
PRACE

**Instytutu Ceramiki
i Materiałów Budowlanych**

Scientific Works
of Institute of Ceramics
and Building Materials

Nr 14
(lipiec–wrzesień)

Prace są indeksowane w BazTech i Index Copernicus

ISSN 1899-3230

Rok VI

Warszawa–Opole 2013

Teksty publikowane w „Pracach Instytutu Ceramiki i Materiałów Budowlanych” poddawane są procedurze recenzyjnej

dr Dorota Anders
dr inż. Tomasz Ciesielczuk
dr hab. inż. Jan Deja
dr hab. inż. Bolesław Dobrowolski
dr hab. inż. Jerzy Duda
dr hab. inż. Marek Gawlicki
dr hab. inż. Zbigniew Giergiczny
dr hab. inż. Michał A. Glinicki
prof. dr hab. Stefania Grzeszczyk
dr Elżbieta Janowska-Renkas
prof. dr hab. inż. Zdzisław Kabza
dr inż. Wojciech Kalinowski
dr inż. Alicja Kolasa-Więcek
dr inż. Anna Król
dr inż. Tomasz Ligus
prof. dr hab. inż. Andrzej Olszyna
dr inż. Alicja Pawełek
dr inż. Jacek Podwórny
prof. dr hab. inż. Janusz Pospolita
dr inż. Krystyna Rajczyk
prof. dr hab. inż. Wiesław Rybak
dr inż. Grzegorz Siemiątkowski
dr inż. Franciszek Ślądyczek
prof. dr hab. inż. Małgorzata Sopicka-Lizer
dr hab. inż. Jacek Szczerba
dr hab. inż. Adam Witek
dr inż. Małgorzata Wzorek
dr inż. prof. AGH Janusz Zborowski

Na okładce zdjęcie z artykułu Małgorzaty Niziurskiej

„Prace Instytutu Ceramiki i Materiałów Budowlanych” ukazują się w wersji papierowej i elektronicznej (<http://icimb.pl/opole/wydawnictwa>).

Wersją pierwotną jest wersja papierowa

Opracowanie redakcyjne: Maria Szwed, Janina Drozdowska



Wydawnictwo Instytut Śląski Sp. z o.o., Opole, ul. Piastowska 17, tel. 77 4540 123
e-mail: wydawnictwo@is.opole.pl
Nakład: 130 egz. Objętość: 4,80 ark. wyd., 5,75 ark. druk.

BRONISŁAW PSIUK*
JACEK PODWÓRNY**

Metodyka badań rozkładu molekuł CO₂ w kontakcie ze stałym podłożem

Słowa kluczowe: rozkład CO₂, XRD, kamera wysokotemperaturowa, SrTiO₃, Sr₃Cr₂O₈.

Praca prezentuje wyniki badań nad rozkładem molekuł CO₂ podczas kontaktu z tytanianem strontu domieszkowanym chromem. Badania prowadzone w temperaturze 800°C wykazały, że wydziela się wtedy nowa faza Sr₃Cr₂O₈, w której chrom występuje na wyższym stopniu utlenienia względem materiału wyjściowego. Na tym przykładzie omówiono metodykę pomiarów rozkładu CO₂ na stałym podłożu z użyciem takich technik badawczych, jak termogravimetria, dyfrakcja rentgenowska i spektroskopia fotoelektronów. Szczególną uwagę poświęcono pomiarom dyfrakcyjnym z wykorzystaniem komory wysokotemperaturowej umożliwiającej pomiary w zadanym zakresie temperatury i kontrolowanej atmosferze.

1. Wprowadzenie

W związku z koniecznością ograniczania emisji CO₂ do atmosfery prowadzonych jest wiele prac badawczych poświęconych tej tematyce. Duża część z nich skupia się na metodach sorpcji i magazynowania tego gazu. Prowadzone są też prace nad rozkładem molekuł CO₂ w procesach, których produktem jest CO [np. 1–2]. Prace te mogą być interesujące w związku z dużo wyższą reaktywnością CO niż CO₂ i użytecznością tego pierwszego na przykład w syntezie paliw metodą Fischera-Tropscha [3].

