RZECZPOSPOLITA POLSKA	(12) OPIS PA	ENTOWY	(19) PL	(11) 240446 (13) B1			
	(21) Numer zgłoszenia: 414043 (22) Data zgłoszenia: 22.09.2015			(51) Int.Cl. C01B 13/32 (2006.01) B01J 23/02 (2006.01) B01J 23/10 (2006.01) B01J 23/34 (2006.01) B01D 53/86 (2006.01)			
Urząd Patentowy Rzeczypospolitej Polskiej							
(54) Związek tlenkowy na bazie perowskitu do magazynowania tlenu oraz sposób jego przygotowania							
(43) Zgłoszenie ogłoszono: 27.03.2017 BUP 07/17 (45) O udzieleniu patentu ogłoszono: 04.04.2022 WUP 14/22		 (73) Uprawniony z patentu: AKADEMIA GÓRNICZO-HUTNICZA IM. STANISŁAWA STASZICA W KRAKOWIE, Kraków, PL (72) Twórca(y) wynalazku: KONRAD ŚWIERCZEK, Kraków, PL ALICJA KLIMKOWICZ, Kraków, PL AKITO TAKASAKI, Minuma-ku, JP KUN ZHENG, Kraków, PL TETSUYA YAMAZAKI, Ishioka-Si, JP (74) Pełnomocnik: rzecz, pat Adam Pawłowski 					

Opis wynalazku

Przedmiotem niniejszego wynalazku jest związek tlenkowy na bazie perowskitu posiadający zdolność do magazynowania tlenu, w szczególności do wykorzystania w trójfunkcyjnych konwerterach katalitycznych montowanych w układach wydechowych pojazdów wyposażonych w silnik spalinowy (do utleniania niedopalonych węglowodorów oraz tlenku węgla, a także redukcji tlenków azotu w gazach wylotowych silnika spalinowego. Inne typowe zastosowanie dotyczy różnych systemów, w których istotne jest kontrolowanie ciśnienia parcjalnego tlenu w atmosferze otoczenia. Przedmiotem wynalazku jest ponadto sposób przygotowania związku tlenkowego na bazie perowskitu wykazującego polepszoną szybkość procesu odwracalnej absorpcji (wprowadzania do struktury krystalicznej) oraz uwalniania (wyprowadzania ze struktury krystalicznej) tlenu.

Materiały perowskitowe stanowią grupę związków badanych pod kątem zastosowania jako materiały magazynujące tlen (OSM, z ang. *Oxygen Storage Material*) ze względu na zdolność do odwracalnego absorbowania i oddawania tlenu w podwyższonej temperaturze. Takie materiały magazynujące tlen są obecnie stosowane przemysłowo lub są przewidywane do zastosowania przemysłowego (znane są wyniki badań w skali laboratoryjnej) przykładowo w technologiach: separacji gazów, fotolizy wody, anaerobowego utleniania, w tym: bezpłomieniowego spalania węglowodorów, technologiach wysokotemperaturowych wymagających tlenu wysokiej czystości, czystych technologiach węglowych typu "oxy-fuel" oraz "chemical looping", a także przy wytwarzaniu gazu syntezowego.

Materiały magazynujące tlen są już stosowane w przemyśle motoryzacyjnym w katalizatorach trójfunkcyjnych, zwanych również trójfunkcyjnymi konwerterami katalitycznymi (gdzie materiał OSM stanowi rezerwuar tlenu). Trzy główne reakcje katalizowane w tych konwerterach z udziałem materiałów OSM to: redukcja tlenków azotu do azotu oraz tlenu, utlenianie tlenku węgla do dwutlenku węgla oraz utlenianie niedopalonych węglowodorów do CO₂ oraz wody. Wymienione reakcje są katalizowane z wysoką wydajnością w przypadku gdy stosunek tlenu do paliwa (dostarczanego do silnika) jest bliski stosunkowi stechiometrycznemu. Niemniej jednak, w przypadku nadmiaru paliwa, przykładowo w momencie gwałtownego przyśpieszenia pojazdu, ilość dostępnego tlenu w strumieniu gazów wylotowych (spalinowych) jest niewystarczająca do skutecznego przebiegu reakcji utleniania. W przypadku, gdy w gazach wylotowych (wydechowych) znajduje się niewystarczająca ilość tlenu, jest on uwalniany z materiału magazynującego tlen (OSM), który w związku z tym określany jest mianem katalizatora pomocniczego. Pojemność magazynowania tlenu (OSC) materiałów do magazynowania tlenu jest zatem jednym z ważnych wskaźników jakości katalizatorów tego typu. Natomiast w warunkach zwiększonej zawartości tlenu w gazie wylotowym, materiał OSM absorbuje tlen oraz uczestniczy w katalizowaniu reakcji rozkładu NO_x. Inny istotny parametr dotyczy zdolności do szybkiego uwalniania tlenu.

Znane materiały OSM to mieszanki tlenków: ceru i cyrkonu (CeO₂ – ZrO₂) lub ceru i lantanowców (CeO₂ – Ln₂O₃) (gdzie Ln jest pierwiastkiem z grupy lantanowców) lub innych materiały przykładowo na bazie Bi₄V₂O₁₁ oraz YBa₂Cu₃O_{6+ δ}.

Znane są także dostępnie komercyjnie stałe roztworowe materiały tlenkowe o wzorze: Ce_{1-x}Zr_xO_{2-δ} (gdzie δ stanowi wartość niestechiometrii tlenowej), które wykazują odwracalną absorpcję tlenu w temperaturze około 500°C oraz wartość OSC w zakresie 400–500 µmol–O/g, w atmosferze zawierającej tlen, a nawet w zakresie około 1500 µmol–O/g w atmosferze redukującej: 20% obj. H₂. Możliwy jest również wzrost wartości OSC do 2500 µmol–O/g w temperaturze od 550 do 700°C, ale wymaga on obecności toksycznych jonów Cr⁶⁺.

Znane są techniki produkcji materiałów stanowiących katalizatory perowskitowe, które mogą być wykorzystywane jako materiały do magazynowania tlenu (OSM) oraz wykazujące trójfunkcyjne właściwości katalityczne, to jest: utleniania tlenku węgla, utleniania węglowodorów oraz redukcji tlenków azotu.

Działanie materiałów magazynujących tlen opartych o związki ceru można przedstawić za pomocą następującej reakcji chemicznej:

$$Ce^{4+}_{1-x}Zr^{4+}_{x}O_{2} \leftrightarrow Ce^{4+}_{1-x-y}Ce^{3+}_{y}Zr^{4+}_{x}O_{2-y/2} + y/4O_{2}$$

Przy niskim ciśnieniu cząstkowym tlenu (nadmiar paliwa) równowaga powyższej reakcji jest przesunięta w prawo. Natomiast w atmosferze utleniającej (nadmiar powietrza) równowaga powyższej reakcji jest przesunięta w lewo. Powyższa reakcja bazuje na zdolności kationów ceru do odwracalnej zmiany stopnia utlenienia (Ce⁴⁺ – Ce³⁺) w strukturze typu fluorytu.

