niewielkiej intensywności i maksimum około 320°C, przy jednoczesnym zmniejszeniu intensywności efektów wysokotemperaturowych. Może być to związane z utworzenia podczas procesu TPO_x łatwiej redukowalnych form tlenkowych, najpewniej drobno zdyspergowanych tlenków metali. W świetle wcześniejszych obserwacji dla materiałów domieszkowanych wyłącznie jonami

kobaltu, bardziej prawdopodobny wydaje się dominujący udział tlenków kobaltu niż tlenków żelaza. Warto również zaznaczyć, że taka zależność pomiędzy kształtem I TPR i II TPR może świadczyć również o zawartości $CoTiO_3$ w otrzymanych materiałach, podobnie jak było to postulowane dla materiałów modyfikowanych wyłącznie jonami kobaltu.

Analiza dyfrakcyjna wykonana po drugim przebiegu redukcji (Rysunek 76C) ujawnia refleks w pobliżu $2\theta \approx 45°$, odpowiadający metalicznej fazie $Co_{0,75}Fe_{0,25}$ o symetrii regularnej (ICDD 98-010-2383; grupa przestrzenna Im-3m). Refleks ten zarejestrowano wyłącznie w próbkach niestechiometrycznych, co wskazuje, że deficyt kationów w podsieci A (Ca/Sr) sprzyja migracji jonów domieszek i krystalizacji metalicznej fazy Co–Fe podczas redukcji. Dla uzupełnienia informacji o procesach zachodzących w materiałach spiekanych przeprowadzono obserwacje mikroskopowe SEM połączone z analizą składu chemicznego metodą EDS dla próbek po drugim cyklu redukcji (Rysunek 77).



Rysunek 77. Mikrofotografie SEM materiałów spiekanych (1400°C) współdomieszkowanych jonami kobaltu i żelaza po drugim cyklu TPR, wraz z wynikami punktowej analizy EDS.

W materiałach bogatych w wapń, w próbce Ca_0.8_s_5Co,Fe zaobserwowano wytrącenia o jasnej barwie, rozmieszczone na powierzchni ziaren (Rysunek 77A).

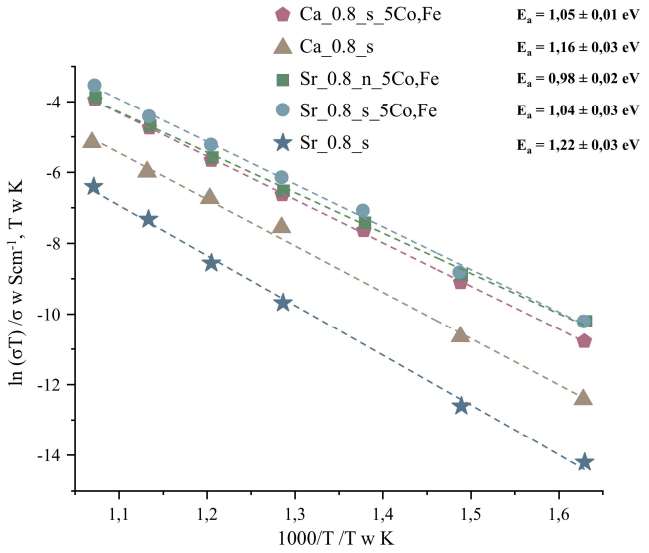
Analiza punktowa EDS wykazała ich wzbogacenie w żelazo, natomiast kobaltu nie zidentyfikowano w ilościach wystarczających do jednoznacznego potwierdzenia jego obecności, może to świadczyć również o opuszczaniu przez kobalt tego układu. Wyniki analizy EDS są zgodne z wynikami analizy dyfrakcyjnej, w której dla tej próbki potwierdzono udział 0,8% fazy Fe_3O_4 (Tabela 30), a także z przebiegiem TPR (Rysunek 76), wskazującym na obecność redukowalnych form żelaza w postaci tlenków. W próbce niestechiometrycznej Ca_0.8_n_5Co,Fe (Rysunek 77B) wytrącenia charakteryzują się odmienną morfologią, jednak ze względu na silne ładowanie się powierzchni, najprawdopodobniej związane z obecnością fazy metalicznej potwierdzonej w analizie XRD po drugim cyklu redukcji, wykonanie analizy EDS w tych obszarach nie było możliwe. W próbkach bogatych w stront, po drugim cyklu redukcji, również zaobserwowano podobne wytrącenia na powierzchni ziaren (Rysunki 77C i 77D). Analiza EDS wykazała w tych obszarach obecność zarówno kobaltu, jak i żelaza, przy czym udział kobaltu był wyraźnie wyższy zwłaszcza dla próbki niestechiometrycznej, co może również być konsekwencją redukcji CoO co pozostaje w zgodzie z wynikami analizy profili redukcyjnych.

Wyniki analizy dyfrakcyjnej po drugim cyklu TPR wskazują, że faza metaliczna $Co_{0,75}Fe_{0,25}$ została zidentyfikowana wyłącznie w próbkach niestechiometrycznych. Brak jej detekcji w materiałach stechiometrycznych sugeruje, że obserwowane na mikrofotografiach SEM wytrącenia o zwiększonej zawartości Co/Fe występują w ilościach poniżej progu detekcji metody XRD, tym bardziej, że formowanie wtrąceń wyraźnie widać dla wszystkich materiałów poddanych redukcji (Rysunek 77). Mikrofotografie SEM spieków współdomieszkowanych jonami kobaltu i żelaza po II TPR sugerują, że jasne obszary o odmiennym składzie chemicznym są związane z redukcją jonów domieszek tak wbudowanych w strukturę perowskitu jak i obecnych w formach tlenkowych.

Właściwości elektryczne

Wartości przewodnictwa elektrycznego spieków współdomieszkowanych jonami kobaltu i żelaza, otrzymanych w temperaturze 1400°C, przedstawione na Rysunku 78, są wyższe niż w przypadku odpowiednich materiałów referencyjnych (Ca_0.8_s oraz Sr_0.8_s). Wynik ten potwierdza, że modyfikacja podsieci tytanu kationami metali

przejściowych skutecznie zwiększa koncentrację bądź/i ruchliwość nośników ładunku. Podobnie jak w układach domieszkowanych wyłącznie jonami kobaltu lub żelaza, wartości przewodnictwa pozostają jednak stosunkowo niskie.



Rysunek 78. Przewodnictwo elektryczne materiałów spiekanych bogatych w wapń (1400°C) współdomieszkowanych jonami kobaltu i żelaza wraz z próbkami referencyjnymi (Ca_0.8_s, Sr_0.8_s), przedstawione w układzie współrzędnych Arrheniusa wraz z wyznaczoną energią aktywacji (E_a).

Warto przypomnieć, że współdomieszkowanie sprzyja zmniejszeniu średniej wielkości ziaren w stosunku do materiałów referencyjnych. Większy udział granic międzyziarnowych zazwyczaj prowadzi do wzrostu oporu dla transportu ładunku, co mogłoby powodować spadek przewodnictwa. Fakt, że pomimo tej mikrostrukturalnie niekorzystnej zmiany wartości σ wzrastają dla wszystkich analizowanych materiałów, wskazuje na dominujący wpływ domieszek wprowadzonych do struktury perowskitu. Należy zaznaczyć, że stopień utleniania, który obie domieszki przyjmują po wprowadzeniu w podsieć tytanu sprawia, że zarówno kobalt jak i żelazo mają charakter domieszki akceptorowej, czyli stanowią źródło nośników w postaci dziur elektronowych (składowa elektronowa przewodnictwa). Z drugiej strony wakancje tlenowe, które w wyższych temperaturach pełnią rolę nośników ładunku (składowa jonowa przewodnictwa), mogą być generowane w materiale jako odpowiedź na wprowadzenie donorowych domieszek i związaną z tym konieczność kompensacji ładunku sieci.

Analiza dyfrakcyjna ujawniła obecność tlenku żelaza(II) żelaza(III) (Fe_3O_4) jedynie w próbce Ca_0.8_s_5Co,Fe, natomiast w pozostałych materiałach nie stwierdzono dodatkowych faz. W świetle przedstawionych badań nie można jednak wykluczyć występowania niewielkich ilości faz kobaltowych np. CoO, niewykrywanych metodą dyfrakcji rentgenowskiej lub obecnych w postaci amorficznej. Obecność dodatkowych faz, może lokalnie modyfikować ścieżki transportu ładunku na granicach ziaren, jednak wpływ tej fazy należy uznać za drugorzędny i częściowo kompensowany przez hamujące działanie nieciągłych wtrąceń. Dodatkowo wyniki analizy parametrów sieciowych wskazujące na wzrost objętości komórek elementarnych względem materiałów referencyjnych o tym samym składzie podsieci kationów A świadczy o częściowym wprowadzaniem jonów kobaltu i żelaza do podsieci tytanu na stopniu utlenienia mniejszym niż +IV, co skutkuje zwiększeniem koncentracji defektów – dziur elektronowych/wakancji tlenowych. W przypadku jednoczesnej obecności obu domieszek trudno jednoznacznie określić indywidualny wkład jonów kobaltu i żelaza na obserwowane zmiany parametrów sieciowych. Należy odnotować, że próbka Ca_0.8_n_5Co,Fe nie została poddana pomiarom z uwagi na znaczne spęcznienie po spiekaniu, które uniemożliwiło jej umieszczenie w aparaturze pomiarowej. W kontekście całej serii oznacza to brak punktu odniesienia dla oceny wpływu 5% niedomiaru w podsieci A na przewodnictwo w przypadku współdomieszkowania.

Na podstawie przebiegów zależności przewodnictwa od temperatury (Rysunek 78) określono wartości E_a, które dla materiałów współdomieszkowanych jonami kobaltu i żelaza — zarówno bogatych w wapń, jak i w stront — pozostają zbliżone do wartości uzyskanych dla próbek referencyjnych. Obserwowane różnice, rzędu 0,1–0,15 eV, są jedynie nieznacznie większe od błędu ich wyznaczenia i nie pozwalają na jednoznaczne wnioskowanie o zmianie mechanizmu przewodnictwa w wyniku domieszkowania względem materiałów referencyjnych. Uzyskane wartości E_a (~1,0–1,2 eV) są wskazują na dominujący udział wakancji tlenowych w transporcie ładunku (składowa jonowa przewodnictwa) oraz mniej znaczy udział dziur elektronowych (składowa elektronowa przewodnictwa).

5. Podsumowanie i wnioski

Analiza uzyskanych wyników pozwoliła na ocenę wpływ stosunku ilości Ca/Sr w podsieci A na symetrię sieci krystalicznej, położenie domieszek (Co/Fe) oraz wynikające z tego konsekwencje dla właściwości funkcjonalnych materiałów. Określono cechy mikrostrukturalne, strukturalne i redukcyjne proszków i spieków, a następnie ich potencjał aplikacyjny poprzez ocenę aktywności katalitycznej dla proszków oraz przewodnictwa elektrycznego dla spieków. Umożliwiło to wskazanie zależności między składem chemicznym, niestechiometrią i domieszkowaniem a strukturą i właściwościami funkcjonalnymi badanych perowskitów.

Analiza spieków referencyjnych $Ca_{1-x}Sr_xTiO_3$ (1400°C) pozwoliła na ocenę wpływu stosunku Ca/Sr i metody syntezy na strukturę i mikrostrukturę. We wszystkich próbkach główną fazą była faza o strukturze perowskitu, a rosnąca zawartość strontu powodowała zmianę symetrii – od ortorombowej w $CaTiO_3$, przez tetragonalną, po regularną w $SrTiO_3$ – przy jednoczesnym wzroście objętości komórki elementarnej. Stosunek Ca/Sr decyduje więc o symetrii krystalicznej, co w dalszej części pracy okazało się istotne dla zachowania domieszek - możliwości wbudowania oraz przyjętego stopnia utlenienia. Wszystkie próbki referencyjne miały charakter dielektryczny, a różnice w przewodnictwie wynikały z efektów mikrostrukturalnych. Do dalszych badań wybrano układy: $Ca_{0,8}Sr_{0,2}TiO_3$ (struktura ortorombowa) i $Ca_{0,2}Sr_{0,8}TiO_3$ (struktura tetragonalna i regularna) jako reprezentatywne składy wyjściowe, a zmodyfikowana metoda cytrynianowa została przyjęta jako podstawowa metoda syntezy ze względu na korzystniejsze właściwości mikrostrukturalne materiałów.

Zachowanie jonów domieszek (Co/Fe) w materiałach proszkowych zależało od stosunku Ca/Sr w podsieci A. Materiały bogate w wapń charakteryzowały się większym udziałem jonów Co^{2+} związanych ze strukturą, przy równoczesnej tendencji do tworzenia fazy $CoTiO_3$, która ulegała nasileniu wskutek wprowadzenia niestechiometrii. W materiałach bogatych w stront rejestrowano większy udział jonów Co^{3+}, co wskazuje na obecność tlenków kobaltu na powierzchni, przy czym zjawisko to ujawniało się również wyraźniej w obecności niedoboru kationów w podsieci A. Analiza XRD, TPR i XANES potwierdziła skuteczne zastępowanie jonów Ti^{4+} przez jony żelaza (obecność głównie Fe^{3+} i Fe^{4+}), co świadczy o większej zdolności do wiązania jonów żelaza w sieci perowskitu, mniejszej podatności na segregację. Współdomieszkowanie Co i Fe wskazuje na mechanizm

kompensacyjny, stabilizujący bardziej utlenione formy jonów metali w strukturze. Jony żelaza pozostawały silniej związane z siecią niezależnie od składu podsieci A, natomiast udział form Co^{2+}/Co^{3+} był determinowany przez stosunek Ca/Sr, analogicznie jak w przypadku materiałów z pojedynczą domieszką kobaltu. Niestechiometria wzmacniała skłonność do segregacji jonów domieszek i w warunkach redukcyjnych sprzyjała powstawaniu fazy stopowej Co–Fe.

Analiza wpływu domieszek na symetrię perowskitu w materiałach bogatych w stront wykazała, że wprowadzenie jonów kobaltu do sieci prowadziło do obniżenia symetrii (do fazy tetragonalnej), co wskazuje na niewielką odporność fazy regularnej na deformacje wywołane ich obecnością. W przypadku jonów żelaza taki efekt nie występował – ich wprowadzenie nie powodowało deformacji skutkujących obniżeniem symetrii, co pozwalało na zachowanie struktury perowskitu. We współdomieszkowanych materiałach również nie obserwowano obniżenia symetrii, co potwierdza istotną rolę jonów żelaza w utrzymaniu stabilności tej struktury.

W reakcjach rozkładu amoniaku i utleniania metanolu kluczową rolę odgrywały jony kobaltu oraz stosunek Ca/Sr w podsieci A, determinujący charakter (kwasowo-zasadowy) powierzchni materiałów. W rozkładzie amoniaku wyższą aktywność wykazywały próbki bogate w wapń, których słabiej zasadowy charakter sprzyjał adsorpcji NH_3, a obecność domieszki kobaltu dodatkowo wzmacniała to oddziaływanie. W procesie utleniania metanolu aktywność wszystkich materiałów pozostawała niska, co wyklucza je jako perspektywiczne katalizatory tej reakcji, jednak próbki bogate w stront osiągały lepsze wyniki niż bogate w wapń. Można to wiązać z bardziej zasadowym charakterem powierzchni, większą zdolnością do adsorpcji reagentów oraz większą mobilnością tlenu w regularnej strukturze układu bogatego w stront. W reakcji NH_3-SCR materiały bogate w wapń odznaczały się wyższą konwersją i selektywnością względem N_2 oraz niższą emisją N_2O. Wynik ten można powiązać z ich mniej zasadowym charakterem powierzchni, sprzyjającym adsorpcji amoniaku, a także z obecnością jonów Fe^{3+} i Fe^{3+}, które dzięki zdolności do zmiany stopnia utlenienia mogły wspierać udział tlenu sieciowego w mechanizmie reakcji. W testach fotokatalitycznych badano materiały zawierające jony żelaza oraz próbki współdomieszkowane (Co,Fe). Obecność żelaza prowadziła do umiarkowanej aktywności, niższej niż w przypadku typowych fotokatalizatorów. Współdomieszkowanie obniżało

aktywność pomimo poszerzenia zakresu absorpcji, co wskazuje, że wpływ mikrostruktury dominował nad korzyściami wynikającymi z poszerzonego zakresu absorpcji światła.

W redukcji chloranów przebadano modelowy układ $Ca_{0,8}Sr_{0,2}Ti_{0.95}Fe_{0,05}O_3$ impregnowany 5% mas. Pt, który wykazał bardzo wysoką skuteczność, osiągając pełną konwersję w krótkim czasie, znacznie krótszym niż w przypadku klasycznych układów. Wynik ten potwierdza, że perowskity modyfikowane jonami żelaza mogą pełnić rolę nie tylko stabilnych nośników aktywnej fazy, lecz także aktywnie uczestniczyć w transporcie elektronów. Tak dobry rezultat jest więc najprawdopodobniej efektem synergii dwóch czynników, które zapewniał zastosowany materiał perowskitowy – zasadowy charakter powierzchni warunkowany przez pierwiastki podsieci A oraz szybki transport elektronów zapewniony przez jony żelaza z podsieci B. Dodatkowo wykazano, że mechanizm tej reakcji jest wspomagany procesami fotokatalitycznymi.

