

Nieustający światowy rozwój wielu gałęzi przemysłu korzystających z gazów technicznych niesie za sobą ciągle wyzwania. Wśród gazów tych, znaczącą rolę odgrywa tlen, którego stosowanie niezbędne jest zarówno w procesach produkcji stali i metali nieżelaznych, petrochemii, szkła, ceramiki, jak i w medycynie czy energetyce. Współcześnie większość tlenu wytwarzanego na wielkoskalowe potrzeby przemysłu powstaje na drodze destylacji kriogenicznej, która jednak z racji dużej energochłonności procesu skraplania gazów z powietrza jest metodą kosztowną. Wśród innych metod produkcji można wymienić adsorpcję zmiennociśnieniową oraz wykorzystanie membran umożliwiających separację gazów. Jednakże stale rosnące obostrzenia przepisów związanych z ochroną środowiska oraz efektywnością energetyczną stwarzają potrzebę rozwoju nowych tanich i wydajnych technologii otrzymywania tlenu. Obiecującą alternatywą dla technologii produkcji tlenu jest separacja składników powietrza metodą absorpcji zmiennotemperaturowej (ang. *temperature swing absorption*, TSA), w której istotną rolę odgrywają materiały posiadające zdolność do selektywnej absorpcji składników powietrza. Proces ten wydaje się być szczególnie interesujący, jeśli zakres temperatur pracy układu TSA odpowiadałby wartościom dla ciepła odpadowego, które często nie jest wykorzystywane w sposób efektywny.

Z punktu widzenia zastosowania, wymaganiami dla materiałów magazynujących tlen (ang. *oxygen storage materials*, OSM) we wspomnianej technologii są przede wszystkim największa możliwa, selektywna i odwracalna pojemność magazynowania tlenu (ang. *oxygen storage capacity*, OSC), wąski zakres temperatur utleniania i redukcji oraz ich umiarkowane wartości, a także praca w warunkach ciśnienia zbliżonego do atmosferycznego. Co ciekawe, materiały OSM mogą być również stosowane w innej technologii separacji składników powietrza. Jeśli rozpatrywany materiał zostanie przygotowany w odpowiedniej formie, może działać jako tak zwana membrana tlenowo przepuszczalna (ang. *oxygen permeable membrane*, OPM) – pod wpływem różnicy ciśnień, przez taką membranę przedostaje się jedynie tlen, natomiast pozostałe gazy są przez nią blokowane. Zazwyczaj stosowane w technologii wzbogacania/zubazania powietrza membrany polimerowe są dość dobrze poznane, ale ich temperatura pracy jest ograniczona przez stabilność termiczną polimeru natomiast czystość uzyskiwanego tlenu sięga jedynie około 40%. Obiecującą alternatywą są ceramiki o mieszanym przewodnictwie jonowo-elektronowym (ang. *mixed ionic-electronic conductor*, MIEC), czyli takim, w którym nośnikami ładunku elektrycznego są nie tylko elektrony, ale też jony. Chociaż technologia ta znajduje się jeszcze we względnie wczesnym stadium rozwoju, ma jedną główną zaletę, która sprawia, że warto prowadzić nad nią badania – jest to fakt, że maksymalna możliwa do uzyskania czystość tlenu wynosi praktycznie 100%.

Niniejszy projekt skupia się na badaniach właściwości obecnie dość słabo poznanych związków opisanych ogólnym wzorem $Y_{1-x}R_xMnO_{3+\delta}$ (R : Pr, Nd, Sm i Gd), należących do grupy manganianów ziem rzadkich o strukturze heksagonalnej. Celem naukowym projektu jest wyjaśnienie natury międzywęzłowego mechanizmu transportu tlenu, realizowanego przez międzywęzłowe aniony tlenu obecne w tych tlenkach w warunkach ciśnienia atmosferycznego i w umiarkowanie podwyższonych temperaturach. Warto wspomnieć, że taki międzywęzłowy mechanizm transportu ładunku w materiałach tlenkowych nie jest zjawiskiem częstym. Zrozumienie tego mechanizmu transportu umożliwi zaprojektowanie efektywnie działającego materiału OSM, zdolnego do wzbogacania powietrza w tlen w procesie TSA w bardzo niskich temperaturach rzędu 200-350 °C. Jednocześnie zaplanowano unikalne i mogące okazać się przełomowymi badania, mające na celu wykorzystanie najlepiej działającego materiału jako membrany OPM, która mogłaby działać już w 200-300 °C, tj. wyjątkowo niskich jak na tego typu membranę temperaturach.

Realizacja założonych celów zostanie dokonana w oparciu o analizę systematycznie zaplanowanych pomiarów właściwości fizykochemicznych omawianych związków. Umożliwi to określenie zależności między składem chemicznym macierzystego ($YMnO_{3+\delta}$) i zmodyfikowanych ($Y_{1-x}R_xMnO_{3+\delta}$) związków, ich strukturą krystaliczną w postaci zredukowanej ($\delta \approx 0$) i utlenionej ($\delta \gg 0$), maksymalną niestechiometrią tlenową δ (jest to wielkość, na podstawie której można bezpośrednio wyznaczyć pojemność OSC), zakres temperatur stabilności form utlenionych, przewodnictwo elektryczne, zarówno jonowe jak i elektronowe, jak również odwracalność procesu magazynowania tlenu. W celu zbadania wszystkich tych właściwości zastosowana zostanie szeroka gama zaawansowanych metod analizy ciała stałego: dyfraktometria rentgenowska w temperaturze pokojowej oraz w szerokim zakresie wysokich temperatur, analiza termogravimetryczna, spektroskopia impedancyjna, skaningowa mikroskopia elektronowa, obliczenia bazujące na teorii funkcjonału gęstości i inne.