W publikacjach: T. Motohashi i in. ("*Remarkable Oxygen Intake/Release Capability of* $BaYMn_2O_{5+\delta}$ Applications to Oxygen Storage Technologies" Chemistry of Materials, 22 (2010) 3192–3196), K. Świerczek i in. ("*Synthesis, crystal structure and electrical properties of A-site cation ordered* $BaErMn_2O_5$ and $BaErMn_2O_6$ " Journal of Solid State Chemistry 203 (2013) 68–73), A. Klimkowicz i in. ("*Evaluation of* $BaY_{1-x}PrxMn_2O_{5+\delta}$ oxides for oxygen storage technology" Solid State Ionics 262 (2014) 659–663) oraz M. Gilleßen i in. ("Oxygen-Storage Materials BaYMn_2O_{5+\delta} from the Quantum-Chemical Point of View" Chemistry of Materials 24(10) (2012) 1910–1916) przedstawiono tlenki o strukturze: BaL-nMa_2O_{5+\delta} (gdzie Ln stanowi co najmniej z pierwiastków wybranych z grupy lantanowców), która to struktura tlenkowa może być wykorzystywana jako materiał magazynujący tlen.

Związki BaLnMa₂O_{5+δ} wykazują zdolność do odwracalnej absorpcji 1 mola tlenu na jeden mol związku (z BaLnMa₂O₅ do BaLnMa₂O₆). Teoretyczna pojemność tego materiału (określona jako stosunek masy molowej materiału utlenionego do zredukowanego) wynosi 3,85% wag. jeśli Ln = Y (itr), natomiast pojemność rzeczywista tego materiału wynosi 3,7% w temperaturze 500°C, przy zmianie atmosfery gazowej z powietrza na mieszaninę 5% obj. H2 w Ar. Materiał może być wykorzystywany w niższych temperaturach – około 400°C, przy wystarczająco szybkiej zmianie zawartości tlenu (niestechiometria tlenowa – δ). Efekt termiczny związany z wprowadzaniem oraz z uwalnianiem tlenu jest mierzalny. Ponadto, pomiary DSC dla tego materiału wykazują ciepło spalania (dla inkorporacji około 1 mola tlenu) na poziomie 200 kJ/mol.

Z publikacji R.H. Mitchel pt. "Perovskites modern and ancient" (Almaz Press INC., Canada 2000) oraz G. King i in. ("*Cation ordering in perovskites*" Journal of Materials Chemistry, 20 (2010) 5785–5796) znany jest materiał: BaLnMn₂O₅ (forma zredukowana) oraz BaLnMn₂O₆ (forma utleniona), należący do rodziny perowskitów podwójnych z warstwowym uporządkowaniem kationów w podsieci A (tj. Ba-Ln, np. Ba-Y), których struktura krystaliczna może być wyprowadzona z perowskitu prostego o wzorze ogólnym: ABO₃. Zależność pomiędzy promieniem jonowym i/lub stopniem utlenienia kationów zajmujących miejsce w podsieci A lub B stanowi przyczynę porządkowania się kationów. W BaLnM₂O₅ oraz BaY-Lnn₂O₆ stosunek liczby kationów obecnych w podsieci A wynosi 1:1. W przypadku takiego uporządkowania bazową strukturą krystaliczną materiału jest struktura tetragonalna wykazująca podwojenie komórki elementarnej prostego perowskitu wzdłuż osi *c*. Zdolność do odwracalnego magazynowania tlenu przez BaLnMn₂O_{5+δ} (np. BaVMn₂O_{5+δ}) wynika z możliwości zajęcia przez aniony tlenu pozycji wakancji tlenowych, które powiązane są warstwą Ln w materiale zredukowanym. W związku z tym, tlen może być łatwo wprowadzany i wyprowadzany ze struktury sieci krystalicznej, co z kolei jest związane ze zmianami formalnego stopnia utlenienia kationów manganu.

Z publikacji A. Klimkowicz pt. "Crystal structure and oxygen storage properties of BaLnMn₂O_{5+δ} (Ln: Pr, Nd, Sm, Gd, Dy, Er and Y) oxides" (Materials Research Bulletin 65 (2015) 116–122) znane są materiały na bazie perowskitu o wzorze: BaLnMn₂O_{5+δ}, gdzie Ln wybrany jest z grupy składającej się z: Pr, Nd, Sm, Gd, Dy, Er oraz Y. Manganiany z grupy BaLnMn₂O_{5+δ} należą do rodziny perowskitów o uporządkowaniu warstwowym kationów w sieci A, gdzie struktura krystaliczna perowskitu może być wyprowadzona ze struktury perowskitu prostego. Synteza związków: BaLnMn₂O_{5+δ} polega na rozpusz-czeniu azotanów odpowiednich pierwiastków w niewielkiej ilości wody dejonizowanej, w stosunku stechiometrycznym, dodaniu soli amonowej kwasu etylenodiaminotetraoctowego (EDTA) do roztworu oraz następnie ogrzewaniu uzyskanej mieszaniny do 400°C, w obecności powietrza, w celu odparowania wody, rozkładu nadmiarowych azotanów oraz utlenienia węgla resztkowego. Następnie otrzymany materiał: prekursor BaLnMn₂O_{5+δ} dokładnie miesza się oraz prasuje w pastylki, które wyżarza się w temperaturze: 1000 – 1100°C, w atmosferze: 1% obj. H₂ w Ar, z przepływem mieszaniny gazów. Otrzymane materiały BaLnMn₂O_{5+δ} wykazują dobre właściwości OSC (pojemność magazynowania tlenu – z ang. *Oxygen Storage Capacity*).

W publikacji A. Klimkowicz i in. pt. "Modification of BaYMn₂O_{5+δ} perovskite in an aspect of development of oxygen storage technology in perovskite oxides" (CHEMIK 67 (12) (2013) 1199–1206) opisano materiały na bazie perowskitu o wzorze: BaY_{1-x}Gd_xMn₂O_{5+δ}, (gdzie x = 0 lub 0,25 lub 0,5 lub 0,75 lub 1) o polepszonych właściwościach magazynowania tlenu. Metoda syntezy tego materiału opiera się o syntezę typu "soft chemistry" i obejmuje: rozpuszczenie odpowiednich azotanów w dejonizowanej wodzie, w stosunku stechiometrycznym, wprowadzenie do roztworu soli amonowej EDTA, która pełni funkcję kompleksującą, ogrzewanie roztworu do 400°C w atmosferze powietrza w celu odparowania całej zawartości wody, rozkładu nadmiarowych azotanów oraz utlenienia węgla resztkowego, rozdrobnienie otrzymanych prekursorów perowskitowych w moździerzu agatowym oraz prasowanie otrzymanego proszku w tabletki. Przygotowane tabletki prekursorów perowskitu wyżarza się następnie w temperaturze 1100°C, przez 8 godzin, w atmosferze: 1% obj. H₂ w Ar. Otrzymane materiały na bazie perowskitów o wzorze: BaY_{1-x}Gd_xMn₂O_{5+δ} charakteryzują się lepszą kinetyką magazynowania tlenu, co jest związane z odwracalną pojemnością tych materiałów.