Wpływ domieszkowania na mikrostrukturę i zachowanie domieszek w spiekach zależał zarówno od rodzaju wprowadzonych jonów, jak i od stosunku ilości Ca/Sr w podsieci A. W przypadku kobaltu, w materiałach bogatych w wapń obserwowano zmniejszenie średniego rozmiaru ziaren, natomiast w układach bogatych w stront następował ich wzrost. W obu grupach materiałów pojawiały się fazy dodatkowe, takie jak tlenki kobaltu czy $CoTiO_3$. Kobalt obecny w sieci występował głównie jako Co^{2+} zastępujący Ti^{4+}, przy czym większa ilość jonów pozostawała związana ze strukturą w materiałach bogatych w stront. Wprowadzenie jonów żelaza prowadziło do zahamowania wzrostu ziaren. Na podstawie analizy parametrów sieciowych można stwierdzić, że część żelaza pozostawała związana ze strukturą perowskitu (głównie jonów Fe^{4+} i Fe^{3+}), jednak wyniki badań strukturalnych, mikrostrukturalnych i redukowalności potwierdziły również znaczną tendencję do segregacji i tworzenia faz dodatkowych (m.in. Fe_3O_4, fazy w układzie Fe–Ti–O). W przypadku współdomieszkowania obserwowano zahamowanie wzrostu ziaren, szczególnie wyraźne w układach bogatych w stront, co można powiązać z wpływem obecności jonów żelaza. Jednocześnie rola i stopień związania poszczególnych jonów żelaza/kobaltu ze strukturą pozostają trudne do jednoznacznego określenia, gdyż oba rodzaje domieszki powodują podobny stopień deformacji sieci, jak zaobserwowano w próbkach z pojedynczymi domieszkami. Niestechiometria w podsieci A dodatkowo sprzyjała

uwolnieniu domieszek z sieci perowskitu w postaci metalicznej fazy Co–Fe w warunkach redukujących.

Przewodnictwo elektryczne kształtowały różnice w strukturze i mikrostrukturze materiałów, będące konsekwencją stosunku ilości wapnia do ilości strontu w podsieci A oraz obecności domieszki. W spiekach domieszkowanych jonami kobaltu przewodnictwo było zróżnicowane: w materiałach bogatych w wapń obecność kobaltu w sieci perowskitu nie zwiększała przewodnictwa, które pozostawało na poziomie próbek odniesienia lub było niższe, co wiązało się z obecnością faz dodatkowych i większym udziałem granic międzyziarnowych. W materiałach bogatych w stront obserwowano natomiast niewielki wzrost przewodnictwa, wynikający z częściowego podstawienia Ti^{4+} przez Co^{2+}/Co^{3+}, generowania nośników dziurowych oraz korzystniejszej mikrostruktury. Transport ładunku miał w obu seriach charakter jonowy, przy czym w materiałach bogatych w stront w niższych temperaturach pojawiał się dodatkowy udział nośników dziurowych. Domieszkowanie jonami żelaza również prowadziło do efektów zależnych od stosunku ilości Ca/Sr. W materiałach bogatych w wapń przewodnictwo pozostawało na poziomie przewodnictwa próbek referencyjnych, co wskazuje na równoważenie efektów ograniczających (większa liczba granic międzyziarnowych) i sprzyjających (udział Fe^{3+} w transporcie ładunku). W układach bogatych w stront odnotowano wzrost przewodnictwa względem próbek odniesienia. Mechanizm jonowy dominował, a udział przewodnictwa o charakterze dziurowym pojawiał się głównie w niższych temperaturach, choć w mniejszym stopniu niż dla kobaltu, co można wiązać z obecnością bardziej utlenionych form żelaza. W przypadku współdomieszkowania jonami kobaltu i żelaza przewodnictwo w obu seriach nieznacznie rosło, mimo mniej korzystnej mikrostruktury (drobniejsze ziarna, większa liczba granic międzyziarnowych). Wskazuje to, że efekt podstawienia Ti^{4+} jonami domieszek oraz generowanie wakancji tlenowych odgrywały pewną rolę, jednak obserwowany wzrost nie był znaczący. Wartości energii aktywacji sugerują, że przewodnictwo w tych materiałach ma charakter jonowy. Generalnie, wartości przewodnictwa w atmosferze powietrza wszystkich domieszkowanych materiałów nie są na tyle wysokie aby materiały te mogły być zastosowane np. jako materiały elektrodowe w urządzeniach elektrochemicznych.

Analiza materiałów modyfikowanych jonami kobaltu pozwoliła prześledzić zmiany struktury perowskitu w funkcji temperatury. W próbkach proszkowych (900°C) jony kobaltu

były w pewnym stopniu związane z siecią krystaliczną, obok obecnych faz $CoTiO_3$ i tlenków kobaltu. Podniesienie temperatury (1200°C) powodowało częściową migrację jonów domieszki – część ulegała odparowaniu w postaci lotnego CoO, a pozostałe wpływały na zmianę proporcji odmian krystalicznych. W materiałach bogatych w stront sprzyjało to przejściu od fazy tetragonalnej ku regularnej, natomiast w materiałach bogatych w wapń ortorombowa sieć ułatwiała migrację jonów ku powierzchni i ograniczała ich ilość pozostającą w objętości perowskitu. W temperaturze 1400°C proces opuszczania układu przez kobalt nasilał się: w materiałach bogatych w wapń skutkowało to mniejszą zawartością kobaltu w sieci, a w materiałach bogatych w stront obserwowano ponowny wzrost udziału fazy tetragonalnej względem regularnej. Wyniki wskazują, że ortorombowa sieć w materiałach bogatych w wapń początkowo sprzyja wiązaniu jonów kobaltu, lecz w wysokich temperaturach ułatwia ich uwalnianie, natomiast w układach bogatych w stront zmiany temperatury prowadzą do nieliniowej zmiany proporcji odmian krystalicznych, związanej z obecnością i migracją jonów kobaltu.

Uzyskane wyniki potwierdziły zasadnicze założenia przyjęte we wstępnych hipotezach. Wykazano, że stosunek ilości Ca/Sr w podsieci A determinuje symetrię struktury perowskitu i wpływa na stabilność domieszek w podsieci B (hipoteza i). Domieszkowanie jonami kobaltu i żelaza prowadziło do modyfikacji struktury defektów oraz zmian właściwości elektrycznych i katalitycznych (hipoteza ii), przy czym stopień związania domieszek zależał zarówno od ich charakteru, jak i od postaci materiału: w proszkach jony żelaza pozostawały silniej związane z siecią niż jony kobaltu, natomiast w spiekach obserwowano segregację obu domieszek. Zastosowanie komplementarnych metod XRD, XAS i TPR umożliwiło pełną charakterystykę materiałów, co potwierdziło hipotezę iii. Natomiast wpływ niestechiometrii w podsieci A okazał się na ogół nieznaczny, a w przypadku materiałów bogatych w wapń domieszkowanych kobaltem sprzyjał segregacji tlenków kobaltu, co oznacza, że hipoteza iv nie została potwierdzona. Jednocześnie domieszkowanie prowadziło do powstawania wakancji tlenowych i zmian w przewodnictwie oraz aktywności katalitycznej, co pozostaje w zgodzie z hipotezą v. Wyniki jednoznacznie wskazują, że skład podsieci A, rodzaj domieszek i warunki syntezy wspólnie determinują właściwości funkcjonalne badanych perowskitów.

Podsumowując, niniejsza praca wnosi istotny wkład w zrozumienie powiązań między składem, strukturą a właściwościami funkcjonalnymi materiałów perowskitowych z układu $CaTiO_3$–$SrTiO_3$. Uzyskane wyniki podkreślają znaczenie symetrii sieci krystalicznej dla zachowania domieszek oraz rolę kobaltu i żelaza w kształtowaniu struktury defektów. Wykazano, że procesy transportowe i katalityczne są powiązane ze strukturą defektów sieci, w tym z obecnością wakancji tlenowych, co wskazuje na kluczową rolę inżynierii defektów, w tym przede wszystkim kontrolowanego domieszkowania, jako skutecznego narzędzia w projektowaniu nowych materiałów do zastosowań katalitycznych i elektrochemicznych.

Spis rysunków

Rysunek 1. Idealna struktura perowskitu ABO_3: a) kation w pozycji B w centrum komórki elementarnej oraz jego oktaedryczne otoczenie $[BO_6]$; b) kation w pozycji A w centrum komórki oraz jego otoczenie koordynacyjne $[AO_{12}]$..... 8

Rysunek 2. Schematyczne przedstawienie możliwych osi obrotu oktaedrów w strukturze perowskitowej: a) oś symetrii trójkrotnej, b) oś symetrii dwukrotnej, c) oś symetrii czterokrotnej. 10

Rysunek 3. Struktury warstwowe wybranych faz pochodnych perowskitu: a) układ typu Ruddlesdena–Poppera, b) układ typu Diona–Jacobsona, c) układ typu Aurivilliusa. 13

Rysunek 4. Struktura perowskitu ABO_3: a) idealna (bez wychyleń), b) z jednoczesnym wychyleniem oktaedrów $[BO_6]$. 14

Rysunek 5. Schemat rozszczepienia orbitali d kationu Co^{3+} w konfiguracji wysokospinowej w idealnym polu oktaedrycznym oraz w przypadku deformacji oktaedru w wyniku efektu Jahna–Tellera: elongacja wzdłuż osi z (wydłużenie wiązań B-O), kompresja wzdłuż osi z (skrócenie wiązań B-O). 15

Rysunek 6. Struktura ABO_3: a) idealna, b) z przesunięciem kationu B względem centrum oktaedru $[BO_6]$. .. 17

Rysunek 7. Struktura ABO_3: a) idealna, b) z przesunięciem kationu w pozycji A. 17

Rysunek 8. Schemat trybu „breathing" w strukturze perowskitu – naprzemienne rozszerzanie i ściskanie oktaedrów $[BO_6]$ w wyniku zmian stopnia utlenienia kationów w pozycji B. Strzałki wskazują kierunki przesunięć jonów tlenu. 18

Rysunek 9. Schematyczny diagram Brouwera dla tlenku metalu przejściowego typu $MO_{1-\delta}$ wykazującego przewodnictwo typu n lub p w zależności od $p(O_2)$..... 22

Rysunek 10. Przewodnictwo elektryczne monokryształu $SrTiO_3$ w funkcji temperatury i ciśnienia parcjalnego tlenu [47]..... 23

Rysunek 11. Schemat mechanizmu procesu fotokatalitycznego na powierzchni perowskitu tlenkowego obejmujący: (1) absorpcję promieniowania i generowanie pary elektron–dziura ($e^- – h^+$), (2) separację i migrację nośników ładunku do powierzchni, (3) reakcje redoks z udziałem cząsteczek O_2 i H_2O prowadzące do powstania reaktywnych form tlenu ($\bullet O_2^-$, $\bullet OH$) oraz (4) utlenianie zanieczyszczeń organicznych do CO_2 i H_2O. 45

Rysunek 12. Dyfrakcja promieniowania X na węzłach sieci krystalicznej – graficzna ilustracja prawa Bragga. 59

Rysunek 13. Mikrofotografie SEM, średni skład chemiczny (wyniki analizy EDS) materiałów referencyjnych, bogatych w wapń oraz bogatych w stront, otrzymanych na drodze zmodyfikowanej metody cytrynianowej. 78

Rysunek 14. Mikrofotografie SEM, średni skład chemiczny (wyniki analizy EDS) materiałów referencyjnych, bogatych w wapń oraz bogatych w stront, otrzymanych na drodze zmodyfikowanej metody cytrynianowej. 79

Rysunek 15. Mikrofotografie SEM, średni skład chemiczny (wyniki analizy EDS) materiałów referencyjnych, bogatych w wapń oraz bogatych w stront, otrzymanych metodą reakcji w fazie stałej. 81

Rysunek 16. Rozkład wielkości ziaren dla materiałów referencyjnych głównej serii, bogatych w wapń oraz bogatych w stront, otrzymanych metodą reakcji w fazie stałej..... 82

Rysunek 17. Mikrofotografie SEM (detektor BSE, powiększenie 5000x) oraz analiza EDS w trybie mapowania dla materiałów referencyjnych, bogatych w Ca i bogatych w Sr, syntezowanych na drodze zmodyfikowanej metody cytrynianowej..... 84

Rysunek 18. Mikrofotografie SEM (detektor BSE, powiększenie 5000x) oraz analiza EDS w trybie mapowania dla materiałów referencyjnych, bogatych w Ca i bogatych w Sr, syntezowanych metodą reakcji w fazie stałej. 84

Rysunek 19. Dyfraktogramy materiałów referencyjnych otrzymanych zmodyfikowaną metodą cytrynianową; na wykresie zaznaczono pozycje refleksów dla struktur wzorcowych: regularnej $SrTiO_3$ (Pm-3m, ICDD Nr 98-005-6717), tetragonalnej $Sr_{0,65}Ca_{0,35}TiO_3$ (I4/mcm, ICDD Nr 98-009-4572) oraz ortorombowej $CaTiO_3$ (Pnma, ICDD Nr 98-016-2910). 85

Rysunek 20. Dyfraktogramy materiałów referencyjnych otrzymanych na drodze reakcji w fazie stałej; na wykresie zaznaczono pozycje refleksów dla struktur wzorcowych: regularnej $SrTiO_3$ (Pm-3m, ICDD Nr 98-005-6717), tetragonalnej $Sr_{0,65}Ca_{0,35}TiO_3$ (I4/mcm, ICDD Nr 98-009-4572) oraz ortorombowej $CaTiO_3$ (Pnma, ICDD Nr 98-016-2910). 87

Rysunek 21. Parametry komórki elementarnej dla materiałów referencyjnych otrzymanych na drodze zmodyfikowanej metody cytrynianowej oraz metodą reakcji w fazie stałej w funkcji zawartości jonów strontu. 90

Rysunek 22. Przewodność elektryczna materiałów referencyjnych otrzymanych na drodze zmodyfikowanej metody cytrynianowej w funkcji temperatury, przestawiona w układzie współrzędnych Arrheniusa. 92

Rysunek 23. Przewodność elektryczna materiałów referencyjnych otrzymanych metodą reakcji w fazie stałej w funkcji temperatury, przedstawiona w układzie współrzędnych Arrheniusa. 92

Rysunek 24. Mikrofotografie SEM materiałów proszkowych bogatych w wapń oraz bogatych w stront domieszkowanych jonami kobaltu, wraz z wynikami analizy EDS dla wybranych próbek (Ca_0.8_s_5Co oraz Sr_0.8_n_5Co). 95

Rysunek 25. Dyfraktogramy materiałów proszkowych bogatych w wapń (A) i bogatych w stront (B) domieszkowanych jonami kobaltu. Na wykresie zaznaczono pozycje refleksów dla struktur wzorcowych: regularnej $SrTiO_3$ (Pm-3m, ICDD Nr 98-005-6717), tetragonalnej $Sr_{0,65}Ca_{0,35}TiO_3$ (I4/mcm, ICDD Nr 98-009-4572) oraz ortorombowej $CaTiO_3$ (Pnma, ICDD Nr 98-016-2910). 96

Rysunek 26. Dyfraktogram próbki „$CoTiO_3$ – główna" wraz ze składem fazowym wyznaczonym metodą dopasowania Rietvelda. 100

Rysunek 27. Profile I TPR i II TPR dla serii materiałów proszkowych bogatych w wapń domieszkowanych jonami kobaltu oraz dla próbek referencyjnych (Ca_1.0_s, Ca_0.8_s). 101

Rysunek 28. Profile I TPR i II TPR dla serii materiałów proszkowych bogatych w stront domieszkowanych jonami kobaltu oraz dla próbek referencyjnych (Sr_0.8_s i Sr_1.0_s). 103

Rysunek 29. Znormalizowane widma XANES dla krawędzi K kobaltu zarejestrowane dla materiałów proszkowych domieszkowanych jonami kobaltu (w ilości 5% mol.) wraz z widmami wzorcowymi (A). Panel (B) przedstawia wykres służący do wyznaczenia pozycji skoku krawędzi (E_0) metodą połowy wysokości skoku, natomiast panel (C) zawiera wykres liniowej korelacji opracowanej w celu wyznaczenia stopnia utlenienia jonów kobaltu na podstawie obszaru XANES, z wykorzystaniem metody połowy skoku krawędzi (B). 105

Rysunek 30. Znormalizowane widma XANES dla krawędzi K tytanu zarejestrowane dla referencyjnych i domieszkowanych jonami kobaltu materiałów proszkowych bogatych w wapń wraz z odpowiednimi widmami zarejestrowanymi dla TiO_2 oraz próbki „$CoTiO_3$ – główna". 110

Rysunek 31. Znormalizowane widma XANES dla krawędzi K tytanu zarejestrowane dla referencyjnych i domieszkowanych jonami kobaltu materiałów proszkowych bogatych w stront wraz z odpowiednimi widmami zarejestrowanymi dla TiO_2 oraz próbki „$CoTiO_3$ – główna". 111

Rysunek 32. Konwersja NH_3 w funkcji temperatury dla materiałów proszkowych bogatych w wapń i bogatych w stront, domieszkowanych jonami kobaltu, wraz z oznaczeniem charakterystycznych temperatur (T_{10}, T_{50}). 113

Rysunek 33. Konwersja CH_3OH w funkcji temperatury dla materiałów proszkowych bogatych w wapń i bogatych w stront, domieszkowanych jonami kobaltu, wraz z oznaczeniem charakterystycznych temperatur (T_{10}, T_{50}, T_{90}). 117

Rysunek 34. Mikrofotografie SEM (zarejestrowane z użyciem detektora SE/BSE), wraz ze średnim składem chemicznym (wyniki EDS) oraz mapą rozmieszczenia żelaza (tryb mapowania EDS) dla materiałów proszkowych bogatych w wapń i bogatych w stront domieszkowanych jonami żelaza w ilości 5% mol. względem tytanu. 120

Rysunek 35. Dyfraktogramy materiałów proszkowych bogatych w wapń (A) i bogatych w stront (B) domieszkowanych jonami żelaza. Na wykresie zaznaczono pozycje refleksów dla struktur wzorcowych: regularnej $SrTiO_3$ (Pm-3m, ICDD Nr 98-005-6717), tetragonalnej $Sr_{0,65}Ca_{0,35}TiO_3$ (I4/mcm, ICDD Nr 98-009-4572) oraz ortorombowej $CaTiO_3$ (Pnma, ICDD Nr 98-016-2910). 121

Rysunek 36. Profile I (linie przerywane) i II (linie ciągłe) TPR dla materiałów proszkowych bogatych w wapń domieszkowanych jonami żelaza (A). Profile II TPR dla próbek zawierających 5% mol. jonów żelaza oraz

próbki referencyjnej (B). Dyfraktogramy materiałów zawierających 5% mol. jonów żelaza po drugim cyklu TPR – refleks o największej intensywności, charakterystyczny dla fazy metalicznego żelaza (C). 124

