

Modyfikacja $BaY Mn_2 O_{5+\delta}$ w aspekcie rozwoju technologii magazynowania tlenu w tlenkach perowskitowych

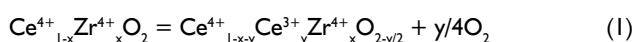
Alicja KLIMKOWICZ, Kun ZHENG, Grzegorz FIOŁKA, Konrad ŚWIERCZEK – AGH Akademia Górniczo-Hutnicza, Wydział Energetyki i Paliw, Katedra Energetyki Wodorowej, al. A. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków

Prosimy cytować jako: CHEMIK 2013, **67**, 12, 1199–1206

Wprowadzenie

Magazynowanie gazów w ciałach stałych jest zwykle kojarzone z magazynowaniem wodoru. Może być ono realizowane w formie adsorpcyjnej w różnych wodorkach lub w formie adsorpcyjnej w materiałach węglowych czy zeolitach. Wymienione sposoby wydają się być alternatywą do wysokociśnieniowych czy kriogenicznych zbiorników wodoru, co wynika z możliwości uzyskania większej gęstości zmagazynowanego H_2 [1]. Magazynowanie tlenu kojarzy się raczej z typowymi, wysokociśnieniowymi butlami, używanymi w przemyśle, laboratoriach chemicznych i fizycznych, w szpitalach. Jednakże od lat 80. ub.w. tzw. materiały do magazynowania tlenu (ang. *oxygen storage materials*, OSM) używane są w przemyśle samochodowym, gdzie służą jako rezerwuar tlenu potrzebnego dla efektywnego działania trójfunkcyjnych (utleniająco-redukcyjnych) konwerterów katalitycznych [2]. Głównymi reakcjami chemicznymi zachodzącymi w tych konwerterach są: redukcja tlenków azotu do azotu i tlenu, utlenianie tlenku węgla oraz utlenianie niespalonych węglowodorów do CO_2 i wody. Wszystkie te reakcje są efektywnie katalizowane jedynie w przypadku, gdy stosunek powietrza do paliwa jest bliski stechiometrycznemu, co wymaga użycia skomputeryzowanych systemów wtrysku paliwa z tzw. zamkniętą pętlą zwrotną, i wyposażonych w jeden lub więcej czujników tlenu. Najczęściej stosuje się katalizatory bazujące na metalach szlachetnych, zarówno w redukcyjnej jak i utleniającej strefie konwertera. W przypadku bogatej mieszanki (nadmiar paliwa), co może zachodzić w chwili gwałtownego przyspieszania pojazdu, w strumieniu gazów spalinowych nie znajduje się wystarczająca ilość tlenu, potrzebnego dla reakcji utleniania w konwerterze. W takim momencie potrzebny tlen uwalniany jest z materiału, który go magazynuje, a więc materiał OSM pełni rolę kanalizatora pomocniczego. Wobec tego, pojemność magazynowania tlenu jest jednym z głównych wskaźników jakości takiego katalizatora. W przypadku mieszanki ubogiej (nadmiar powietrza), uprzednio opróżniony materiał OSM absorbuje tlen, przy czym może równocześnie katalizować rozkład NO_x [2].

Skomercjalizowane materiały OSM, to obecnie mieszane tlenki z układu tlenek ceru-tlenek cyrkonu (CZ) lub tlenek ceru-tlenek lantanu (CL). Najnowsze generacje tych materiałów zawierają również dodatek Al_2O_3 . W przypadku $Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_2$ można uzyskać odwracalną pojemność magazynowania tlenu, znacząco przekraczającą $500 \mu mol O_2$ na gram związku [3]. Fizykochemiczna podstawa odwracalnego magazynowania tlenu bazuje na następującej reakcji:



Dla niskich prężności parcjalnych tlenu (nadmiar paliwa), równowaga reakcji (1) przesunięta jest w prawo, w atmosferach utleniających (nadmiar powietrza), jest przesunięta w lewo. Reakcja (1) wykorzystuje zdolność ceru do odwracalnej zmiany stopnia utlenienia w strukturze fluorytu (Ce^{4+} - Ce^{3+}) oraz mobilność jonów tlenowych w materiale. Zdolność do magazynowania tlenu może być również wyrażona w formie zmian masy i dla wspomnianego składu $Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_2$ maksymalna zmiana, obliczona na podstawie równania (1) wynosi ok. 2,8 %wag.