Ponadto, w publikacji A. Klimkowicz i in. pt. "Ceramic materials form the group of double perovskites based on BaYMn₂O₅₊₈ for oxygen storage technology / Materiały ceramiczne z grupy perowskitów podwójnych na bazie BaYMn₂O_{5+ð} dla technologii magazynowania tlenu" (Materiały Ceramiczne-/Ceramic Materials, 65(1) (2013) 92-96) opisano materiały na bazie perowskitów o wzorze: BaY_{1-x}Sm_xMn₂O₅₊₈ (gdzie x = 0,25 lub 0,5 lub 0,75 lub 1), wykazujące strukturę warstwową Ba-Y_{1-x}Sm_x w podsieci A, gdzie zredukowany materiał ($\delta \approx 0$) krystalizuje z wytworzeniem symetrii tetragonalnej grupy przestrzennej: P4/mmm a także struktury trójskośnej P-1, co jest widoczne dla utlenionych składów zawierających samar (Sm) w ilości x ≤ 0,5. Sposób wytwarzania BaY_{1-x}Sm_xMn₂O_{5+δ} opiera się o syntezę typu "soft chemistry", która polega na rozpuszczeniu odpowiednich azotanów w dejonizowanej wodzie, w stosunku stechiometrycznym, wprowadzeniu do roztworu soli EDTA, pełniącej funkcje czynnika kompleksującego, ogrzewaniu roztworu do temperatury 400°C, w powietrzu w celu odparowania całej zawartości wody, rozkładu nadmiarowych azotanów oraz utlenienia węgla resztkowego, rozdrobnieniu otrzymanych prekursorów perowskitu w moździerzu agatowym, schłodzeniu otrzymanego proszku oraz prasowaniu otrzymanego proszku w tabletki. Następnie, otrzymane tabletki wyżarza się w temperaturze 1100°C, przez 8 godzin, w atmosferze: 1% obj. H₂ w Ar. W metodzie tej otrzymuje się perowskity jednofazowe o dobrej kinetyce magazynowania tlenu.

Z amerykańskiego zgłoszenia patentowego US20120118149 znane są materiały do selektywnego magazynowania oraz uwalniania tlenu, stanowiące tlenki manganu oraz metale ziem rzadkich, w tym metale – M1 wybrane z grupy składającej się z: In, Sc, Y, Dy, Ho, Er, Tm, Yb oraz Lu oraz opcjonalnie metale – M2 wybrane z grupy składającej się z: Bi, In, Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb oraz Lu. Metoda syntezy oraz przygotowania materiału jest oparta o reakcję w stanie stałym i obejmuje: dokładne wymieszanie odpowiednich tlenków w moździerzu agatowym, wypalanie uzyskanej mieszanki w powietrzu, w temperaturze w zakresie 800–1200°C oraz rozdrabnianie materiału w trakcie procesu wypalania, a następnie sprasowanie otrzymanego proszku w tabletki. Otrzymany perowskit redukowano także w urządzeniu TG (termograwimetrycznym) co zapewniło wzrost stabilności na redukcję przy δ = –0.12 oraz –0.20. Zatem cykliczne wygrzewanie do 400°C w atmosferze wodoru i ciśnienia cząstkowego tlenu zapewniły dodatkową pojemność 450–1050 µmol-O/g (dla x=0–1).

Z japońskiego zgłoszenia patentowego JP2095119949 znane są materiały magazynujące tlen oparte o tlenki ceru oraz tlenki cyrkonu z tlenkami itru, skandu a także innymi metalami ziem rzadkich o OSC wynoszącym 54 μmol-O/g w temperaturze 400°C.

Z amerykańskiego zgłoszenia patentowego US20090206297 znane są związki o wzorze: RBaCo₄O_{7+δ} (gdzie R = Y, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu) oraz YBaCo₄-Al_xO_{7+δ}, wykazujące wysokie wartości OSC, na poziomie 2700 µmol-O/g w temperaturze 400–425°C. Takie wartości OSC w tej grupie materiałów OSM są związane z ich zdolnością do odwracalnego przejścia międzyfazowego, przykładowo pomiędzy YBaCo₄O₇ o strukturze heksagonalnej – P63mc oraz YBaCo₄O_{8,1} o strukturze rombowej Pbc21, zawierającej Co w koordynacji tetraedrycznej oraz oktaedrycznej.

Z przytoczonej literatury naukowej oraz patentowej wynika, iż właściwości materiałów na bazie perowskitów podwójnych związane z magazynowaniem tlenu bada się obecnie w celu uzyskania dalszej poprawy właściwości utleniania/redukcji tych materiałów, co mogłoby zapewnić poprawę parametrów OSC (pojemności magazynowania tlenu) tych materiałów w szerokim zakresie temperaturowym, a także szybsze czasy redukcji (oddawania tlenu).

Celowym byłaby dalsza poprawa parametrów pojemnościowych magazynowania tlenu (OSC) materiałów na bazie perowskitów podwójnych na bazie tlenków manganu oraz metali ziem rzadkich, w celu wykorzystania tych materiałów przykładowo w trójfazowych konwerterach katalitycznych, wykazujących lepsze charakterystyki OSC.

Przedmiotem wynalazku jest sposób przygotowania związku tlenkowego na bazie perowskitu o wzorze: BaLnMn₂O_{5+δ}, gdzie Ln stanowi pierwiastek wybrany z grupy składającej się z: Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb i Lu lub mieszaninę pierwiastków z grupy składającej się z: Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu i Y, który syntezuje się z prekursora perowskitu na drodze syntezy zol-żel, w której rozpuszcza się azotany odpowiednich pierwiastków w wodzie, odparowuje się wodę w celu otrzymania prekursora perowskitu, rozkładu nadmiarowych azotanów i utlenienia resztek węglowych, rozdrabnia się prekursor perowskitu w celu uzyskania sproszkowanego prekursora

perowskitu, wyżarza się sproszkowany prekursor perowskitu w temperaturze od 1000 do 1100°C w atmosferze 1% obj. H₂ w Ar a następnie chłodzi się otrzymany perowskit o wzorze BaLnMn₂O_{5+δ}. Sposób charakteryzuje się tym, że obejmuje ponadto następujące etapy: wysokoenergetyczne mielenie otrzymanego perowskitu o wzorze BaLnMn₂O_{5+δ} przez 5 min do 30 minut w młynie kulowym obrotowo-wibracyjnym pracującym z prędkością 500–1000 cykli/min lub w młynie planetarnym pracującym z prędkością 300–800 obr/min, przy stosunku materiału perowskitowego do mielników w zakresie od 1:100 do 1:300 oraz aktywację materiału poprzez kolejne izotermiczne, cykliczne utlenianie/redukcję w temperaturze 500°C w atmosferze redukującej 5% obj. H₂ w Ar oraz w atmosferze utleniającej powietrza.

Korzystnie, mielenie otrzymanego perowskitu prowadzi się w młynie kulowym obrotowo-wibracyjnym pracującym z prędkością 500–1000 cykli/min lub w młynie planetarnym pracującym z prędkością 300–800 obr/min.

