

ŠTUDIJ CITRATNO- NITRATNIH GELOV ZA PRIPRAVO KERAMIKE NA OSNOVI LaCrO_3

STUDY OF CITRATE- NITRATE GELS FOR LaCrO_3 BASED CERAMICS PREPARATION

K. ZUPAN, D. KOLAR

Fakulteta za kemijo in kemijsko tehnologijo, Aškerčeva 5, 1000 Ljubljana

Prejem rokopisa - received: 1997-10-01; sprejem za objavo - accepted for publication: 1997-12-19

Lantanov kromit sodi med najobetavnejše visokotemperaturne materiale. Uporablja se lahko kot elektroda ali vmesnik v gorivnih celicah s trdnim elektrolitom ter kot grelni element ali obloga v visokotemperaturnih pečeh zaradi svoje obstojnosti pri visokih temperaturah in električnih lastnosti. Materiale na osnovi LaCrO_3 smo pripravljali z zgorevalno sintezo citratno-nitratnih gelov. Zaradi nekoliko manj eksotermne reakcije, kot so reakcije eksplozivnih mešanic npr. v sistemih glicin nitrat ali urea nitrat, lahko pri tej sintezi uporabljamo preprosto laboratorijsko steklovino, brez težav pa je mogoče pripraviti tudi nekaj deset gramov produkta. Sintezni postopek smo modificirali s sušenjem gelov pri nižani temperaturi (60°C) in nižjem tlaku. Na potek sinteze in s tem na lastnosti končnih produktov smo vplivali s spreminjanjem molskega razmerja med citronsko kislino in nitratnimi ioni. Tako pripravljene prahove čistega lantanovega kromita in lantanovega kromita, dopiranega s kalcijem, smo karakterizirali z rentgensko praškovno analizo, elektronsko mikroskopijo in termično analizo. Ugotovili smo, da zniževanje molskega razmerja citrat/nitrat pod stehiometrijsko razmerje omogoča popolnejše zgorevanje gelov.

Ključne besede: lantanov kromit, zgorevalna sinteza, termična analiza

Lanthanum chromite based ceramics are studied due to their stability at elevated temperatures and their electrical and catalitical properties. Lanthanum chromite based powders were prepared by citrate-nitrate gel combustion. The proposed technique permits the use of simple glassware's due to much less severe exothermic reaction as compared to some explosive mixtures with for example glycine and urea. The gels were kept over water bath at 60°C under vacuum. In the present work the influence of the citrate-nitrate ratio on the final product characteristics was studied. Undoped and calcium substituted lanthanum chromite powders were examined by X-ray diffraction, SEM and thermal analysis. It was established that decreasing of the citrate/nitrate ratio under the stoichiometric value enables more complete combustion of the gels.

Key words: lanthanum chromite, combustion synthesis, thermal analysis

1 UVOD

Z metodami "mokre kemije", med katere sodijo metoda trdnih raztopin prekursorjev¹, sol-gel postopki² in nekatere druge posebne metode, je mogoče pripraviti homogene, kemijsko čiste keramične prahove podmikronske velikosti. V zadnjem času se vedno bolj uveljavlja še ena skupina metod in tehnik, ki ji s skupnim imenom pravimo "zgorevalna sinteza".

Prednost zgorevalne sinteze pred drugimi metodami je predvsem majhna poraba energije in časa za sintezo, saj se reakcijska toplota, ki nastane pri redoks reakciji porabi za nastanek končnega produkta, v našem primeru kompleksnega kovinskega oksida. Zgorevalne sinteze, pri katerih izhajamo iz eksplozivnih mešanic z ureo, karboksilatnimi azidi in drugimi reducenti, so za izvedbo bolj zahtevne in so varne le, če delamo v gramskih količinah³. Zato so zanimive tudi sinteze v manj eksotermnih oksidacijsko-redukcijskih sistemih, npr. citrat-nitrat, kjer je mogoče pripraviti tudi več produkta naenkrat⁴. Podobno kot pri drugih metodah je tudi pri zgorevalni sintezi ključnega pomena poznanje mehanizmov sinteze ter povezava le-teh z lastnostmi vmesnih in končnih produktov.

