

Priprava materialov na osnovi LaCrO_3 z zgorevalno sintezo citratno-nitratnega gela

Preparation of LaCrO_3 Based Powders by Citrate-Nitrate Gel Combustion

K. Zupan¹, Fakulteta za kemijo in kemijsko tehnologijo, Ljubljana

Prejem rokopisa - received: 1996-10-04; sprejem za objavo - accepted for publication: 1996-11-22

Z zgorevalno sintezo smo pripravili materiale na osnovi LaCrO_3 , ki se uporabljajo kot vmesnik v gorivnih celicah s trdnim elektrolitom. Na sinterabilnost produktov smo vplivali z zamenjavo lantanovih ionov s kalcijevimi in primanjkljajem kroma. Prahove smo kalcinirali pri 850°C in 1100°C ter sintrali pri 1300°C v zraku. Določili smo gostote sintranih vzorcev ter posneli krivulje sintranja.

Ključne besede: lantanov kromit, zgorevalna sinteza, sintranje

Lanthanum chromite based powders are promising materials for SOFC interconnectors. Instead of the conventional preparation method from mixture oxides the combustion route was used. Precursor for the combustion synthesis was citrate-nitrate gel. LaCrO_3 based powders were calcined at 850°C and 1100°C and sintered at 1300°C in air. Several characterization methods were used to evaluate chemical and physical characteristics of so prepared materials. Sintering behaviour was also determined. The maximum relative density of pellets sintered in air at 1300°C was 98%.

Key words: lanthanum chromite, combustion synthesis, sintering

1 Uvod

Lantanov kromit sodi med najobetavnejše materiale v visokotemperaturni tehnologiji zaradi svoje obstojnosti pri visokih temperaturah in visoke električne prevodnosti. Kot vmesnik v gorivnih celicah s trdnim elektrolitom povezuje med seboj posamezne enote (katoda/trdni elektrolit/anoda). Material za vmesnik mora biti stabilen v oksidacijskem in redukcijskem okolju pri visokih temperaturah, neprepusten za pline, imeti mora visoko električno in čim nižjo ionsko prevodnost, ne nazadnje pa mora biti kompatibilen z drugimi komponentami celice.

Kompleksne kovinske okside navadno pripravljajo z reakcijo oksidov, karbonatov ali drugih spojin kovinskih oksidov, ki ji sledita ponavljajoči operaciji mletja in žganja. Reakcije v trdnem so zelo počasne zaradi velikih difuzijskih razdalj, zato preizkušajo druge načine priprave teh materialov, npr. koprecipitacijo, metodo trdnih raztopin prekursorjev, sol-gel metodo in druge¹. Med alternativnimi načini je v zadnjih letih postala zanimiva t.i. zgorevalna sinteza. Osnove visokotemperaturne sinteze sta v letih med 1968 in 1972 postavila Merzhanov in Borovinskaya². Ta metoda se že uspešno uporablja za sintezo neoksidnih materialov, kot so karbidi, boridi, silicidi in nitridi³. V zadnjem času pa so z zgorevalno sintezo pripravili različne oksidne materiale, med drugim tudi lantanov kromit^{4,5}.

Prednost zgorevalne sinteze pred drugimi metodami je predvsem njena enostavnost in učinkovitost. Reakcijsko zmes pri zgorevalni sintezi tvori oksidant in reducent v razmerju, ki je izračunano na osnovi oksidacij-

skih in redukcijskih potencialov. Pri reakciji se sproščajo velike množine toplote, ki se porabijo za nastanek končnega produkta. Zgorevalne sinteze, pri katerih izhajamo iz eksplozivnih mešanic z ureo, karboksilatnimi azidi in drugimi reducenti, so za izvedbo bolj zahtevne.

Lantanov kromit se slabo sintra zaradi odhlapevanja CrO_3 s površine zrn⁶. Obstaja nekaj načinov, kako izboljšati sposobnost sintranja lantanovega kromita. Eden od njih je priprava prahov z delci, manjšimi od 0,1 μm^4 . Druga možnost je zamenjava na mestu lantana s kalcijem ali stroncijem in z nikljem, bakrom ali cinkom na mestu kroma. Dodani elementi upočasnijo odparevanje kromovega oksida ali tvorijo tekočo fazo s kromitom, kar pospeši zgoščevanje⁷. Na proces sintranja ugodno vpliva tudi primanjkljaj kroma. Pri zadnjem od naštetih načinov je sinterabilnost mogoče izboljšati tudi z dodatki spojin z znatno nižjim tališčem.

Pripravili smo materiale na osnovi lantanovega kromita po citratno nitratnem postopku, jih kalcinirali in sintrali. Po enakem postopku so pripravili superprevodni $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ ⁸. Z omenjeno tehniko je mogoče pripraviti produkte v preprosti stekleni posodi, ker je eksotermna reakcija nekoliko manj intenzivna.

