

PRIPRAVA MATERIALOV NA OSNOVI LANTANOVEGA KROMITA Z ZGOREVALNO SINTEZO IZ RAZTOPIN: VPLIV RAZMERJA GORIVO-OKSIDANT NA NASTANEK SEKUNDARNIH FAZ, MORFOLOŠKE LASTNOSTI IN STOPNJO PRETVORBE

THE INFLUENCE OF FUEL-OXIDANT RATIO ON THE SECONDARY PHASE FORMATION OF LANTHANUM- CHROMITE-BASED MATERIALS

Klementina Zupan, Andreja Benčan

Fakulteta za kemijo in kemijsko tehnologijo, Aškerčeva 5, 1000 Ljubljana, Slovenija
e-mail: klementina.zupan@guest.arnes.si

Prejem rokopisa - received: 2000-11-09; sprejem za objavo - accepted for publication: 2001-01-05

Materiale na osnovi lantanovega kromita, dopiranega s stroncijem (LSC), smo pripravili z zgorevalno sintezo iz raztopin. Citratno-nitratno razmerje v izhodnih raztopinah smo spreminjali od 0,33 do 0,13 in ugotovili, da vpliva na morfološke lastnosti, nastanek sekundarnih faz ter na zreaganost produkta.

Z naraščajočim citratno-nitratnim razmerjem velikost kristalitov pada. Višjo temperaturo sinteze in s tem večjo zreaganost dosežejo vzorci s citratno-nitratnim razmerjem 0,18 in 0,23, kar je nižje od izračunanega stehiometrijskega razmerja (0,28), ki naj bi zadoščalo za popolno gorenje. Molsko razmerje med gorivom in oksidantom močno vpliva tudi na nastanek sekundarnih faz. Hitro zgorevanje pri sintezah z razmerjem 0,23 in 0,18, ki ga spremlja intenzivno sproščanje plinov (CO_2 , N_2 in H_2O), preprečuje dostop kisika do produkta in s tem povzroči nastanek ene od treh Ruddlesden-Popperjevih faz (Sr_2CrO_4). S stroncijem bogata faza nastaja v atmosferi z nižjim parcialnim tlakom kisika. V vzorcu z razmerjem c/n je med sintezo prišlo do rasti zrn in delnega sintranja.

Ključne besede: lantanov kromit, stroncij, zgorevalna sinteza, razmerje citronska kislina-nitrat

Strontium doped lanthanum-chromite-based materials were prepared by combustion synthesis from solutions. The citrate-nitrate (c/n) ratio in the starting solutions was varied from 0.33 to 0.13 and it was found that this influences the morphological characteristics, the secondary phase formation and the degree of conversion.

With an increasing citrate-nitrate ratio the crystalite size decreases, while the specific surface area increases. A higher combustion temperature during synthesis and a higher degree of conversion was observed for samples with citrate-nitrate ratios of 0.23 and 0.18, lower than the stoichiometric ratio (0.28) calculated from the complete combustion reaction. Secondary phase formation is strongly influenced by the fuel-oxidant ratio. Higher combustion velocities in reaction mixtures with c/n ratios of 0.23 and 0.18 are accompanied by a large gas release (CO_2 , N_2 in H_2O) that hinders oxygen access and results in the formation of a so-called Ruddlesden Popper phase (Sr_2CrO_4). A strontium-rich phase usually results in an oxygen-deficient atmosphere. However, in the sample with a c/n ratio of 0.18, coarsening and partial sintering during synthesis was observed.