V našem delu smo podali dosedanje rezultate študija poteka zgorevalne sinteze v sistemu citrat/nitrat ter vpliva oksidacijsko-redukcijskega razmerja na potek

zgorevanja in s tem na morfologijo ter kristalno modifikacijo prahov.

2 EKSPERIMENTALNO DELO

Reakcijske zmesi 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 ter v hladnem dodali 2,9 molaro raztopino citronske kisline. Reakcijske zmesi smo sušili pri nižani temperaturi (60°C) in nižjem tlaku (vodna črpalka) v rotavaporju. Molsko razmerje med citronsko kislino in nitratnimi ioni je bilo 0,28, 0,23 in 0,18. Po nekaj urah odparevanja v rotavaporju je reakcijska zmes gelirala. Pri nadaljnjem segrevanju gelov do višjih temperatur je prišlo do samovžiga. Sestave in pogoji priprave ter potek sinteze posameznih vzorcev so podani v **tabeli 1**.

Termične lastnosti posušenih gelov smo spremljali z metodami TG/DTA in DSC. Toplotne učinke pri sintezi tako dopiranih in nedopiranih gelov smo najprej spremljali z DSC-analizo. Pri tej analizi gelov so bile zatehte okoli 2,5 mg, segrevalna hitrost pa je bila 5 K/min. Ker so bili lončki med analizo pokriti, vzorca ni odnašalo iz lončka. TG/DTA-analize vzorcev, dopiranih s kalcijem, smo izvedli v termoanalizatorju tipa Netzsch 409 STA v temperaturnem območju med 30 in 1200°C . Termične

Tabela 1: Sestave, pogoji priprave ter potek sinteze vzorcev**Table 1:** Composition, preparing conditions and combustion reaction mode

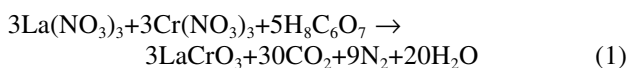
Vzorec	citrat/nitrat	Sestava $La_{1-x}Ca_xCr_yO_3$		Potek sinteze
		Delež Ca(x)	Delež Cr(y)	
A1	0.28	0	1	počasno gorenje
A2	0.23	0	1	hitro gorenje
B1	0.28	0.3	<1	počasno gorenje
B2	0.23	0.3	<1	hitro gorenje
B3	0.18	0.3	<1	hitro gorenje

analize gelov smo izvedli v oksidativni (zrak) in inertni (čisti Ar, pod 1 ppb O_2) atmosferi. Hitrost segrevanja je bila 10 K/min in 4 K/min. Zaradi eksplozivnosti smo vzorce razredčili z nasutjem Al_2O_3 ter znižali segrevalno hitrost, da bi zmanjšali toplotne učinke pri analizi.

Rentgensko praškovo analizo intermediatov in končnih produktov smo posneli z rentgenskim praškovnim difraktometrom Philips PW-1710 (30mA, 40kV in CuK_{α} radiacija). Produkta, nastale takoj po zgorevalni sintezi in po 30 minutnem mletju v planetarnem mlinu, smo analizirali z vrstičnim elektronskim mikroskopom.

3 REZULTATI IN DISKUSIJA

Z zgorevalno sintezo smo pripravili vzorce s sestavo $LaCrO_3$ in $La_{0.7}Ca_{0.3}CrO_3$. Teoretično razmerje med oksidantom in reducentom, kjer nitratni ioni delujejo kot oksidant, citronska kislina pa kot reducent iz molskih razmerij v reakciji 1, je bilo 0,28⁵.