Korzystnie, mielenie prowadzi się przy stosunku materiału perowskitowego do mielników w zakresie od 1:100 do 1:300.

Korzystnie, mielenie prowadzi się w młynie, którego komora ma wnętrze wykonane z ZrO2.

Korzystnie, proces aktywacji prowadzi się w urządzeniu termograwimetrycznym.

 Korzystnie, proces cykliczny aktywacji: utleniania/redukcji powtarza się, korzystnie pięciokrotnie. Przedmiotem wynalazku jest również związek tlenkowy na bazie perowskitu do magazynowania tlenu o wzorze BaLnMn₂O_{5+δ}, gdzie Ln stanowi pierwiastek wybrany z grupy składającej się z: Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb i Lu lub mieszaninę pierwiastków z grupy składającej się z: Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu i Y. Związek charakteryzuje się tym, że

materiał jest zmielony wysokoenergetycznie przez czas od 5 min do 30 min w młynie kulowym obrotowowibracyjnym pracującym z prędkością 500–1000 cykli/min lub w młynie planetarnym pracującym z prędkością 300–800 obr/min, przy stosunku materiału perowskitowego do mielników w zakresie od 1:100 do 1:300 oraz aktywację materiału poprzez kolejne izotermiczne, cykliczne utlenianie/redukcję w temperaturze 500°C w atmosferze redukującej 5% obj. H₂ w Ar oraz w atmosferze utleniającej powietrza.

Przedmiot wynalazku został przedstawiony w przykładzie wykonania na rysunku, na którym:

Fig. 1 przedstawia dyfraktogramy rentgenowskie BaPrMn₂O₅ zarejestrowane dla próbek materiału wyjściowego i po mieleniu wysokoenergetycznym, po różnym czasie mielenia wysokoenergetycznego;

Fig. 2A przedstawia diagram reprezentujący zależność zmiany znormalizowanych do prostego perowskitu (sześcienny ABO₃) parametrów sieciowych i wielkości krystalitów w odniesieniu do czasu mielenia wysokoenergetycznego zredukowanego tlenku BaPrMn₂O₅.

Fig. 2B przedstawia diagram reprezentujący zależność zmiany znormalizowanych do prostego perowskitu (sześcienny ABO₃) parametrów sieciowych i wielkości krystalitów w odniesieniu do czasu mielenia wysokoenergetycznego BaPrMn₂O₆ zredukowanego.

Fig. 3A przedstawia krzywe TG procesu uwalniania tlenu z próbek BaPrMn₂O₆, dla materiału wyjściowego i po mieleniu wysokoenergetycznym, przeprowadzanego w atmosferze: 5% obj. H₂ w Ar w temperaturze 500°C;

Fig. 3B przedstawia krzywe TG procesu uwalniania tlenu z próbek BaPrMn₂O₆, dla materiału wyjściowego i po mieleniu wysokoenergetycznym, przeprowadzanego w atmosferze: 5% obj. H₂ w Ar podczas ogrzewania od temperatury pokojowej do 500°C;

Fig. 3C przestawia krzywe TG procesu wbudowywania tlenu do struktury próbek BaPrMn₂O₅, dla materiału wyjściowego i po mieleniu wysokoenergetycznym, przeprowadzanego w atmosferze syntetycznego powietrza, w temperaturze 500°C;

Fig. 4 przedstawia tabelę z danymi dotyczącymi utleniania/redukcji BaPrMn₂O_{5+δ} (najważniejsze właściwości związane z magazynowaniem tlenu) obliczonymi na podstawie danych uzyskanych z analizy termograwimetrycznej (TG). Parametr tempa redukcji *r* odpowiada szybkości redukcji w jednostkach [% wag./min] obliczonej dla 50% całkowitej pojemności – jak opisano w publikacji T. Motohashi i in. ("Enhanced oxygen intake/release kinetics of BaYMn2O5+d fine powders prepared by a wet-chemical route", Journal of the Ceramics Society of Japan, 119 (2011) 894–897).

Fig. 5A przedstawia krzywe TG odpowiadające uwalnianiu tlenu z próbek BaSmMn₂O₆, dla materiału wyjściowego i po mieleniu wysokoenergetycznym, wykonane w atmosferze 5% obj. H₂ w temperaturze 500°C;

Fig. 5B przedstawia krzywe TG odpowiadające wbudowywaniu tlenu do struktury próbek BaSmMn₂O₅, dla materiału wyjściowego i po mieleniu wysokoenergetycznym, wykonane w atmosferze syntetycznego powietrza w temperaturze 500°C.

Fig. 6 przedstawia tabelę z danymi dotyczącymi właściwości utleniania/redukcji BaSmMn₂O₅₊₈ (najważniejszymi właściwościami związanymi z magazynowaniem tlenu) obliczonymi na podstawie danych uzyskanych z analizy termograwimetrycznej (TG). Parametr tempa redukcji *r* odpowiada szybkości redukcji w jednostkach [% wag./min] obliczonej dla 50% całkowitej pojemności – jak opisano w publikacji T. Motohashi i in. ("Enhanced oxygen intake/release kinetics of BaYMn2O5+d fine powders prepared by a wet-chemical route", Journal of the Ceramics Society of Japan, 119 (2011) 894–897).

Niniejszy wynalazek dotyczy związku na bazie perowskitu podwójnego do magazynowania tlenu o wzorze chemicznym: BaLnMn₂O_{5+δ}, gdzie Ln jest co najmniej jednym pierwiastkiem wybranym z grupy składającej się z: Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb oraz Lu lub mieszaniny pierwiastków z grupy składającej się z: Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu oraz Y. Materiał ten charakteryzuje się zwiększoną pojemnością magazynowania tlenu (OSC) oraz lepszą szybkością uwalniania tlenu, ze względu na metodę jego obróbki według niniejszego wynalazku.

Zasadniczo, związek perowskitu podwójnego na bazie tlenku metalu do magazynowania tlenu może być zsyntezowany za pomocą różnych metod syntezy, przykładowo: syntezy typu "soft chemistry" (reakcja zol-żel), poprzez zastosowanie reakcji w stanie stałym lub poprzez zastosowanie innych technik odpowiednich dla syntezy tlenków o strukturze perowskitu.