Rysunek 37. Profile I (linie przerywane) i II (linie ciągłe) TPR dla materiałów proszkowych bogatych w stront domieszkowanych jonami żelaza (A). Profile II TPR dla próbek zawierających 5% mol. jonów żelaza oraz próbki referencyjnej (B). Dyfraktogramy materiałów zawierających 5% mol. jonów żelaza po drugim cyklu TPR – refleks o największej intensywności, charakterystyczny dla fazy metalicznego żelaza (C). 125

Rysunek 38. Znormalizowane widma XANES dla krawędzi K żelaza zarejestrowane dla materiałów proszkowych domieszkowanych jonami żelaza (w ilości 5% mol.) wraz z widmami dla materiałów wzorcowych (A). Panel (B) przedstawia wykres służący do wyznaczenia pozycji skoku krawędzi (E_0) metodą połowy wysokości skoku, natomiast panel (C) zawiera wykres liniowej korelacji opracowanej w celu wyznaczenia stopnia utlenienia jonów żelaza na podstawie obszaru XANES, z wykorzystaniem metody połowy skoku krawędzi. 127

Rysunek 39. Znormalizowane widma XANES dla krawędzi K tytanu zarejestrowane dla referencyjnych i domieszkowanych jonami żelaza materiałów proszkowych bogatych w wapń wraz z porównaniem widm dla próbek referencyjnych i układów domieszkowanych jonami żelaza. 130

Rysunek 40. Znormalizowane widma XANES dla krawędzi K tytanu zarejestrowane dla referencyjnych i domieszkowanych jonami żelaza materiałów proszkowych bogatych w stront wraz z porównaniem widm dla próbek referencyjnych i układów domieszkowanych jonami żelaza. 131

Rysunek 41. Konwersja amoniaku w procesie NH_3-SCO dla materiałów proszkowych bogatych w wapń oraz bogatych w stront domieszkowanych jonami żelaza. 132

Rysunek 42. Konwersja NH_3 i NO_x w procesie NH_3-SCR dla materiałów proszkowych bogatych w wapń domieszkowanych jonami żelaza wraz z selektywnością do N_2 i N_2O. 134

Rysunek 43. Konwersja NH_3 i NO_x w procesie NH_3-SCR dla materiałów proszkowych bogatych w stront domieszkowanych jonami żelaza wraz z selektywnością do N_2 i N_2O. 135

Rysunek 44. Stopień rozkładu jonów ClO_3^- w funkcji czasu reakcji w trzech kolejnych cyklach: I cykl – reakcja fotokatalityczna z udziałem światła (▲), II cykl – reakcja w ciemności (●), III cykl – reakcja fotokatalityczna z udziałem światła generowanego przez fotoreaktor (■). Wstawka graficzna przedstawia znormalizowaną szybkość reakcji oraz wartości względnej aktywności katalitycznej (WAK). 138

Rysunek 45. Zmiany widm absorpcji błękitu metylenowego w czasie jego fotodegradacji w obecności materiałów proszkowych Ca_0.8_s_5Fe i Sr_0.8_s_5Fe. 141

Rysunek 46. Mikrofotografie SEM (zarejestrowane z użyciem detektora T2) dla materiałów proszkowych bogatych w wapń i bogatych w stront współdomieszkowanych jonami kobaltu i żelaza. 146

Rysunek 47. Dyfraktogramy materiałów proszkowych bogatych w wapń i bogatych w stront współdomieszkowanych jonami kobaltu i żelaza. Na wykresie zaznaczono pozycje refleksów dla struktur wzorcowych: regularnej $SrTiO_3$ (Pm-3m, ICDD Nr 98-005-6717), tetragonalnej $Sr_{0,65}Ca_{0,35}TiO_3$ (I4/mcm, ICDD Nr 98-009-4572) oraz ortorombowej $CaTiO_3$ (Pnma, ICDD Nr 98-016-2910). 148

Rysunek 48. Profile I i II TPR (odpowiednio linia kreskowa i ciągła) dla materiałów proszkowych współdomieszkowanych jonami kobaltu i żelaza (A). Zestawienie profili II TPR dla próbek współdomieszkowanych jonami kobaltu i żelaza oraz próbek referencyjnych (Ca_0.8_s i Sr_0.8_s) (B). Dyfraktogramy materiałów po drugim cyklu TPR – refleks o najwyższej intensywności charakterystyczny dla fazy $Co_{0,75}Fe_{0,25}$ (C). 150

Rysunek 49. Zestawienie profili II TPR dla materiałów proszkowych współdomieszkowanych jonami kobaltu i żelaza oraz odpowiadających im składów próbek zawierających jeden rodzaj domieszki. 152

Rysunek 50. Znormalizowane widma XANES dla krawędzi K kobaltu zarejestrowane dla materiałów proszkowych współdomieszkowanych jonami kobaltu i żelaza wraz z widmami wzorcowymi (A). Panel (B) przedstawia wykres służący do wyznaczenia pozycji skoku krawędzi (E_0) metodą połowy wysokości skoku, natomiast panel (C) zawiera wykres liniowej korelacji opracowanej w celu wyznaczenia stopnia utlenienia jonów kobaltu na podstawie obszaru XANES, z wykorzystaniem metody połowy skoku krawędzi (B). 154

Rysunek 51. Znormalizowane widma XANES dla krawędzi K żelaza zarejestrowane dla materiałów proszkowych współdomieszkowanych jonami kobaltu i żelaza wraz z widmami wzorcowymi (A). Panel (B) przedstawia wykres służący do wyznaczenia pozycji skoku krawędzi (E_0) metodą połowy wysokości skoku,

natomiast panel (C) zawiera wykres liniowej korelacji opracowanej w celu wyznaczenia stopnia utlenienia jonów żelaza na podstawie obszaru XANES, z wykorzystaniem metody połowy skoku krawędzi (B). 155

Rysunek 52. Znormalizowane widma XANES dla krawędzi K tytanu zarejestrowane dla referencyjnych i współdomieszkowanych jonami kobaltu i żelaza materiałów proszkowych bogatych w wapń wraz z porównaniem próbek referencyjnych..... 160

Rysunek 53. Znormalizowane widma XANES dla krawędzi K tytanu zarejestrowane dla referencyjnych i współdomieszkowanych jonami kobaltu i żelaza materiałów proszkowych bogatych w stront wraz z porównaniem próbek referencyjnych..... 161

Rysunek 54. Mikrofotografie SEM, średni skład chemiczny (wyniki analizy EDS) dla materiałów spiekanych (1400°C) domieszkowanych jonami kobaltu oraz próbek referencyjnych. 164

Rysunek 55. Rozkład wielkości ziaren dla materiałów spiekanych (1400°C) domieszkowanych jonami kobaltu oraz próbek referencyjnych..... 165

Rysunek 56. Mikrofotografie SEM (detektor BSE, powiększenie 5000x) oraz analiza EDS w trybie mapowania dla materiałów spiekanych (1400°C) domieszkowanych jonami kobaltu. 166

Rysunek 57. Mikrofotografie SEM oraz średni skład chemiczny (wyniki EDS) dla materiałów spiekanych (1200°C) domieszkowanych jonami kobaltu. 167

Rysunek 58. Dyfraktogramy materiałów spiekanych (1400°C) bogatych w wapń (A) i bogatych w stront (B) domieszkowanych jonami kobaltu, na wykresie zaznaczono pozycje refleksów dla struktur wzorcowych: regularnej $SrTiO_3$ (Pm-3m, ICDD Nr 98-005-6717), tetragonalnej $Sr_{0,65}Ca_{0,35}TiO_3$ (I4/mcm, ICDD Nr 98-009-4572) oraz ortorombowej $CaTiO_3$ (Pnma, ICDD Nr 98-016-2910). 169

Rysunek 59. Profile I TPR i II TPR dla serii materiałów spiekanych bogatych w wapń (1400°C) domieszkowanych jonami kobaltu. 175

Rysunek 60. Profile I TPR i II TPR dla serii materiałów spiekanych bogatych w stront (1400°C) domieszkowanych jonami kobaltu. 177

Rysunek 61. Mikrofotografie SEM materiałów spiekanych (1400°C) domieszkowanych jonami kobaltu po drugim cyklu TPR, wraz z wynikami punktowej analizy EDS..... 177

Rysunek 62. Porównanie profili I TPR dla materiałów Ca_0.8_s_5Co, Ca_0.8_n_5Co, Sr_0.8_s_5Co oraz Sr_0.8_n_5Co, zarejestrowanych dla próbek w formie proszków i spieków. 179

Rysunek 63. Przewodnictwo elektryczne materiałów spiekanych bogatych w wapń (1400°C) domieszkowanych jonami kobaltu wraz z przewodnictwem próbki referencyjnej (Ca_0.8_s), przedstawione w układzie współrzędnych Arrheniusa wraz z wyznaczoną energią aktywacji (E_a). 182

Rysunek 64. Przewodnictwo elektryczne materiałów spiekanych bogatych w stront (1400°C) domieszkowanych jonami kobaltu wraz z przewodnictwem próbki referencyjnej (Sr_0.8_s), przedstawione w układzie współrzędnych Arrheniusa wraz z wyznaczoną energią aktywacji (E_a) w zakresie niskotemperaturowym (NT) i wysokotemperaturowym (WT). 182

Rysunek 65. Przewodnictwo elektryczne materiałów spiekanych (1200°C) domieszkowanych jonami kobaltu przedstawione w układzie współrzędnych Arrheniusa. 185

Rysunek 66. Mikrofotografie SEM oraz średni skład chemiczny (wyniki analizy EDS) dla materiałów spiekanych (1400°C) domieszkowanych jonami żelaza oraz próbek referencyjnych. 187

Rysunek 67. Rozkład wielkości ziaren dla materiałów spiekanych (1400°C) domieszkowanych jonami żelaza oraz próbek referencyjnych..... 187

Rysunek 68. Dyfraktogramy materiałów spiekanych (1400°C) bogatych w wapń (A) i bogatych w stront (B) domieszkowanych jonami żelaza. Na wykresie zaznaczono pozycje refleksów dla struktur wzorcowych: regularnej $SrTiO_3$ (Pm-3m, ICDD Nr 98-005-6717), tetragonalnej $Sr_{0,65}Ca_{0,35}TiO_3$ (I4/mcm, ICDD Nr 98-009-4572) oraz ortorombowej $CaTiO_3$ (Pnma, ICDD Nr 98-016-2910). 189

Rysunek 69. Profile I TPR i II TPR dla serii materiałów spiekanych bogatych w wapń (1400°C) domieszkowanych jonami żelaza..... 195

Rysunek 70. Profile I TPR i II TPR dla serii materiałów spiekanych bogatych w stront (1400°C) domieszkowanych jonami żelaza..... 196

Rysunek 71. Przewodnictwo elektryczne materiałów spiekanych bogatych w wapń (1400°C) domieszkowanych jonami żelaza wraz z próbką referencyjną (Ca_0.8_s), przedstawione w układzie współrzędnych Arrheniusa wraz z wyznaczoną energią aktywacji (E_a). 198

Rysunek 72. Przewodnictwo elektryczne materiałów spiekanych bogatych w stront (1400°C) domieszkowanych jonami żelaza oraz próbki referencyjnej (Sr_0.8_s), przedstawione w układzie współrzędnych Arrheniusa wraz z wyznaczoną energią aktywacji (E_a) w zakresie niskotemperaturowym (NT) i wysokotemperaturowym (WT). 199

Rysunek 73. Mikrofotografie SEM, średni skład chemiczny (wyniki analizy EDS) dla materiałów spiekanych (1400°C) współdomieszkowanych jonami kobaltu i żelaza. 201

Rysunek 74. Rozkład wielkości ziaren dla materiałów spiekanych (1400°C) współdomieszkowanych jonami kobaltu i żelaza. 202

Rysunek 75. Dyfraktogramy materiałów spiekanych (1400°C) bogatych w wapń (A) i bogatych w stront (B) współdomieszkowanych jonami kobaltu i żelaza, na wykresie zaznaczono pozycje refleksów dla struktur wzorcowych: regularnej $SrTiO_3$ (Pm-3m, ICDD Nr 98-005-6717), tetragonalnej $Sr_{0,65}Ca_{0,35}TiO_3$ (I4/mcm, ICDD Nr 98-009-4572) oraz ortorombowej $CaTiO_3$ (Pnma, ICDD Nr 98-016-2910). 203

Rysunek 76. Profile I TPR (linia ciągła) i II TPR (linia kreskowana) dla spieków współdomieszkowanych jonami kobaltu i żelaza, otrzymanych w temperaturze 1400°C: (A) materiały bogate w wapń, (B) materiały bogate w stront. (C) Dyfraktogramy uzyskane dla materiałów po II TPR. 207

Rysunek 77. Mikrofotografie SEM materiałów spiekanych (1400°C) współdomieszkowanych jonami kobaltu i żelaza po drugim cyklu TPR, wraz z wynikami punktowej analizy EDS. 209

Rysunek 78. Przewodnictwo elektryczne materiałów spiekanych bogatych w wapń (1400°C) współdomieszkowanych jonami kobaltu i żelaza wraz z próbkami referencyjnymi (Ca_0.8_s, Sr_0.8_s), przedstawione w układzie współrzędnych Arrheniusa wraz z wyznaczoną energią aktywacji (E_a). 211

Spis tabel

Tabela 1. Przykładowe związki typu ABO_3 wraz z wartościami współczynnika tolerancji Goldschmidta oraz symetrią sieci krystalicznej w temperaturze pokojowej [14]. 9

Tabela 2. Zestawienie podstawowych typów wychyleń oktaedrów [BO_6] według notacji Glazera dla wybranych struktur perowskitowych [17]. 11

Tabela 3. Promienie jonowe kationów metali przejściowych oraz kationów w pozycji A perowskitu [14]..... 36

Tabela 4. Przykładowe związki typu perowskitu stosowane jako katalizatory w różnych reakcjach oraz ich najważniejsze właściwości katalityczne. 43

Tabela 5. Skład nominalny materiałów referencyjnych oraz ich oznaczenia. 77

Tabela 6. Mediana wielkości ziaren oraz porowatość materiałów referencyjnych otrzymanych zmodyfikowaną metodą cytrynianową. 80

Tabela 7. Mediana wielkości ziaren oraz porowatość materiałów referencyjnych otrzymanych metodą reakcji w fazie stałej. 82

Tabela 8. Skład fazowy materiałów referencyjnych głównej serii otrzymanych na drodze zmodyfikowanej metody cytrynianowej..... 88

Tabela 9. Skład fazowy materiałów referencyjnych głównej serii otrzymanych metodą reakcji w fazie stałej. 88

Tabela 10. Objętości komórek elementarnych dla faz perowskitowych,..... 91

Tabela 11. Skład nominalny materiałów domieszkowanych jonami kobaltu oraz ich oznaczenia. 94

Tabela 12. Skład fazowy materiałów proszkowych serii domieszkowanej kobaltem oraz odpowiadających im składów referencyjnych. 96

Tabela 13. Średni rozmiar krystalitów fazy/faz perowskitowej w materiałach proszkowych serii domieszkowanej jonami kobaltu oraz odpowiadających im składów referencyjnych. 99

Tabela 14. Charakterystyczne temperatury konwersji NH_3 ($DeNH_3$) dla materiałów proszkowych bogatych w wapń i bogatych w stront, domieszkowanych jonami kobaltu oraz odpowiednich składów referencyjnych. 114

Tabela 15. Charakterystyczne temperatury konwersji CH_3OH (TOM) dla materiałów proszkowych bogatych w wapń i bogatych w stront, domieszkowanych jonami kobaltu. 117

Tabela 16. Skład nominalny materiałów domieszkowanych jonami żelaza oraz ich oznaczenia. 119

Tabela 17. Skład fazowy materiałów proszkowych serii domieszkowanej żelazem oraz odpowiadających im składów referencyjnych. 121

Tabela 18. Stopień fotodegradacji błękitu metylenowego (MB) w funkcji czasu dla materiałów proszkowych domieszkowanych jonami żelaza w ilości 5% mol. oraz dla odpowiednich składów referencyjnych (po odjęciu fotolizy). 141

Tabela 19. Skład nominalny materiałów współdomieszkowanych jonami kobaltu i żelaza oraz ich oznaczenia. 145

Tabela 20. Skład fazowy materiałów proszkowych serii współdomieszkowanej jonami kobaltu i żelaza oraz odpowiadających im składów referencyjnych. 148

Tabela 21. Stopień fotodegradacji błękitu metylenowego (MB) w funkcji czasu dla materiałów proszkowych współdomieszkowanych jonami kobaltu i żelaza. 163

Tabela 22. Skład fazowy materiałów spiekanych (1400°C) domieszkowanych jonami kobaltu oraz odpowiadających im składów referencyjnych. 169

Tabela 23. Parametry komórki elementarnej faz perowskitowych w materiałach spiekanych (1400°C) domieszkowanych jonami kobaltu oraz odpowiadających im składów referencyjnych. 170

Tabela 24. Objętości komórki elementarnej faz perowskitowych w materiałach spiekanych (1400°C) domieszkowanych jonami kobaltu oraz odpowiadających im składów referencyjnych. 171

Tabela 25. Skład fazowy materiałów spiekanych (1200°C) domieszkowanych jonami kobaltu. 173

Tabela 26. Objętości komórki elementarnej materiałów spiekanych (1200°C) domieszkowanych jonami kobaltu. 174

Tabela 27. Skład fazowy materiałów spiekanych (1400°C) domieszkowanych jonami żelaza oraz odpowiadających im składów referencyjnych. 190
Tabela 28. Parametry komórki elementarnej faz perowskitowych w materiałach spiekanych (1400°C) domieszkowanych jonami żelaza oraz odpowiadających im składów referencyjnych. 191
Tabela 29. Objętości komórki elementarnej faz perowskitowych w materiałach spiekanych (1400°C) domieszkowanych jonami żelaza oraz odpowiadających im składów referencyjnych. 192
Tabela 30. Skład fazowy materiałów spiekanych (1400°C) współdomieszkowanych jonami kobaltu i żelaza oraz odpowiadających im składów referencyjnych. 203
Tabela 31. Parametry komórki elementarnej faz perowskitowych w materiałach spiekanych (1400°C) współdomieszkowanych jonami kobaltu i żelaza oraz odpowiadających im składów referencyjnych. 205
Tabela 32. Objętości komórki elementarnej faz perowskitowych w materiałach spiekanych (1400°C) współdomieszkowanych jonami kobaltu i żelaza oraz odpowiadających im składów referencyjnych. 205