Key words: lanthanum chromite, strontium, combustion synthesis, citrate-nitrate ratio

1 UVOD

Lantanov kromit, dopiran s stroncijem (LSC), spada v ožjo izbiro za pripravo vmesnika v gorivnih celicah s trdnim elektrolitom in ga sedaj tudi uporabljajo. Čeprav je njegovo vedenje pri sintranju podobno kot pri lantanovem kromitu dopiranem s kalcijem (LCC), je visoko gostoto, tj. 94 % teoretične gostote in več, težko doseči v zraku tudi pri temperaturah nad 1500 °C¹. Sposobnost sintranja lantanovega kromita narašča z naraščajočo vsebnostjo stroncija. Najvišje gostote so dosegli s sintranjem prahu s sestavo $\text{La}_{0,76}\text{Sr}_{0,24}\text{CrO}_3$ v dinamični atmosferi zraka ter sestavi $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{CrO}_3$ v statični atmosferi zraka². Izbrali smo slednjo sestavo ter serijo sintez izvedli v porcelanski izparilnici, v kateri smo ugotavljali vpliv citratno-nitratnega razmerja v začetni reakcijski zmesi na morfoložijo, fazno sestavo

ter termične lastnosti končnih produktov lantanovega kromita, dopiranega s stroncijem (LSC). Citratno-nitratni postopek je bil izveden iz amorfno-citratnega postopka (ACP), kjer pa so začetna razmerja med citrsko kislino in nitratom višja kot pri zgorevalni sintezi iz citratno-nitratnega gela, razlikuje pa se tudi postopek priprave³. Razlika med obema postopkoma je tudi v načinu priprave, pri ACP-postopku prekursor termično obdelamo pri temperaturi nad 1000 °C, pri zgorevalni sintezi iz citratno-nitratnega gela pa ga segrejemo do temperature vžiga (pod 200 °C), ko poteče avtokatalitska reakcija.

2 EKSPERIMENTALNO DELO

Vzorci lantanovega kromita, dopirane s stroncijem $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{CrO}_3$ (LSC), smo pripravili z zgorevalno sintezo

citratno-nitratnih gelov. Reakcijske zmesi smo pripravili tako, da smo kovinske nitrata v ustreznem molskem razmerju raztopili v minimalni količini vode ter dodali 2,9-molarno raztopino citronske kisline. Molsko razmerje med citrsko kislino in nitratnimi ioni v začetni raztopini (c/n) smo variirali od 0,33 do 0,13. Podrobnejši opis postopka je podan drugje ⁴. Gele smo po odparevanju prenesli v porcelansko izparilnico ter jih v njej enakomerno segrevali, dokler ni potekla zgorevalna sinteza.

TG/DTA-analize vzorcev po sintezi smo izvedli s termoanalizatorjem tipa NETZSCH STA 904C, rentgenske praškovne spektre pa smo posneli z rentgenskim praškovnim difraktometrom Philips PW-1710 (30mA, 40kV in CuK_{α} -radiacija). Za izračun velikosti kristalinitov smo uporabili računalniški program X-PAS. Vzorce smo po zgorevalni sintezi mleli 5 in 30 minut v planetarnem mlinu ter analizirali z vrstičnim elektronskim mikroskopom (SEM) Jeol T300.

3 REZULTATI IN DISKUSIJA

Po intenzivnosti reakcij so te glede na citratno nitratno razmerje podobne kot pri serijah nedopiranih in LCC-vzorcev (tabela 1). Vzorci IA in IB nastanejo po intenzivnem gorenju gelov, reakcija poteče v nekaj sekundah, tako da del produkta vrže iz reakcijske posode. Pri gorenju vzorca IC je reakcija zvezna in počasna, opazili smo rdeči žar, medtem ko pri sintezi vzorca ID žarenja nismo opazili zaradi prebitka reducenta v zmesi. Pri sintezi vzorca IE se med sintezo prožijo iskre po reakcijski zmesi v vseh smereh. Ta zmes že na videz ni popolnoma homogena, prav tako ne vzorec po sintezi. LSC-produkte smo po sintezi 5 in 30 minut suho mleli v planetarnem mlinu ter vpliv razmerja c/n na morfologijo določali z elektronskim mikroskopom (slika1). Po 5 minutah sta bila vzorca IC in ID v obliki aglomeratov, ki so bili veliki od 2 μm do 5 μm . Temperatura sinteze teh dveh vzorcev po oceni ni presegla 800 $^{\circ}\text{C}$, zato pričakujemo nižjo stopnjo pretvorbe, podobno kot pri nedopiranih in LCC-vzorcih za taka citratno nitratna razmerja 0,28. Aglomerati v vzorcih IC in ID deloma izkazujejo zvezno, deloma zrnato strukturo, delci so veliki okoli 50 nm, medtem ko v vzorcu IE, pripravljenem iz zmesi z velikim primakljajem reducenta, prevladujejo zrnati aglomerati. Vzorec IB pa po 5-minutnem mletju sestavljajo pretežno zrnati aglomerati, katerih velikost ne presega 5 μm , del vzorca pa so posamični agregati nekje od 100 do 300 nm.