Badania oddziaływania powierzchni materiałów z molekułami CO₂ prowadzono również na związkach o strukturze perowskitu. Z analizy literaturowej wynika, że możliwa jest w tym przypadku zarówno sorpcja, jak i dekompozycja CO₂. Na przykład sorpcja CO₂ została opisana dla podłoża La_{0,1}Sr_{0,9}Co_{0,5}Fe_{0,5}O_{3-δ} [4],

* Dr, Instytut Ceramiki i Materiałów Budowlanych w Warszawie, Oddział Materiałów Ogniotrwałych w Gliwicach, b.psiuk@icimb.pl

** Dr, Instytut Ceramiki i Materiałów Budowlanych w Warszawie, Oddział Materiałów Ogniotrwałych w Gliwicach, j.podworny@icimb.pl

przy czym próbki tego związku preparowano w różnych temperaturach i dla niektórych z nich sorpcja ditlenku węgla wiązała się z równoległą desorpcją tlenu. Z kolei w artykule dotyczącym oddziaływania KNbO_3 z różnymi gazami pokazano, że sorpcji CO_2 towarzyszy rozkład tego gazu na tlenek węgla i tlen. Tlen uzupełnia deficyt tlenowy warstw powierzchniowych próbki, a CO jest desorbowany [5]. Stwierdzono też (m.in. na próbkach LaCoO_3 i LaNiO_3 z deficytem tlenowym), że zdolność absorbowania CO_2 może zwiększać się wraz ze wzrostem deficytu tlenowego w próbce [6].

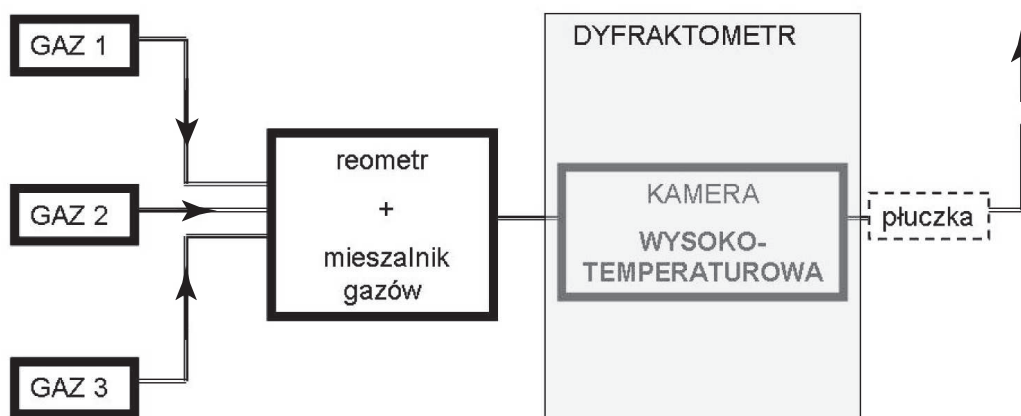
Przegląd literatury świadczy o tym, że najpopularniejszą metodą wstępnej oceny czy zachodzą zmiany w próbce podczas kontaktu z CO_2 jest termogravimetria. Używając tylko tej metody, nie potrafimy jednak określić czy próbka się utleniła i następowała desorpcja CO (rozkład molekuł CO_2), czy też całe molekuly ulegają sorpcji do podłoża. By to rozróżnić, potrzebne są dodatkowe metody badawcze, najczęściej pośrednie, które polegają na śledzeniu zmian zachodzących w próbce po kontakcie z atmosferą CO_2 [5–7]. Można znaleźć również opracowania, które polegają na badaniach fazy gazowej [2, 8]. Wymaga to jednak pracy w układzie zamkniętym, gdzie próbka po procesie sorpcji gazu jest ogrzewana i wnioskowanie o typie sorpcji oparte jest na wyznaczeniu temperatur, w których gaz jest desorbowany [8]. W układach z otwartym przepływem gazu do sprawdzenia czy zwiększyła się koncentracja CO względem CO_2 wykorzystywane jest z kolei dodatkowa aparatura badawcza, np. chromatografia [2].