Literatura

1. West A (2014) Solid State Chemistry and its Applications, 2nd Edition, Student Edition. WILEY 584
2. Cheetham AK, Rao CNR, Feller RK (2006) Structural diversity and chemical trends in hybrid inorganic–organic framework materials. Chemical Communications 4780–4795. https://doi.org/10.1039/B610264F
3. Kojima A, Teshima K, Shirai Y, Miyasaka T (2009) Organometal halide perovskites as visible-light sensitizers for photovoltaic cells. J Am Chem Soc 131:6050–6051. https://doi.org/10.1021/JA809598R
4. Green MA, Ho-Baillie A, Snaith HJ (2014) The emergence of perovskite solar cells. Nature Photonics 2014 8:7 8:506–514. https://doi.org/10.1038/nphoton.2014.134
5. Wu MK, Ashburn JR, Torng CJ, Hor PH, Meng RL, Gao L, Huang ZJ, Wang YQ, Chu CW (1987) Superconductivity at 93 K in a new mixed-phase Y-Ba-Cu-O compound system at ambient pressure. Phys Rev Lett 58:908. https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.58.908
6. Bednorz JG, Müller KA (1986) Possible high Tc superconductivity in the Ba-La-Cu-O system. Zeitschrift für Physik B Condensed Matter 64:189–193. https://doi.org/10.1007/BF01303701/METRICS
7. Glazer AM (2002) Perovskites modern and ancient . By Roger H. Mitchell. Thunder Bay, Ontario: Almaz Press, 2002. Price USD 70.00. ISBN 0-9689411-0-9 . Acta Crystallogr B 58:1075–1075. https://doi.org/10.1107/S0108768102020220
8. Ishihara T (2009) Perovskite Oxide for Solid Oxide Fuel Cells. https://doi.org/10.1007/978-0-387-77708-5
9. Kudo A, Miseki Y (2008) Heterogeneous photocatalyst materials for water splitting. Chem Soc Rev 38:253–278. https://doi.org/10.1039/B800489G
10. Rao CNR., Raveau B. (1998) Transition metal oxides. 338
11. Goldschmidt VM (1926) Die Gesetze der Krystallochemie. Naturwissenschaften 14:477–485. https://doi.org/10.1007/BF01507527
12. Shannon RD (1976) Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. Acta Crystallographica Section A 32:751–767. https://doi.org/10.1107/S0567739476001551
13. Bartel CJ, Sutton C, Goldsmith BR, Ouyang R, Musgrave CB, Ghiringhelli LM, Scheffler M (2019) New tolerance factor to predict the stability of perovskite oxides and halides. Sci Adv 5:. https://doi.org/10.1126/SCIADV.AAV0693
14. Woodward PM (1997) Octahedral Tilting in Perovskites. I. Geometrical Considerations. Acta Crystallographica Section B 53:32–43. https://doi.org/10.1107/S0108768196010713
15. Glazer AM (1972) The classification of tilted octahedra in perovskites. urn:issn:0567-7408 28:3384–3392. https://doi.org/10.1107/S0567740872007976
16. Lines ME, Glass AM (2001) Principles and Applications of Ferroelectrics and Related Materials. Principles and Applications of Ferroelectrics and Related Materials. https://doi.org/10.1093/ACPROF:OSO/9780198507789.001.0001
17. Megaw HD. (1973) Crystal structures: a working approach Helen D. Megaw. With diagrs. executed by J. Barber. 563
18. Van Aken BB, Palstra TTM, Filippetti A, Spaldin NA (2004) The origin of ferroelectricity in magnetoelectric $YMnO_3$. Nat Mater 3:164–170. https://doi.org/10.1038/NMAT1080
19. Keeney L, Maity T, Schmidt M, Amann A, Deepak N, Petkov N, Roy S, Pemble ME, Whatmore RW (2013) Magnetic Field-Induced Ferroelectric Switching in Multiferroic Aurivillius Phase Thin Films at Room Temperature. Journal of the American Ceramic Society 96:2339–2357. https://doi.org/10.1111/JACE.12467
20. Sun S, Yin X (2020) Progress and Perspectives on Aurivillius-Type Layered Ferroelectric Oxides in Binary $Bi_4Ti_3O_{12}$-$BiFeO_3$ System for Multifunctional Applications. Crystals 2021, Vol 11, Page 23 11:23. https://doi.org/10.3390/CRYST11010023
21. Glazer AM (1975) Simple ways of determining perovskite structures. urn:issn:0567-7394 31:756–762. https://doi.org/10.1107/S0567739475001635
22. Rondinelli JM, Spaldin NA (2011) Structure and Properties of Functional Oxide Thin Films: Insights From Electronic-Structure Calculations. Advanced Materials 23:3363–3381. https://doi.org/10.1002/ADMA.201101152

23. Benedek NA, Fennie CJ (2013) Why are there so few perovskite ferroelectrics? Journal of Physical Chemistry C 117:13339–13349. https://doi.org/10.1021/JP402046T
24. Dagotto E (2005) Complexity in strongly correlated electronic systems. Science 309:257–262. https://doi.org/10.1126/SCIENCE.1107559
25. Dagotto E, Hotta T, Moreo A (2001) Colossal magnetoresistant materials: the key role of phase separation. Phys Rep 344:1–153. https://doi.org/10.1016/S0370-1573(00)00121-6
26. Tokura Y, Nagaosa N (2000) Orbital Physics in Transition-Metal Oxides. Science (1979) 288:462–468. https://doi.org/10.1126/SCIENCE.288.5465.462
27. Schlom DG, Chen LQ, Eom CB, Rabe KM, Streiffer SK, Triscone JM (2007) Strain tuning of ferroelectric thin films. Annu Rev Mater Res 37:589–626. https://doi.org/10.1146/ANNUREV.MATSCI.37.061206.113016
28. Catalan G, Scott JF (2009) Physics and Applications of Bismuth Ferrite. Advanced Materials 21:2463–2485. https://doi.org/10.1002/ADMA.200802849
29. Bousquet E, Dawber M, Stucki N, Lichtensteiger C, Hermet P, Gariglio S, Triscone JM, Ghosez P (2008) Improper ferroelectricity in perovskite oxide artificial superlattices. Nature 452:732–736. https://doi.org/10.1038/NATURE06817
30. García-Muñoz JL, Rodríguez-Carvajal J, Lacorre P (1994) Neutron-diffraction study of the magnetic ordering in the insulating regime of the perovskites $RNiO_3$ (R=Pr and Nd). Phys Rev B 50:978. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.50.978
31. Rodríguez-Carvajal J (1993) Recent advances in magnetic structure determination by neutron powder diffraction. Physica B Condens Matter 192:55–69. https://doi.org/10.1016/0921-4526(93)90108-I
32. Goodenough JB (2003) Oxide-Ion Electrolytes. AnRMS 33:91–128. https://doi.org/10.1146/ANNUREV.MATSCI.33.022802.091651
33. Peña MA, Fierro JLG (2001) Chemical structures and performance of perovskite oxides. Chem Rev 101:1981–2017. https://doi.org/10.1021/CR980129F
34. Von Helmolt R, Wecker J, Holzapfel B, Schultz L, Samwer K (1993) Giant negative magnetoresistance in perovskitelike $La_{2/3}Ba_{1/3}MnO_x$ ferromagnetic films. Phys Rev Lett 71:2331. https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.71.2331
35. Cheong SW, Mostovoy M (2007) Multiferroics: a magnetic twist for ferroelectricity. Nature Materials 2007 6:1 6:13–20. https://doi.org/10.1038/nmat1804
36. Imada M, Fujimori A, Tokura Y (1998) Metal-insulator transitions. Rev Mod Phys 70:1039. https://doi.org/10.1103/RevModPhys.70.1039
37. Saparov B, Mitzi DB (2016) Organic-Inorganic Perovskites: Structural Versatility for Functional Materials Design. Chem Rev 116:4558–4596. https://doi.org/10.1021/ACS.CHEMREV.5B00715
38. Bhalla AS, Guo R, Roy R (2000) The perovskite structure - A review of its role in ceramic science and technology. Materials Research Innovations 4:3–26. https://doi.org/10.1007/S100190000062
39. Rabe KM, Dawber M, Lichtensteiger C, Ahn CH, Triscone JM (2007) Modern Physics of Ferroelectrics: Essential Background. Topics in Applied Physics 105:1–30. https://doi.org/10.1007/978-3-540-34591-6_1
40. Kröger FA, V. J. Vink (1956) Relations between the concentrations of imperfections in crystalline solids. Solid State Physics 3:308–435
41. Moulson AJ., Herbert JM. (20082003) Electroceramics : materials, properties, applications. 557
42. Smyth DM (2000) The Defect Chemistry of Metal Oxides. System 294
43. Kofstad Per (1972) Nonstoichiometry, diffusion, and electrical conductivity in binary metal oxides. 382
44. S. Mrowiec (1974) Elementy teorii defektów i dyfuzji w stanie stałym. Wydaw. Geologiczne, Warszawa
45. Chiang M, Birnie DP, Kingery WD (1996) Physical Ceramics: Principles for Ceramic Science and Engineering
46. Ohly C, Hoffmann-Eifert S, Guo X, Schubert J, Waser R (2006) Electrical Conductivity of Epitaxial $SrTiO_3$ Thin Films as a Function of Oxygen Partial Pressure and Temperature. Journal of the American Ceramic Society 89:2845–2852. https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2006.01178.x
47. Fongkaew I, T-Thienprasert J, Singh DJ, Du MH, Limpijumnong S (2013) First principles calculations of Hydrogen—Titanium vacancy complexes in $SrTiO_3$. Ceram Int 39:S273–S276. https://doi.org/10.1016/J.CERAMINT.2012.10.076

48. Mehmood SZ, Rahman G, Al-Buriahi MS, Tamam N, Boukhris I (2025) Role of Sr and O vacancies in Gd-doped $SrTiO_3$: Insight from first-principles calculations. J Magn Magn Mater 628:173109. https://doi.org/10.1016/J.JMMM.2025.173109
49. Bak T, Nowotny J, Sorrell CC, Zhou MF, Vance ER (2004) Charge transport in $CaTiO_3$: I. Electrical conductivity. Journal of Materials Science: Materials in Electronics 15:635–644. https://doi.org/10.1023/B:JMSE.0000038917.73334.92
50. Lee H, Mizoguchi T, Yamamoto T, Ikuhara Y (2009) First Principles Study on Intrinsic Vacancies in Cubic and Orthorhombic $CaTiO_3$. Mater Trans 50:977–983. https://doi.org/10.2320/matertrans.MC200813
51. Katsui H, Goto T (2017) Bio-ceramic Coating of Ca–Ti–O System Compound by Laser Chemical Vapor Deposition. In: Interface Oral Health Science 2016. Springer Singapore, Singapore, pp 47–62
52. Fu Q-Q, Gu H, Xing J-J, Cao Z, Wang J (2022) Controlling the A-site deficiency and oxygen vacancies by donor-doping in pre-reductive-sintered thermoelectric $SrTiO_3$ ceramics. Acta Mater 229:117785. https://doi.org/10.1016/j.actamat.2022.117785
53. Drożdż E, Łącz A, Koleżyński A, Mikuła A, Mars K (2017) Experimental and theoretical studies of structural and electrical properties of highly porous $Sr_{1-x}Y_xTiO_3$. Solid State Ion 302:173–179. https://doi.org/10.1016/j.ssi.2016.11.014
54. Diallo PT, Jeanlouis K, Boutinaud P, Mahiou R, Cousseins JC (2001) Improvement of the optical performances of Pr^{3+} in $CaTiO_3$. J Alloys Compd 323–324:218–222. https://doi.org/10.1016/S0925-8388(01)01115-X
55. Zhang H, Chen G, Li Y, Teng Y (2010) Electronic structure and photocatalytic properties of copper-doped $CaTiO_3$. Int J Hydrogen Energy 35:2713–2716. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2009.04.050
56. Wang Y, Liebermann RobertC (1993) Electron microscopy study of domain structure due to phase transitions in natural perovskite. Phys Chem Miner 20:. https://doi.org/10.1007/BF00200117
57. Gillet P, Guyot F, Price GD, Tournerie B, Le Cleach A (1993) Phase changes and thermodynamic properties of $CaTiO_3$. Spectroscopic data, vibrational modelling and some insights on the properties of $MgSiO_3$ perovskite. Phys Chem Miner 20:159–170. https://doi.org/10.1007/BF00200118
58. Kennedy BJ, Howard CJ, Chakoumakos BC (1999) Phase transitions in perovskite at elevated temperatures - a powder neutron diffraction study. Journal of Physics: Condensed Matter 11:1479–1488. https://doi.org/10.1088/0953-8984/11/6/012
59. Redfern SAT (1996) High-temperature structural phase transitions in perovskite. Journal of Physics: Condensed Matter 8:8267–8275. https://doi.org/10.1088/0953-8984/8/43/019
60. Ali R, Yashima M (2005) Space group and crystal structure of the Perovskite $CaTiO_3$ from 296 to 1720 K. J Solid State Chem 178:2867–2872. https://doi.org/10.1016/j.jssc.2005.06.027
61. Yashima M, Ali R (2009) Structural phase transition and octahedral tilting in the calcium titanate perovskite $CaTiO_3$. Solid State Ion 180:120–126. https://doi.org/10.1016/j.ssi.2008.11.019
62. Mccoy MA, Grimes RW, Lee WE (1997) Phase stability and interfacial structures in the SrO–$SrTiO_3$ system. Philosophical Magazine A 75:833–846. https://doi.org/10.1080/01418619708207205
63. Zhong W, Vanderbilt D (1995) Competing Structural Instabilities in Cubic Perovskites. Phys Rev Lett 74:2587–2590. https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.74.2587
64. Lytle FW (1964) X-Ray Diffractometry of Low-Temperature Phase Transformations in Strontium Titanate. J Appl Phys 35:2212–2215. https://doi.org/10.1063/1.1702820
65. Cao L, Sozontov E, Zegenhagen J (2000) Cubic to Tetragonal Phase Transition of $SrTiO_3$ under Epitaxial Stress: An X-Ray Backscattering Study. physica status solidi (a) 181:387–404. https://doi.org/10.1002/1521-396X(200010)181:2<387::AID-PSSA387>3.0.CO;2-5
66. KWESTROO W, PAPING HAM (1959) The Systems BaO-SrO-TiO_2, BaO-CaO-TiO_2, and SrO-CaO-TiO_2. Journal of the American Ceramic Society 42:292–299. https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1959.tb12957.x
67. Nakano Y, Ichinose N (1990) Oxygen adsorption and VDR effect in (Sr, Ca)TiO_{3-x} based ceramics. J Mater Res 5:2910–2922. https://doi.org/10.1557/JMR.1990.2910
68. Ball CJ, Begg BD, Cookson DJ, Thorogood GJ, Vance ER (1998) Structures in the System $CaTiO_3$/$SrTiO_3$. J Solid State Chem 139:238–247. https://doi.org/10.1006/jssc.1998.7836

69. Carpenter MA, Howard CJ, Knight KS, Zhang Z (2006) Structural relationships and a phase diagram for (Ca,Sr)TiO_3 perovskites. Journal of Physics: Condensed Matter 18:10725–10749. https://doi.org/10.1088/0953-8984/18/48/002

70. Ranjan R, Pandey D, Siruguri V, Krishna PSR, Paranjpe SK (1999) Novel structural features and phase transition behaviour of $(Sr_{1-x}Ca_x)TiO_3$: I. Neutron diffraction study. Journal of Physics: Condensed Matter 11:2233–2246. https://doi.org/10.1088/0953-8984/11/10/010

71. Ranjan R, Pandey D, Schuddinck W, Richard O, De Meulenaere P, Van Landuyt J, Van Tendeloo G (2001) Evolution of Crystallographic Phases in $(Sr_{1-x}Ca_x)TiO_3$ with Composition (x). J Solid State Chem 162:20–28. https://doi.org/10.1006/jssc.2001.9336

72. CHOI GM, TULLER HL (1988) Defect Structure and Electrical Properties of Single-Crystal Ba0.03 $Sr_{0.97}TiO_3$. Journal of the American Ceramic Society 71:201–205. https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1988.tb05848.x

73. Kim SW, Choi HI, Lee MH, Park JS, Kim DJ, Do D, Kim MH, Song TK, Kim WJ (2013) Electrical properties and phase of $BaTiO_3$–$SrTiO_3$ solid solution. Ceram Int 39:S487–S490. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2012.10.119

74. Ohly C, Hoffmann-Eifert S, Waser R (2004) Nanocrystalline Alkaline Earth Titanates and Their Conductivity Characteristics Under Changing Oxygen Ambients. J Electroceram 13:599–603. https://doi.org/10.1007/s10832-004-5164-1

75. Jain N, Roy A, De A (2019) Ba-addition induced enhanced surface reducibility of $SrTiO_3$: implications on catalytic aspects. Nanoscale Adv 1:4938–4946. https://doi.org/10.1039/C9NA00540D

76. Qiu JH (2010) Effect of domain wall on the dielectric properties of the $BaTiO_3$/$SrTiO_3$ superlattices. Solid State Commun 150:1052–1055. https://doi.org/10.1016/j.ssc.2010.03.001

77. Jongprateep O, Sato N, Boonsalee S, Pee J (2018) Effects of chemical composition on structure and dielectric constants of $Sr_xCa_{(1-x)}TiO_3$ synthesized by solution combustion technique. Mater Today Proc 5:14992–14997. https://doi.org/10.1016/j.matpr.2018.04.044

78. Rizwan M, Khadija Z, Mahmood T, Gillani SSA, Khan MI (2021) Alteration impact of electronic properties of c-$SrTiO_3$ on optical response due to Ca inclusion: A DFT study. Physica B Condens Matter 602:412553. https://doi.org/10.1016/j.physb.2020.412553