Oprócz zastosowania w przemyśle transportowym, materiały OSM (wykazujące dużą pojemność magazynowania) mogą znaleźć zastosowanie w wielu ważnych i rozwijających się technologiach oraz procesach produkcyjnych, jak również wszędzie tam, gdzie wymagana jest precyzyjna kontrola oraz możliwość szybkich zmian prężności parcjanej tlenu w atmosferze gazowej. Wśród nich technologia separacji składników powietrza, rozkład wody bazujący na energii słonecznej, utlenianie anaerobowe, wysokotemperaturowe procesy produkcyjne wymagające tlenu wysokiej czystości, spalanie typu *oxy-fuel* oraz *chemical looping* dla czystych technologii węglowych, produkcja gazu syntezowego, oczyszczanie gazów obojętnych, jak również technologia wysokotemperaturowych ogniw paliwowych typu SOFC wydają się potencjalnymi obszarami zastosowania.

Obecnie prowadzone są intensywne badania naukowe nad poprawą właściwości materiałów OSM, w szczególności w zakresie powiększenia ich odwracalnej pojemności oraz poprawy kinetyk redukcji i utleniania. Proponuje się nowe związki, wśród których należy wspomnieć układ Pr_2O_3 - $Pr_2O_4SO_4$, wykazujący największą pojemność rzędu 9,3 %wag. Niestety jego praktyczne zastosowanie limitowane jest przez proces parowania siarki [4]. Alternatywnie, zaproponowano układ $BaY Mn_2 O_5$ - $BaY Mn_2 O_6$, który oprócz wysokiej odwracalnej pojemności, wykazuje też najszybszą kinetykę pobierania tlenu, rzędu $25 \%wag \cdot min^{-1}$ w $500^\circ C$ [5]. Związki te należą do rodziny tlenków o strukturze perowskitu, w której występuje uporządkowanie w podsiłce A w ABO_3 . Struktura ta może być wyprowadzona z prostej struktury perowskitu.

Bazowa struktura perowskitu ABO_3 jest regularna, z grupą przestrzenną $Pm-3m$. Może być ona opisana jako trójwymiarowa sieć oktaedrów BO_6 posiadających wspólne naroża, w których kationy A zajmują wszystkie dostępne pozycje o koordynacji dwunastokrotnej. Alternatywnie, strukturę tę można przedstawić jako gęste, regularne upakowanie (ccp), utworzone przez AO_3 , w którym $1/4$ pozycji oktaedrycznych zajęta jest przez kationy B. Struktura perowskitu jest bazową dla wielu struktur pokrewnych o niższej symetrii, w których może wystąpić pochycenie oktaedrów, dystorsje, niestechiometria oraz uporządkowanie w podsiłkach A, B lub tlenowej. Uporządkowanie kationów w strukturze perowskitu jest często wynikiem dużej różnicy w promieniach jonowych i/lub stopniach utlenienia pomiędzy kationami zajmującymi równocześnie pozycje A (lub B). Uporządkowanie I : I typu *rock salt* ($NaCl$) jest raczej typowym dla materiałów $A_2BB'O_6$, natomiast w przypadku tlenków $AA'B_2O_6$ dominuje warstwowy rodzaj uporządkowania [6]. Takie właśnie uporządkowanie występuje w przypadku wspomnianego $BaY Mn_2 O_6$. Co ciekawe, wykazano że w przypadku redukcji, tlen preferencyjnie odchodzi z pozycji w warstwie itru i wszystkie te pozycje są puste w $BaY Mn_2 O_5$. Zmiana δ pomiędzy całkowicie zredukowanym i utlenionym materiałem równa się jednemu molowi na mol $BaY Mn_2 O_{5+\delta}$. W konsekwencji, daje to bardzo dużą, teoretyczną zmianę związaną z magazynowaniem tlenu, równą 3,85 %wag. i znacząco przekraczającą pojemność obecnie skomercjalizowanych materiałów OSM. Dane literaturowe wskazują, że pełne utlenienie

BaYMn₂O₅ zachodzi w temperaturach poniżej 400°C w tlenie, natomiast redukcja BaYMn₂O₆ zachodzi poniżej 500°C w atmosferze 5 %obj. H₂ w Ar [5].

W artykule wskazano na możliwość modyfikacji BaYMn₂O_{5+δ} w aspekcie rozwoju technologii magazynowania tlenu, która jest realizowana poprzez chemiczne podstawienie itru przez gadolin. Przedstawiono badania dotyczące struktury krystalicznej oraz właściwości związanych z magazynowaniem tlenu w serii BaY_{1-x}Gd_xMn₂O_{5+δ} (x=0; 0,25; 0,5; 0,75 oraz 1).