Synteza podwójnego perowskitu o wzorze: BaLnMn $_2O_{5+\delta}$ z udziałem metody "soft chemistry" może obejmować: rozpuszczenie: azotanów lub octanów lub innych rozpuszczalnych w wodzie soli odpowiednich pierwiastków w niewielkiej ilości wody, w stosunku stechiometrycznym, oraz następnie wprowadzenie do otrzymanego roztworu soli kwasu etylenodaminotetraoctowego (EDTA) - z powodu jej właściwości kompleksujących, a następnie ogrzewanie roztworu w parownicy kwarcowej w atmosferze powietrza do temperatury wynoszącej około 400°C, w celu odparowania zawartości wody. Proces ogrzewania umożliwia odparowanie wody, przemianę zol-żel, rozkład azotanu amonu oraz w końcowej fazie utlenienie wegla resztkowego pochodzącego z EDTA. Po tym etapie uzyskuje sie prekursor perowskitu, który w następnym kroku dokładnie rozdrabnia się na proszek, przykładowo za pomocą moździerza agatowego. Po rozdrobnieniu, poprzez sprasowanie pod ciśnieniem wynoszącym około 100 MPa z uzyskanego proszku uzyskuje się pastylki, korzystnie o grubości około 1 mm. Następnie pastylki wyżarza się, przykładowo w piecu umożliwiającym zastosowanie atmosfery ochronnej podczas prażenia, korzystnie atmosfery: 1% obj. H₂ w Ar z przepływem gazu wynoszącym około 100 cm³/min, w temperaturze od 900°C do 1200°C, a korzystnie w temperaturze wynoszącej 1100°C, z prędkością ogrzewania pieca wynoszącą około 37°/min. Proces wyżarzania prowadzi się do momentu przereagowania w odpowiedni podwójny perowskit o wzorze ogólnym: BaLnM₂O_{5+δ} całej objętości prekursora. Korzystnie, proces wyżarzania prowadzi się przez czas wynoszący od 6 do 12 godzin, a bardziej korzystnie przez czas wynoszący 8 godzin. Po odpowiednim wyżarzeniu otrzymany perowskit powoli schładza sie do temperatury pokojowej w komorze pieca utrzymujac przepływ atmosfery ochronnej gazu, korzystnie: 1% obj. H₂ w Ar na poziomie około 100 cm³/min.

W kolejnym kroku otrzymany i schłodzony do temperatury pokojowej perowskit poddaje się procesowi aktywacji, to jest procesowi wysokoenergetycznego mielenia, który prowadzi się przez czas wynoszący od 5 do 30 min, w atmosferze powietrza lub atmosferze Ar, korzystnie w temperaturze pokojowej. Mielenie korzystnie prowadzi się za pomocą konwencjonalnego młyna kulowego obrotowo-wibracyjnego, przy prędkości obrotowej od 500 do 1000 cykli/min, a bardziej korzystnie przy prędkości obrotowej 875 cykli/min, lub w planetarnym młynie kulowym przy prędkości obrotowej od 300 do 800 obr/min, a korzystnie przy prędkości obrotowej 500 obr/min. Korzystnie, stosuje się młyny z komorą mielącą wykonaną z tlenku cyrkonu(IV) (ZrO₂) w związku z brakiem jego aktywności chemicznej, wysoką twardością, oraz wysoką wytrzymałością na kruche pękanie tego materiału. Odpowiednimi urządzeniami do prowadzenia procesu mielenia wysokoenergetycznego są konwencjonalne przyrządy mielące, takie jak na przykład: młyn kulowy planetarny Fritsch model P7 lub młyn kulowy obrotowo wibracyjny SPEX SamplePrep model Mixer/Mill 8000D.

Po zakończeniu procesu mielenia, perowskit poddaje się procesowi aktywacji cyklicznej, który może obejmować ogrzanie perowskitu do temperatury w zakresie od 400°C do 600°C, a bardziej korzystnie do temperatury wynoszącej 500°C, w prędkością grzania wynosząca 10°/min. Proces aktywacji obejmuje naprzemienne izotermiczne cykle utleniania i redukcji perowskitu odpowiednio w atmosferze powietrza oraz zawierającej wodór, w warunkach izotermicznych, w temperaturze 500°C. Korzystnie, podczas cykli utleniania stosuje się powietrze syntetyczne. Jednakże, podczas cykli redukcji stosuje się redukcyjną mieszaninę gazów, a korzystnie mieszaninę: 5% obj. H₂ w Ar. Cykliczny proces utlenia-

nia/redukcji może być prowadzony za pomocą różnych odpowiednich pieców umożliwiających utrzymanie warunków izotermicznych a także gwałtowną zmianę przepływającego gazu: z powietrza na mieszaninę zawierającą wodór i odwrotnie. Przykładowo, proces cyklicznego utleniania/redukcji może być prowadzony za pomocą konwencjonalnego urządzenia termograwimetrycznego, takiego jak na przykład urządzenie Q5000IR firmy TA Instruments czy urządzenie STA PT 1600 firmy Linseis.

Korzystnie, odpowiednia aktywacja poddanego procesowi mielenia perowskitu obejmuje: od 2 do 10 naprzemiennych izotermicznych cykli utleniania/redukcji, a bardziej korzystnie proces aktywacji obejmuje pięć naprzemiennych izotermicznych cykli utleniania/redukcji, odpowiednio w atmosferze powietrza oraz atmosferze zawierającej wodór (5% obj. H₂ w Ar).

Zauważono, że proces mielenia wysokoenergetycznego, prowadzony przez czas od 5 do 30 min zapewnia częściowe lub całkowite rozporządkowanie kationów obecnych w podsieci Ba-Ln w BaLnMn₂O_{5+δ}, a ponadto zapewnia aktywację powierzchniową materiału perowskitowego oraz powoduje zmniejszenie wymiarów ziaren materiału perowskitowego. Zatem, proces mielenia wysokoenergetycznego zapewnia poprawę właściwości magazynowania tlenu materiału BaLnMn₂O_{5+δ}, w szczególności temperatury charakterystycznej redukcji T_r oraz szybkości redukcji zdefiniowanej jako parametr tempa redukcji *r* opisany w publikacji T. Motohashi i in. (*"Enhanced oxygen intake/release kinetics of BaYMn*₂O_{5+δ} fine powders prepared by a wet-chemical route"</sub>, Journal of the Ceramics Society of Japan, 119 (2011) 894–897). Zauważono, że poprawa OSC (pojemności magazynowania tlenu) jest także możliwa poprzez opisany proces mielenia wysokoenergetycznego.

W celu oceny właściwości OSC materiału: BaLnMn₂O_{5+δ} aktywowanego poprzez wprowadzony proces mielenia wysokoenergetycznego, dwa materiały: BaPrMn₂O_{5+δ} i BaSmMn₂O_{5+δ} poddano analizie rentgenowskiej oraz termograwimetrycznej (TG) mającej na celu określenie właściwości utleniania oraz redukcji tych materiałów.