79. Zhang G-F, Liu H, Yao Z, Cao M, Hao H (2015) Effects of Ca doping on the energy storage properties of (Sr, Ca)TiO_3 paraelectric ceramics. Journal of Materials Science: Materials in Electronics 26:2726–2732. https://doi.org/10.1007/s10854-015-2749-1

80. Yukawa H, Nakatsuka K, Morinaga M (1999) Electronic structures of hydrogen in perovskite-type oxide, $SrTiO_3$. Solid State Ion 116:89–98. https://doi.org/10.1016/S0167-2738(98)00343-9

81. Balachandran U, Odekirk B, Eror NG (1982) Electrical conductivity in calcium titanate. J Solid State Chem 41:185–194. https://doi.org/10.1016/0022-4596(82)90201-8

82. Ranjan R, Pandey D (2001) Antiferroelectric phase transition in $(Sr_{1-x}Ca_x)TiO_3$($0.12<x\leqslant 0.40$): I. Dielectric studies. Journal of Physics: Condensed Matter 13:4239–4249. https://doi.org/10.1088/0953-8984/13/19/305

83. Lente MH, de Los S. Guerra J, Eiras JA, Mazon T, Andreeta MBR, Hernandes AC (2005) Microwave dielectric relaxation process in doped-incipient ferroelectrics. J Eur Ceram Soc 25:2563–2566. https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2005.03.101

84. Wang W, Pu Y, Guo X, Shi R, Yang M, Li J (2020) Combining high energy efficiency and fast charge-discharge capability in calcium strontium titanate-based linear dielectric ceramic for energy-storage. Ceram Int 46:11484–11491. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.01.174

85. Vieten J, Bulfin B, Roeb M, Sattler C (2018) Citric acid auto-combustion synthesis of Ti-containing perovskites via aqueous precursors. Solid State Ion 315:92–97. https://doi.org/10.1016/J.SSI.2017.12.010

86. Deganello F, Marcì G, Deganello G (2009) Citrate–nitrate auto-combustion synthesis of perovskite-type nanopowders: A systematic approach. J Eur Ceram Soc 29:439–450. https://doi.org/10.1016/J.JEURCERAMSOC.2008.06.012

87. Yoshimura M, Asai O, Cho W-S, Yashima M, Suzuki Y, Kakihana M (1998) Low-temperature synthesis of crystallized $Ca_{1-x}Sr_xTiO_3$ solid-solution films on titanium substrates by a modified hydrothermal–electrochemical technique. J Alloys Compd 265:132–136. https://doi.org/10.1016/S0925-8388(97)00304-6

88. Chandler CD, Roger Christophe, Hampden-Smith MJ (1993) Chemical aspects of solution routes to perovskite-phase mixed-metal oxides from metal-organic precursors. Chem Rev 93:1205–1241. https://doi.org/10.1021/cr00019a015

89. Shah MAKY, Rauf S, Mushtaq N, Tayyab Z, Ali N, Yousaf M, Xing Y, Akbar M, Lund PD, Yang CP, Zhu B, Asghar MI (2020) Semiconductor Fe-doped $SrTiO_{3-\delta}$ perovskite electrolyte for low-temperature solid oxide fuel cell (LT-SOFC) operating below 520 °C. Int J Hydrogen Energy 45:14470–14479. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.03.147

90. Yin Q, Qiu K, Chen Y, Liu J, Xiao X (2020) Enhancements of luminescent properties of $CaTiO_3$: Dy^{3+}, Pr^{3+} via doping $M^+ = (Li^+, Na^+, K^+)$. Mater Lett 266:127488. https://doi.org/10.1016/j.matlet.2020.127488

91. Nishimoto S, Matsuda M, Miyake M (2006) Photocatalytic Activities of Rh-doped $CaTiO_3$ under Visible Light Irradiation. Chem Lett 35:308–309. https://doi.org/10.1246/CL.2006.308

92. Łącz A, Gwóźdź P, Mizera A, Górecka S, Pacultová K, Obalová L, Górecki K, Piech R, Kramek A, Drożdż E (2024) Cu and Co-modified $SrTiO_3$ as materials for environmental applications. Surfaces and Interfaces 44:103672. https://doi.org/10.1016/j.surfin.2023.103672

93. Zhang C, Wang Y, Chen D, Wu Y, Cui G, Yang Y, Wang Y, Chen Y (2021) Effect of elemental doping on the catalytic activity of ABO_3 perovskite oxides during low-pressure gas nitriding. Appl Surf Sci 542:148706. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.148706

94. Savaniu CD, Irvine JTS (2011) La-doped $SrTiO_3$ as anode material for IT-SOFC. Solid State Ion 192:491–493. https://doi.org/10.1016/j.ssi.2010.02.010

95. Blennow P, Hagen A, Hansen K, Wallenberg L, Mogensen M (2008) Defect and electrical transport properties of Nb-doped SrTiO3. Solid State Ion 179:2047–2058. https://doi.org/10.1016/j.ssi.2008.06.023

96. Chen J-M, Chin Y-Y, Valldor M, Hu Z, Lee J-M, Haw S-C, Hiraoka N, Ishii H, Pao C-W, Tsuei K-D, Lee J-F, Lin H-J, Jang L-Y, Tanaka A, Chen C-T, Tjeng LH (2014) A Complete High-to-Low spin state Transition of Trivalent Cobalt Ion in Octahedral Symmetry in $SrCo_{0.5}Ru_{0.5}O_{3-\delta}$. J Am Chem Soc 136:1514–1519. https://doi.org/10.1021/ja4114006

97. Malo S, Maignan A (2004) Structural, magnetic, and transport properties of the $SrTi_{1-x}Co_xO_{3-delta}$ perovskite (0 < or = x < or = 0.9). Inorg Chem 43:8169–8175. https://doi.org/10.1021/IC0490371

98. Onbaşlı MC, Goto T, Tang A, Pan A, Battal E, Okyay AK, Dionne GF, Ross CA (2015) Oxygen partial pressure dependence of magnetic, optical and magneto-optical properties of epitaxial cobalt-substituted $SrTiO_3$ films. Opt Express 23:13399. https://doi.org/10.1364/OE.23.013399

99. Mizera A, Drożdż E (2023) Properties of cobalt-doped $SrTiO_3$ derived from two methods: the modified Pechini method and the citrate combustion method. J Therm Anal Calorim 148:9947–9962. https://doi.org/10.1007/s10973-023-12394-9

100. De Souza MAF, Souza AG, Candeia RA, Melo DMA, Soledade LEB, Santos MRC, Santos IMG, Lima SJG, Longo E (2005) Synthesis and characterization of $SrCo_xTi_{1-x}O_3$. J Therm Anal Calorim 79:411–414. https://doi.org/10.1007/S10973-005-0075-1/METRICS

101. Pascanut C, Dragoe N, Berthet P (2006) Magnetic and transport properties of cobalt-doped perovskites $SrTi_{1-x}Co_xO_3$ ($x \leqslant 0.5$). J Magn Magn Mater 305:6–11. https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2005.11.020

102. Sluchinskaya IA, Lebedev AI (2020) Electronic and magnetic properties of structural defects in $SrTiO_3$(Co). J Alloys Compd 820:. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.153243

103. Mori M, Wang Z, Serizawa N, Itoh T (2011) Evaluation of $SrTi_{1-x}Co_xO_3$ perovskites ($0 \leq \times \leq 0.2$) as interconnect materials for solid oxide fuel cells. J Fuel Cell Sci Technol 8:. https://doi.org/10.1115/1.4003761

104. Mishra A, Parangusan H, Bhadra J, Ahmed Z, Mallick S, Touati F, Al-Thani N (2023) Synthesis and photoelectrochemical performance of Co doped $SrTiO_3$ nanostructures photoanode. Environ Prog Sustain Energy 42:. https://doi.org/10.1002/ep.14186

105. Carlotto S, Natile MM, Glisenti A, Vittadini A (2015) Adsorption of small molecules at the cobalt-doped $SrTiO_3$(001) surface: A first-principles investigation. Surf Sci 633:68–76. https://doi.org/10.1016/j.susc.2014.11.025

106. Karaphun A, Hunpratub S, Phokha S, Putjuso T, Swatsitang E (2017) Effect of Co cations and oxygen vacancy on optical and magnetic properties of $SrTi_{1-x}Co_xO_3$ nanoparticles prepared by the hydrothermal method. Journal of Materials Science: Materials in Electronics 28:8294–8303. https://doi.org/10.1007/S10854-017-6543-0

107. Etter M, Müller M, Hanfland M, Dinnebier RE (2014) High-pressure phase transitions in the rare-earth orthoferrite $LaFeO_3$. Acta Crystallogr B Struct Sci Cryst Eng Mater 70:452–458. https://doi.org/10.1107/S2052520614007379

108. Li R, Liu F, Zhang C, Liu J, Zhou J, Xu L (2019) Electrical properties of Fe-doped $SrTiO_3$ with B-site-deficient for SOFC anodes. Ceram Int 45:21684–21687. https://doi.org/10.1016/J.CERAMINT.2019.07.167

109. Rothschild A, Menesklou W, Tuller HL, Ivers-Tiffée E (2006) Electronic structure, defect chemistry, and transport properties of $SrTi_{1-x}Fe_xO_{3-y}$ solid solutions. Chemistry of Materials 18:3651–3659. https://doi.org/10.1021/CM052803X

110. Marion S, Becerro AI, Norby T (1999) Ionic and electronic conductivity in $CaTi_{1-x}Fe_xO_{3-\delta}$ (x = 0.1-0.3). Ionics (Kiel) 5:385–392. https://doi.org/10.1007/BF02376002/METRICS

111. Sediva ab E, M Rupp JL, SrTi abc (2023) Raman spectra and defect chemical characteristics of $Sr(Ti,Fe)O_{3-y}$ solid solution of bulk pellets vs. thin films. https://doi.org/10.1039/d3ta04818g

112. Miruszewski T, Dzierzgowski K, Winiarz P, Wachowski S, Mielewczyk-Gryń A, Gazda M (2020) Structural Properties and Water Uptake of $SrTi_{1-x}Fe_xO_{3-x/2-\delta}$. Materials 13:965. https://doi.org/10.3390/MA13040965

113. Yoshiyama Y, Hosokawa S, Haneda M, Morishita M, Asakura H, Teramura K, Tanaka T (2023) Reactivity of Lattice Oxygen in Ti-Site-Substituted $SrTiO_3$ Perovskite Catalysts. ACS Appl Mater Interfaces 15:5293–5300. https://doi.org/10.1021/ACSAMI.2C20165

114. Zhao J-W, Zhang H, Li C-F, Zhou X, Wu J-Q, Zeng F, Zhang J, Li G-R (2022) Key roles of surface Fe sites and Sr vacancies in the perovskite for an efficient oxygen evolution reaction via lattice oxygen oxidation. Energy Environ Sci 15:3912–3922. https://doi.org/10.1039/D2EE00264G

115. Yang H, Han C, Xue X (2014) Photocatalytic activity of Fe-doped $CaTiO_3$ under UV–visible light. Journal of Environmental Sciences 26:1489–1495. https://doi.org/10.1016/j.jes.2014.05.015

116. Novianti DR, Haikal F, Rouf UA, Hardian A, Prasetyo A (2022) Synthesis and Characterization of Fe-Doped $CaTiO_3$ Polyhedra Prepared by Molten NaCl Salt. Science and Technology Indonesia 7:17–21. https://doi.org/10.26554/STI.2022.7.1.17-21

117. Gnezdilov V, Choi K-Y, Pashkevich Yu, Lemmens P, Shiryaev S, Bychkov G, Barilo S, Fomin V, Yeremenko A V. (2006) Low temperature mixed spin state of Co^{3+} in $LaCoO_3$ evidenced from Jahn-Teller lattice distortions. Low Temperature Physics 32:162–168. https://doi.org/10.1063/1.2171521

118. Kovalevsky A V., Yaremchenko AA, Populoh S, Weidenkaff A, Frade JR (2014) Effect of A-Site Cation Deficiency on the Thermoelectric Performance of Donor-Substituted Strontium Titanate. The Journal of Physical Chemistry C 118:4596–4606. https://doi.org/10.1021/jp409872e

119. Mather GC, García-Martín S, Benne D, Ritter C, Amador U (2011) A-site-cation deficiency in the $SrCe_{0.9}Yb_{0.1}O_{3-\delta}$ perovskite: effects of charge-compensation mechanism on structure and proton conductivity. J Mater Chem 21:5764. https://doi.org/10.1039/c0jm04464d

120. He S, He X, Gan L (2024) In situ exsolved Fe nanoparticles enhance the catalytic performance of perovskite cathode materials in solid oxide electrolytic cells. New Journal of Chemistry 48:18739–18745. https://doi.org/10.1039/D4NJ03794D

121. de Larramendi IR, Ortiz-Vitoriano N, Dzul-Bautista IB, Rojo T (2016) Designing Perovskite Oxides for Solid Oxide Fuel Cells. Perovskite Materials - Synthesis, Characterisation, Properties, and Applications. https://doi.org/10.5772/61304

122. Li R, Liu F, Zhang C, Liu J, Zhou J, Xu L (2019) Electrical properties of Fe-doped $SrTiO_3$ with B-site-deficient for SOFC anodes. Ceram Int 45:21684–21687. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.07.167

123. Shao Z, Halle SM (2004) A high-performance cathode for the next generation of solid-oxide fuel cells. Nature 431:170–173. https://doi.org/10.1038/NATURE02863

124. Xie T-H, Sun X, Lin J (2008) Enhanced Photocatalytic Degradation of RhB Driven by Visible Light-Induced MMCT of Ti(IV)−O−Fe(II) Formed in Fe-Doped $SrTiO_3$. The Journal of Physical Chemistry C 112:9753–9759. https://doi.org/10.1021/jp711797a

125. Abdi M, Mahdikhah V, Sheibani S (2020) Visible light photocatalytic performance of La-Fe co-doped $SrTiO_3$ perovskite powder. Opt Mater (Amst) 102:109803. https://doi.org/10.1016/j.optmat.2020.109803

126. Iwashina K, Kudo A (2011) Rh-doped $SrTiO_3$ photocatalyst electrode showing cathodic photocurrent for water splitting under visible-light irradiation. J Am Chem Soc 133:13272–13275. https://doi.org/10.1021/JA2050315

127. Zhou H, Guo J, Li P, Fan T, Zhang D, Ye J (2013) Leaf-architectured 3D Hierarchical Artificial Photosynthetic System of Perovskite Titanates Towards CO_2 Photoreduction Into Hydrocarbon Fuels. Scientific Reports 2013 3:1 3:1–9. https://doi.org/10.1038/srep01667
128. Xie K, Umezawa N, Zhang N, Reunchan P, Zhang Y, Ye J (2011) Self-doped $SrTiO_{3-\delta}$ photocatalyst with enhanced activity for artificial photosynthesis under visible light. Energy Environ Sci 4:4211–4219. https://doi.org/10.1039/C1EE01594J
129. Kumar A, Kumar S, Bahuguna A, Kumar A, Sharma V, Krishnan V (2017) Recyclable, bifunctional composites of perovskite type N-$CaTiO_3$ and reduced graphene oxide as an efficient adsorptive photocatalyst for environmental remediation. Mater Chem Front 1:2391–2404. https://doi.org/10.1039/C7QM00362E
130. Xian T, Yang H, Huo YS, Ma JY, Zhang HM, Su JY, Feng WJ (2016) Fabrication of Ag-Decorated $CaTiO_3$ Nanoparticles and Their Enhanced Photocatalytic Activity for Dye Degradation. J Nanosci Nanotechnol 16:570–575. https://doi.org/10.1166/JNN.2016.10668
131. Shi J, Guo L (2012) ABO_3-based photocatalysts for water splitting. Progress in Natural Science: Materials International 22:592–615. https://doi.org/10.1016/J.PNSC.2012.12.002
132. Zeng S, Kar P, Thakur UK, Shankar K (2018) A review on photocatalytic CO_2 reduction using perovskite oxide nanomaterials. Nanotechnology 29:052001. https://doi.org/10.1088/1361-6528/AA9FB1
133. Zhang G, Liu G, Wang L, Irvine JTS (2016) Inorganic perovskite photocatalysts for solar energy utilization. Chem Soc Rev 45:5951–5984. https://doi.org/10.1039/C5CS00769K
134. Labhasetwar N, Saravanan G, Kumar Megarajan S, Manwar N, Khobragade R, Doggali P, Grasset F (2015) Perovskite-type catalytic materials for environmental applications. Sci Technol Adv Mater 16:036002. https://doi.org/10.1088/1468-6996/16/3/036002
135. Yoshiyama Y, Hosokawa S, Tamai K, Kajino T, Yoto H, Asakura H, Teramura K, Tanaka T (2021) NO_x Storage Performance at Low Temperature over Platinum Group Metal-Free $SrTiO_3$ -Based Material. ACS Appl Mater Interfaces 13:29482–29490. https://doi.org/10.1021/acsami.1c03465
136. López-Suárez FE, Illán-Gómez MJ, Bueno-López A, Anderson JA (2011) NO_x storage and reduction on a $SrTiCuO_3$ perovskite catalyst studied by operando DRIFTS. Appl Catal B 104:261–267. https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2011.03.022
137. Yang L, Li Y, Sun Y, Wang W, Shao Z (2022) Perovskite Oxides in Catalytic Combustion of Volatile Organic Compounds: Recent Advances and Future Prospects. Energy & Environmental Materials 5:751–776. https://doi.org/10.1002/EEM2.12256
138. Berzelius JJ (1836) ahres-Bericht über die Fortschritte der physischen Wissenschaften. Jahrgang 15:237–239
139. (2019) The IUPAC Compendium of Chemical Terminology. The IUPAC Compendium of Chemical Terminology. https://doi.org/10.1351/GOLDBOOK
140. Royer S, Duprez D (2011) Catalytic Oxidation of Carbon Monoxide over Transition Metal Oxides. ChemCatChem 3:24–65. https://doi.org/10.1002/CCTC.201000378
141. Arora S, Prasad R (2016) An overview on dry reforming of methane: strategies to reduce carbonaceous deactivation of catalysts. RSC Adv 6:108668–108688. https://doi.org/10.1039/C6RA20450C
142. Muraza O, Galadima A (2015) A review on coke management during dry reforming of methane. Int J Energy Res 39:1196–1216. https://doi.org/10.1002/er.3295
143. Busca G (2014) 3 Characterization of Real Catalytic Materials: An Overview. Heterogeneous Catalytic Materials 103–195
144. Tilley RJD (2016) Perovskites: Structure-Property Relationships. Perovskites: Structure-Property Relationships 1–315. https://doi.org/10.1002/9781118935651
145. Huang YH, Dass RI, King ZL, Goodenough JB (2006) Double perovskites as anode materials for solid-oxide fuel cells. Science 312:254–257. https://doi.org/10.1126/SCIENCE.1125877
146. Peña MA, Gómez JP, Fierro JLG (1996) New catalytic routes for syngas and hydrogen production. Appl Catal A Gen 144:7–57. https://doi.org/10.1016/0926-860X(96)00108-1
147. Bian Z, Wang Z, Jiang B, Hongmanorom P, Zhong W, Kawi S (2020) A review on perovskite catalysts for reforming of methane to hydrogen production. Renewable and Sustainable Energy Reviews 134:110291. https://doi.org/10.1016/j.rser.2020.110291

