

NASTANEK LaCrO_3 MED ZGOREVALNO SINTEZO

LaCrO_3 FORMATION DURING COMBUSTION SYNTHESIS

Klementina Zupan, Marjan Marinšek, Stane Pejovnik, Teja Hrobat

Univerza v Ljubljani, Fakulteta za kemijo in kemijsko tehnologijo, Aškerčeva 5, 1000 Ljubljana, Slovenija
klementina.zupan@fkkt.uni-lj.si

Prejem rokopisa – received: 2006-01-23; sprejem za objavo – accepted for publication: 2006-10-09

Med vrsto postopkov mokre kemije, s katerimi poskušajo zagotoviti v produktu večjo homogenost na atomskem nivoju, večjo čistost ter večjo aktivnost prahov, je zgorevalna sinteza iz raztopin tista metoda, ki v zadnjem času hitro pridobiva na pomenu. Pri zgorevalni sintezi lantanovega kromita lahko izhajamo iz kovinskih nitratov, izbiramo pa lahko med različnimi reducenti (tetraformaltrisazin-TFTA, urea, glicin citronska kislina). V prispevku primerjamo nastanek lantanovega kromita med kalcinacijskim postopkom in v procesu zgorevalne sinteze iz citratno-nitratnega gela. Pri obeh postopkih smo pogoje za pripravo intermediatov izbrali na osnovi rezultatov termične analize reakcijskih zmesi. Sestavo faz ter morfologijo vmesnih in končnih produktov smo določali z rentgensko praškovno in SEM-analizo.

Ključne besede: zgorevalna sinteza, lantanov kromit, nastanek

Several methods for the low-temperature synthesis of LaCrO_3 have been developed to achieve the compositional homogeneity, purity and activity of powders including combustion synthesis from the solutions. The reaction mixtures usually employ metal nitrates and different reducing agents, e.g., TFTA (tetraformal trisazine), urea, glycine, and citric acid. In the present work the formation of LaCrO_3 in the calcining and in the combustion process was compared. In both procedures, intermediate formation temperatures were determined by thermal analysis. The intermediates and the final products were characterized by X-ray powder diffraction and by scanning electron microscopy.

Key words: combustion synthesis, lanthanum chromite, formation

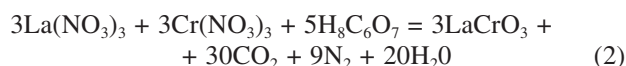
1 UVOD

Lantanov kromit spada zaradi svojih dobrih lastnosti (obstojnost pri visokih temperaturah, električna prevodnost) med spojine za pripravo materialov za elektrodo ali vmesnik v visokotemperaturnih gorivnih celicah s trdnim elektrolitom. Vmesnik med seboj povezuje posamezne dele gorivne celice (katoda / trdni elektrolit / anoda). Uporabljajo ga tudi kot grelni element ali oblogo v visokotemperaturnih pečeh¹.

Materiale na osnovi lantanovega kromita navadno pripravljamo s kalcinacijsko metodo iz oksidov, hidroksidov in karbonatov s ponavljanjem operacij mletja in žganja. Hitrost reakcij v trdnem je omejena z difuzijo, zato v novejšem času za pripravo teh materialov preizkušajo in uvajajo t. i. metode mokre kemije, npr. sol-gel-postopki², koprecipitacijska metoda³, metoda trdnih raztopin prekursorjev⁴, zgorevalna sinteza⁵ in druge metode.

V primerjavi z enostavno reakcijo zgorevalne sinteze v trdnem je potek zgorevalne sinteze iz raztopin veliko bolj kompleksen. Kljub številnim raziskavam in enostavnemu osnovnemu principu pogosto ostane nepojasnjen. Pri reakciji (enačba 1) trdnih komponent A in B v trdno komponento AB z dovolj visokim tališčem se reakcijska toplota redoks reakcije porabi izključno za nastanek enofaznega produkta in njegovo segrevanje. Pri zgorevalni sintezi iz raztopin pa se reakcijska toplota ne porablja le za nastanek in segrevanje končnih produktov (enačba 2), ampak tudi za vse transformacije in fazne

spremembe, ki v sistemu potekajo. Med zgorevalno sintezo iz citratno-nitratnega gela lahko poteka več zaporednih ali vzporednih reakcij⁶, čeprav jih med samo sintezo ne ločimo zaradi eksotermnosti in avtokatalitske narave procesa. Predvsem pa nanje pokaže analiza vmesnih in končnih produktov. Pri tovrstnih sintezah moramo računati tudi s toplotnimi izgubami ter temperaturnimi gradienti v reakcijski zmesi



Da bi razjasnili potek sinteze lantanovega kromita iz citratno-nitratnega gela, je bilo smiselno, da raziskave izvajamo v nedopiranem sistemu (LaCrO_3), kjer je število kristalnih faz, ki med reakcijo nastajajo, čim manjše. Nastanek lantanovega kromita smo poskušali pojasniti z analizo vmesnih produktov reakcije. Za primerjavo smo lantanov kromit sintetizirali s kalcinacijo iz lantanovega hidroksida in kromovega oksida.

