

Dwuetapowe termochemiczne cykle redoks zachodzące na tlenkach metali cieszą się w ostatnich latach coraz większym zainteresowaniem społeczności naukowej. Często są badane w kontekście przekształcania ciepła w energię chemiczną, którą można dalej wykorzystywać do magazynowania energii, produkcji paliw odnawialnych, separacji powietrza i rozwoju technologii pomp tlenowych. Rozwój wszystkich wyżej wymienionych zastosowań zależy od doboru odpowiednich materiałów redoks, które należy optymalizować pod kątem konkretnego zastosowania. Szeroki zakres badań naukowych wskazuje, że tlenki, które podczas redukcji ulegają pełnym przejściom fazowym mają znacznie większą zdolność do magazynowania energii właściwej w porównaniu z materiałami ulegającymi częściowej redukcji. Z drugiej strony materiały ulegające częściowej redukcji generalnie wykazują szybszą kinetykę i większą aktywność w niższych temperaturach. Dlatego dobór materiałów do różnych zastosowań często wiąże się z kompromisem między znaczeniem magazynowania energii o dużej mocy właściwej a zaletami szybkiej kinetyki i pracy w niskich temperaturach. W tym kontekście naszym celem jest dostarczenie wszechstronnej wiedzy na temat ogólnego mechanizmu i czynników środowiskowych rządzących termochemicznymi cyklami redoks na przykładowych materiałach, tj. katalizatorach na bazie tlenku manganu. Projekt ma na celu: kompleksowe wyjaśnienie roli i mechanizmu procesów redoks, ze szczególnym uwzględnieniem indukowanej temperaturą redukcji katalizatora, w tym zmian fazowych, strukturalnych i morfologicznych, zbadanie zachowania katalizatora w zmiennych środowiskach redoks oraz zbadanie zachowania się katalizatora w zmiennych środowiskach redoks po domieszkowaniu go pierwiastkami modelującymi jego właściwości redoks do zastosowania takich jak magazynowanie energii, reakcje rozszczepienia wody i dwutlenku węgla. Cel pierwszy, pozwoli na wyjaśnienie wpływu zmian temperatury na procesy redoks, indukowane przez nie zmiany w strukturze, morfologii i fazie, procesy spiekania, mechanizmy powierzchniowej i objętościowej migracji i uwalniania tlenu, mechanizm tworzenia i migracja wakancji. Drugi cel, analizując zachowanie redoks katalizatorów podczas interakcji z gazami utleniającymi i redukującymi, wyjaśni rolę właściwości redoks, struktury atomowej i morfologii katalizatora w termochemicznych cyklach redoks. Doprowadzi to również do powstania modelu funkcjonalnego racjonalizującego działanie katalizatora. Wreszcie cel trzeci, poprzez odpowiedni dobór domieszek, pozwoli na zaprojektowanie katalizatora na bazie tlenku manganu o właściwościach redoks zmodyfikowanych tak, aby zwiększyć wydajności procesów magazynowania energii lub rozszczepiania wody i dwutlenku węgla. Sam projekt badawczy podzielony jest na cztery zadania. Zadania 1-3 koncentrują się na dogłębnej analizie właściwości morfologicznych, strukturalnych i elektronowych układów modelowych oraz opisie zachowania w różnych warunkach redoks modelowych układów katalitycznych. Zadanie 4 koncentruje się na zastosowaniu i rozszerzeniu tej wiedzy na domieszkowane układy katalityczne. Cele projektu zostaną osiągnięte poprzez komplementarne wykorzystanie zaawansowanych metod spektroskopowych (XPS, NAP-XPS, operando XAS), mikroskopowych (FIB-SEM, TEM, STEM, ED, EDX, EELS, w tym w trybie in-situ), TOF-SIMS i metod teoretycznych (obliczenia ab initio DFT i termodynamika atomistyczna). Ponadto zostanie zastosowanych kilka podstawowych technik charakteryzacji, aby uzyskać wgląd w fazę i skład chemiczny materiałów (odpowiednio XRD, XRF), oraz aby scharakteryzować uporządkowanie struktury atomowej krótkiego zasięgu (IR, Raman).