148. Bonmassar N, Bekheet MF, Schlicker L, Gili A, Gurlo A, Doran A, Gao Y, Heggen M, Bernardi J, Klötzer B, Penner S (2020) In Situ-Determined Catalytically Active State of $LaNiO_3$ in Methane Dry Reforming. ACS Catal 10:1102–1112. https://doi.org/10.1021/acscatal.9b03687

149. Aramouni NAK, Touma JG, Tarboush BA, Zeaiter J, Ahmad MN (2018) Catalyst design for dry reforming of methane: Analysis review. Renewable and Sustainable Energy Reviews 82:2570–2585. https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.09.076

150. Provendier H, Petif C, Estournès C, Kiennemann A (1998) Dry reforming of methane. Interest of La-Ni-Fe solid solutions compared to $LaNiO_3$ and $LaFeO_3$. Studies in Surface Science and Catalysis, 119, 741-746

151. Zhang Z, Verykios XE, MacDonald SM, Affrossman S (1996) Comparative Study of Carbon Dioxide Reforming of Methane to Synthesis Gas over Ni/La_2O_3 and Conventional Nickel-Based Catalysts. Journal of Physical Chemistry 100:744–754. https://doi.org/10.1021/JP951809E

152. Yoon JS, Lim Y-S, Choi BH, Hwang HJ (2014) Catalytic activity of perovskite-type doped $La_{0.08}Sr_{0.92}Ti_{1-x}M_xO_{3-\delta}$ (M = Mn, Fe, and Co) oxides for methane oxidation. Int J Hydrogen Energy 39:7955–7962. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.03.008

153. Sastre D, Serrano DP, Pizarro P, Coronado JM (2019) Chemical insights on the activity of $La_{1-x}Sr_xFeO_3$ perovskites for chemical looping reforming of methane coupled with CO_2-splitting. Journal of CO_2 Utilization 31:16–26. https://doi.org/10.1016/j.jcou.2019.02.013

154. Mars P, van Krevelen DW (1954) Oxidations carried out by means of vanadium oxide catalysts. Chem Eng Sci 3:41–59. https://doi.org/10.1016/S0009-2509(54)80005-4

155. Leontiou AA, Ladavos AK, Pomonis PJ (2003) Catalytic NO reduction with CO on $La_{1-x}Sr_x(Fe^{3+}/Fe^{4+})O_{3\pm\delta}$ perovskite-type mixed oxides (x = 0.00, 0.15, 0.30, 0.40, 0.60, 0.70, 0.80, and 0.90). Appl Catal A Gen 241:133–141. https://doi.org/10.1016/S0926-860X(02)00457-X

156. Zhou C, Liu X, Wu C, Wen Y, Xue Y, Chen R, Zhang Z, Shan B, Yin H, Wang WG (2014) NO oxidation catalysis on copper doped hexagonal phase $LaCoO_3$: a combined experimental and theoretical study. Physical Chemistry Chemical Physics 16:5106–5112. https://doi.org/10.1039/C3CP54963A

157. Onrubia-Calvo JA, Pereda-Ayo B, González-Velasco JR Perovskite-Based Catalysts as Efficient, Durable, and Economical NO_x Storage and Reduction Systems. https://doi.org/10.3390/catal10020208

158. Ueda A, Yamada Y, Katsuki M, Kiyobayashi T, Xu Q, Kuriyama N (2009) Perovskite catalyst (La, Ba)(Fe, Nb, Pd)O_3 applicable to NO_x storage and reduction system. Catal Commun 11:34–37. https://doi.org/10.1016/J.CATCOM.2009.08.008

159. Biausque G, Schuurman Y (2010) The reaction mechanism of the high temperature ammonia oxidation to nitric oxide over $LaCoO_3$. J Catal 276:306–313. https://doi.org/10.1016/J.JCAT.2010.09.022

160. Li P, Zhang R, Liu N, Royer S (2017) Efficiency of Cu and Pd substitution in Fe-based perovskites to promote N_2 formation during NH_3 selective catalytic oxidation (NH_3-SCO). Appl Catal B 203:174–188. https://doi.org/10.1016/J.APCATB.2016.10.021

161. Liu C, Tang W, Zhong Y, Abuelgasim S, Xu C, Abdalazeez A (2025) Dry reforming of methane by $LaNiO_3$ perovskite oxide: Cu-substituted improving reactivity and stability. Int J Hydrogen Energy 101:617–626. https://doi.org/10.1016/J.IJHYDENE.2024.12.487

162. Pereñíguez R, González-DelaCruz VM, Holgado JP, Caballero A (2010) Synthesis and characterization of a $LaNiO_3$ perovskite as precursor for methane reforming reactions catalysts. Appl Catal B 93:346–353. https://doi.org/10.1016/J.APCATB.2009.09.040

163. Ren D, Wu K, Luo S, Li Y, Gui K, Zuo Z, Guo X (2022) Study of the NH_3-SCR Mechanism on $LaMnO_3$ Surfaces Based on the DFT Method. Energies 2022, Vol 15, Page 9099 15:9099. https://doi.org/10.3390/EN15239099

164. Wang W, Tadé MO, Shao Z (2015) Research progress of perovskite materials in photocatalysis- and photovoltaics-related energy conversion and environmental treatment. Chem Soc Rev 44:5371–5408. https://doi.org/10.1039/C5CS00113G

165. Huang S, Guo S, Wang Q, Zhu N, Lou Z, Li L, Shan A, Yuan H (2015) CaF_2-based near-infrared photocatalyst using the multifunctional $CaTiO_3$ precursors as the calcium source. ACS Appl Mater Interfaces 7:20170–20178. https://doi.org/10.1021/ACSAMI.5B05557

166. Maeda K (2014) Rhodium-doped barium titanate perovskite as a Stable p-type semiconductor photocatalyst for hydrogen evolution under visible light. ACS Appl Mater Interfaces 6:2167–2173. https://doi.org/10.1021/AM405293E

167. Liu JW, Chen G, Li ZH, Zhang ZG (2006) Electronic structure and visible light photocatalysis water splitting property of chromium-doped $SrTiO_3$. J Solid State Chem 179:3704–3708. https://doi.org/10.1016/J.JSSC.2006.08.014

168. Zhao W, Zhao W, Zhu G, Lin T, Xu F, Huang F (2015) Black strontium titanate nanocrystals of enhanced solar absorption for photocatalysis. CrystEngComm 17:7528–7534. https://doi.org/10.1039/C5CE01263E

169. Feng LL, Zou X, Zhao J, Zhou LJ, Wang DJ, Zhang X, Li GD (2013) Nanoporous Sr-rich strontium titanate: a stable and superior photocatalyst for H_2 evolution. Chemical Communications 49:9788–9790. https://doi.org/10.1039/C3CC45795H

170. Iwase A, Kato H, Kudo A (2009) The Effect of Alkaline Earth Metal Ion Dopants on Photocatalytic Water Splitting by $NaTaO_3$ Powder. ChemSusChem 2:873–877. https://doi.org/10.1002/CSSC.200900160

171. Feng YN, Wang HC, Luo YD, Shen Y, Lin YH (2013) Ferromagnetic and photocatalytic behaviors observed in Ca-doped $BiFeO_3$ nanofibres. J Appl Phys 113:. https://doi.org/10.1063/1.4801796

172. An L, Onishi H (2015) Electron-hole recombination controlled by metal doping sites in NaTaO3 photocatalysts. ACS Catal 5:3196–3206. https://doi.org/10.1021/ACSCATAL.5B00484

173. Baray-Calderón A, Aleman-Ramirez JL, Díaz-Cruz EB, Martinez-Alonso C, Fuentes-Pérez M, Olvera-Vargas H, Becerra-Paniagua DK (2025) Recent Advances in Perovskite-Based Heterojunction Photocatalysts: Synthesis, Properties, and Applications. Korean Journal of Chemical Engineering 2025 42:4 42:803–826. https://doi.org/10.1007/S11814-025-00416-1

174. Irshad M, Ain Q tul, Zaman M, Aslam MZ, Kousar N, Asim M, Rafique M, Siraj K, Tabish AN, Usman M, Hassan Farooq M ul, Assiri MA, Imran M (2022) Photocatalysis and perovskite oxide-based materials: a remedy for a clean and sustainable future. RSC Adv 12:7009–7039. https://doi.org/10.1039/D1RA08185C

175. Robertson J (2004) High dielectric constant oxides. The European Physical Journal Applied Physics 28:265–291. https://doi.org/10.1051/epjap:2004206

176. Chen X, Shen S, Guo L, Mao SS (2010) Semiconductor-based Photocatalytic Hydrogen Generation. Chem Rev 110:6503–6570. https://doi.org/10.1021/cr1001645

177. Li P, Liu C, Wu G, Heng Y, Lin S, Ren A, Lv K, Xiao L, Shi W (2014) Solvothermal synthesis and visible light-driven photocatalytic degradation for tetracycline of Fe-doped $SrTiO_3$. RSC Adv 4:47615–47624. https://doi.org/10.1039/C4RA06630H

178. Bai L, Xu Q, Cai Z (2018) Synthesis of Ag@AgBr/$CaTiO_3$ composite photocatalyst with enhanced visible light photocatalytic activity. Journal of Materials Science: Materials in Electronics 29:17580–17590. https://doi.org/10.1007/S10854-018-9861-Y/METRICS

179. Kumar A, Kumar M, Navakoteswara Rao V, Shankar MV, Bhattacharya S, Krishnan V (2021) Unraveling the structural and morphological stability of oxygen vacancy engineered leaf-templated $CaTiO_3$ towards photocatalytic H_2 evolution and N_2 fixation reactions. J Mater Chem A Mater 9:17006–17018. https://doi.org/10.1039/D1TA04180K

180. Wang Q, Hisatomi T, Jia Q, Tokudome H, Zhong M, Wang C, Pan Z, Takata T, Nakabayashi M, Shibata N, Li Y, Sharp ID, Kudo A, Yamada T, Domen K (2016) Scalable water splitting on particulate photocatalyst sheets with a solar-to-hydrogen energy conversion efficiency exceeding 1%. Nature Materials 2016 15:6 15:611–615. https://doi.org/10.1038/nmat4589

181. Chen X, He X, Yang X, Wu Z, Li Y (2020) Construction of novel 2D/1D g-C_3N_4/$CaTiO_3$ heterojunction with face-to-face contact for boosting photodegradation of triphenylmethane dyes under simulated sunlight. J Taiwan Inst Chem Eng 107:98–109. https://doi.org/10.1016/J.JTICE.2019.12.002

182. Leong KH, Tan ZZ, Sim LC, Saravanan P, Bahnemann D, Jang M (2017) Symbiotic Interaction of Amalgamated Photocatalysts with Improved Day Light Utilisation and Charge Separation. ChemistrySelect 2:84–89. https://doi.org/10.1002/slct.201601490

183. Pan K, Yang C, Hu J, Yang W, Liu B, Yang J, Liang S, Xiao K, Hou H (2020) Oxygen vacancy mediated surface charge redistribution of Cu-substituted $LaFeO_3$ for degradation of bisphenol A by efficient decomposition of H2O2. J Hazard Mater 389:122072. https://doi.org/10.1016/J.JHAZMAT.2020.122072

184. Samran B, lunput S, Tonnonchiang S, Chaiwichian S (2019) $BiFeO_3/BiVO_4$ nanocomposite photocatalysts with highly enhanced photocatalytic activity for rhodamine B degradation under visible light irradiation. Physica B Condens Matter 561:23–28. https://doi.org/10.1016/J.PHYSB.2019.02.049

185. Meng F, Hong Z, Arndt J, Li M, Zhi M, Yang F, Wu N (2012) Visible light photocatalytic activity of nitrogen-doped $La_2Ti_2O_7$ nanosheets originating from band gap narrowing. Nano Res 5:213–221. https://doi.org/10.1007/S12274-012-0201-X/METRICS

186. Wei Z-X, Wang Y, Liu J-P, Xiao C-M, Zeng W-W (2012) Synthesis, magnetization and photocatalytic activity of $LaFeO_3$ and $LaFe_{0.5}Mn_{0.5-x}O_{3-\delta}$. Mater Chem Phys 136:755–761. https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2012.07.052

187. Steele BCH, Heinzel A (2001) Materials for fuel-cell technologies. Nature 2001 414:6861 414:345–352. https://doi.org/10.1038/35104620

188. Minh NQ (2004) Solid oxide fuel cell technology—features and applications. Solid State Ion 174:271–277. https://doi.org/10.1016/J.SSI.2004.07.042

189. Goodenough JB (2000) Oxide-ion conductors by design. Nature 2000 404:6780 404:821–823. https://doi.org/10.1038/35009177

190. Fergus JW (2004) Lanthanum chromite-based materials for solid oxide fuel cell interconnects. Solid State Ion 171:1–15. https://doi.org/10.1016/J.SSI.2004.04.010

191. Tao S, Irvine JTS (2003) A redox-stable efficient anode for solid-oxide fuel cells. Nature Materials 2003 2:5 2:320–323. https://doi.org/10.1038/nmat871

192. Zhou X, Yan N, Chuang KT, Luo J (2013) Progress in La-doped $SrTiO_3$ (LST)-based anode materials for solid oxide fuel cells. RSC Adv 4:118–131. https://doi.org/10.1039/C3RA42666A

193. Huang K, Lee HY, Goodenough JB (1998) Sr- and Ni-Doped $LaCoO_3$ and $LaFeO_3$ Perovskites: New Cathode Materials for Solid-Oxide Fuel Cells. J Electrochem Soc 145:3220–3227. https://doi.org/10.1149/1.1838789/XML

194. Sun C, Hui R, Roller J (2010) Cathode materials for solid oxide fuel cells: a review. Journal of Solid State Electrochemistry 14:1125–1144. https://doi.org/10.1007/s10008-009-0932-0

195. Singhal SC (2002) Solid oxide fuel cells for stationary, mobile, and military applications. Solid State Ion 152–153:405–410. https://doi.org/10.1016/S0167-2738(02)00349-1

196. Li X, Zhao H, Xu N, Zhou X, Zhang C, Chen N (2009) Electrical conduction behavior of La, Co co-doped $SrTiO_3$ perovskite as anode material for solid oxide fuel cells. Int J Hydrogen Energy 34:6407–6414. https://doi.org/10.1016/J.IJHYDENE.2009.05.079

197. Du Z, Zhao H, Zhou X, Xie Z, Zhang C (2013) Electrical conductivity and cell performance of $La_{0.3}Sr_{0.7}Ti_{1-x}Cr_xO_{3-\delta}$ perovskite oxides used as anode and interconnect material for SOFCs. Int J Hydrogen Energy 38:1068–1073. https://doi.org/10.1016/J.IJHYDENE.2012.10.099

198. Mohanty D, Hung JY, Chen YW, Hung IM, Lin YR (2025) Optimization and characterization of porous Ni/YSZ anode microstructure for solid oxide fuel cell. Ceram Int 51:22841–22848. https://doi.org/10.1016/J.CERAMINT.2025.02.021

199. Pihlatie MH, Kaiser A, Mogensen MB (2012) Electrical conductivity of Ni–YSZ composites: Variants and redox cycling. Solid State Ion 222–223:38–46. https://doi.org/10.1016/J.SSI.2012.06.021

200. Matsumoto H, Shimura T, Iwahara H, Higuchi T, Yashiro K, Kaimai A, Kawada T, Mizusaki J (2006) Hydrogen separation using proton-conducting perovskites. J Alloys Compd 408–412:456–462. https://doi.org/10.1016/J.JALLCOM.2004.12.093

201. Ahmad N, Kanjariya P, Priya GP, Kumar A, Thakur R, Sharma R, Kumari M, Kaur S, Mishra MK (2025) Recent Advances on the Gas-Sensing Properties and Mechanism of Perovskite Oxide Materials - A Review. ACS Omega. https://doi.org/10.1021/ACSOMEGA.4C11667

202. Bharathi KK, Moorthy B, Dara HK, Durai L, Kim DK (2019) Electrochemical properties of $Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$ perovskite as an anode material for sodium ion batteries. J Mater Sci 54:13236–13246. https://doi.org/10.1007/S10853-019-03834-9/METRICS

203. Chintha S, Atif S, Chaupatnaik A, Golubnichiy A, Abakumov AM, Barpanda P (2024) $Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$ perovskite anode for lithium-ion batteries. Sustain Energy Fuels 8:5058–5064. https://doi.org/10.1039/D4SE00935E

204. Patil SS, Babar BM, Nadargi DY, Shaikh FI, Nadargi JD, Sankapal BR, Mulla IS, Tamboli MS, Nguyen Truong NT, Suryavanshi SS (2024) La-Fe-O Perovskite Based Gas Sensors: Recent Advances and Future Challenges. ACS Omega 9:29994. https://doi.org/10.1021/ACSOMEGA.4C00334