Po 30-minutnem mletju se velikost delcev v vseh vzorcih zmanjša. V vzorcih IC in ID so še vedno aglomerati, v prvem je njihov delež večji, njihova velikost je manjša od 3 μm , v drugem pa so aglomerati veliki tudi do 5 μm , vendar je delež zdrobljenega produkta večji kot v vzorcu IC. Pri vzorcu IC so aglomerati na videz bolj povezani, delci pa so veliki od 0,1 do 1 μm . Mehki aglomerati v vzorcu ID nastajajo

zaradi nižje temperature sinteze, vendar je stopnja zregiranosti nizka in je potrebna dodatna kalcinacija ⁵. Vzorec IE se tudi po 30-minutnem mletju ne spremeni bistveno. Najbolj fino porazdelitev delcev smo opazili pri vzorcu IB. Tudi vzorec IA po 5-minutnem mletju sestavljajo pretežno zrnati aglomerati, katerih velikost ne presega 5 μm . Pri podrobnejšem pregledu različnih mest vzorca IA smo po 30 minutah mletja ugotovili, da se velikost delcev na različnih mestih močno razlikuje ter da je med sintezo deloma poteklo sintranje (slika 2). Po oceni je bila temperatura sinteze v tem primeru najvišja (okoli 1250 $^{\circ}\text{C}$). V vzorcu pa so med sintezo nastale večje temperaturne razlike, ki so povzročile neenakomerno rast zrn.

Tabela 1: Reakcijski pogoji, potek sinteze, sekundarne kristalne faze ter velikost kristalinitov

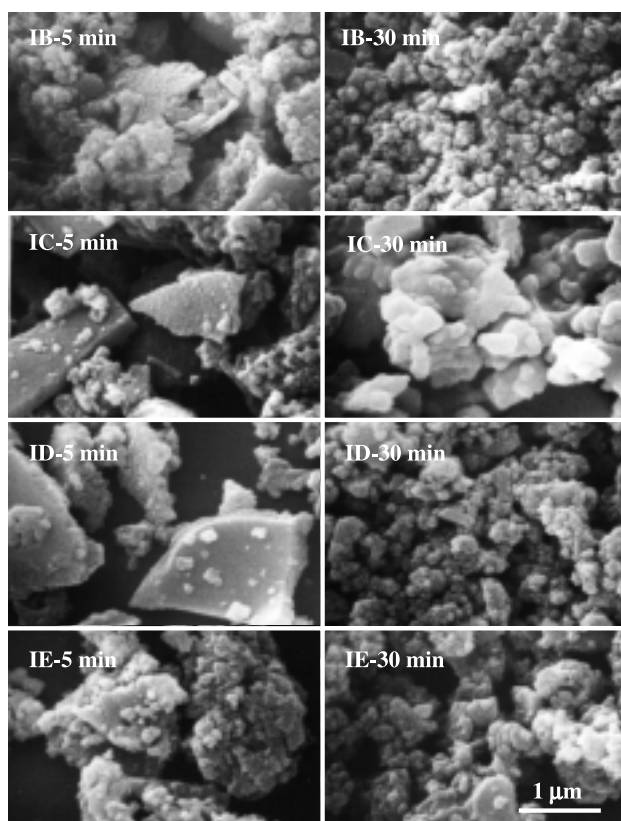
Table 1: Preparation conditions, secondary crystal phases, crystallite size in as-prepared LSC samples