2 Eksperimentalno delo

Izhodne raztopine smo pripravili tako, da smo kovinske nitrata ($\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ in $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ v ustreznem molskem razmerju raztopili v minimalni količini vode. Raztopino smo nato segreti in ji dodali vročo 2,9 M raztopino citronske kisline. Molsko razmerje med citratom in nitratom je bilo 0,27. Reakcijsko zmes smo nato segrevali nad vodno kopeljo pri temperaturi 90°C, dokler ni gelirala (približno 2 uri). Pri

¹ Mag. Klementina ZUPAN, dipl. inž. kem.
Fakulteta za kemijo in kemijsko tehnologijo
1000 Ljubljana, Aškerčeva 5

Tabela 1: Sestave, pogoji priprave in relativne gostote po sintranju**Table 1:** Composition, preparing conditions and relative densities after sintering

Vzorec	Sestava $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Cr}_3\text{O}_7$			Predkalcinacija	Kalcinacija	Sintranje	Relativna gostota (%)
	Delež Ca (x)	Delež Cr (y)					
A1	0	1		850°C	-	1400°C,10h	0.54
B1	0.3	1		850°C		1300°C,10h	0.92
B2	0.3	1		850°C	1100°C,2h	1300°C,10h	0.95
B2*	0.3	1		850°C	1100°C,2h	1300°C,10h	0.98**
C1	0.3	0.98		850°C	-	1300°C,10h	0.90
C2	0.3	0.98		850°C	1100°C,2h	1300°C,10h	0.95
D1	0.3	1.02		850°C		1300°C,10h	0.58

* ponovljena sinteza

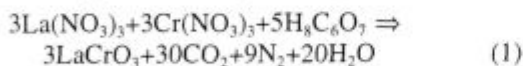
** živosrebrna gostota

nadaljnem segrevanju gela je prišlo do samovžiga. Barva nastalih prahov je bila od zelenkaste do rumenozelene, odvisno od sestave. Sestave in pogoji priprave posameznih vzorcev so podani v **tabeli 1**.

Porazdelitve velikosti delcev smo določili z laserskim analizatorjem velikosti delcev Malvern Autosizer. Rentgenska praškovna analiza je bila posneta z rentgenskim praškovnim difraktometrom Philips PW-1710 (30mA, 40kV in CuK_α radiacija). Sintetizirane prahove smo analizirali tudi z vrstičnim elektronskim mikroskopom. Krivulje sintranja smo posneli s segrevalnim mikroskopom E. LEITZ WETZLAR. Sintranemu vzorcu z najvišjo relativno gostoto smo izmerili še živosrebrno gostoto.

3 Rezultati in diskusija

Z zgovalno sintezo smo pripravili vzorce s sestavo A (LaCrO_3), B ($\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{CrO}_3$), C ($\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Cr}_{0.98}\text{O}_3$) in D ($\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Cr}_{1.02}\text{O}_3$). Razmerje med oksidantom in reducentom, kjer nitratni ioni delujejo kot oksidant, citronska kislina pa kot reducent, smo določili na osnovi Pedersonovega splošnega reakcijskega modela⁹, kjer za primer lantanovega kromita velja reakcija 1:



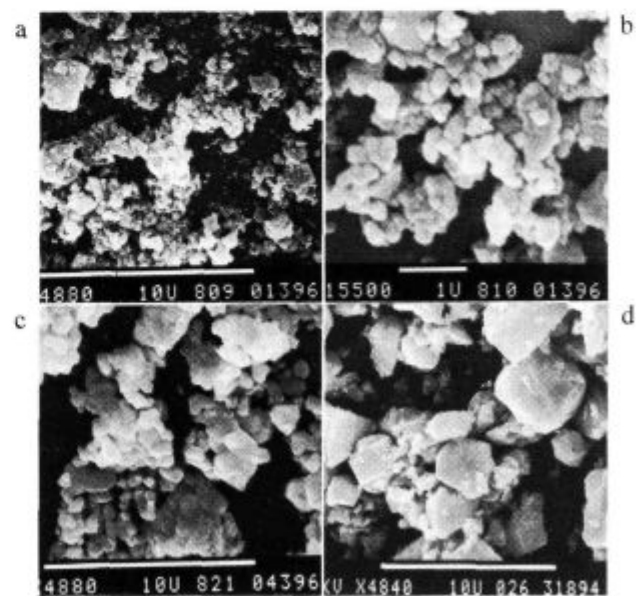
Pri pripravi $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ so ugotovili, da zagotavlja ugoden potek sinteze nekoliko višje razmerje med reducentom in oksidantom, t.j. 0,33, zaradi specifičnih reakcij bakra⁸. Pri sintezi lantanovega kromita prebitok reducenta ni potreben in zadostuje stehiometrijsko razmerje, ki je 0,28.