Celem niniejszego artykułu jest pokazanie na przykładzie tytanianu strontu domieszkowanego chromem (materiału o strukturze perowskitu) metodyki badań pozwalającej na stwierdzenie rozkładu CO_2 w kontakcie z podłożem. Metodyka oparta jest na pomiarach termogravimetrycznych, dyfrakcyjnych i spektroskopowych. Uwypuklona jest użyteczność pomiarów dyfrakcyjnych in situ w podwyższonej temperaturze, które znacząco mogą przyspieszyć analizę zmian zachodzących w próbce.

2. Materiał badawczy i techniki pomiarowe

Proszek tytanianu strontu domieszkowanego chromem o nominalnym składzie atomowym $\text{SrTi}_{0,85}\text{Cr}_{0,15}\text{O}_3$ (STO:Cr) wytworzono metodą reakcji w fazie stałej. Substraty SrCO_3 , TiO_2 , Cr_2O_3 (w proporcjach molowych 1:0,85:0,075) ujednoludniono w młynku ręcznym, a następnie kalcynowano w temperaturze 800°C w atmosferze czystego tlenu. Tak przygotowany produkt obok fazy o strukturze SrTiO_3 zawierał również fazę SrCrO_4 . Produkt ten wygrzano następnie w temperaturze 800°C w atmosferze redukcyjnej, otrzymując gotową jednofazową próbkę – proszek STO:Cr. Na tym proszku przeprowadzono poniżej opisywane doświadczenia.

Pomiary termogravimetryczne TGA przeprowadzono na analizatorze termicznym STA 409 PC firmy Netzsch. Przedmiotem oceny była zmiana masy próbek wygrzewanej w atmosferze CO₂ w temperaturze 800°C. Pomiary metodą dyfrakcji rentgenowskiej XRD przeprowadzone zostały na dyfraktometrze X'Pert PRO firmy Panalytical. W celu umożliwienia pomiarów XRD w kontrolowanej atmosferze komorę wysokotemperaturową (zwaną też kamerą wysokotemperaturową) dyfraktometru rentgenowskiego sprzężono z przepływomierzem trójkanałowym (wyposażonym w mieszalnik przepływających gazów). Na wylocie gazów z układu pomiarowego umieszczono płuczkę, za pomocą której dodatkowo kontrolowano czy gaz przepływa przez cały układ pomiarowy. Zestaw aparaturowy, schematycznie przedstawiony na rycinie 1, pozwala na prowadzenie badań dyfrakcyjnych in situ w określonej atmosferze (w tym również zmiennej) przy określonym przepływie gazu oraz w szerokim zakresie temperatury. W przykładzie badań opisywanym w niniejszym artykule analiza próbki była przeprowadzona w takiej samej atmosferze i temperaturze jak w przypadku badań termogravimetrycznych.



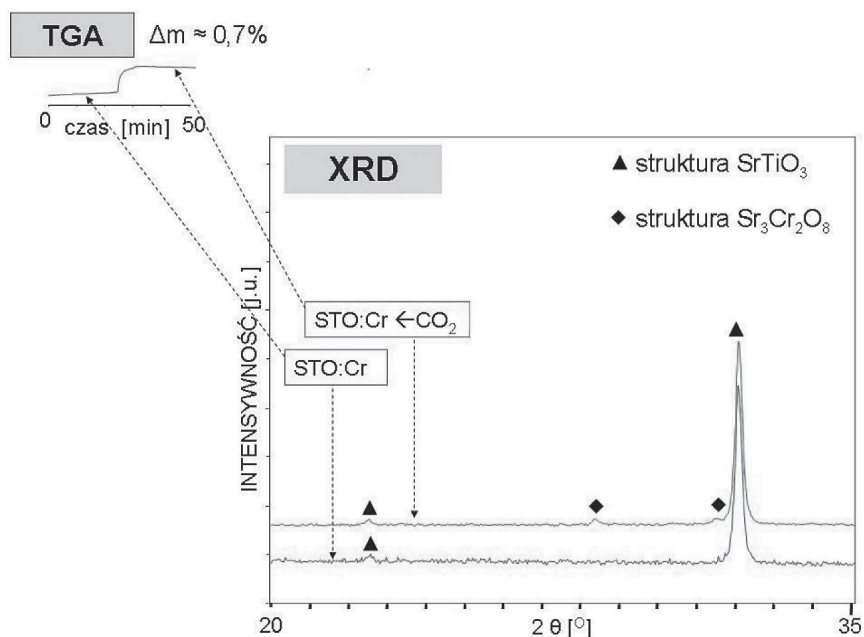
Źródło: Opracowanie własne.