Vzorec	c/n*	Potek reakcije	Sekundarne kristalne faze	Velikost kristalinitov d_{112} nm
IA	0,18	trenutna, zvezna	Sr_2CrO_4	19.0
IB	0,23	trenutna, zvezna	Sr_2CrO_4 , SrCO_3	17.8
IC	0,28	počasna, zvezna	La_2CrO_6 , SrCO_3	13.8
ID	0,33	počasna, zvezna	La_2CrO_6 , SrCO_3	-
IE	0,13	prožijo se iskre	SrCrO_4 , $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ $\text{La}_2\text{Sr}_2\text{O}_5$	-

* c/n - citratno-nitratno razmerje

V vseh vzorcih smo kot glavno fazo identificirali LaCrO_3 . Pri vzorcih IB, IC in ID smo pri teh pogojih kot sekundarno fazo identificirali stroncijev karbonat, njegova vsebnost se z zniževanjem razmerja c/n znižuje, v vzorcih A in E pa karbonata nismo mogli potrditi. V vzorcih IA in IB smo identificirali Sr_2CrO_4 , eno izmed ti. Ruddlesden-Popperjevih faz, bogato s stroncijem, ki nastaja pri nižjem parcialnem tlaku kisika ⁶. Pri sintezi teh dveh vzorcev je po optični oceni temperatura sinteze najvišja, prehod reakcijskih plinskih produktov (ogljikovega dioksida) pa najhitrejši, zato je dostop zračnega kisika do reakcijske zmesi omejen. V takih razmerah nastaja že omenjeni Sr_2CrO_4 . Vzorec IE je vseboval najmanj citronske kisline, kar pomeni, da se je že med pripravo gela izločil $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$. Kot posledica delne segregacije v gelu pred sintezo ter nizke temperature sinteze so nastale še druge sekundarne faze, npr. SrCrO_4 ter $\text{La}_2\text{Sr}_2\text{O}_5$ ⁷. V vzorcih IC in ID smo zaznali fazo, bogato z lantanom La_2CrO_6 , ki nastaja pri temperaturi nad 600 $^{\circ}\text{C}$ ⁸.

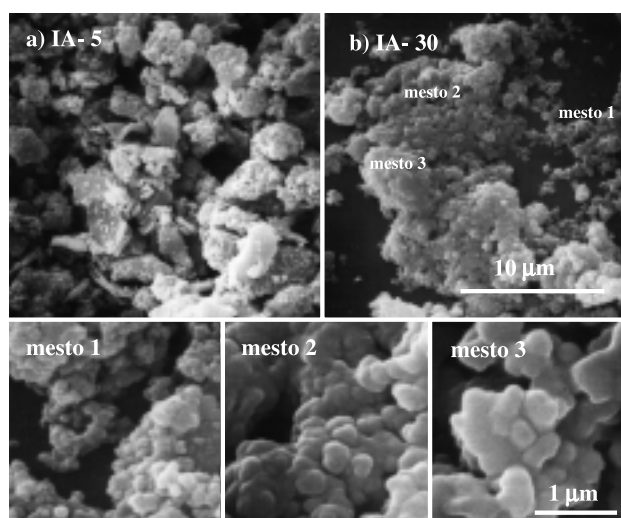
Zgorevalna sinteza iz citratno-nitratnega gela je izvedena iz amorfne citratnega postopka (AMC). Vsi prekursorji AMC-postopka, dopirani s stroncijem, imajo citratno-nitratna razmerja bistveno višja (0,5) kot pri zgorevalni sintezi citratno-nitratnega gela (od 0,13 do



Slika 1: Mikroskopski posnetki LSC-vzorcev mletih 5 minut in 30 minut, (SEM povečava 20000-krat)

Figure 1: SEM micrographs of LSC samples ball milled for 5 and 30 minutes (magnification 20000 x)

0,33), vendar kljub temu vsebujejo del stroncija kot $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ ³. V vseh drugih vzorcih je temperatura sinteze presegla temperaturo razpada nitrata, tudi če je bil v gelu pred sintezo.