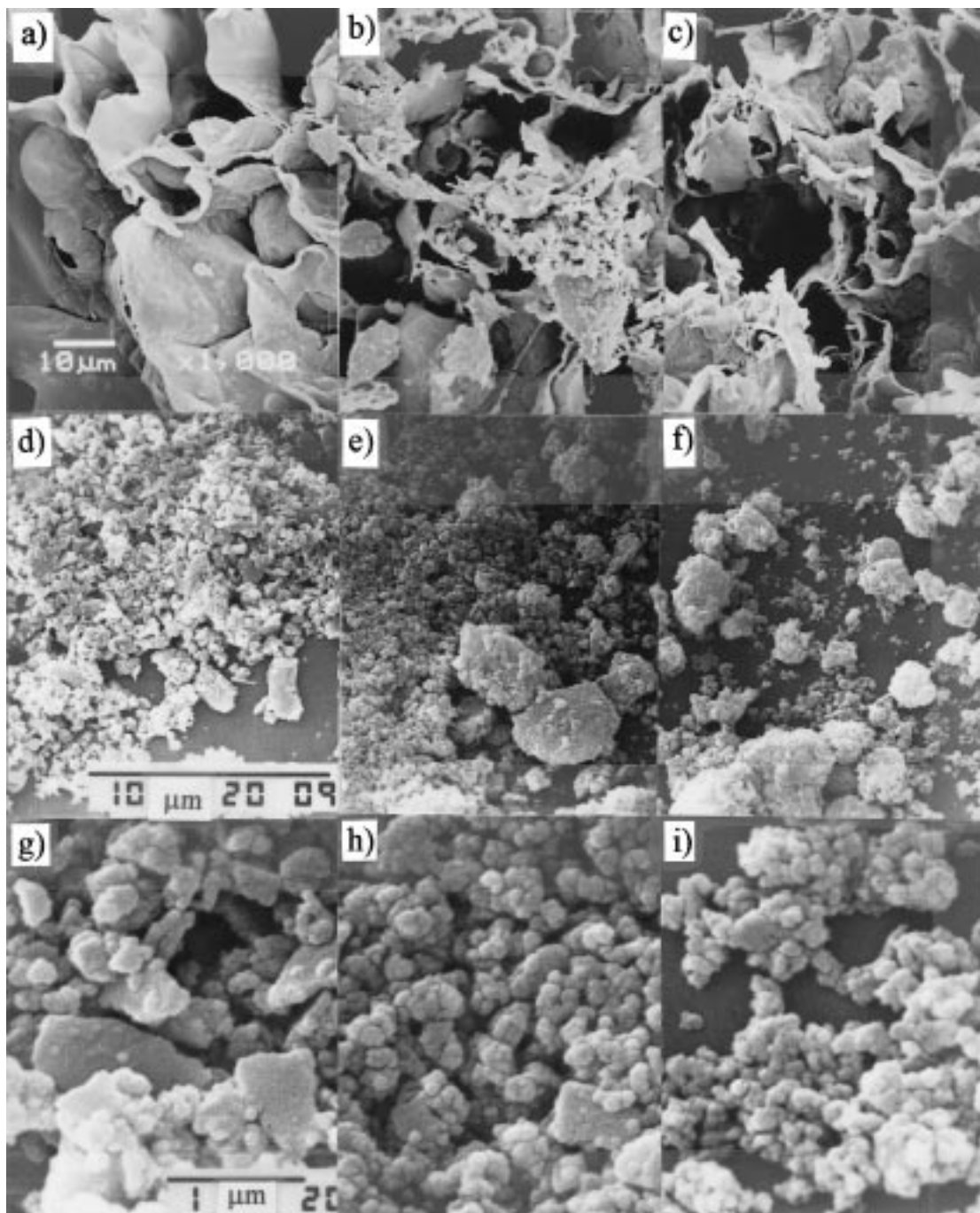
Pri opazovanju zgorevalne sinteze sušenih gelov, tako dopiranih kot nedopiranih (**Tabela 1**), smo ugotovili, da vzorci z nižjim razmerjem citrat/nitrat, t.j. 0,23 in 0,18, gorijo hitreje in pri višji temperaturi (čas sinteze nekaj sekund), medtem ko vzorci z višjim razmerjem med citratom in nitratom, t.j. 0,28, gorijo počasneje, temperatura gorenja pa je nižja. Opazanja kažejo na to, da na način gorenja vpliva predvsem razmerje citrat/nitrat.