BaPrMn₂O_{5+ δ} zsyntezowano za pomoca metody "soft chemistry". Na etapie poczatkowym zmieszano stechiometryczne ilości odpowiednich azotanów, a mianowicie: Pr(NO₃)₃·6H₂O w ilości: 8,9081 g, Ba(NO₃)₂ w ilości 5,5828 g oraz Mn(NO₃)₂·4H₂O w ilości 10,7243 g, oraz rozpuszczono azotany w niewielkiej ilości wody dejonizowanej. EDTA w ilości: 28,7180 g rozpuszczono w 25%-owym roztworze amoniaku oraz dodano do roztworu azotanów. Otrzymany roztwór ogrzewano w parownicy kwarcowej, w powietrzu, w temperaturze wynoszącej do około 400°C - do momentu odparowania zawartości wody oraz rozkładu nadmiarowego azotanu amonowego, jak również utlenienia resztkowego węgla. Następnie, otrzymany prekursor perowskitu przeniesiono na moździerz i rozdrobniono, po czym otrzymany proszek sprasowano w pastylki o grubości około 1 mm, pod ciśnieniem 100 MPa. W kolejnym kroku, prekursor podano procesowi wyżarzania w piecu, przez 8 godzin, w temperaturze wynoszącej 1100°C, w tempie grzania: 37 min, w atmosferze: 1% obj. H₂ w Ar, z przepływem gazu wynoszącym około 100 cm³/min. Po wyżarzaniu otrzymany podwójny perowskit BaPrMn₂O₅₊₈ powoli schłodzono do temperatury pokojowej. Kolejno, pastylki perowskitu rozdrobniono w moździerzu oraz przesiano przez sito o oczkach: 100 mikrometrów. Następnie, perowskit podzielono na pięć próbek, gdzie jedną z próbek nie poddano procesowi mielenia (czas mielenia = 0), natomiast pozostałe cztery próbki mielono przez czas wynoszący odpowiednio: 5, 10, 15 oraz 30 min. Proces mielenia wysokoenergetycznego prowadzono w planetarnym młynie kulowym, w prędkością obrotową wynoszącą 500 obr/min, w atmosferze powietrza, z zachowaniem stosunku masy mielonego materiału do mielników na poziomie 1:100. Następnie, próbki przeniesiono do urządzenia termograwimetrycznego (TG), gdzie próbki ogrzewano do temperatury 500°C, przy zachowaniu tempa grzania: 10°/min oraz poddano próbki procesowi aktywacji obejmującej: pięć naprzemiennych, izotermicznych cykli utleniania/redukcji w temperaturze 500°C przy gwałtownej zmianie atmosfery gazowej: 5% obj. H₂ w Ar (podczas redukcji) oraz atmosfery syntetycznego powietrza (podczas utleniania).

Otrzymane próbki BaPrMn₂O₅ poddano badaniom metodą proszkowej dyfrakcji rentgenowskiej (XRD); otrzymane dyfraktogramy przedstawiono na Fig. 1, gdzie 1 odpowiada próbce referencyjnej (nie mielonej), 2 – próbka mielona przez 5 min, 3 – próbka mielona przez 10 min, 4 – próbka mielona przez 15 min, 5 – próbka mielona przez 30 min. Jak zaobserwowano poprzez poszerzenie oraz nałożenie się refleksów rentgenowskich, następuje proces mieszania kationów pomiędzy pozycjami Ba oraz Pr (całkowite rozporządkowanie kationów po czasie mielenia: 30 min, co jest widoczne poprzez obecność pojedynczego głównego piku rentgenowskiego w pobliżu 32 stopni). Również dla dłuższych czasów mielenia (15 oraz 30 min) widoczna jest obecność niewielkiej ilości ZrO₂ w próbkach.

Fig. 2A przedstawia wykres przedstawiający zależność znormalizowanych do sześciennej komórki perowskitu parametrów sieciowych: *a*, *c* dla związku BaPrMn₂O₅ (postać zredukowana) oraz

średni rozmiar krystalitów w odniesieniu do czasu mielenia wysokoenergetycznego. Jak wynika z Fig. 2A, próbka mielona przez 30 min wykazuje całkowite rozporządkowanie podsieci Ba-Pr (struktura ulega przekształceniu z tetragonalnej ($a \neq c$) w sześcienną (a = c), natomiast próbki mielone przez 5 min, 10 min oraz 15 min wykazują częściowe rozporządkowanie podsieci Ba-La, co jest widoczne jako zmniejszenie stosunku a/c który zbliża się do wartości 1.

W celu porównania wartości parametrów sieciowych *a*, *c* dla postaci zredukowanej BaPrMn₂O₅ z wartościami a, c postaci utlenionej: BaPrMn₂O₆, przeprowadzono badania rentgenowskie dla utlenionego BaPrMn₂O₆ (pięć próbek), poddanych procesowi mielenia wysokoenergetycznego, odpowiednio przez czas wynoszący 0 min, 5 min, 10 min, 15 min oraz 30 min. Na Fig. 2B przedstawiono wykres przedstawiający zależność pomiędzy parametrami sieciowymi *a*, *c* oraz średnią wielkością krystalitów BaPrMn₂O₆ – w odniesieniu do czasu mielenia wysokoenergetycznego. Na przedstawionych wykresach – Fig. 2B można zaobserwować całkowite rozporządkowanie podsieci Ba-La po 30 min mielenia, natomiast dla próbek mielonych przez czas wynoszący 5 min, 10 min, 15 min można zaobserwować częściowe rozporządkowanie podsieci: Ba-Pr, co jest widoczne jako zmiana stosunku *a/c*, zbliżającego się do wartości 1 dla materiałów o całkowicie rozporządkowanej podsieci Ba-Pr.

Na Fig. 3A przedstawiono krzywe termograwimetryczne (utrata masy w funkcji czasu) dla pięciu próbek postaci utlenionej materiału BaPrMn₂O₆ mielonych przez: 0 min, 5 min, 10 min, 15 min oraz 30 min. Analizę termograwimetryczną procesu redukcji, dla każdej z próbek przeprowadzono w atmosferze: 5% H₂ w Ar, w temperaturze 500°C. Na przedstawionych krzywych (Fig. 3A) można zauważyć, znaczące zmniejszenie masy dla próbek mielonych w stosunkowo krótkim czasie – w porównaniu do nie mielonej próbki (czas mielenia = 0), która charakteryzuje się stosunkowo niewielką redukcją masy w ciągu takiego samego okresu czasu. Zatem parametry redukcji (to jest czas redukcji oraz utrata masy) zależą od czasu prowadzenia procesu mielenia wysokoenergetycznego, przy czym im dłuższy czas mielenia tym krótszy czas redukcji materiału: BaPrMn₂O₆. Inne ważne parametry związane z redukcją (to jest dotyczące uwalniania tlenu z próbki) zostały omówione szczegółowo na Fig. 4.

Na Fig. 3B przedstawiono krzywe TG procesu redukcji BaPrMn₂O₆, przedstawiające zależność zmniejszenia masy BaPrMn₂O₆ w funkcji temperatury, zarejestrowane podczas ogrzewania perowskitu od temperatury pokojowej do 500°C. Zaobserwowano znaczące obniżenie temperatury, przy której proces redukcji zostaje zapoczątkowany (tj. krzywa redukcji wskazuje na wyraźną utratę masy) dla materiałów mielonych przez dłuższy czas. Materiały mielone przez 15 min oraz 30 min nie wykazują charakterystycznego przegięcia na krzywej TG, co skutkuje szybkim spadkiem wagi – co z kolei ma istotne znaczenie przy rozpatrywaniu właściwości uwalniania tlenu. Ponadto, krzywe TG z Fig. 3B wskazują, iż proces redukcji zależy od czasu mielenia, a mianowicie: im dłuższy czas mielenia tym większa ilość tlenu może zostać uwolniona z materiału w niższych temperaturach, w szczególności w zakresie temperaturowym: 300–350°C.