Metodyka badań

Podstawiane w podsieci itru tlenki o wzorze BaY_{1-x}Gd_xMn₂O_{5+δ} (x = 0; 0,25; 0,5; 0,75 oraz 1) zostały zsyntezowane metodą typu *soft chemistry*. Odpowiednie azotany rozpuszczono w proporcjach stechiometrycznych w wodzie dejonizowanej. Jako czynnik kompleksujący użyto sól amonową kwasu wersenowego (EDTA). Przygotowane roztwory wygrzewano w parownicach kwarcowych w powietrzu w temp. do ok. 400°C. Powodowało to następujące procesy: parowanie wody, przemianę zol-żel, rozkład azotanu amonu oraz EDTA i, w ostatnim etapie, utlenianie resztkowego węgla. Uzyskane prekursorzy dokładnie zmielono w młynku agatowym i sprasowano w pastylki. Syntezę właściwą wykonano w temp. 1100°C przez 8 godz. w atmosferze 1 %obj. H₂ w Ar, z przepływem gazu rzędu 100 cm³min⁻¹. Pomiar strukturalny zrealizowano za pomocą dyfraktometru Empyrean firmy Panalytical. Analizę Rietvelda danych XRD wykonano przy użyciu oprogramowania GSAS/EXPGUI [7, 8]. Umożliwiła ona uzyskanie szczegółowych danych strukturalnych dla badanych próbek. Do określenia właściwości związanych z magazynowaniem tlenu w związkach BaY_{1-x}Gd_xMn₂O_{5+δ} wykorzystano metodę termogravimetryczną (TG). Pomiar wykonano na sproszkowanych próbkach, otrzymanych po mieleniu i przesianiu przez sito o rozmiarze oczek 100 μm. Proces redukcji przeprowadzono w mieszaninie 5 %obj. H₂ w Ar, natomiast proces utleniania badany był w atmosferze powietrza. Jako warunki eksperymentalne wybrano przepływ gazu 100 cm³min⁻¹ oraz tempo grzania 5 deg·min⁻¹. Izotermiczne redukcje i utleniania prowadzono w 500°C po drugiej redukcji badanego materiału. Wszystkie pomiary wykonano w aparacie TA Q5000IR.

Wyniki i dyskusja

Badania strukturalne i mikrostrukturalne

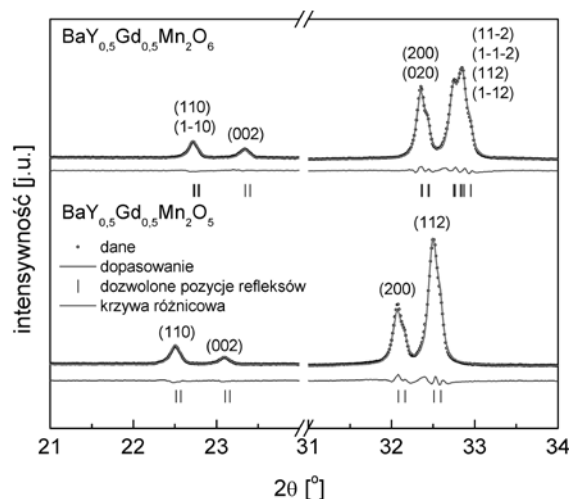
Na podstawie pomiarów rentgenowskich z analizą Rietvelda możliwe było określenie składu fazowego oraz struktury krystalicznej (parametry i objętość komórki elementarnej) zsyntezowanych materiałów. Wyniki dla próbek zredukowanych BaY_{1-x}Gd_xMn₂O₅ oraz utlenionych BaY_{1-x}Gd_xMn₂O₆ (x = 0; 0,25; 0,5; 0,75 oraz 1) zebrano w Tabelcy I. Wszystkie związki zidentyfikowano jako jednofazowe, nie wykryto istotnych ilości zanieczyszczeń. Dla materiałów zredukowanych, na podstawie danych literaturowych dla niedomieszkowanego BaYMn₂O₅ [9], do analizy danych rentgenowskich wybrano grupę przestrzenną P4/nmm (układ tetragonalny). Analiza Rietvelda potwierdziła, że wszystkie związki BaY_{1-x}Gd_xMn₂O₅ posiadają tę strukturę, z zachowanym uporządkowaniem w podsieci A, to znaczy, że gadolin podstawia itr w jednej warstwie (Y_{1-x}Gd_x), natomiast większe kationy baru pozostają w drugiej. W przypadku materiałów utlenionych, takie uporządkowanie jest również zachowane, ale dodatkowy tlen powoduje pojawienie się niskosymetrycznej dystorsji struktury. Dane literaturowe dla BaYMn₂O₆ nie dają wprawdzie jednoznacznej odpowiedzi odnośnie do natury tej dystorsji [10, 11], jednak precyzyjne pomiary metodą dyfrakcji neutronów wskazują na bardzo niską, trójskośną symetrię P-1 [12]. Struktura ta została użyta do dopasowania danych dla wszystkich materiałów utlenionych. Dla próbek o zawartości x≤0,5 taka trójskośna symetria wydaje się poprawnie opisywać rzeczywistą strukturę krystaliczną materiałów.