Razlike pri poteku sinteze so potrdili tudi mikroskopski posnetki vzorcev, dopiranih s kalcijem, iz gelov z različno vsebnostjo citronske kisline takoj po sintezi in po 30-minutnem mletju v planetarnem mlinu (**Slika 1**). Vsi nemleti vzorci (**Slika 1a, b, c**) so sestavljeni iz velikih aglomeratov v obliki cevastih struktur z velikostjo tudi do nekaj deset μm . V aglomeratih se pojavljajo mehurčki tako v vzdolžni smeri, kot tudi v stenah aglomeratov, ker se med zgorevalno reakcijo sproščajo velike množine plinov (19,7 molov plina/mol produkta glede na reakcijo (1)). Z zniževanjem razmerja citrat/nitrat (od 0,28 do 0,18) raste število mehurčkov v stenah cev, velikost aglomeratov pa pada. Velikost aglomeratov se po 30-minutnem mletju pri vseh vzorcih zmanjša. Pri vzorcu B1 je velikost aglomeratov do 10 μm (**Slika 1d**), medtem ko je pri vzorcih B2 in B3 do 4 μm (**Slika 1e in**

f). Vzorec, pripravljen iz gela s stehiometrijskim razmerjem citrat/nitrat, sestavljajo fini delci, veliki od 100 do 200 nm, ter večji delci nepravilnih oblik, ki nimajo zrnate strukture (**Slika 1g**). V vzorcih, pripravljenih iz gelov, s podstehiometrijskim citratno/nitratnim razmerjem (**Slika 1h in i**), so aglomerati sestavljeni le iz finih delcev, velikih od 100 do 200 nm. Razliko, ki jo opazimo pri vzorcu B1 ($c/n = 0,28$) pripisujemo predvsem ostanku citronske kisline v vzorcu, kar je verjetno tudi razlog za počasno zgorevanje pri nižji temperaturi.

Opazanja pri sintezi smo poskušali pojasniti z analizami DSC in TG/DTA sušenih gelov. Najprej smo izvedli analize DSC vseh gelov in ugotovili, da se nedopirani in dopirani geli vedejo podobno ter da spremembe potekajo v več stopnjah. V nadaljevanju smo s TG/DTA analizirali le gele, dopirane s kalcijem. Ugotavljali smo vpliv razmerja citrat/nitrat v reakcijski zmesi na njihove termične lastnosti. V zraku (**Slika 2a**) pričnejo geli intenzivneje izgubljati maso med 112 in 124°C. Temperatura pričetka sprememb je nižja pri vzorcih, ki vsebujejo več citronske kisline. Rahla izguba mase gelov na začetku se pokriva z endotermnim procesom, kar pomeni, da v tem delu odhlapeva preostala voda, lahko pa tudi druge hlapnejše komponente v gelu. Pri vseh vzorcih pri nadaljnjem segrevanju sledijo tri izrazitejša stopnje, ki se pri analizi DTA izražajo v treh eksotermnih maksimumih. Površina pod prvim in tretjim eksotermnim maksimumom je sorazmerna z vsebnostjo citronske kisline, medtem ko je površina pod drugim maksimumom DTA obratno sorazmerna. Sodeč po rezultatih termične analize se pri gelih z višjo vsebnostjo citronske kisline sprosti več toplote kot pri gelih z nižjo vsebnostjo, vendar tretja eksotermna sprememba ni rezultat reakcije citronske kisline z nitratom, temveč gorenja ostanka citronske kisline v zraku. To smo potrdili z analizo TG/DTA gelov v argonu (**Slika 2b**). Tretji eksotermni maksimum v argonu popolnoma izostane, tretja stopnja pri analizi TG pa se pomakne k višjim temperaturam, kar kaže, da razkroj ostanka citronske kisline poteka po drugačnem razkrojnem mehanizmu. Podoben pojav smo opazili tudi pri termični analizi gelov na osnovi železovega nitrata in polimeriziranega etilenglikola, kjer v zadnji stopnji tudi poteka gorenje organske matrice v zraku⁶. Iz navedenega lahko prvi dve eksotermni spremembi pripisujemo reakciji med citronsko kislino in nitratnimi ioni, zadnjo stopnjo pa pripisujemo gorenju ostanka citronske kisline z zrakom. Pri zgorevanju nitrata s citronsko kislino v skladu z reakcijo 1 nastajajo velike množine plinov, ki med sintezo preprečujejo dostop zraka do gela in tako onemogočijo, da bi preostanek citronske kisline zgorel z zrakom.