Analizy termograwimetryczne (pomiary TG) przeprowadzono także dla materiału zredukowanego: BaPrMn₂O₅, dla wszystkich pięciu próbek (czas mielenia: 0 min, 5 min, 10 min, 15 min oraz 30 min). Analizy TG przeprowadzono w temperaturze 500°C w atmosferze syntetycznego powietrza. Zarejestrowane krzywe TG (wzrost masy w funkcji czasu) przedstawiono na Fig. 3C. Jak wynika z zarejestrowanych termogramów, dla wszystkich mielonych próbek zarejestrowano czas utleniania próbki krótszy w porównaniu z próbką nie mieloną.

Na Fig. 4 przedstawiono tabelę z zebranymi danymi dotyczącymi magazynowania tlenu dla materiału BaPrMn₂O_{5+δ} obliczonymi na podstawie wyników wykonanych analiz TG. Analizując dane z tabeli można zauważyć różnicę w wartościach charakterystycznej temperatury redukcji (T_r), gdzie temperatura charakterystyczna redukcji dla próbek niemielonych wynosi T_r = 310°C, natomiast dla próbki poddanej 5-minutowemu mieleniu T_r = 290°C, oraz zmniejsza się dla próbek o dłuższym czasie mielenia do temperatury wynoszącej T_r = 220°C – dla próbki mielonej przez 30 minut. Podobnie czas redukcji (t_{red}) (niezbędny do osiągnięcia 95% całkowitej zmiany masy) w temperaturze 500°C wynosi dla próbki niemielonej t_{red} = 8,3 min., natomiast dla próbki mielonej przez czas 5 min: t_{red} = 4,1 min., natomiast dla próbki mielonej przez czas wynoszący 30 min: t_{red} = 3,1 min, zapewniając w ten sposób skrócenie całkowitego czasu redukcji o ponad 50% – dla próbek poddanych procesowi mielenia wysokoenergetycznego według wynalazku. Szybkość redukcji wyrażona jako parametr tempa redukcji *r* w jednostce [% wag./min] opisany w publikacji T. Motohashi i in. ("*Enhanced oxygen intake/release kinetics of BaYMn*₂O_{5+δ} fine powders prepared by a wet-chemical route", Journal of the Ceramics Society of Japan, 119 (2011) 894–897), obliczony dla 50% całkowitej pojemności wynosi 1,0 dla próbki nie-mielonej, oraz osiąga wartość maksymalną wynoszącą 2,9 dla próbki mielonej przez 15 min, dla której *r* wynosi 2,9.

Wzrost wartości parametru tempa redukcji *r* wskazuje na szybsze uwalnianie tlenu oraz jest ważnym parametrem określającym jakość materiału do magazynowania tlenu.

Podobne analizy przeprowadzono dla materiału BaSmMn₂O_{5+δ} zsyntezowanego z zastosowaniem metody "soft chemistry". W pierwszym kroku zmieszano odpowiednie azotany, a mianowicie: Sm(NO₃)₃·6H₂O w ilości 9,3070 g, Ba(NO₃)₂ w ilości 5,4723 g oraz Mn(NO₃)₂·4H₂O w ilości 10,5121 g, i rozpuszczono azotany w niewielkiej ilości dejonizowanej wody. EDTA w ilości 28,7495 g rozpuszczono w 25-procentowym roztworze amoniaku i wprowadzono do roztworu azotanów. Następnie syntezę perowskitu przeprowadzono w taki sam sposób jak powyżej opisaną syntezę BaPrMn₂O_{5+δ}.

Po procesie wyżarzania prekursora BaPrMn₂O₅₊₈, w temperaturze 1100°C otrzymany podwójny perowskit powoli schłodzono w piecu do temperatury pokojowej. Kolejno, pastylki perowskitu rozdrobniono i przesiano przez sito o oczkach 100 mikrometrów. Następnie, perowskit podzielono na dwie próbki, z których jedną nie poddano procesowi mielenia (czas mielenia = 0), natomiast druga została poddana 15-minutowemu procesowi mielenia wysokoenergetycznego. Proces mielenia wysokoenergetycznego prowadzono w młynie kulowym obrotowo-wibracyjnym z wnętrzem komory mielącej wykonanym z ZrO₂, przy zastosowaniu prędkości obrotowej wynoszącej 875 cykli/min, w atmosferze powietrza, w temperaturze pokojowej, a następnie próbki przeniesiono do aparatury termograwimetrycznej (TG) gdzie próbki ogrzewano do temperatury 500°C z tempem grzania wynoszącym 10°/min, natomiast gdy temperatura osiągnęła 500°C rozpoczęto proces aktywacji próbek obejmujący pięć naprzemiennych izotermicznych cykli utleniania/redukcji z gwałtowną zmianą atmosfery gazu z 5% obj. H₂ w Ar (podczas redukcji) na powietrze syntetyczne (podczas utleniania).

Właściwości utleniania/redukcji otrzymanych próbek zbadano następnie za pomocą analizy TG, gdzie zmiany masy materiału zarejestrowano odpowiednio podczas procesu utleniania oraz podczas procesu redukcji. Zarejestrowane termogramy przedstawiono na Fig. 5A oraz 5B, natomiast dane uzyskane z krzywych TG zostały zebrane w tabeli – Fig. 6.

Analizy TG procesu redukcji (Fig. 5A) obydwu próbek przeprowadzono w atmosferze: 5% obj. H₂ w Ar, w temperaturze: 500°C. Na uzyskanych krzywych można zaobserwować znaczącą zmianę w utracie wagi próbek, ze znacznie szybszymi zmianami zachodzącymi dla próbki mielonej oraz większą całkowitą ilością uwalnianego tlenu. Podobnie, widoczne zmiany w parametrach utleniania próbek niemielonych można zauważyć analizując krzywe TG utleniania BaSmMn₂O₅ (Fig. 5B) prowadzonego w temperaturze 500°C w powietrzu. W odniesieniu do wzrostu wagi (wprowadzanie tlenu do struktury materiału), obserwowane zmiany są znacznie szybsze dla próbki mielonej.

Charakterystyczna temperatura redukcji (T_r) próbki mielonej wynosi 220°C, natomiast temperatura charakterystyczna (T_r) próbki niemielonej wynosi 330°C (Fig. 6). Ponadto, czas redukcji (t_r) dla próbki mielonej jest krótszy od czasu redukcji dla próbki niemielonej o 6 min. Ponadto, pojemność magazynowania tlenu (OSC) wzrasta o 0,3% wag. dla próbki mielonej, a parametr tempa redukcji *r* znacząco wzrasta od 0,5% wag./min dla próbki niemielonej do 4,4% wag./min dla próbki mielonej.

Uzyskane dane wykazały, iż proces mielenia wysokoenergetycznego materiałów tlenkowych na bazie perowskitu o wzorze BaLnMn₂O_{5+δ} zapewnia poprawę właściwości utleniania/redukcji tych materiałów, w tym w szczególności: obniżenie temperatury charakterystycznej redukcji (T_r) oraz skrócenie czasu redukcji (t_r) oraz wzrost parametru tempa redukcji (*r*), tym samym rozszerzając zakres temperaturowy procesu odwracalnej absorpcji/uwalniania tlenu dla tego materiału.