Ryc. 1. Zestawienie aparatury do pomiarów metodą dyfrakcji rentgenowskiej w kontrolowanej atmosferze

Badania metodą spektroskopii fotoelektronów wzbudzanych promieniowaniem rentgenowskim XPS przeprowadzono na wielofunkcyjnym spektrometrze 5700/660 firmy Physical Electronics. Badania te miały charakter kontrolny wobec wcześniej wymienionych. W tym przypadku pomiar nie był przeprowadzony in situ, ale badane były próbki po analizie TGA, chłodzone do temperatury pokojowej w atmosferze redukcyjnej (wyjściowa) lub CO₂ (badana pod kątem zmian zachodzących w próbce po kontakcie z tym gazem).

3. Wyniki pomiarów i ich omówienie

Na rycinie 2 pokazano wynik pomiaru zmiany masy próbki STO:Cr w kontakcie z atmosferą CO₂ uzyskany metodą TGA i odpowiadającą mu zmianę składu fazowego wyznaczoną metodą XRD. Oba pomiary prowadzone były in situ w temperaturze 800°C, w której próbka była wygrzewana izotermicznie przez ok. 30 minut w zadanej atmosferze.



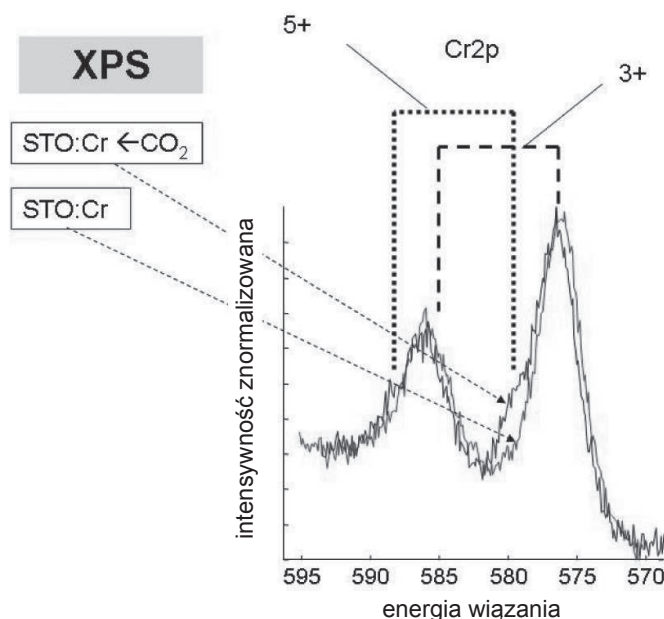
Źródło: Opracowanie własne.

Ryc. 2. Wynik pomiarów termogravimetrycznych i dyfrakcyjnych próbki STO:Cr poddanej działaniu CO₂ w temperaturze 800°C

Wyniki wskazują na niewielki wzrost masy próbki znajdującej się w atmosferze dwutlenku węgla. Jak pokazuje analiza XRD, wzrost masy związany jest z tym, że w jednofazowej próbce o strukturze tytanianu strontu ekspozycja na oddziaływanie CO₂ pojawia się nowa faza o strukturze Sr₃Cr₂O₈. Wiadomo, że stopień utlenienia domieszki Cr w SrTiO₃ wynosi 3+, a stopień utlenienia Cr w związku Sr₃Cr₂O₈ – 5+ [9–10]. Utlenianie się próbki pozwala wnioskować, że podczas kontaktu z CO₂ pojawił się tlen, a zatem część molekuł dwutlenku węgla musiała ulec rozkładowi ($\text{CO}_2 \rightarrow \text{CO} + 1/2\text{O}_2$).

Powyższe spostrzeżenia potwierdza analiza XPS. Na widmie Cr2p, zaprezentowanym na rycinie 3, widać, że po kontakcie z CO₂ wyraźnie obecny jest dodatkowy stan energetyczny przy wyższej energii wiązania niż w preparacie wyjściowym. Wiadomo, że pozycja pików Cr2p przesuwają się w kierunku wyższych energii wiązania wraz ze wzrostem stopnia utlenienia chromu [11–12]. Dlatego na widmie prezentowanym na rycinie 3 pik Cr2p_{3/2} położony przy energii ok.