205. (1963) Method of preparing lead and alkaline earth titanates and niobates and coating method using the same to form a capacitor

206. Rosczyk BR, Lee S, Kriven WM (2022) Comparative study of titanate syntheses by the organic steric entrapment method. Int J Appl Ceram Technol 19:200–209. https://doi.org/10.1111/ijac.13887

207. Afkari M, Masoudpanah SM, Hasheminiasari M, Alamolhoda S (2023) Effects of iron oxide contents on photocatalytic performance of nanocomposites based on g-C_3N_4. Sci Rep 13:1–11. https://doi.org/10.1038/S41598-023-33338-1

208. Jung H, Thomson WJ (1991) Reduction/oxidation of a high loading iron oxide catalyst. J Catal 128:218–230. https://doi.org/10.1016/0021-9517(91)90079-J

209. Zhou D, Zhou Y, Li Y, Shen W (2024) Nanostructured iron oxides for heterogeneous catalysis. EnergyChem 6:100124. https://doi.org/10.1016/J.ENCHEM.2024.100124

210. Xiao SY, Liu Y, Wu XF, Gan LT, Lin HY, Zheng LR, Dai S, Liu PF, Yang HG (2021) A low-valent cobalt oxide co-catalyst to boost photocatalytic water oxidation via enhanced hole-capturing ability. J Mater Chem A Mater 9:14786–14792. https://doi.org/10.1039/D1TA01858B

211. Choi JY, Lim CK, Park B, Kim M, Jamal A, Song H (2019) Surface activation of cobalt oxide nanoparticles for photocatalytic carbon dioxide reduction to methane. J Mater Chem A Mater 7:15068–15072. https://doi.org/10.1039/C9TA04323C

212. Gopinath S, Kumar G, Narayanan S, Ragupathi C, Shravan Kumar S, Sivakumar K, Saravanan K, Ambika S (2019) Improved catalytic performance of cobalt oxide for selective oxidation of benzyl alcohol. SN Appl Sci 1:1–8. https://doi.org/10.1007/S42452-019-0549-6

213. Royer S, Duprez D (2011) Catalytic Oxidation of Carbon Monoxide over Transition Metal Oxides. ChemCatChem 3:24–65. https://doi.org/10.1002/CCTC.201000378

214. Holm A, Davies B, Boscolo Bibi S, Moncada F, Halldin-Stenlid J, Paškevičius L, Claman V, Slabon A, Tai CW, Campos dos-Santos E, Koroidov S (2024) A Water-Promoted Mars−van Krevelen Reaction Dominates Low-Temperature CO Oxidation over Au-Fe_2O_3 but Not over Au-TiO_2. ACS Catal 14:3191–3197. https://doi.org/10.1021/ACSCATAL.3C05978

215. Pereira MC, Oliveira LCA, Murad E, Adams J (2012) Iron oxide catalysts: Fenton and Fenton-like reactions - a review. Clay Miner 47:285–302. https://doi.org/10.1180/CLAYMIN.2012.047.3.01

216. Zhu J, Li H, Zhong L, Xiao P, Xu X, Yang X, Zhao Z, Li J (2014) Perovskite oxides: Preparation, characterizations, and applications in heterogeneous catalysis. ACS Catal 4:2917–2940. https://doi.org/10.1021/CS500606G/ASSET/IMAGES/MEDIUM/CS-2014-00606G_0031.GIF

217. Pera-Titus M, García-Molina V, Baños MA, Giménez J, Esplugas S (2004) Degradation of chlorophenols by means of advanced oxidation processes: a general review. Appl Catal B 47:219–256. https://doi.org/10.1016/J.APCATB.2003.09.010

218. Sikora E, Koncz-Horváth D, Muránszky G, Kristály F, Fiser B, Viskolcz B, Vanyorek L (2021) Development of nickel-and magnetite-promoted carbonized cellulose bead-supported bimetallic Pd–Pt catalysts for hydrogenation of chlorate ions in aqueous solution. Int J Mol Sci 22:11846. https://doi.org/10.3390/IJMS222111846/S1

219. A. M. Ferrari, et al., (2019) $CaTiO_3$ Perovskite in the Photocatalysis of Textile Wastewater, Rev. Ambient. Água, https://doi.org/10.4136/ambi-agua.2336

220. Kanhere P, Chen Z (2014) A Review on Visible Light Active Perovskite-Based Photocatalysts. Molecules 2014, Vol 19, Pages 19995-20022 19:19995–20022. https://doi.org/10.3390/MOLECULES191219995

221. Mocwana ML, Mokoena PP, Mbule PS, Beas IN, Kabongo GL, Ogugua SN, Tshabalala TE (2022) Photocatalytic Degradation of Methylene Blue and Ortho-Toluidine Blue: Activity of Lanthanum Composites La_xMO_y (M: Fe, Co, Ni). Catalysts 12:1313. https://doi.org/10.3390/CATAL12111313/S1

222. Łańcucki Ł, Lach R, Nieroda P, Drozdz E, Pasierb P (2019) Impact of calcium doping on structure, catalytic and conductive properties of lanthanum strontium iron oxide. Processing and Application of Ceramics 13:411–417. https://doi.org/10.2298/PAC1904411L

223. Chu K, Peng J, Li H, Pu XR, Zhang S, Dong G, Liu Y, Liu X (2020) Enhanced room-temperature TCR of $La_{0.67}Ca_{0.33-x}Sr_xMnO_3$ ($0.06 \leq x \leq 0.11$) polycrystalline ceramics by Sr content adjustment. Ceram Int 46:7568–7575. https://doi.org/10.1016/J.CERAMINT.2019.11.256

224. Vailionis A, Boschker H, Siemons W, Houwman EP, Blank DHA, Rijnders G, Koster G (2011) Misfit strain accommodation in epitaxial ABO_3 perovskites: Lattice rotations and lattice modulations. Phys Rev B Condens Matter Mater Phys 83:064101. https://doi.org/10.1103/PHYSREVB.83.064101/FIGURES/9/THUMBNAIL

225. Carpenter MA, Bacerro AI, Seiferi F (2001) Strain analysis of phase transitions in $(Ca,Sr)TiO_3$ perovskites. American Mineralogist 86:348–363. https://doi.org/10.2138/AM-2001-2-319

226. Iwahara H (1992) Oxide-ionic and protonic conductors based on perovskite-type oxides and their possible applications. Solid State Ion 52:99–104. https://doi.org/10.1016/0167-2738(92)90095-7

227. Abrantes JCC, Ferreira AAL, Labrincha JA, Frade JR (1997) Electrical conductivity of $Sr_{1-x}TiO_{3-\delta}$ materials. Ionics (Kiel) 3:436–441. https://doi.org/10.1007/BF02375721/METRICS

228. Walters LC, Grace RE (1967) Diffusion of point defects in strontium titanate. Journal of Physics and Chemistry of Solids 28:245–248. https://doi.org/10.1016/0022-3697(67)90115-1

229. Huang X, Shin TH, Zhou J, Irvine JTS (2015) Hierarchically nanoporous $La_{1.7}Ca_{0.3}CuO_{4-\delta}$ and $La_{1.7}Ca_{0.3}Ni_xCu_{1-x}O_{3-\delta}$ ($0.25 \leq x \leq 0.75$) as potential cathode materials for IT-SOFCs. https://doi.org/10.1039/c5ta00983a

230. Kucharczyk B, Okal J, Tylus W, Winiarski J, Szczygieł B (2019) The effect of the calcination temperature of $LaFeO_3$ precursors on the properties and catalytic activity of perovskite in methane oxidation. Ceram Int 45:2779–2788. https://doi.org/10.1016/J.CERAMINT.2018.07.299

231. Wang J, Zhang W, Xing DY (2002) Role of Jahn-Teller effect in the charge ordered states of $YBaM_2O_5$ (M = Co,Mn). Phys Rev B 66:052410. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.66.052410

232. Ptáček P, Bartoníčková E, Švec J, Opravil T, Šoukal F, Frajkorová F (2015) The kinetics and mechanism of thermal decomposition of $SrCO_3$ polymorphs. Ceram Int 41:115–126. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.08.043

233. JAMES OO, CHOWDHURY B, MAITY S (2013) TPR and TPD studies of effects of Cu and Ca promotion on Fe–Zn-based Fischer–Tropsch catalysts. Journal of Chemical Sciences 125:679–686. https://doi.org/10.1007/s12039-013-0404-z

234. Drożdż E, Łącz A, Spałek Z (2017) Deposition of NiO on 3 mol% yttria-stabilized zirconia and $Sr_{0.96}Y_{0.04}TiO_3$ materials by impregnation method. J Therm Anal Calorim 130:291–299. https://doi.org/10.1007/s10973-017-6406-1

235. Anderson KP, Vinci RP, Chan HM (2018) Novel metal–ceramic composite microstructures produced through the partial reduction of $CoTiO_3$. J Mater Sci 53:8193–8210. https://doi.org/10.1007/s10853-018-2149-z

236. Afonin NN, Logachova VA (2020) Reactive Interdiffusion of Components in a Non-Stoichiometric Two-Layer System of Polycrystalline Titanium and Cobalt Oxides. Kondensirovannye sredy i mezhfaznye granitsy = Condensed Matter and Interphases 22:430–437. https://doi.org/10.17308/kcmf.2020.22/3058

237. Samira S, Hong J, Camayang JCA, Sun K, Hoffman AS, Bare SR, Nikolla E (2021) Dynamic Surface Reconstruction Unifies the Electrocatalytic Oxygen Evolution Performance of Nonstoichiometric Mixed Metal Oxides. JACS Au 1:2224–2241. https://doi.org/10.1021/jacsau.1c00359

238. Suwannaruang T, Kidkhunthod P, Butburee T, Shivaraju HP, Shahmoradi B, Wantala K (2021) Facile synthesis of cooperative mesoporous-assembled $Ce_xSr_{1-x}FexTi_{1-x}O_3$ perovskite catalysts for enhancement beta-lactam antibiotic photodegradation under visible light irradiation. Surfaces and Interfaces 23:101013. https://doi.org/10.1016/j.surfin.2021.101013

239. Suwannaruang T, Hildebrand JP, Taffa DH, Wark M, Kamonsuangkasem K, Chirawatkul P, Wantala K (2020) Visible light-induced degradation of antibiotic ciprofloxacin over Fe–N–TiO_2 mesoporous photocatalyst with anatase/rutile/brookite nanocrystal mixture. J Photochem Photobiol A Chem 391:112371. https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2020.112371

240. Oishi M, Sakuragi T, Ina T, Oshima N, Fujishiro F (2021) In situ evaluation of the electronic/local structure in B-site mixed perovskite-type oxide $SrFe_{0.6}Mn_{0.4}O_{3-\delta}$. J Solid State Chem 294:121893. https://doi.org/10.1016/j.jssc.2020.121893

241. Wang M, Wa Q, Bai X, He Z, Samarakoon WS, Ma Q, Du Y, Chen Y, Zhou H, Liu Y, Wang X, Feng Z (2021) The Restructuring-Induced CoO_x Catalyst for Electrochemical Water Splitting. JACS Au 1:2216–2223. https://doi.org/10.1021/jacsau.1c00346

242. DuBois JL, Mukherjee P, Stack TDP, Hedman B, Solomon EI, Hodgson KO (2000) A Systematic K-edge X-ray Absorption Spectroscopic Study of Cu(III) Sites. J Am Chem Soc 122:5775–5787. https://doi.org/10.1021/ja993134p

243. Guda AA, Guda SA, Martini A, Kravtsova AN, Algasov A, Bugaev A, Kubrin SP, Guda L V., Šot P, van Bokhoven JA, Copéret C, Soldatov A V. (2021) Understanding X-ray absorption spectra by means of descriptors and machine learning algorithms. NPJ Comput Mater 7:203. https://doi.org/10.1038/s41524-021-00664-9

244. David T, Nik Aznan NK, Garside K, Penfold T (2023) Towards the automated extraction of structural information from X-ray absorption spectra. Digital Discovery 2:1461–1470. https://doi.org/10.1039/D3DD00101F

245. Henderson GS, de Groot FMF, Moulton BJA (2014) X-ray Absorption Near-Edge Structure (XANES) Spectroscopy. Rev Mineral Geochem 78:75–138. https://doi.org/10.2138/rmg.2014.78.3

246. Jiang T, Ellis DE (1996) X-ray absorption near edge structures in cobalt oxides. J Mater Res 11:2242–2256. https://doi.org/10.1557/JMR.1996.0285

247. Toulemonde O, N'Guyen N, Studer F, Traverse A (2001) Spin State Transition in $LaCoO_3$ with Temperature or Strontium Doping as Seen by XAS. J Solid State Chem 158:208–217. https://doi.org/10.1006/jssc.2001.9094

248. Efimova E, Efimov V, Karpinsky D, Kuzmin A, Purans J, Sikolenko V, Tiutiunnikov S, Troyanchuk I, Welter E, Zajac D, Simkin V, Sazonov A (2008) Short- and long-range order in $La_{1-x}Sr_xCoO_3$ and $La_{1-x}Ba_xCoO_3$. Journal of Physics and Chemistry of Solids 69:2187–2190. https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2008.03.040

249. Cianchetta I, Colantoni I, Talarico F, d'Acapito F, Trapananti A, Maurizio C, Fantacci S, Davoli I (2012) Discoloration of the smalt pigment: experimental studies and ab initio calculations. J Anal At Spectrom 27:1941. https://doi.org/10.1039/c2ja30132f

250. Alshanableh A, Ocak YS, Aljawrneh B, Albiss BA, Shawakfehc K, Khane LU, Harfouchee M, Alrousan S (2024) Spinel cobalt-based binary metal oxides as emerging materials for energy harvesting devices: synthesis, characterization and synchrotron radiation-enabled investigation. RSC Adv 14:21180–21189. https://doi.org/10.1039/D4RA03462G

251. Xi L, Schwanke C, Zhou D, Drevon D, van de Krol R, Lange KM (2017) In situ XAS study of CoBi modified hematite photoanodes. Dalton Transactions 46:15719–15726. https://doi.org/10.1039/C7DT02647A

252. Yano J, Yachandra VK (2009) X-ray absorption spectroscopy. Photosynth Res 102:241–254. https://doi.org/10.1007/s11120-009-9473-8

253. Chakraborty T, Meneghini C, Aquilanti G, Ray S (2013) Microscopic distribution of metal dopants and anion vacancies in Fe-doped $BaTiO_{3-\delta}$ single crystals. Journal of Physics: Condensed Matter 25:236002. https://doi.org/10.1088/0953-8984/25/23/236002

254. Yamamoto T, Mizoguchi T, Tanaka I (2005) Core-hole effect on dipolar and quadrupolar transitions of $SrTiO_3$ and $BaTiO_3$ at Ti K edge. Phys Rev B 71:245113. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.71.245113

255. Vedrinskii R V, Kraizman VL, Novakovich AA, Demekhin P V, Urazhdin S V (1998) Pre-edge fine structure of the 3d atom K x-ray absorption spectra and quantitative atomic structure determinations for ferroelectric perovskite structure crystals. Journal of Physics: Condensed Matter 10:9561–9580. https://doi.org/10.1088/0953-8984/10/42/021

256. Cabaret D, Couzinet B, Flank A-M, Itié J-P, Lagarde P, Polian A (2007) Ti K Pre-Edge in $SrTiO_3$ under Pressure: Experiments and Full-Potential First-Principles Calculations. In: AIP Conference Proceedings. AIP, pp 120–122

257. da Silva LF, M'Peko J-C, Andrés J, Beltrán A, Gracia L, Bernardi MIB, Mesquita A, Antonelli E, Moreira ML, Mastelaro VR (2014) Insight into the Effects of Fe Addition on the Local Structure and Electronic Properties of $SrTiO_3$. The Journal of Physical Chemistry C 118:4930–4940. https://doi.org/10.1021/jp408839q

258. Vračar M, Kuzmin A, Merkle R, Purans J, Kotomin EA, Maier J, Mathon O (2007) Jahn-Teller distortion around Fe^{4+} in $Sr(Fe_xTi_{1-x})O_{3-sigma}$ from x-ray absorption spectroscopy, x-ray diffraction, and vibrational spectroscopy. Phys Rev B 76:174107. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.76.174107

259. Krayzman V, Levin I, Woicik JC, Yoder D, Fischer DA (2006) Effects of local atomic order on the pre-edge structure in the Ti K x-ray absorption spectra of perovskite $CaTi_{1-x}Zr_xO_3$. Phys Rev B 74:224104. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.74.224104

260. Blanchard PER, Liu S, Kennedy BJ, Ling CD, Zhang Z, Avdeev M, Jang L-Y, Lee J-F, Pao C-W, Chen J-L (2014) Studying the effects of Zr-doping in $(Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO_3$ via diffraction and spectroscopy. Dalton Trans 43:17358–17365. https://doi.org/10.1039/C4DT02520B

261. Kowalczyk A, Rutkowska M, Gnyla S, Pacia M, Chmielarz L (2024) Synergistic Effect of Co and Ni Co-Existence on Catalytic Decomposition of Ammonia to Hydrogen—Effect of Catalytic Support and Mg-Al Oxide Matrix. ChemEngineering 8:55. https://doi.org/10.3390/chemengineering8030055

262. Yang L, Li Y, Sun Y, Wang W, Shao Z (2022) Perovskite Oxides in Catalytic Combustion of Volatile Organic Compounds: Recent Advances and Future Prospects. Energy & Environmental Materials 5:751–776. https://doi.org/10.1002/EEM2.12256

263. Doroftei C, Murariu G, Dobromir M (2025) Porous La-Fe-O Perovskite as Catalyst for Combustion of Volatile Organic Compounds. Materials 18:2008. https://doi.org/10.3390/ma18092008

264. Istomin SYa, Chernova V V., Antipov E V., Lobanov M V., Bobrikov IA, Yushankhai VYu, Balagurov AM, Hsu KY, Lin J -Y., Chen JM, Lee JF, Volkova OS, Vasiliev AN (2016) Wide-Range Tuning of the Mo Oxidation State in $La_{1-x}Sr_xFe_{2/3}Mo_{1/3}O_3$ Perovskites. Eur J Inorg Chem 2016:2942–2951. https://doi.org/10.1002/ejic.201600020