Slika 2: Mikroskopski posnetek vzorca IA mletega 5 minut in 30 minut v planetarnem mlinu, SEM, a) povečava 3500 in b) povečava 20000-krat

Figure 2: SEM micrographs of sample IA ball milled for 5 and 30 minutes (magnification 3500 and 20000 x)

Širitev uklonskih maksimumov smo opazili pri vseh vzorcih zaradi majhne velikosti kristalitov. Ocena njihove velikosti je v dopiranem materialu manj zanesljiva, na rezultat pa lahko vplivajo tudi sekundarne faze ter sipanje velikosti delcev, kar smo sicer opazili le pri vzorcu IA. V vzorcih ID in IE velikosti kristalitov nismo mogli določiti. Velikost kristalitov pada od 19,0 do 13,8 nm z naraščanjem razmerja c/n. Velikost kristalitov LSC-materialov, pripravljenih po glicin-nitratnem postopku je od 20 do 50 nm².

Opazili smo, da v vseh vzorcih po sintezi pri segrevanju še potekajo spremembe, in to v več stopnjah. Največje končne spremembe mase (**tabela 2**) smo ugotovili v vzorcih IC in ID tj. 5,8 in 10,0 % ter pri vzorcu E z najnižjo vsebnostjo citronske kisline, kjer je celotna izguba mase okoli 14,9 %.

Ostanki citronske kisline v vzorcih se razkrojijo do temperature 600 °C. Največje izgube zaradi organskega ostanka smo zabeležili v vzorcih ID in IE, te so od 4,42 do 5,37 %, pri vzorcu IC pa je izguba le 0,28 %. Izgube mase spremljajo široki eksotermni maksimumi pri temperaturah 342 in 466 °C. V vzorcih, kjer je bila pri sintezi dosežena višja temperatura sinteze, se temperatura razkroja ostanka citronske kisline in s tem temperatura eksotermnega maksimuma pomika k višjim vrednostim.

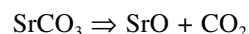
Tabela 2: Spremembe mase pri termični analizi LSC vzorcev

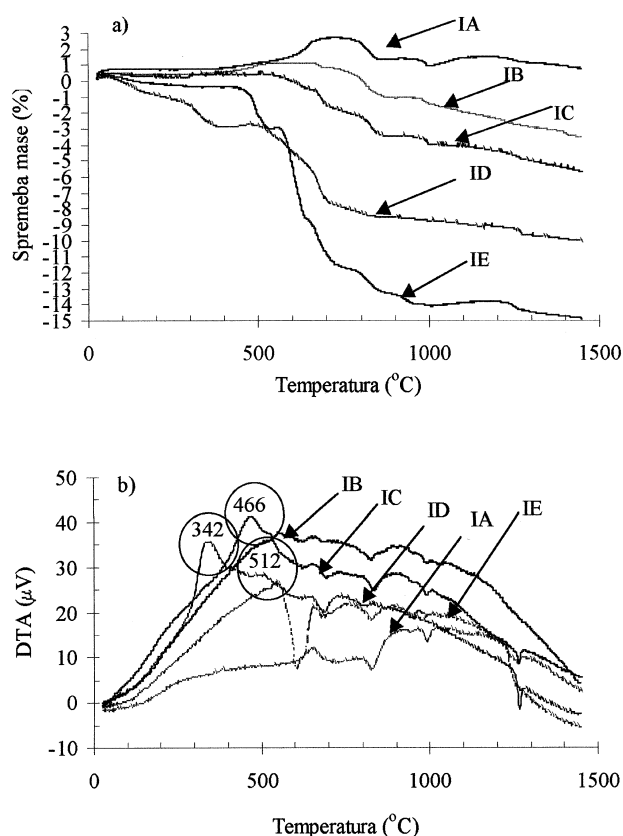
Table 2: Mass changes of LSC samples during thermal analysis