Meritve porazdelitve velikosti delcev kažejo, da imajo vsi vzorci, ne glede na sestavo, takoj po sintezi širšo porazdelitev velikosti delcev. Po kalcinaciji pri temperaturi 850°C je porazdelitev ožja, medtem ko imajo vzorci po dodatni kalcinaciji pri 1100°C spet nekoliko širšo porazdelitev.

Po zgovalni sintezi in mletju v ahadni tarilnici je produkt s sestavo C ($\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Cr}_{0.98}\text{O}_3$) sestavljen iz skupkov nepravilnih oblik in različnih velikosti (do 2,5 μm), kar prikazuje **slika 1a**, velikost delcev, ki aglomerate sestavljajo pa je od 0,1 do 0,5 μm (**slika 1b**). Pri

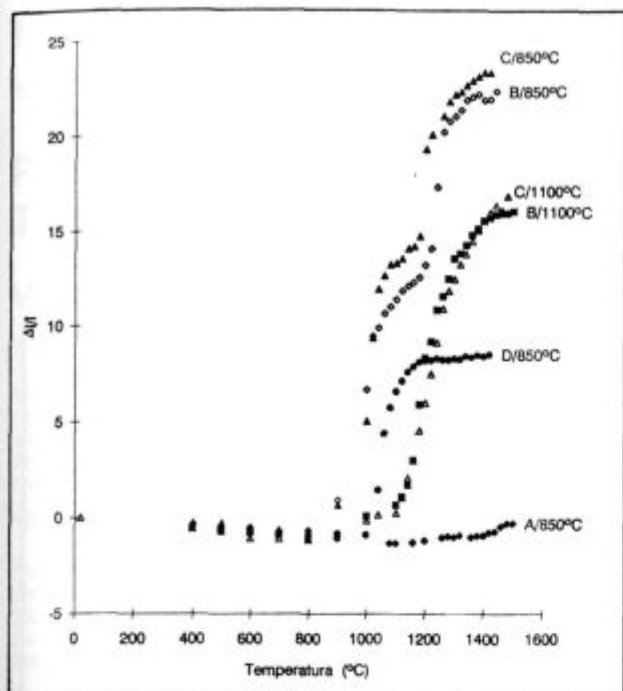
kalcinaciji pri temperaturi 1100°C delci zrastejo do velikosti 0,5 do 2 μm . Pri tej temperaturi pride tudi do delnega sintranja (**slika 1c**). **Slika 1d** prikazuje prah z enako sestavo, pripravljen po keramičnem postopku po peturnem mletju v ZrO_2 mlinu¹⁰. Velikost delcev je v tem primeru med 0,1 in 6 μm .

Rentgenska praškovna difrakcija je pokazala, da so vsi vzorci takoj po sintezi med seboj podobni in slabo kristalizirani, edina identificirana faza pa je LaCrO_3 . Po kalcinaciji pri temperaturi 850°C so vzorci dobro kristalizirani in kot glavno fazo vsebujejo LaCrO_3 v ortorombški modifikaciji. V vzorcih s sestavo B, C in D je v majhni količini prisoten CaCrO_4 , pri vzorcih s sestavo B in C pa so še sledovi La_2CrO_6 . Po kalcinaciji pri 1100°C se intenziteta vrhov sekundarnih faz zmanjša. Po litera-



Slika 1: Vzorec s sestavo C po zgovalni sintezi a), b), c) po kalcinaciji pri 1100°C in d) vzorec z enako sestavo, pripravljen po keramičnem postopku po peturnem mletju v ZrO_2 mlinu¹⁰

Figure 1: Scanning electron micrographs of sample with composition C a), b) as prepared, c) after calcination at 1100°C and d) sample with the same composition prepared by the ceramic method¹⁰ (after five hours milling in ZrO_2 mill)



Slika 2: Krivulje sintranja vzorcev s sestavo A, B, C in D po kalcinaciji pri 850°C in vzorcev s sestavo B in C po kalcinaciji pri 1100°C

Figure 2: Sintering curves of samples with composition A, B, C and D after calcination at 850°C and samples with composition B and C after calcination at 1100°C

turnih podatkih povzroča prisotnost sekundarnih faz nastanek taline in hitreje sintranje kromita³. Po sintranju vsebujejo vsi vzorci le ortorombsko kristalno modifikacijo. Rentgenska praškovna analiza je pokazala, da je fazna sestava močno odvisna od izhodnih sestav vzorcev in kalcinacijske temperature.