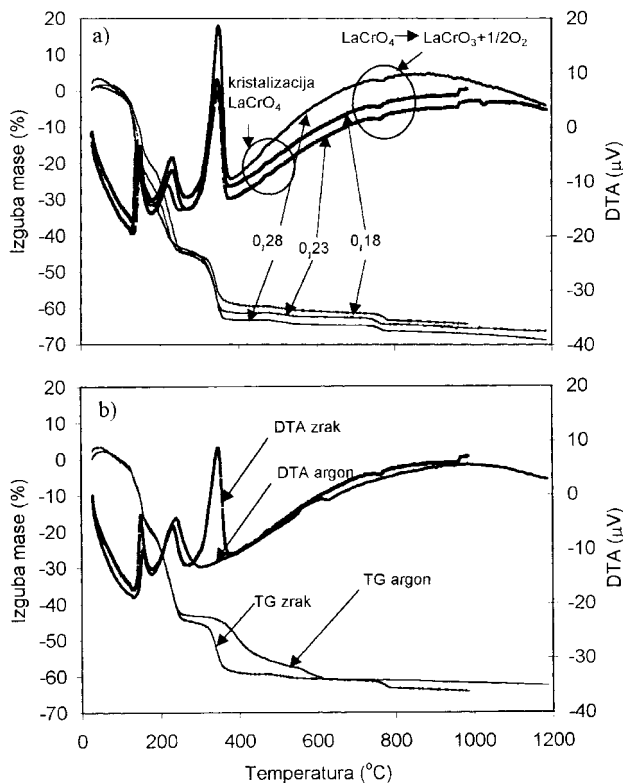
Na krivulji DTA smo pri vseh vzorcih opazili blag eksotermni maksimum pri temperaturi 480°C. $LaCrO_4$ kristalizira med 495 in 530°C, pri temperaturi okoli 760°C pa opazimo endotermno toplotno spremembo, ki jo spremlja tudi izguba mase, kar je značilno za pretvorbo $LaCrO_4$ v $LaCrO_3$ in kisik, oba pojava sta v skladu z literaturnimi podatki⁷.



Slika 1: Vzorci LaCrO_3 , dopirani s kalcijem, pripravljene iz gelov z različno vsebnostjo citronske kisline, B1, B2, B3 a), b), c) nemleti/povečava 1000 krat, d), e), f), mleti 30 minut v planetarnem mlinu/povečava 3500 krat in g), h), i) mleti 30 minut v planetarnem mlinu/povečava 20000 krat
Figure 1: Scanning electron micrographs of LaCrO_3 samples doped with Ca prepared from gels with different citrate/nitrate ratio a), b), c) as prepared with magnification of 1000x, d), e), f) after 30 minutes milling in planetary mill with magnification of 3500x and g), h), i) after 30 minutes milling in planetary mill with magnification of 20000x

Termične analize smo dopolnili še z rentgensko praškovno difrakcijo. Pripravili smo intermediete iz gela dopiranega s kalcijem, z razmerjem $c/n = 0,18$, tako da smo segrevanje pri analizi DSC ustavili pri temperaturah, ko so se posamezni eksotermni procesi končali. Primerjava rezultatov analiz TG/DTA in DSC je pokazala, da so rezultati primerljivi, zato smo za rentgensko praškovno

analizo uporabili intermediate analize DSC, kjer gelov nismo razredčevali z Al_2O_3 . Rentgenska praškovna difrakcija intermediatov po posameznih stopnjah je pokazala (Slika 3), da so po končanih prvih treh eksotermnih procesih (170°C , 300°C in 400°C) produkti amorfnosti. Na podlagi rentgenograma lahko trdimo, da se amorfnost struktura po segrevanju do 300°C spremeni. V



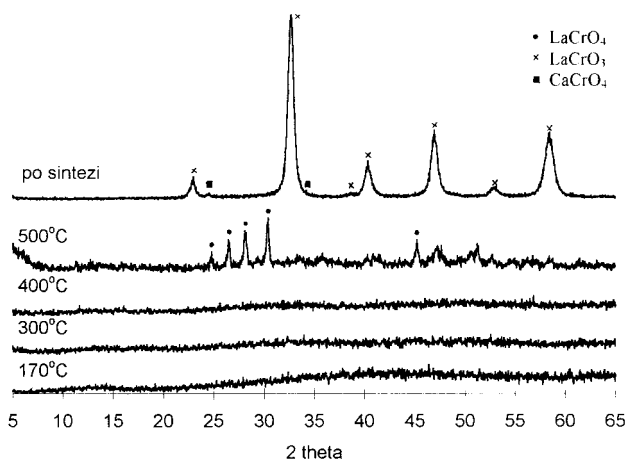
Slika 2: a) Analize TG/DTA gelov z različnim razmerjem citrat/nitrat ($c/n = 0,28, 0,23, 0,18$) b) analizi TG/DTA gela ($c/n = 0,18$) v zraku in argonu