Otrzymana wartość pojemności magazynowania tlenu (OSC) dla BaPrMn₂O_{5+ δ} mielonego przez 5 min wynosi 3,3% wag., dla BaPrMn₂O_{5+ δ} mielonego przez 15 min wynosi 2,9% wag., a dla BaSmMn₂O_{5+ δ} mielonego przez 15 min wynosi 3,6% wag. Wszystkie te wartości OSC przewyższają wartości OSC stosowanych komercyjnie systemów na bazie tlenków ceru-cyrkonu (CeO₂-ZrO₂) lub tlenków ceru-lantanowców (CeO₂-Ln₂O₃).

Przeprowadzone badania nad odwracalną absorpcją i uwalnianiem tlenu wykazały, że związek o wzorze ogólnym BaLnMn₂O_{5+δ} poddany procesowi mielenia wysokoenergetycznego wykazuje odwracalną absorpcję/uwalnianie około 1 mola tlenu na 1 mol związku w temperaturze w zakresie wynoszącym 200–600°C – podczas zmiany ciśnienia cząstkowego tlenu P_{o2} na poziomie P_{o2} = $10^{-16} - 0.21$ atmosfery tlenu.

Proces mielenia wysokoenergetycznego prowadzony w atmosferze powietrza przez 5 do 30 min zapewnia częściowe lub całkowite rozporządkowanie podsieci: Ba-Ln, i umożliwia aktywację powierzchni materiału na bazie perowskitu, co z kolei zapewnia poprawę parametrów odwracalnej absorpcji/uwalniania tlenu tej grupy związków: BaLnMn₂O_{5+δ}. Przedstawiona metoda modyfikacji struktury podsieci Ba-Ln perowskitów BaLnMn₂O₅₊₈ jest prosta, nie wymaga udziału zaawansowanego osprzętu laboratoryjnego, a jedynie prostego planarnego młyna kulowego lub młyna obrotowo-wibracyjnego, korzystnie o wnętrzu komory mielącej wykonanym z ZrO₂.

Zastrzeżenia patentowe

- 1. Sposób przygotowania związku tlenkowego na bazie perowskitu o wzorze: BaLnMn₂O₅₊₈, gdzie Ln stanowi pierwiastek wybrany z grupy składającej się z: Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb i Lu lub mieszaninę pierwiastków z grupy składającej się z: Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu i Y, który syntezuje się z prekursora perowskitu na drodze syntezy zol-żel, w której rozpuszcza się azotany odpowiednich pierwiastków w wodzie, odparowuje sie wode w celu otrzymania prekursora perowskitu, rozkładu nadmiarowych azotanów i utlenienia resztek węglowych, rozdrabnia się prekursor perowskitu w celu uzyskania sproszkowanego prekursora perowskitu, wyżarza się sproszkowany prekursor perowskitu w temperaturze od 1000 do 1100°C w atmosferze 1% obj. H₂ w Ar a nastepnie chłodzi sie otrzymany perowskit o wzorze BaLnMn₂O₅₊₈, który to sposób jest, **znamienny tym**, że obejmuje ponadto następujące etapy: wysokoenergetyczne mielenie otrzymanego perowskitu o wzorze BaLnMn₂O₅₊₈ przez 5 min do 30 minut w młynie kulowym obrotowo-wibracyjnym pracującym z prędkością 500-1000 cykli/min lub w młynie planetarnym pracującym z prędkością 300-800 obr/min, przy stosunku materiału perowskitowego do mielników w zakresie od 1:100 do 1:300 oraz aktywację materiału poprzez kolejne izotermiczne, cykliczne utlenianie/redukcje w temperaturze 500°C w atmosferze redukujacej 5% obj. H₂ w Ar oraz w atmosferze utleniającej powietrza.
- Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że mielenie otrzymanego perowskitu prowadzi się w młynie kulowym obrotowo-wibracyjnym pracującym z prędkością 500–1000 cykli/min lub w młynie planetarnym pracującym z prędkością 300–800 obr/min.
- Sposób według zastrz. 2, znamienny tym, że mielenie prowadzi się przy stosunku materiału perowskitowego do mielników w zakresie od 1:100 do 1:300.
- 4. Sposób według zastrz. 2 lub 3, **znamienny tym**, że mielenie prowadzi się w młynie, którego komora ma wnętrze wykonane z ZrO₂.
- Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że proces aktywacji prowadzi się w urządzeniu termograwimetrycznym.
- Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że proces cykliczny aktywacji: utleniania/redukcji powtarza się, korzystnie pięciokrotnie.
- 7. Związek tlenkowy na bazie perowskitu do magazynowania tlenu o wzorze BaLnMn₂O₅₊₈, gdzie Ln stanowi pierwiastek wybrany z grupy składającej się z: Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb i Lu lub mieszaninę pierwiastków z grupy składającej się z: Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu i Y, **znamienny tym**, że materiał jest zmielony wysokoenergetycznie przez czas od 5 min do 30 min w młynie kulowym obrotowo-wibracyj-nym pracującym z prędkością 500–1000 cykli/min lub w młynie planetarnym pracującym z prędkością 300–800 obr/min, przy stosunku materiału perowskitowego do mielników w zakresie od 1:100 do 1:300 oraz aktywację materiału poprzez kolejne izotermiczne, cykliczne utlenianie/redukcję w temperaturze 500°C w atmosferze redukującej 5% obj. H₂ w Ar oraz w atmosferze utleniającej powietrza.







Fig. 2A







Fig. 3C

Czas mielenia	Średnia	Temperatura	Czas redukcji	Parametr tempa
[min]	pojemność	charakterystyczna	t _{red} w 500 °C dla	redukcji r
	magazynowania	redukcji T _r	osiągnięcia 95%	[% wag./min]
	tlenu OSC	(przybliżenie	całkowitej	
	w 500 °C	liniowe w	zmiany masy	
	[% wag.] /	zakresie	[min]	
	[µmol-O/g]	największej		
		zmiany) [°C]		
0	3,3 /	310	8,3	1,0
	2050			
5	3,3 /	290	4,1	2,5
	2050			
10	3,1 /	265	4,2	2,2
	1900			
15	2,9 /	240	3,4	2,9
	1800			
30	2,4 /	220	3,1	2,6
	1500			

Fig. 4



14



Czas mielenia	Średnia	Temperatura	Czas redukcji	Parametr tempa
[min]	pojemność	charakterystyczna	t _{red} w 500 °C dla	redukcji r
	magazynowania	redukcji T _r	osiągnięcia 95%	[% wag./min]
	tlenu OSC	(przybliżenie	całkowitej	
	w 500 °C	liniowe w	zmiany masy	
	[% wag.] /	zakresie	[min]	
	[µmol-O/g]	największej		
		zmiany) [°C]		
0	3,3 /	330	8,7	0,5
	2050			
15	3,6 /	220	2,7	4,4
	2250			

Fig. 6