

Streszczenie pracy doktorskiej

# Reakcje w fazie stałej na granicy faz nanokrystaliczny złożony tlenek – podłoże tlenkowe

Autor: Oksana Mendiuk

Promotor: prof. dr.hab Leszek Kępiński

Nanokrystaliczny, domieszkowany tlenek ceru jest materiałem o licznych zastosowaniach w technice. Jednym z ważnych, lecz ciągle słabo zbadanych zagadnień jest stabilność chemiczna i strukturalna domieszkowanego  $CeO_2$  w różnych warunkach zewnętrznych (temperatura, atmosfera gazowa czy obecność innych faz stałych). Reakcje w fazie stałej, występujące w podwyższonych temperaturach pomiędzy domieszkowanym tlenkiem ceru i nośnikiem tlenkowym mogą całkowicie zmienić mikrostrukturę układu i jego właściwości fizykochemiczne, a w konsekwencji parametry użytkowe. Poznanie mechanizmów reakcji domieszkowany tlenek - nośnik ma zatem zarówno znaczenie poznawcze, jak i odniesienie do zastosowań praktycznych (katalizatory nośnikowe, tlenkowe ogniwa paliwowe, elementy optyczne).

Podstawowym celem pracy doktorskiej była identyfikacja oraz poznanie mechanizmów procesów ograniczających stabilność strukturalną i chemiczną nanocząstek  $Ce_{1-x}RE_xO_{2-y}$  o zdefiniowanej morfologii (nanokostek) osadzonych na podłożach tlenkowych  $Al_2O_3$  i  $SiO_2$ .

Prace eksperymentalne prowadzące do tego celu podzielono na dwa etapy. W pierwszym etapie opracowano metodę syntezy nanocząstek mieszanego tlenku ceru  $Ce_{1-x}RE_xO_{2-y}$  ( $RE = Er, Pr, Sm, Gd, Tb$ ) o dobrze określonym kształcie i składzie chemicznym oraz zbadano szczegółowo wpływ domieszkowania jonami ziem rzadkich na morfologię i strukturę krystaliczną tlenku ceru. Do syntezy zastosowano klasyczną metodę hydrotermalną oraz jej odmianę wykorzystującą promieniowanie mikrofalowe. Wykonano również badania stabilności termicznej nanocząstek mieszanego tlenku  $Ce_{1-x}RE_xO_{2-y}$  w atmosferze utleniającej oraz redukcyjnej.

W drugim etapie zbadano temperaturową ewolucję morfologii i składu fazowego nanocząstek  $Ce_{1-x}RE_xO_{2-y}$  osadzonych na podłożach  $SiO_2$  oraz  $Al_2O_3$  w formie proszków o rozwiniętej powierzchni, oraz płaskich płytek. Za pomocą metod mikroskopii elektronicznej i dyfrakcji rentgenowskiej zaobserwowano procesy transportu masy na granicy faz, zidentyfikowano produkty reakcji chemicznej pomiędzy domieszkowanym tlenkiem i nośnikiem oraz zaproponowano mechanizmy tych reakcji.

Wyniki uzyskane w tej pracy, dotyczące stabilności nanocząstek  $Ce_{1-x}RE_xO_{2-y}$  w różnych warunkach zewnętrznych są nowatorskie i mogą być przydatne szczególnie dla tych zastosowań, gdzie nanocząstki takie występują w kontakcie z nośnikiem lub matrycą tlenkową (np. tlenkowe ogniwa paliwowe czy katalizatory heterogeniczne).

Summary of the PhD thesis

# **Solid-state reaction on the phase boundary nanocrystalline complex oxide - oxide support**

Author: Oksana Mendiuk

Supervisor: prof. dr.hab Leszek Kępiński

Nanocrystalline doped ceria has many applications in various field of technology. One of the important but still less established issues is chemical and structural stability of doped  $\text{CeO}_2$  in different conditions (temperature, gas atmosphere or presence of other solid-state phase). Solid state reaction that takes place at higher temperatures between lanthanide oxide and alumina or silica support can completely change microstructure of the system and its chemical properties. Determining and describing of the morphology aspects is an important issue both from fundamental point of view and for possible applications (catalysts, SOFC, optics).

The main aim of this thesis was to identify and describe the processes that restrict thermal and chemical stability of nanocrystalline doped ceria ( $\text{Ce}_{1-x}\text{RE}_x\text{O}_{2-y}$ ) with desired morphology (nanocubes) deposited on oxide support ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ).

To achieve that aim experimental works were divided in two stages. In the first stage the methods of synthesis of nanocrystalline doped ceria oxide  $\text{Ce}_{1-x}\text{RE}_x\text{O}_{2-y}$  (RE = Er, Pr, Sm, Gd, Tb) particles with desired morphology (nanocubes) and chemical compositions have been optimized. The effect of the different lanthanide dopant on morphology and crystal structure of ceria was studied. Classic hydrothermal and microwave-assisted hydrothermal methods were used for synthesis. Also, thermal stability of the doped ceria  $\text{Ce}_{1-x}\text{RE}_x\text{O}_{2-y}$  nanocubes in oxidizing and reducing atmospheres were determined.

In the second stage temperature evolution of morphology and composition of the obtained doped ceria nanocubes supported on high surface powder and flat  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  wafer was investigated. Processes of the mass transport on the phase boundary was observed by electron microscopy technique and x-ray diffraction methods, new compounds that formed at the boundary between two oxides were identified and the mechanisms of their formation was proposed.

The obtained results concerning  $\text{Ce}_{1-x}\text{RE}_x\text{O}_{2-y}$  nanoparticles stability in different conditions are innovative and may be of interest particularly for that applications where that nanoparticles are in contact with support or oxide matrix (solid oxide fuel cells or heterogeneous catalysts).