Figure 2: a) TG/DTA analysis of gels with different citrate/nitrate ratios ($c/n = 0,28, 0,23, 0,18$) b) TG/DTA analysis of gel ($c/n = 0,18$) in atmosphere of air and Ar

intermediatu (500°C) pa so na amorfne ozadje difrakcijske črte LaCrO_4 (monoklinski). Vzorci so po zgorovalni sintezi kristalizirani in kot glavno fazo vsebujejo ortorombsko modifikacijo LaCrO_3 , v vzorcih, dopiranih s kalcijem, pa se pojavlja tudi CaCrO_4 . Po navedbah J. D. Carterja⁸ se CaCrO_4 pojavi kot sekundarna faza, preden se Ca raztopi v perovskitu. Rentgenska praškovna difrakcija je pokazala, da temperatura pri zgorovanju presega 800°C , saj je prah po sintezi kristaliziran in kot glavno fazo vsebuje ortorombsko modifikacijo lantanovega kromita.

4 SKLEP

Priprava lantanovega kromita z zgorovalno sintezo je pokazala, da sta temperatura in hitrost gorenja močno odvisni od razmerja reducent/oksidant. Zgorovalna sinteza, pri kateri nastane lantanov kromit, tako čist kot dopiran s kalcijem, poteče v dveh stopnjah, ostanek citronske kisline pa zgori v zraku v tretji stopnji. Iz opravljenih analiz nismo mogli ugotoviti, kako na potek



Slika 3: Rentgenska praškovna analiza intermediev po segrevanju pri 170°C , 300°C , 400°C , 500°C in prah po zgorovalni sintezi gela, dopiranega s kalcijem, $c/n = 0,18$

Figure 3: X-ray diffraction patterns of intermediates after heating at 170°C , 300°C , 400°C , 500°C and as prepared powder from calcium doped gel $c/n = 0,18$

sinteze vplivajo različni ioni, ki so prisotni v reakcijski zmesi. V procesu zgorovanja poteče tudi kristalizacija LaCrO_4 in njegova pretvorba v LaCrO_3 ob sproščanju kisika. Vsi prahovi so po sintezi kristalizirani in vsebujejo ortorombsko modifikacijo LaCrO_3 kot glavno fazo, kar pomeni, da je temperatura v vseh primerih preseгла 800°C . Temperatura zgorovanja so višje, reakcija pa hitrejša pri gelih, ki imajo c/n nižje od stehiometrijskega ($0,28$).

5 LITERATURA

- Vidyasagar, J. Gopalakrishnan and N. R. Rao, A Convenient Route for the Synthesis of Complex Metal Oxides Employing Solid-Solutions Precursors, *Inorg. Chem.*, 23 (1984) 1206-1210
- S. Bilger, E. Syskakis, A. Naoumidis and H. Nickel, Sol-Gel Synthesis of Strontium-Doped Lanthanum Manganite, *J. Am. Ceram. Soc.*, 75 (1992) 964-970
- Sundar Manoharan and K. C. Patil, Combustion Route to Fine Particle Perovskite Oxides, *J. Solid State Chem.*, 102 (1993) 267-276
- 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
- R. Pedreson, G. D. Maupin, W. J. Weber, D. J. McReady 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
- K. Zupan, J. Maček, Vpliv atmosfere na termični razkroj gelov za pripravo železo-oksidičnih magnetnih materialov, *Kovine, zlitine, tehnologije*, 29 (1995) 326-328
- T. Kikkawa, M. Yoshinava, K. Hirota and O. Yamaguchi, Synthesis of LaCrO_3 by the Hydrazine Method, *J. Mater. Sci. Lett.*, 14 (1995) 1071-1073
- J. D. Carter, The Low-Temperature Sintering Behaviour of (La, Ca) CrO_3 , *Dissertation*, University of Missouri-Rolla, 1992, 1-16