265. Shuvaeva VA, Raevski IP, Polozhentsev OE, Zubavichus YaV, Vlasenko VG, Raevskaya SI, Chen H (2017) The Fe K-edge X-ray absorption study of the local structure of $BaFe_{0.5}Nb_{0.5}O_3$. Mater Chem Phys 193:260–266. https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2017.02.026

266. Gyu Kim M, Sang Cho H, Hyun Yo C (1998) Fe K-EDGE X-RAY ABSORPTION (XANES/EXAFS) SPECTROSCOPIC STUDY OF THE NONSTOICHIOMETRIC $SrFe_{1-x}Sn_xO_{3-y}$ SYSTEM. Journal of Physics and Chemistry of Solids 59:1369–1381. https://doi.org/10.1016/S0022-3697(98)00246-7

267. Haas O, Vogt UF, Soltmann C, Braun A, Yoon W-S, Yang XQ, Graule T (2009) The Fe K-edge X-ray absorption characteristics of $La_{1-x}Sr_xFeO_{3-\delta}$ prepared by solid state reaction. Mater Res Bull 44:1397–1404. https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2008.11.026

268. Arčon I, Kolar J, Kodre A, Hanžel D, Strlič M (2007) XANES analysis of Fe valence in iron gall inks. X-Ray Spectrometry 36:199–205. https://doi.org/10.1002/XRS.962;WGROUP:STRING:PUBLICATION

269. Chmielarz L, Jabłońska M (2015) Advances in selective catalytic oxidation of ammonia to dinitrogen: a review. RSC Adv 5:43408–43431. https://doi.org/10.1039/C5RA03218K

270. Gao F, Liu Y, Sani Z, Tang X, Yi H, Zhao S, Yu Q, Zhou Y (2021) Advances in selective catalytic oxidation of ammonia (NH_3–SCO) to dinitrogen in excess oxygen: A review on typical catalysts, catalytic performances and reaction mechanisms. J Environ Chem Eng 9:104575. https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104575

271. Liu W, Long Y, Liu S, Zhou Y, Tong X, Yin Y, Li X, Hu K, Hu J (2022) Promotional effect of Ce in NH_3-SCO and NH_3-SCR reactions over Cu-Ce/SCR catalysts. Journal of Industrial and Engineering Chemistry 107:197–206. https://doi.org/10.1016/j.jiec.2021.11.045

272. Liu W, Long Y, Zhou Y, Liu S, Tong X, Yin Y, Li X, Hu K, Hu J (2022) Excellent low temperature NH_3-SCR and NH_3-SCO performance over Ag-Mn/Ce-Ti catalyst: Evaluation and characterization. Molecular Catalysis 528:112510. https://doi.org/10.1016/j.mcat.2022.112510

273. Plá-Hernández A, Cerrillo JL, Rey F, Palomares AE (2023) Catalytic hydrogenation of Cl-oxyanion pollutants in water. Catal Today 424:114294. https://doi.org/10.1016/j.cattod.2023.114294

274. Tang T, Zhang H, Wang H, Dou X, Wen J, Jiang L (2025) Composite ZIF-8 with $Cs_3Bi_2I_9$ to Enhance the Photodegradation Ability on Methylene Blue. Molecules 30:1413. https://doi.org/10.3390/molecules30071413

275. F. M. S, C. C. V, D. B. S, Mounesh, C. C. V, Chigari SS (2024) Electrocatalytic and photocatalytic activity of $CuTiO_3$ perovskites for complete degradation of methylene blue under sunlight irradiation. React Chem Eng 9:388–409. https://doi.org/10.1039/D3RE00408B

276. Pervaiz S, Saeed M, Habila MA, Jamal MA, Haq A ul, Khan I, Javed M (2025) Synthesis and photocatalytic performance of g-C_3N_4-CuO-ZnO for efficient degradation of crystal violet (CV) and methyl orange (MO) dyes under sunlight irradiation. Progress in Reaction Kinetics and Mechanism 50:0–0. https://doi.org/10.48130/PRKM-0025-0011

277. Abdollahi M, Larimi A, Jiang Z, Khorasheh F, Ghotbi C (2022) Photocatalytic oxidative desulfurization of model fuel over visible light-active Cu-impregnated carbon-doped TiO_2. J Clean Prod 380:134968. https://doi.org/10.1016/J.JCLEPRO.2022.134968

278. CRC Handbook Of Chemistry And Physics 97th Edition (2016) : Free Download, Borrow, and Streaming : Internet Archive. https://archive.org/details/CRCHandbookOfChemistryAndPhysics97thEdition2016. Accessed 25 Jun 2025

279. Maznichenko I V., Ostanin S, Bekenov L V., Antonov VN, Mertig I, Ernst A (2016) Impact of oxygen doping and oxidation state of iron on the electronic and magnetic properties of $BaFeO_{3-\delta}$. Phys Rev B 93:024411. https://doi.org/10.1103/PHYSREVB.93.024411

280. Tsuyama T, Matsuda T, Chakraverty S, Okamoto J, Ikenaga E, Tanaka A, Mizokawa T, Hwang HY, Tokura Y, Wadati H (2015) X-ray spectroscopic study of $BaFeO_3$ thin films: An Fe^{4+} ferromagnetic insulator. Phys Rev B Condens Matter Mater Phys 91:115101. https://doi.org/10.1103/PHYSREVB.91.115101

281. Gutiérrez-Martín D, Varela A, Hernando M, Torres-Pardo A, Matesanz E, Gómez-Recio I, González-Calbet JM, Fernández-Díaz MT, Calvino JJ, Cauqui MA, Yeste MP, Parras M (2024) Exploring Reversible Redox Behavior in the 6H-$BaFeO_{3-\delta}$ ($0 < \delta < 0.4$) System: Impact of Fe^{3+}/Fe^{4+} Ratio on CO Oxidation. Inorg Chem 63:8908–8918. https://doi.org/10.1021/ACS.INORGCHEM.4C00917,

282. Kusiak-Nejman E, Sienkiewicz A, Wanag A, Rokicka-Konieczna P, Morawski AW (2021) The Role of Adsorption in the Photocatalytic Decomposition of Dyes on APTES-Modified TiO_2 Nanomaterials. Catalysts 11:172. https://doi.org/10.3390/catal11020172

283. Mubarak MF, Selim H, Elshypany R (2022) Hybrid magnetic core–shell TiO_2@$CoFe_3O_4$ composite towards visible light-driven photodegradation of Methylene blue dye and the heavy metal adsorption: isotherm and kinetic study. J Environ Health Sci Eng 20:265–280. https://doi.org/10.1007/s40201-021-00774-y

284. Senasu T, Hemavibool K, Nanan S (2018) Hydrothermally grown CdS nanoparticles for photodegradation of anionic azo dyes under UV-visible light irradiation. RSC Adv 8:22592–22605. https://doi.org/10.1039/C8RA02061B

285. Chong MN, Jin B, Chow CWK, Saint C (2010) Recent developments in photocatalytic water treatment technology: A review. Water Res 44:2997–3027. https://doi.org/10.1016/J.WATRES.2010.02.039

286. Pelaez M, Nolan NT, Pillai SC, Seery MK, Falaras P, Kontos AG, Dunlop PSM, Hamilton JWJ, Byrne JA, O'Shea K, Entezari MH, Dionysiou DD (2012) A review on the visible light active titanium dioxide photocatalysts for environmental applications. Appl Catal B 125:331–349. https://doi.org/10.1016/J.APCATB.2012.05.036

287. James OO, Maity S (2016) Temperature programme reduction (TPR) studies of cobalt phases in -alumina supported cobalt catalysts. Journal of Petroleum Technology and Alternative Fuels 7:1–12. https://doi.org/10.5897/JPTAF2015.0122

288. Li C, Wong L, Tang L, Scarlett NVY, Chiang K, Patel J, Burke N, Sage V (2017) Kinetic modelling of temperature-programmed reduction of cobalt oxide by hydrogen. Appl Catal A Gen 537:1–11. https://doi.org/10.1016/J.APCATA.2017.02.022

289. Yi J, Brendt J, Schroeder M, Martin M (2012) Oxygen permeation and oxidation states of transition metals in (Fe,Nb)-doped $BaCoO_{3-\delta}$ perovskites. J Memb Sci 387–388:17–23. https://doi.org/10.1016/J.MEMSCI.2011.08.053

290. Bao B, Liu Y, Sun M, Huang B, Hu Y, Da P, Ji D, Xi P, Yan CH (2022) Boosting the Electrocatalytic Oxygen Evolution of Perovskite $LaCo_{1-x}Fe_xO_3$ by the Construction of Yolk-Shell Nanostructures and Electronic Modulation. Small 18:2201131. https://doi.org/10.1002/SMLL.202201131

291. Nan Z, Jiao Q, Tan ZC, Li-Xian S (2003) Investigation of thermodynamic properties of Co_2O_3 powder. Thermochim Acta 404:245–249. https://doi.org/10.1016/S0040-6031(03)00179-5

292. Mandić V, Kurajica S, Plodinec M, Panžić I (2022) Thermal Stability and Utilization of 1D-Nanostructured Co_3O_4 Rods Derived by Simple Solvothermal Processing. Catalysts 2022, Vol 12, Page 1162 12:1162. https://doi.org/10.3390/CATAL12101162

293. Tsebesebe N, Kgatwane K, Ngoepe P, Ledwaba R (2022) Empirical Force Field Derivation and Implementation for $LiMO_2$ (M: Ni, Mn, Co) Cathode Materials. Suid-Afrikaanse Tydskrif vir Natuurwetenskap en Tegnologie 40:8–11. https://doi.org/10.36303/SATNT.2021COSAAMI.02

294. Duan X, Pan M, Yu F, Yuan D (2011) Synthesis, structure and optical properties of $CoAl_2O_4$ spinel nanocrystals. J Alloys Compd 509:1079–1083. https://doi.org/10.1016/J.JALLCOM.2010.09.199

295. Lindenthal L, Huber J, Drexler H, Ruh T, Rameshan R, Schrenk F, Löffler S, Rameshan C (2021) In situ growth of exsolved nanoparticles under varying rwgs reaction conditions—A catalysis and near ambient pressure-XPS study. Catalysts 11:1484. https://doi.org/10.3390/CATAL11121484/S1

296. Shen M, Ai F, Ma H, Xu H, Zhang Y (2021) Progress and prospects of reversible solid oxide fuel cell materials. iScience 24:. https://doi.org/10.1016/J.ISCI.2021.103464

297. Holzer L, Iwanschitz B, Hocker T, Münch B, Prestat M, Wiedenmann D, Vogt U, Holtappels P, Sfeir J, Mai A, Graule T (2011) Microstructure degradation of cermet anodes for solid oxide fuel cells: Quantification of nickel grain growth in dry and in humid atmospheres. J Power Sources 196:1279–1294. https://doi.org/10.1016/J.JPOWSOUR.2010.08.017

298. Kaliyaperumal C, Sankarakumar A, Paramasivam T (2020) Grain size engineering in nanocrystalline $Y_2Zr_2O_7$: A detailed study on the grain size correlated electrical properties. J Alloys Compd 831:154782. https://doi.org/10.1016/J.JALLCOM.2020.154782

299. Li M, Pietrowski MJ, De Souza RA, Zhang H, Reaney IM, Cook SN, Kilner JA, Sinclair DC (2014) A family of oxide ion conductors based on the ferroelectric perovskite $Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$. Nat Mater 13:31–35. https://doi.org/10.1038/NMAT3782

300. Łącz A, Drożdż E (2019) Porous Y and Cr–doped $SrTiO_3$ materials—electrical and redox properties. Journal of Solid State Electrochemistry 23:2989–2997. https://doi.org/10.1007/S10008-019-04386-3/TABLES/2

301. Yáng Z, Harvey AS, Infortuna A, Schoonman J, Gauckler LJ (2011) Electrical conductivity and defect chemistry of $Ba_xSr_{1-x}Co_yFe_{1-y}O_{3-delta}$ perovskites. Journal of Solid State Electrochemistry 15:277–284. https://doi.org/10.1007/S10008-010-1208-4/METRICS

302. Zahler MP, Kraschewski SM, Störmer H, Gerthsen D, Bäurer M, Rheinheimer W (2023) Grain growth and segregation in Fe-doped $SrTiO_3$: Experimental evidence for solute drag. J Eur Ceram Soc 43:1613–1624. https://doi.org/10.1016/J.JEURCERAMSOC.2022.11.074

303. Jennings D, Zahler MP, Wang D, Ma Q, Deibert W, Kindelmann M, Kübel C, Baumann S, Guillon O, Mayer J, Rheinheimer W (2024) Grain boundary segregation in iron doped strontium titanate: From dilute to concentrated solid solutions. Acta Mater 273:119941. https://doi.org/10.1016/J.ACTAMAT.2024.119941

304. Cardillo D, Tehei M, Hossain MS, Islam MM, Bogusz K, Shi D, Mitchell D, Lerch M, Rosenfeld A, Corde S, Konstantinov K (2016) Synthesis-Dependent Surface Defects and Morphology of Hematite Nanoparticles and Their Effect on Cytotoxicity in Vitro. ACS Appl Mater Interfaces 8:5867–5876. https://doi.org/10.1021/ACSAMI.5B12065/SUPPL_FILE/AM5B12065_SI_001.PDF

305. Łącz A, Łańcucki Ł, Lach R, Kamecki B, Drożdż E (2018) Structural and electrical properties of Cr-doped $SrTiO_3$ porous materials. Int J Hydrogen Energy 43:8999–9005. https://doi.org/10.1016/J.IJHYDENE.2018.03.180

306. Wechsr-Enl A, Cnenr_Rs A, Pnewrrr T (1964) Crystal structure of ilmenite ($FeTiO_s$) at high temperature and at high pressure. American Mineralogist 69:176–185

307. Min KM, Park KS, Lim AH, Kim JC, Kim DW (2012) Synthesis of pseudobrookite-type Fe_2TiO_5 nanoparticles and their Li-ion electroactivity. Ceram Int 38:6009–6013. https://doi.org/10.1016/J.CERAMINT.2012.03.044

308. Mahmoud MHH, Hessien MM, Alhadhrami A, Gobouri AA (2019) Physicochemical properties of pseudobrookite Fe_2TiO_5 synthesized from ilmenite ore by co-precipitation route. Physicochemical Problems of Mineral Processing 55:290–300. https://doi.org/10.5277/PPMP18131

309. Teufer G, Temple AK (1966) Pseudorutile - A new mineral intermediate between ilmenite and rutile in the N alteration of ilmenite [13]. Nature 211:179–181. https://doi.org/10.1038/211179B0;KWRD

310. Jozwiak WK, Kaczmarek E, Maniecki TP, Ignaczak W, Maniukiewicz W (2007) Reduction behavior of iron oxides in hydrogen and carbon monoxide atmospheres. Appl Catal A Gen 326:17–27. https://doi.org/10.1016/J.APCATA.2007.03.021

Załącznik 1: Notacja Krögera-Vinka

Notacja Krögera–Vinka jest powszechnie stosowana do opisu defektów punktowych w materiałach o budowie jonowej, takich jak tlenki metali. Umożliwia ona jednoznaczne przedstawienie rodzaju, położenia i ładunku defektów względem idealnej sieci krystalicznej, co jest szczególnie istotne przy analizie przewodnictwa jonowego, redoks właściwości oraz procesów związanych z domieszkowaniem i aktywnością katalityczną. W pracy wykorzystano tę notację do opisu defektów w materiałach perowskitowych typu ABO_3.

Notacja ta polega na przypisywaniu każdemu jonu lub defektowi:

(1) **symbolu głównego** (pierwiastek chemiczny lub „V" – wakancja),

(2) **indeksu dolnego**, określającego położenie (np. podsieć A, B, O lub pozycja międzywęzłowa „i"),

(3) **indeksu górnego**, oznaczającego ładunek efektywny względem sieci idealnej:

- kropka „•" – ładunek dodatni,
- kreska „ ' " – ujemny,
- „x" – stan elektrycznie neutralny.

Przykładowo:

- $V_O^{\bullet\bullet}$ – wakancja tlenu o efektywnym ładunku +2 (z powodu braku O^{2-}).

Aby ułatwić interpretację i stosowanie tej notacji w opisie defektów punktowych w ciałach stałych, w Tabeli 1.1 zebrano oznaczenia różnych rodzajów defektów strukturalnych. Przyjęto, że odnoszą się one do związku chemicznego o budowie jonowej i ogólnym wzorze $M^{2+}X^{2-}$, gdzie M jest kationem, a X anionem.

Tabela 1.1. Oznaczenia wybranych defektów strukturalnych w notacji Krögera-Vinka dla związku typu $M^{2+}X^{2-}$.

Rodzaj defektu punktowego	**Symbol defektu punktowego**
Wakancja po kationie M	V_M''
Wakancja po anionie X	$V_X^{\bullet\bullet}$
Wakancja po atomie M lub X (neutralna)	V_M^x lub V_X^x
Kation M^{2+} w pozycji międzywęzłowej	$M_i^{\bullet\bullet}$
Anion X^{2-} w pozycji międzywęzłowej	X_i''
Atom M w pozycji międzywęzłowej (neutralny)	M_i^x
Kation M^{2+} w pozycji węzłowej	M_M^x
Anion X^{2-} w pozycji węzłowej	X_X^x
Elektron w paśmie przewodnictwa	e'
Dziura elektronowa w paśmie walencyjnym	$h^{\bullet}$
Domieszka akceptorowa (A) w podsieci B	A_B''
Domieszka donorowa (D) w podsieci A	$D_A^{\bullet}$

Taka ujednolicona notacja K–V umożliwia również zapisywanie reakcji defektochemicznych, z zachowaniem bilansu masy, ładunku i liczby węzłów sieci [40, 42]. Przykładem może być reakcja wbudowywania się tlenu z atmosfery w miejsce wakancji tlenowej:

$$\frac{1}{2}O_2(g) + V_O^{\bullet\bullet} \leftrightarrow O_O^x + 2h^{\bullet} \qquad (1.1)$$

gdzie $O_2(g)$ oznacza cząsteczkowy tlen z atmosferyczny.