Vzorec	Δm (%) do 600 °C	Δm (%) do 555-650 °C	Δm (%) 400-738 °C	Δm (%) 770-890 °C	Δm (%) 924-1020 °C	Δm (%) 1216-1300 °C	$\Delta m_{kon.}$ (%)
IA	+1,17	+0,96	+1,87	-1,23	-0,44	-0,35	+0,40
IB	+0,84	+0,02	+0,52	-1,55	-0,47	-0,42	-3,51
IC	-0,28	-0,82		-1,05	-1,40	-0,55	-5,75
ID	-4,42	-0,96		-0,35	-0,48	-0,52	-10,01
IE	-5,37	-5,84		-1,13	-1,56	-0,60	-14,89

Vsi vzorci izgubljajo maso v temperaturnem intervalu od 780 do 840 °C, ki jo spremlja tudi endotermna entalpijska sprememba, pri tem razpada $\text{La}(\text{Sr})\text{CrO}_4$. Glede na navedbe iz literature omenjena kromatna faza nastaja v redukcijski atmosferi, v zraku pa ni stabilna. Taki pogoji so izpolnjeni tudi pri zgorevalni sintezi citratno-nitratnih gelov, ko reakcijski plini preprečujejo dostop zraka do reakcijske zmesi⁸. Izguba v tej stopnji je v vzorcih od 0,35 do 1,13 %. Najnižji delež kromatne faze vsebuje vzorec ID, kjer je prehod plinov pri sintezi počasen, temperatura sinteze pa nizka (c/n=0,33).

Vzorci izgubljajo maso pri temperaturi okoli 1000 °C, ko poteka razpad stroncijevega karbonata. Hkrati z izgubo mase potekata tudi dve rahli endotermni spremembi, v prvi (924 °C) poteče fazna pretvorba, v drugi pa razpad karbonata po reakciji:





Slika 3: a) TG in b) DTA analize LSC za različna citratno nitratna razmerja

Figure 3: a) TG and b) DTA curves of LSC samples with different citrate-nitrate ratios

Delež karbonata, ki smo ga izračunali iz izgube v omenjeni stopnji, je od 1,48 do 5,23 mas. %. Najnižjo vsebnost smo določili pri vzorcu IA, najvišjo pa pri IE. Nizka vsebnost citronske kisline v izhodnem gelu povzroči ostanek $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ v vzorcu IE po sintezi. Ta vzorec izgubi največ tj. 5,84% mase v temperaturnem intervalu od 555 °C do 650 °C, v katerem $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ razpade v SrO, NO, NO_2 in O_2 ⁹. Stroncijev nitrat v produktu smo potrdili tudi z rentgensko praškovno analizo. Le-ta se pri termični obdelavi amorfne citratnega prekursorja pretvori v karbonat⁸, enak potek smo predpostavili tudi pri zgovalni sintezi iz gela IE. V drugih vzorcih se v karbonat pretvori Sr_2CrO_4 .

Pri temperaturi 1240 °C razpada La_2CrO_6 v LaCrO_3 , La_2O_3 , in kisik¹⁰, SrCrO_4 pa se inkongruentno tali, tvori Cr_2O_3 in O_2 ¹¹ pri temperaturi 1251 °C. Višja koncentracija stroncijevega kromata pospešuje sintranje lantanovega kromita.

Vzorca IA in IB, pri katerih je avtokatalitska reakcija bolj izrazita, kar pomeni višjo temperaturo sinteze in s tem večjo reakcijsko hitrost, v temperaturnem območju od 400 °C do 738 °C pridobivata maso, opazimo pa tudi rahel eksotermni maksimum pri temperaturi 660 °C. V argonu ta sprememba izostane, kar potrjuje, da gre za reakcijo oksidacije Ruddlesden-Popperjeve faze Sr_2CrO_4

do $\text{SrCrO}_4 + \text{SrO}$, kar smo obravnavali že v drugem prispevku¹².