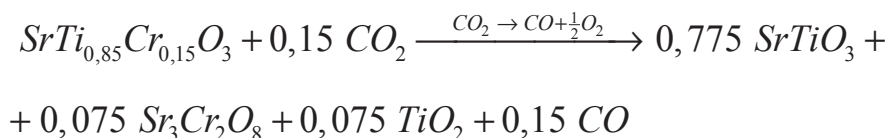
576 eV odpowiada stanowi Cr³⁺, a ten przy energii ok. 580 eV można przypisać stanowi Cr⁵⁺.



Źródło: Opracowanie własne.

Ryc. 3. Porównanie wyników pomiarów XPS linii Cr2p próbki STO:Cr przed i po ekspozycji na działanie CO₂ w temperaturze 800°C. Pomiary przeprowadzone ex situ w temperaturze pokojowej

Analiza XRD, poza jakościowym stwierdzeniem rozkładu molekuł CO₂ w kontakcie z badaną próbką, dostarcza danych pomocnych w oszacowaniu maksymalnej wydajności procesu. Na przykład w opisywanym przypadku stwierdzono, że kontakt CO₂ z podłożem STO:Cr w temperaturze 800°C powoduje wydzielanie się fazy Sr₃Cr₂O₈. Oszacowanie maksymalnej wydajności układu jest tu oparte na założeniu, że w stanie równowagi całość chromu z materiału wyjściowego zostanie wydzielona w ramach nowej fazy, a reakcja przebiegnie zgodnie z równaniem:



W takiej reakcji w kontakcie z tlenem (powstałym z rozkładu CO₂) 1 mol preparatu przyjmuje 0,15 mola tlenu. Uwzględniając masy cząsteczkowe pierwiastków biorących udział w reakcji można oszacować, że w takiej reakcji wzrost masy próbki wynosiłby wagowo ok. 1,3%. Wynik oszacowania mógłby być nieco większy po wzięciu pod uwagę prawdopodobnego deficytu tlenowego w próbce, generowanego obecnością jonów Cr³⁺ w miejsce Ti⁴⁺, ale nie byłaby to zmiana istotna z punktu widzenia przedstawionego oszacowania. Ogólnie można przy-

jąć, że uzyskany w doświadczeniu wynik 0,7% (ryc. 2) stanowi około połowę oszacowanej wydajności maksymalnej. Taka wiedza pozwala oszacować, czy w warunkach prowadzonego eksperymentu można uzyskać wyniki zadowalające z praktycznego punktu widzenia i jak blisko ich uzyskania jesteśmy. To z kolei pozwala ocenić, czy warto na przykład modyfikować preparat (zwiększając jego powierzchnię właściwą), czy też należy się koncentrować na poszukiwaniu innych preparatów bądź modyfikować warunki przeprowadzania procesu.

4. Podsumowanie

W artykule przedstawiono wyniki pomiarów (TGA, XRD, XPS) próbki tytania-strontu domieszkowanego chromem eksponowanej na działanie dwutlenku węgla w podwyższonej temperaturze. Rezultaty badań prowadzonych in situ metodą XRD pokazują, że takie warunki powodują wydzielanie się w próbce fazy $\text{Sr}_3\text{Cr}_2\text{O}_8$, w której chrom występuje na wyższym stopniu utlenienia względem materiału wyjściowego. Określenie za pomocą zastosowanej metody substratów i produktów reakcji pozwala na stwierdzenie czy CO_2 ulega sorpcji na próbce, czy też rozkładowi. W omawianym przypadku został stwierdzony rozkład molekuł tego gazu. Znajomość składu fazowego próbki wyjściowej oraz produktów reakcji pozwalała też na oszacowanie maksymalnej wydajności procesu prowadzonego w określonych warunkach. Uzyskane wyniki metodą XRD zostały jakościowo potwierdzone badaniami termogravimetrycznymi TGA oraz spektroskopowymi XPS. Wzrostowi masy próbki STO:Cr ogrzewanej w atmosferze CO_2 towarzyszyło pojawienie się związków chromu o wyższym stopniu utlenienia niż w materiale wyjściowym.