2 EKSPERIMENTALNO DELO

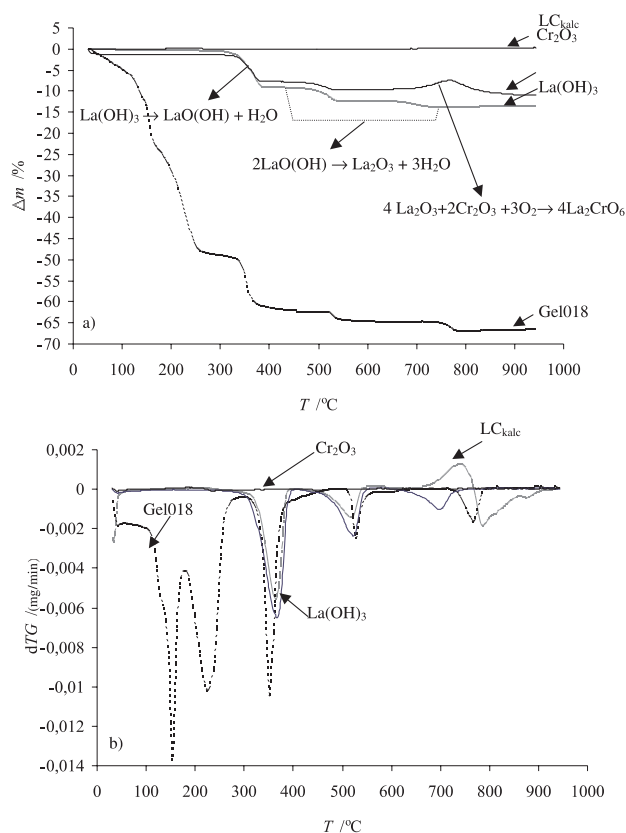
Gele, intermediate ter končni produkt smo pripravili iz citratno-nitratnih začetnih snovi. Reakcijske zmesi smo pripravili tako, da smo kovinske nitrata lantana in kroma raztopili v minimalni količini vode ter dodali vodno raztopino citronske kisline. Molsko razmerje med citronsko kislino in nitratnimi ioni je bilo 0,18. Reakcijsko zmes smo prenesli v 500-mililitrsko bučko ter jo

sušili pri temperaturi 60 °C in nižjem tlaku (vodna črpalka 2,7 kPa). Po sušenju smo citratno-nitratni gel uporabili za pripravo vmesnih produktov. Segrevali smo miligramske količine gelov do izbranih temperatur (170 °C, 310 °C, 380 °C, 600 °C in 800 °C) ter tako preprečili, da bi reakcija potekla avtokatalitsko do konca. Lantanov kromit smo pripravili tudi po kalcinacijskem postopku iz lantanovega hidroksida in kromovega oksida. Obe komponenti smo zatehtali v ustreznem molskem razmerju ter zmes ob dodatku etanola homogenizirali v ahatni ferilnici. Nato smo reakcijsko zmes stisnili v tablete (60 MPa, $\Phi = 6$ mm) ter jih žgali 4 h pri izbranih temperaturah (600 °C, 800 °C, 1000 °C).

Lastnosti reaktantov ter reakcijskih zmesi smo spremljali s termično analizo s termoanalizatorjem Mettler 3000. Rentgensko praškovno analizo vzorcev smo izvedli z difraktometrom tipa D4 ENDEAVOR X-ray Diffractometer (Bruker). Morfologijo vmesnih in končnih produktov smo spremljali z vrstičnim elektronskim mikroskopom JEOL T300.

3 REZULTATI IN DISKUSIJA

TG/DTG-analizo smo uporabili za določanje termičnih lastnosti reakcijskih zmesi za kalcinacijski postopek in za zgorevalno sintezo. V primeru kalcinacij-



Slika 1: a) TG- in b) DTG-analize Cr₂O₃, La(OH)₃ in reakcijskih zmesi LC_{kalc} ter Gel018 v zraku

Figure 1: a) TG and b) DTG curves of Cr₂O₃, La(OH)₃ and reaction mixtures LC_{kalc} and Gel018 in air

skega postopka smo analizirali tudi izhodni komponenti lantanov hidroksid ter kromov oksid (**Slika 1**).