Na Rysunku 1 przedstawiono przykładowe dane dla zredukowanego BaY_{0,5}Gd_{0,5}Mn₂O₅ oraz utlenionego BaY_{0,5}Gd_{0,5}Mn₂O₆. Omawiana dystorsja jest dobrze widoczna dla materiału utlenionego i przejawia się w postaci poszerzenia głównego refleksu rentgenowskiego z jego lewej strony. W przypadku BaY_{0,25}Gd_{0,75}Mn₂O₆ dane wskazują na minimalną dystorsję trójskośną, jednak istnienie struktury o wyższej symetrii nie może być wykluczone ze względu na podobne wartości parametrów a i b komórki elementarnej. Precyzyjne pomiary dyfrakcji neutronów, czułe na położenie anionów tlenu w komórce elementarnej, są jednak konieczne, aby dokładnie opisać tę strukturę. Co ciekawe, utleniony BaGdMn₂O₆ wykazuje tę samą, tetragonalną symetrię, co materiał zredukowany. Podobne zachowanie zostało również zaobserwowane dla układu BaSmMn₂O₅-BaSmMn₂O₆ [13].

Tabelca I
Parametry strukturalne dla perowskitów z grupy BaY_{1-x}Gd_xMn₂O_{5+δ}

| Skład chemiczny | Grupa przestrzenna | a [Å] | b [Å] | c [Å] | Objętość V [Å ³] |
|---|--------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|------------------------------|
| Materiały zredukowane | | | | | |
| BaYMn ₂ O ₅ * | P4/nmm | 5,5496(1) | | 7,6548(1) | 235,75(1) |
| BaY _{0,75} Gd _{0,25} Mn ₂ O ₅ | P4/nmm | 5,5577(1) | | 7,6632(2) | 236,70(2) |
| BaY _{0,5} Gd _{0,5} Mn ₂ O ₅ | P4/nmm | 5,5642(1) | | 7,6711(1) | 237,50(1) |
| BaY _{0,25} Gd _{0,75} Mn ₂ O ₅ | P4/nmm | 5,5746(1) | | 7,6789(1) | 238,63(1) |
| BaGdMn ₂ O ₅ | P4/nmm | 5,5808(1) | | 7,6876(1) | 239,43(1) |
| Materiały utlenione | | | | | |
| BaYMn ₂ O ₆ * | P-1 | 5,5253(1) α = 90,01(1) | 5,5198(1) β = 90,30(1) | 7,6105(1) γ = 89,96(1) | 232,11(1) |
| BaY _{0,75} Gd _{0,25} Mn ₂ O ₆ | P-1 | 5,5271(5) α = 90,00(2) | 5,5240(5) β = 90,30(1) | 7,6130(6) γ = 89,95(1) | 232,43(4) |
| BaY _{0,5} Gd _{0,5} Mn ₂ O ₆ | P-1 | 5,5290(1) α = 90,01(1) | 5,5273(1) β = 90,29(1) | 7,6142(1) γ = 89,97(1) | 232,69(1) |
| BaY _{0,25} Gd _{0,75} Mn ₂ O ₆ | P-1 | 5,5313(1) α = 90,01(1) | 5,5314(1) β = 90,24(1) | 7,6130(6) γ = 89,96(1) | 232,86(1) |
| BaGdMn ₂ O ₆ | P4/nmm | 5,5352(1) | | 7,6121(1) | 233,23(1) |

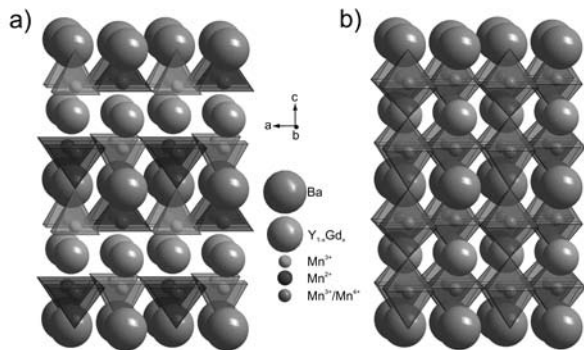
*Dane z [13].