Po pričakovanju se vzorci zaradi svoje različne fazne sestave pri sintranju vedejo različno. Krivulje sintranja na **sliki 2** prikazujejo, da se vzorec s sestavo A (kalciniran pri 850°C) ne krči, vzorca B in C (kalcinirana pri 850°C) pa se krčita v dveh stopnjah. Oba vzorca se pričneta krčiti pri 800°C, pri okoli 1000°C se proces krčenja upočasni. Pri 1200°C spet poteka hitreje. Pri temperaturi 1400°C se vzorca prenehata krčiti. Vzorec s sestavo, D kalciniran pri 850°C, se sicer prične krčiti pri temperaturi 1000°C, vendar je njegov skrček le okoli 8%. Krčenje vzorcev s sestavo B in C, kalciniranih pri 1100°C, poteka v eni sami stopnji in se prične pri temperaturi 1100°C ter konča pri 1400°C. Temperatura sintranja je 1240°C. Do krčenja pri vzorcih s sestavo B in C, kalciniranih pri 850°C, v dveh stopnjah pride verjetno zaradi reakcij med sekundarnimi fazami (CaCrO_4 ,

La_2CrO_6), saj je v vzorcih po kalcinaciji pri 1100°C vsebnost teh faz manjša.

Vedenje prahov z različno sestavo med sintranjem lahko povežemo tudi z gostotami vzorcev po sintranju v cevni peči. Vsi vzorci so bili sintrani pri 1300°C na zraku, razen vzorca A1, ki je bil sintran pri 1400°C. Zadnja kolona v **tabeli 1** prikazuje relativne gostote vseh vzorcev po sintranju (teoretične gostote¹⁰ LaCrO_3 6,76 g/cm³, $\text{La}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{CrO}_3$ 6,08 g/cm³ in $\text{La}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{Cr}_{0,98}\text{O}_3$ 6,04 g/cm³). Gostota vzorcev B1 in C1, sintranih po kalcinaciji pri 850°C je od 90 do 92% teoretične gostote, medtem ko vzorci B2 in C2, dodatno kalcinirani pri 1100°C, dosežejo 95% teoretične gostote. Maksimalno gostoto je dosegel vzorec B2* in sicer 98% teoretične gostote. Vzorca A1 in D1 se praktično ne sintrata. Njuna gostota dosega 54 in 58% teoretične gostote. Rezultati so v skladu z literaturnimi navedbami⁷, kjer dodatek kalcija in primanjkljaj kroma izboljšata sposobnost sintranja lantanovega kromita. Povečanje deleža kroma pa ima tudi v našem primeru negativen vpliv na zgoščevanje.

4 Sklep

Materiale na osnovi lantanovega kromita smo pripravili po citratno nitratnem postopku. Zgorevalna sinteza se je pokazala kot zelo uporabna metoda za pripravo kompleksnih oksidov. Tako pripravljene prahove smo sintrali pri temperaturi 1300°C na zraku ter dosegli 98% teoretične gostote.

5 Literatura

- ¹ Vidyasagar, J. Gopalakrishnan and N. R. Rao, *Inorg. Chem.*, 23, 1984, 1206-1210
- ² Merzhanov, *Ceramics International*, 21, 1995, 371-379
- ³ Merzhanov, *Combustion: New Manifestation of an Ancient Process*, Chemistry of Advanced Materials, Blackwell Sci. Publications, Oxford, 1993
- ⁴ Morelli and R. J. Brook, *Combustion Synthesis of LaCrO_3 powders*, *Ceram. Trans.*, 51, 1995, 81-85
- ⁵ Sundar Manoharan and K. C. Patil, *Combustion Route to fine Particle Perovskite Oxides*, *J. Solid State Chem.*, 102, 1993, 267-276
- ⁶ Yokohawa, N. Sakai, T. Kawada, M. Dokiya, *Chemical thermodynamics considerations in sintering of LaCrO_3 -based perovskites*, *J. Electrochem. Soc.*, 138, 1991, 4, 1018-1027
- ⁷ Sakai, T. Kawada, H. Yokohawa, M. Dokiya, I. Kojima, *Liquid-phase-assisted sintering of calcium-doped lanthanum chromites*, *J. Am. Cer. Soc.*, 76, 1993, 3, 609-615
- ⁸ R. Sukumar, A. Das Sharma, S. N. Roy and H. S. Maiti, *Synthesis of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ powder by autoignition of citrate-nitrate gel*, *J. Mater. Res.*, 8, 1993, 11, 2761-2766
- ⁹ R. Pedreson, G. D. Maupin, W. J. Weber, D. J. McReedy and R. W. Stephens, *Combustion synthesis of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$: glycine/ metal nitrate method*, *Mater. Lett.*, 10, 1991, 437-443
- ¹⁰ Dacar, *Diplomsko delo*, Univerza v Ljubljani, Fakulteta za kemijo in kemijsko tehnologijo, 1995