Literatura

- [1] Khedr M.H., Bahgat M., Nasr M.I., Sedeek E.K., *CO₂ decomposition over freshly reduced nanocrystalline Fe₂O₃*, „Colloids and Surfaces A” 2007, Vol. 302, s. 517–524.
- [2] Matsumoto H., Tanabe S., Okitsu K., Hayashi Y., Suib S.L., *Profiles of carbon Dioxide Decomposition in a Dielectric-Barrier Discharge – Plasma System*, „Bulletin of the Chemical Society of Japan” 1999, Vol. 72, s. 2567–2571.
- [3] Tsubaki N., Fujimoto K., *Produkt control in Fischer-Tropsch synthesis*, „Fuel Processing Technology” 2000, Vol. 62, s. 173–186.
- [4] Yang Q., Lin Y.S., *Kinetics of Carbon Dioxide Sorption on Perovskite-Type Metal Oxides*, „Industrial and Engineering Chemistry Research” 2006, Vol. 45, s. 6302–6310.
- [5] Szot K., Keppels J., Speer W., Besocke K., Teske M., Eberhardt W., *Surface chemistry and molecular reactins on KNbO₃ single crystals surfaces*, „Surface Science” 1993, Vol. 280, s. 179–184.
- [6] Pena M.A., Fierro J.L.G., *Chemical Structures and Performance of Perovskite Oxides*, „Chemical Reviews” 2001, Vol. 101, s. 128–217.

- [7] Martavaltzi Ch.S., Lemonidou A.A., *Development of new CaO based sorbent materials for CO₂ removal at high temperature*, „Microporous and Mesoporous Materials” 2008, Vol. 110, s. 119–127.
- [8] López-Carreño L.D., Heras J.M., Viscido L., *Adsorption and dissociation of CO₂ on polycrystalline Mo*, „Surface Science” 1997, Vol. 377/379, s. 615–618.
- [9] Liu J.W., Chen G., Li Z.H., Zhang Z.G., *Electronic structure and visible light photocatalysis water splitting property of chromium-doped SrTiO₃*, „Journal of Solid State Chemistry” 2006, Vol. 179, s. 3704–3708.
- [10] Quintero-Castro D.L., Lake B., Wheeler E.M., Islam A.T.M.N., Guidi T., Rule K.C., Izaola Z., Russina M., Kiefer K., Skouriski Y., Herrmannsdoerfer T., *Magnetic excitations of the gapped quantum spin dimer antiferromagnet Sr₃Cr₂O₈*, „Physical Review B” 2010, Vol. 81, s. 014415.
- [11] Liu X., Su W., Zhe Lu, Liu J., Pei L., Liu W., He L., *Mixed valence state and electrical conductivity of La_{1-x}Sr_xCrO₃*, „Journal of Alloys and Compounds” 2000, Vol. 305, s. 21.
- [12] Biesinger M.C., Brown C., Mycroft J.R., Davidson R.D., McIntyre N.S., *X-ray photoelectron spectroscopy studies of chromium compounds*, „Surface and Interface Analysis” 2004, Vol. 36, s. 1550–1563.

BRONISŁAW PSIUK
JACEK PODWÓRNY

RESEARCH METHODOLOGY OF THE CO₂ MOLECULES DECOMPOSITION INTO CONTACT TO THE SOLID SUPPORT

Keywords: CO₂ decomposition, XRD, high temperature chamber, SrTiO₃, Sr₃Cr₂O₈.

The manuscript presents the study of selected physicochemical changes in chromium-doped strontium titanate (SrTiO₃:Cr) upon CO₂ atmosphere. Investigations carried out at temperature 800°C showed that these conditions result in new phase formation (Sr₃Cr₂O₈). The phase has chromium on higher oxidation state with respect to chromium in the starting material. This allows to conclude that CO₂ molecules was decomposed in contact with the substrate. In this research following testing techniques were applied: Thermogravimetry Analysis, X-ray Diffraction and X-ray Photoelectron Spectroscopy. Based on the measurement results the test methodology of CO₂ decomposition in contact with solid samples was discussed in the paper. Especially XRD measurement capabilities using a high-temperature chamber were highlighted.