Rys. 1. Dyfraktogramy rentgenowskie (wybrany zakres) z analizą Rietvelda dla BaY_{0,5}Gd_{0,5}Mn₂O₅ i BaY_{0,5}Gd_{0,5}Mn₂O₆

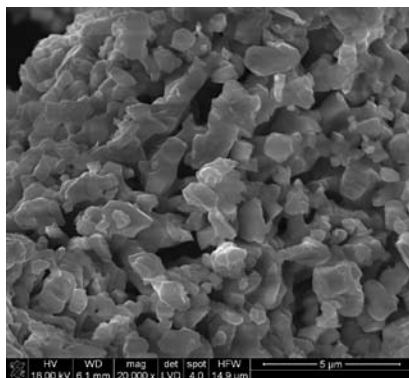
Warstwowe ułożenie Ba-Y_{1-x}Gd_x (Rys. 2) jest widoczne w strukturze krystalicznej, zarówno dla materiałów zredukowanych jak i utlenionych. Jak można zauważyć, oprócz uporządkowania kationów w podsieci A, materiały zredukowane wykazują również uporządkowanie ładunkowe, ze względu na obecność dwóch różnych pozycji Mn³⁺ oraz Mn²⁺ w strukturze [9]. Obie te pozycje są typu piramidy kwadratowej. Dla materiałów utlenionych na podstawie warunku elektroobojętności, można postulować istnienie kationów Mn⁴⁺ oraz Mn³⁺ w strukturze.

Jednak dużo wyższe przewodnictwo tych próbek wskazuje na znaczny stopień delokalizacji elektronów przy poziomie Fermiego, co z kolei pozwala stwierdzić, że w rozważanych materiałach nie występuje uporządkowanie ładunkowe. Szczegółowy opis tego efektu wymaga jednak dodatkowych badań właściwości transportowych. Warto podkreślić, że wszystkie kationy manganu w $\text{BaY}_{1-x}\text{Gd}_x\text{Mn}_2\text{O}_{5+\delta}$ znajdują się w pozycji oktaedrycznej.



Rys. 2. Wizualizacja struktury krystalicznej $\text{BaY}_{1-x}\text{Gd}_x\text{Mn}_2\text{O}_{5+\delta}$ oraz $\text{BaY}_{1-x}\text{Gd}_x\text{Mn}_2\text{O}_6$; zakres rysunku obejmuje $2 \times 2 \times 2$ komórki elementarne

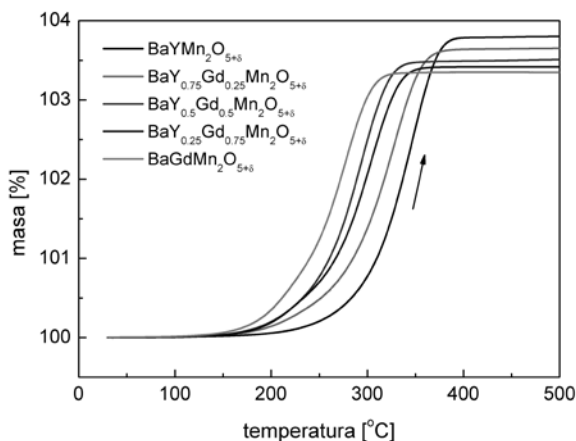
Przykładowy obraz SEM dla składu $\text{BaGdMn}_2\text{O}_6$ przedstawiono na Rysunku 3. Widoczny proszek składa się ze spieczonych ziaren o rozmiarze rzędu kilku mikrometrów. Podobną mikrostrukturę zaobserwowano dla wszystkich innych badanych materiałów; nie zaobserwowano widocznej różnicy pomiędzy materiałami zredukowanymi i utlenionymi. Podobieństwo mikrostruktury proszków jest bardzo istotne, gdyż umożliwia porównanie właściwości związanych z magazynowaniem tlenu, przedstawionych dalej, ponieważ kinetyki procesów utleniania i redukcji silnie zależą od powierzchni właściwej próbek i od morfologii ziaren.



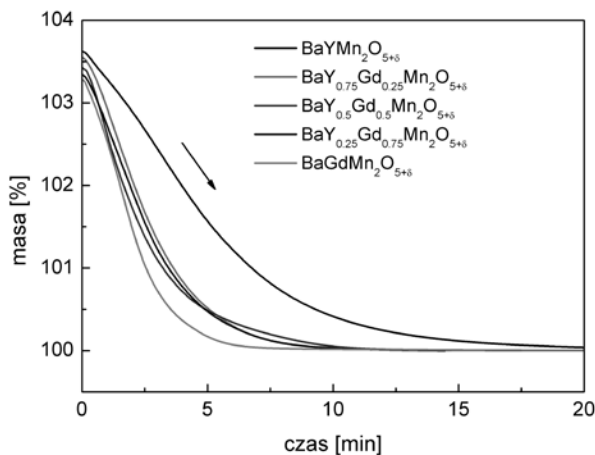
Rys. 3. Mikrostruktura proszku $\text{BaGdMn}_2\text{O}_6$ widoczna w badaniach SEM