Pri segrevanju kromovega oksida v izbranem temperaturnem območju med 20 °C in 950 °C pričakovano ni opaziti spremembe mase, nasprotno od lantanovega hidroksida, ki izgublja maso v več stopnjah. V prvi se pretvori oksid v hidroksid. Dejanska izguba mase je 9,3 % in je v skladu s teoretično izračunano vrednostjo 9,5 %. Druga stopnja naj bi ustrezala nastanku lantanovega oksida,⁷ vendar v našem primeru ta reakcija poteče v temperaturnem intervalu med 440 °C in 740 °C, ko se izguba mase 4,6 % dobro ujema s teoretično izgubo 4,7 %. V reakcijski zmesi LC_{kalc} je potek do temperature 600 °C enak kot pri lantanovem hidroksidu, ko prične masa naraščati. Nastaja z lantanom bogata faza La₂CrO₆ pri reakciji oksidov s kisikom. Nad temperaturo 750 °C vzorec ponovno izgublja maso, kar pripisujemo reakciji La₂CrO₆ s Cr₂O₃. Po podatkih Kikkikawe in soavtorjev⁸ lantanov kromit pri kalcinacijskem postopku nastaja nad temperaturo 900 °C, pri hidrazinskem postopku pa v temperaturnem intervalu med 780 °C in 840 °C. Pri naši sintezi iz hidroksida in oksida je temperatura nastanka nižja, kar je lahko posledica razlik v začetni stopnji priprave reakcijske zmesi in s tem nekoliko spremenjenega mehanizma nastanka perovskitne faze.

Citratno-nitratni gel prav tako izgublja maso v več stopnjah. Prvi dve sta posledica reakcije med nitratnimi ioni in citrsko kislino, tretja pa je gorenje organskega ostanka z zrakom, kar smo že obravnavali v preteklih raziskavah⁹. Pri temperaturi 530 °C kristalizira lantanov kromat (LaCrO₄). Nad temperaturo 744 °C poteka reakcija razpada lantanovega kromata po reakciji:



Z rentgensko strukturno analizo vmesnih in končnih produktov smo določili zaporedje nastanka faz pri obeh sinteznih postopkih. Pri vzorcu LC_{kalc} smo sestavo kristalnih faz določili po kalcinaciji pri 600 °C, saj pri temperaturah, nižjih od te, najprej poteče pretvorba lantanovega hidroksida v oksid. Vzorec je slabo kristaliziran in vsebuje z lantanom bogato fazo La₂CrO₆ ter Cr₂O₃ ter LaCrO₄. Po kalcinaciji pri 800 °C je v vzorcu le perovskitna modifikacija. Citratno-nitratni geli (Gel018) so po segrevanju do 170 °C, 310 °C in 380 °C amorfni, po segrevanju do 600 °C pa je v njih le LaCrO₄ v monoklinski modifikaciji. Po segrevanju do 800 °C vzorec Gel018 vsebuje le perovskitno modifikacijo lantanovega kromita. Rezultati rentgenske praškovne analize so skladni s termično analizo in kažejo na razliko v mehanizmu nastanka lantanovega kromita pri obeh uporabljenih sinteznih metodah. LaCrO₄ v vzorcu LC_{kalc} po kalcinaciji pri 600 °C dopušča možnost, da lantanov kromit nastaja po dveh mehanizmih. Po prvem nastaja lantanov kromit v reakciji faze, bogate z lantanom (La₂CrO₆), s kromovim oksidom, v drugi pa z razpadom LaCrO₄. Po podatkih iz literature v reakciji lantanovega hidroksida z amorfnim kromovim oksidom prevladuje

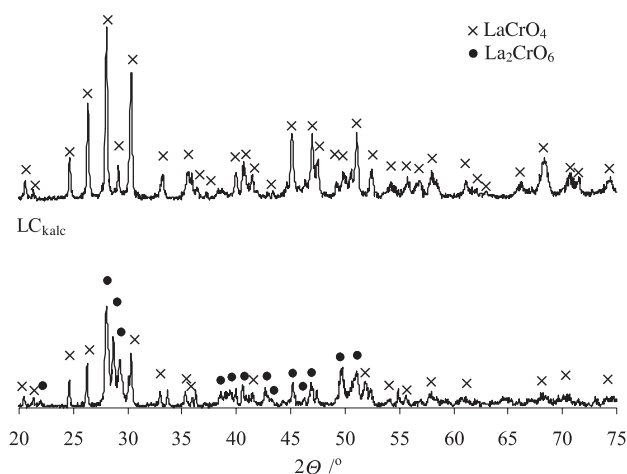
prvi mehanizem⁸. Navzočnost LaCrO_4 v produktih, pripravljenih s kalcinacijo, je možna zaradi uporabe etanola pri pripravi reakcijske zmesi. Reducent preprečuje oksidacijo kroma iz 3+ v 6+ ter s tem preprečuje nastanek lantanovega kromita izključno preko vmesnega La_2CrO_6 . Pri zgorevalni sintezi blizu stehiometrijskega citratno-nitratnega razmerja je mehanizem nastanka lantanovega kromita vezan na reakcijo razpada lantanovega kromata (enačba 3). V predhodnih raziskavah smo perovskitno fazo potrdili v vseh vzorcih, pripravljenih z zgorevalno sintezo za citratno nitratna razmerja c/n od 0,18 do 0,28¹⁰. Druge faze pa so bile vezane na obliko reakcijske zmesi pri zgorevalni sintezi. Pri sintezi v plasti je stik med delci gela nepopoln, v produktu je podobno kot pri kalcinacijskem postopku navzoč tudi La_2CrO_6 , ki lahko nastane zaradi temperaturnih gradientov in zaradi kratkih časov pri temperaturi sinteze.