4 SKLEP

Morfologija vzorcev in nastanek sekundarnih faz po zgovalni sintezi LSC sta močno odvisna od citratno-nitratnega razmerja. Po 5-minutnem mletju vsi vzorci še vsebujejo aglomerate, velike do 5µm. Po 30 minutah pa smo najbolj fino porazdelitev opazili v vzorcu IB, medtem ko se velikost delcev na različnih mestih v vzorcu IA precej razlikuje, ter da je med sintezo deloma poteklo sintranje. Po oceni je bila temperatura sinteze v tem primeru najvišja (okoli 1250 °C), v vzorcu pa so med sintezo nastale večje temperaturne razlike, ki so povzročile neenakomerno rast zrn. Zgovalna sinteza iz citratno nitratnega gela je izvedena iz amorfne citratnega postopka (AMC). Vsi prekursorji AMC-postopka, dopirani s stroncijem, imajo citratno-nitratna razmerja bistveno višja (nad 0,5), kot so ta pri zgovalni sintezi iz citratno nitratnega gela (od 0,13 do 0,33). Tudi pri višjih citratno-nitratnih razmerjih del stroncija ni vezan na citrsko kislino, ampak ostane kot $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$. Po zgovalni sintezi vzorca IE smo stroncijev nitrat določili z rentgensko analizo. V vseh drugih vzorcih je temperatura sinteze preseгла temperaturo razpada nitrata, tudi če je bil ta v gelu pred sintezo. Velikost kristalitov pada od 19,0 do 13,8 nm z naraščanjem razmerja c/n. Najvišjo zreaganost dosega vzorca IA in IB, kjer so spremembe mase pri termični analizi najnižje.

5 LITERATURA

- L. A. Chick, J. Liu, J. W. Steveson, T. R. Armstrong, D. E. McReady, G. D. Maupin, G. W. Coffey and C. A. Coyle, Phase Transition and Transient Liquid-Phase sintering in Calcium-Substituted Lanthanum Chromite, *J. Am. Ceram. Soc.*, 80 (1997), 2109-20
- J. L. Bates L. A. Chick, W. J. Weber, Synthesis, Air Sintering of Lanthanum and Yttrium Chromites and Manganites, *Solid State Ionics*, 52 (1992) 235-242
- D. J. Anderton and F. R. Sale, Production of conducting oxide powders by Amorphous citrate process, *Powder Metallurgy*, (1979), 14-21
- K. Zupan, Priprava materialov na osnovi LaCrO_3 z zgovalno sintezo citratno-nitratnega gela, *Kovine, zlitine, tehnologije*, 31 (1997), 55-57
- 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), 2761-2766
- H. Yokohawa, N. Sakai, T. Kawada, M. Dokiya, Chemical thermodynamics consideration in sintering of LaCrO_3 -based perovskite, *J. Electrochem. Soc.*, 138 (1991)4, 1018-1027
- M. S. G. Baythoun and F. R. Sale, Production of strontium-substituted lanthanum manganite perovskite powder by the amorphous citrate process, *J. Mater. Sci.*, 17 (1982), 2757-2769
- L. A. Chick, J. L. Bates, L. R. Pederson and H. E. Kissinger, Synthesis of air-sinterable lanthanum chromite powders, *Proc. 1st Int. Symp on Solid Oxide Fuel Cells*, The Electrochemical Society, Inc. (S. C. Singhal), Florida, 1989, 170-187

- ⁹ S. Gordon and C. Campbell, Differential Thermal Analysis of Inorganic Compounds, Nitrates and Perchlorates of the Alkali and Alkaline Earth Groups and Their Subgroups, *Analytical Chemistry*, 27 (1955)7, 1102-1109
- ¹⁰ L. A. Chick, J. L. Bates and G. D. Maupin, Air-sintering mechanisms of chromites, Proc. 2nd Int. Symp. on Solid Oxide Fuel Cells, Commission of the European Communities (Ed. F. Grosz, P. Zegers, S. C. Singhal, O. Yamamoto), Athens, 1991, 621-628
- ¹¹ Ernest M. Levin and Howard F. McMurdie, Phase Diagrams for Ceramists, The American Ceramic Society, 1975, 29
- ¹² K. Zupan, M. Marinšek, B. Novosel, J. Maček, Cosintering of SOFC Ni-YSZ Anode and LSC Interconnect materials Promoted by a Liquid Phase, 3rd International Symposium on Electrocatalysis, Book of extended abstracts (Ed. S. Hočevar, M. Gaberšček, A. Pintar), Portorož, 1999, 291-293