Pomiary właściwości związanych z magazynowaniem tlenu

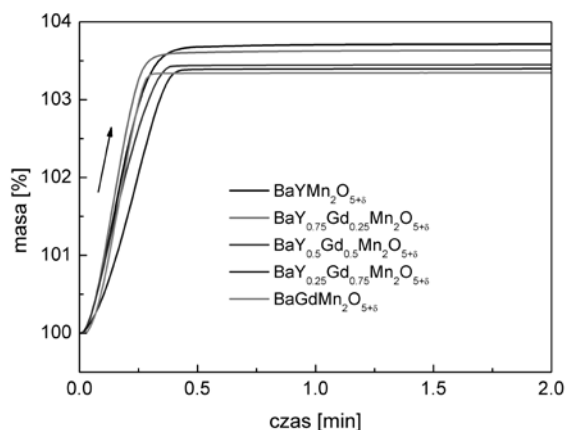
Wyniki pomiarów termogravimetrycznych zebrano na Rysunkach 4–6.



Rys. 4. Utlenianie $\text{BaY}_{1-x}\text{Gd}_x\text{Mn}_2\text{O}_5$ w powietrzu



Rys. 5. Izotermiczna redukcja w 500°C $\text{BaY}_{1-x}\text{Gd}_x\text{Mn}_2\text{O}_6$ w atmosferze 5 %obj. H_2 w Ar



Rys. 6. Izotermiczne utlenianie w 500°C $\text{BaY}_{1-x}\text{Gd}_x\text{Mn}_2\text{O}_5$ w powietrzu

Na podstawie tych danych określono wszystkie parametry związane z odwracalnym magazynowaniem tlenu w $\text{BaY}_{1-x}\text{Gd}_x\text{Mn}_2\text{O}_{5+\delta}$. Jak widać (Rys. 4), materiały zredukowane utleniają się w trakcie ogrzewania w powietrzu. Proces ten zaczyna się powyżej 150°C i dla materiałów o wyższej zawartości Gd, zachodzi w niższych temperaturach. Zarejestrowane zmiany masy przekraczają 3% wag. dla wszystkich związków. Zmiany te są znacząco większe (w porównaniu do znanego $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$) i rosną wraz ze wzrostem zawartości itru w próbkach. Efekt ten można zrozumieć biorąc pod uwagę zmiany masy molowej związków, w przypadku gdy lżejszy Y^{3+} zastępowany jest przez cięższe kationy Gd^{3+} . Izotermiczne kinetyki redukcji w 500°C w 5 %obj. H_2 w Ar, uprzednio zredukowanych próbek $\text{BaY}_{1-x}\text{Gd}_x\text{Mn}_2\text{O}_6$, przedstawiono na Rysunku 5. Dla wszystkich materiałów proces ten trwa mniej niż 20 minut, jednak związki zawierające Gd redukują się znacznie szybciej. Podobne, izotermiczne kinetyki utleniania w powietrzu przedstawiono na Rysunku 6. Można zauważyć, że dla wszystkich badanych składów proces ten jest znacząco szybszy, w porównaniu do redukcji. Jest to łatwe do uzasadnienia, analizując wyniki pracy [14], gdzie wykazano, że proces utleniania $\text{BaYMn}_2\text{O}_{5+\delta}$ jest egzotermiczny. Z aplikacyjnego punktu widzenia ważniejsza jest zatem optymalizacja procesu redukcji, ponieważ proces utleniania zachodzi znacząco szybciej i efekt ten uzyskano poprzez chemiczne podstawienie itru gadolinem (Rys. 5). Podsumowanie wyników pomiarów magazynowania tlenu zestawiono w Tablicach 2 i 3. Dla wszystkich materiałów wyznaczona, odwracalna pojemność magazynowania tlenu jest prawie równa pojemności teoretycznej. Obliczone zmiany zawartości tlenu δ przekraczają 99% dozwolonych zmian pomiędzy składami O5 a O6 (Tab. 2). Ponadto, największą szybkość redukcji oraz najniższą temperaturę utleniania zarejestrowano dla $\text{BaGdMn}_2\text{O}_{5+\delta}$. Charakterystyczna temperatura utleniania, przy której następuje 95% całkowitej

zmiany masy, zmniejsza się od 375°C dla $BaY_{1-x}Gd_xMn_2O_{5+\delta}$ do 305°C dla $BaGdMn_2O_{5+\delta}$ (Tab. 3). Podsumowując, uzyskano poprawę kinetyki magazynowania tlenu dla próbek zawierających Gd, przy czym jednocześnie następuje obniżenie odwracalnej pojemności materiałów. Uzyskane wyniki są obiecujące i wskazują na możliwość dalszego polepszania właściwości, którą powinno się osiągnąć przez odpowiedni dobór wprowadzanego kationu.

Tablica 2

Odwracalna pojemność magazynowania tlenu w $BaY_{1-x}Gd_xMn_2O_{5+\delta}$ (drugi cykl)

| Skład chemiczny | Pojemność teoretyczna, %wag. | Pojemność zmierzona, %wag. | Zmiana zawartości tlenu δ [mol·mol ⁻¹] |
|---------------------------------------|------------------------------|----------------------------|---|
| $BaY_{1-x}Gd_xMn_2O_{5+\delta}$ | 3,85 | 3,63 3,82 w 5 cyklu* | 0,943 0,992 w 5 cyklu* |
| $BaY_{0,75}Gd_{0,25}Mn_2O_{5+\delta}$ | 3,69 | 3,64 | 0,985 |
| $BaY_{0,5}Gd_{0,5}Mn_2O_{5+\delta}$ | 3,55 | 3,45 | 0,972 |
| $BaY_{0,25}Gd_{0,75}Mn_2O_{5+\delta}$ | 3,42 | 3,40 | 0,993 |
| $BaGdMn_2O_{5+\delta}$ | 3,30 | 3,28 | 0,993 |

*Dane z [13].

Tablica 3

Parametry procesu redukcji i utleniania dla $BaY_{1-x}Gd_xMn_2O_{5+\delta}$ (drugi cykl)

| Skład chemiczny | Temperatura charakterystyczna utleniania, °C | Szybkość redukcji w 500°C, min (95% zmiany) | Szybkość utleniania w 500°C, s (95% zmiany) |
|---------------------------------------|--|---|---|
| $BaY_{1-x}Gd_xMn_2O_{5+\delta}$ | 375 | 13,2 | 22 |
| $BaY_{0,75}Gd_{0,25}Mn_2O_{5+\delta}$ | 360 | 6,9 | 18 |
| $BaY_{0,5}Gd_{0,5}Mn_2O_{5+\delta}$ | 330 | 7,8 | 21 |
| $BaY_{0,25}Gd_{0,75}Mn_2O_{5+\delta}$ | 335 | 7,0 | 23 |
| $BaGdMn_2O_{5+\delta}$ | 305 | 5,0 | 16 |

Podsumowanie

Metoda typu *soft chemistry* umożliwiła otrzymanie serii związków $BaY_{1-x}Gd_xMn_2O_{5+\delta}$ ($x = 0; 0,25; 0,5; 0,75$ i 1). Wprowadzone kationy Gd^{3+} zastępują Y^{3+} w ich pozycjach krystalograficznych, i – zarówno w materiałach zredukowanych jak i utlenionych – warstwowy typ uporządkowania $Ba-Y_{1-x}Gd_x$ zostaje zachowany. Związki utlenione wykazują trójoskową dystorsję sieci krystalicznej, przy czym dla $BaGdMn_2O_6$ obserwuje się strukturę tetragonalną. Taka sama tetragonalna struktura (symetria P4/nmm) charakteryzuje wszystkie próbki zredukowane. Pomiary termogravimetryczne potwierdziły zdolność do odwracalnego magazynowania tlenu dla wszystkich rozważanych materiałów. Związki z gadolinem charakteryzują się znacząco większą szybkością redukcji, który to proces jest kluczowy z aplikacyjnego punktu widzenia. Ponadto, materiały $BaY_{1-x}Gd_xMn_2O_5$ zawierające gadolin utleniają się w niższych temperaturach, w porównaniu do niezmodyfikowanego $BaY_{1-x}Gd_xMn_2O_5$. Ze względu na większą masę molową Gd w stosunku do Y, odwracalna pojemność magazynowania tlenu zmniejsza się wraz ze zwiększającą się zawartością gadolinu, jednak dla wszystkich badanych materiałów jest ona większa, w porównaniu do komercyjnego $Ce_{0,5}Zr_{0,5}O_2$. Uzyskane wyniki są obiecujące i wskazują na dalszą możliwość modyfikacji $BaY_{1-x}Gd_xMn_2O_{5+\delta}$.

Podziękowanie

„Projekt został sfinansowany ze środków Narodowego Centrum Nauki przyznanych na podstawie decyzji numer DEC-2011/01/B/ST8/04046.”

Literatura

- Züttel A., Borgschulte A., Schlapbach L. (eds.): *Hydrogen as a Future Energy Carrier*. WILEY-VCH, 2008.
- Tsinoglou D.N., Koltsakis G.C., Peyton Jones J.C.: *Oxygen Storage Modeling in Three-Way Catalytic Converters*. Industrial & Engineering Chemistry Research 2002, **41**, 1152.

- Sugiura M.: *Oxygen storage materials for automotive catalysts: ceria-zirconia solid solutions*. Catalysis Surveys from Asia 2003, **7**, 77.
- Machida M., Kawamura K., Kawano T., Zhang D., Ikeue K.: *Layered Pr-dodecyl sulfate mesophases as precursors of $Pr_2O_3SO_4$ having a large oxygen-storage capacity*. Journal of Materials Chemistry 2006, **16**, 3084.
- Motohashi T., Ueda T., Masubuchi Y., Takiguchi M., Setoyama T., Oshima K., Kikkawa S.: *Remarkable Oxygen Intake/Release of $BaY_{1-x}Gd_xMn_2O_{5+\delta}$ Applications of Oxygen Storage Technologies*. Chemistry of Materials 2010, **22**, 3192.
- King G., Woodward M.: *Cation ordering in perovskites*. Journal of Materials Chemistry 2010, **20**, 5785.
- Larson A.C., Von Dreele R.B.: Los Alamos Natl. Lab. Rep. – LAUR 86 748 2004.
- Toby B.H.: *EXPGUI, a graphical user interface for GSAS*. Journal of Applied Crystallography 2001, **34**, 210.
- Millange F., Suard E., Caignaert V., Raveau B.: *$YBaMn_2O_5$: Crystal and Magnetic Structure Reinvestigation*. Materials Research Bulletin 1999, **34**, 1.
- Nakajima T., Kegeyama H., Ueda Y.: *Successive phase transition in a metal-ordered manganite perovskite $YBaMn_2O_6$* . Journal of Physics and Chemistry of Solids 2002, **63**, 913.
- Karppinen M., Okamoto H., Fjellvåg H., Motohashi T., Yamauchi H.: *Oxygen and cation ordered perovskite, $Ba_2Y_2Mn_4O_{11}$* . Journal of Solid State Chemistry 2004, **177**, 2122.
- Williams A.J., Attfield J.P.: *Ferro-orbital order in the charge- and cation-ordered manganite $YBaMn_2O_6$* . Physical Review B 2005, **72**, 024436.
- Klimkowicz A., Zheng K., Fiolka G., Świerczek K.: *Materiały ceramiczne z grupy perowskitów podwójnych na bazie $BaY_{1-x}Gd_xMn_2O_{5+\delta}$ dla technologii magazynowania tlenu*. Materiały Ceramiczne/Ceramic Materials 2013, praca zaakceptowana do druku.
- Gilleßen M., Lumeij M., George J., Stoffel R., Motohashi T., Kikkawa S., Dronskowski R.: *Oxygen-Storage Materials $BaY_{1-x}Gd_xMn_2O_{5+\delta}$ from the Quantum-Chemical Point of View*. Chemistry of Materials 2012, **24**, 1910.

Mgr inż. Alicja KLIMKOWICZ ukończyła Wydział Energetyki i Paliw na Akademii Górniczo-Hutniczej w Krakowie (2012). Obecnie jest studentką pierwszego roku studiów doktoranckich w Katedrze Energetyki Wodorowej na Wydziale Energetyki i Paliw AGH. Zakres pracy badawczej obejmuje strukturę oraz właściwości związane z magazynowaniem tlenu w tlenkach o strukturze perowskitu.

Mgr inż. Kun ZHENG ukończył Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki na Akademii Górniczo-Hutniczej w Krakowie (2011). Obecnie jest studentem drugiego roku studiów doktoranckich w Katedrze Energetyki Wodorowej na Wydziale Energetyki i Paliw AGH. Zakres pracy badawczej obejmuje strukturę krystaliczną, właściwości elektrochemiczne oraz procesy dyfuzyjne w mieszanym tlenkach o przewodnictwie jonowo-elektronowym. Jest on współautorem 5. artykułów naukowych z listy Thomson Reuters Master Journal List.
e-mail: zheng@agh.edu.pl

Inż. Grzegorz FIOŁKA jest obecnie studentem drugiego roku studiów magisterskich w Katedrze Energetyki Wodorowej na Wydziale Energetyki i Paliw AGH.

Dr hab. inż. Konrad ŚWIERCZEK uzyskał stopień doktora nauk technicznych w zakresie inżynierii materiałowej na Wydziale Inżynierii Materiałowej i Ceramiki Akademii Górniczo-Hutniczej w Krakowie (2002). W 2011 r. na tym samym wydziale otrzymał stopień doktora habilitowanego. Obecnie pracuje jako profesor nadzwyczajny w Katedrze Energetyki Wodorowej na Wydziale Energetyki i Paliw AGH i zajmuje się zagadnieniami dotyczącymi korelacji pomiędzy strukturą krystaliczną a właściwościami transportowymi w materiałach o mieszanym przewodnictwie jonowo-elektronowym, używanych w wysokotemperaturowych stałotlenkowych ogniwach paliwowych oraz ogniwach litowych. Jest współautorem 40. artykułów naukowych z listy Thomson Reuters Master Journal List.
e-mail: xi@agh.edu.pl, tel.: 12-617-4926