Tabela 1: Kristalne faze v intermediatih, pripravljenih s kalcinacijskim postopkom in iz citratno-nitratnega gela

Table 1: Crystallographic modifications in intermediates prepared by calcining and citrate-nitrate

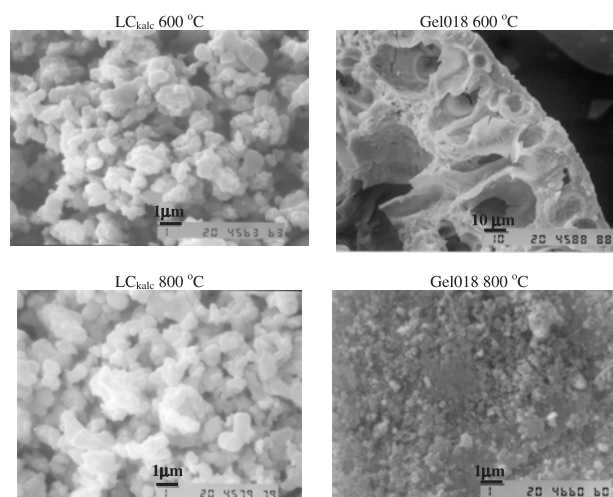
Vzorec	$T_{\text{kalcinacije}}$ °C	Glavne kristalne faze
Gel018	170	amorfen
Gel018	310	amorfen
Gel018	380	amorfen
Gel018	600	LaCrO_4
Gel018	800	LaCrO_3
LC_{kalc}	600	$\text{La}_2\text{CrO}_6, \text{Cr}_2\text{O}_3, \text{LaCrO}_4$
LC_{kalc}	800	LaCrO_3

Slika 3 prikazuje vzorca LC_{kalc} in Gel018 po toplotni obdelavi pri temperaturah 600 °C in 800 °C. Vzorec LC_{kalc} , kalciniran pri 600 °C, je v obliki mikrometrskih zrn, ki se deloma povezujejo v aglomerate, medtem ko je vzorec LC_{kalc} po kalcinaciji pri 800 °C sestavljen



Slika 2: Praškovni posnetki LC_{kalc} in gela018 po kalcinaciji pri 600 °C

Figure 2: Phase development of samples LC_{kalc} and Gela018 during thermal treatment at 600 °C



Slika 3: Posnetki vzorcev LC_{kalc} in Gel018 po različni toplotni obdelavi

Figure 3: SEM micrographs samples LC_{kalc} in Gel018 after different thermal treatment

pretežno iz aglomeratov, večjih od 2 μm . V temperaturnem intervalu od 600 °C do 800 °C se La_2CrO_6 in LaCrO_4 pretvorita v perovskitno modifikacijo, kar pa se ne izraža v spremembi morfologije. Vzorec Gel018, segret do 600 °C, ima značilno cevasto zgradbo voluminoznih aglomeratov, ni pa opaziti izrazitejše zrnate strukture. Pri segrevanju vzorca Gel018 do 800 °C enako kot pri kalcinacijskem postopku nastane perovskitna modifikacija, ki jo spremlja očitna sprememba morfologije vzorca. Vzorec sestavljajo zrna velika do 0,5 μm , ki niso povezana v aglomerate. Skladno z drugimi metodami karakterizacije se razlika v mehanizmu nastanka lantanovega kromita pri kalcinacijskem postopku in pri zgorevalni sintezi izraža tudi pri morfologiji.

4 SKLEP

Nastanek lantanovega kromita pri zgorevalni sintezi iz citratno-nitratnega gela smo poskušali pojasniti z analizo vmesnih produktov reakcije. Za primerjavo smo lantanov kromit sintetizirali s kalcinacijo iz lantanovega hidroksida in kromovega oksida.

V reakcijski zmesi kalcinacijskega postopka so termične lastnosti do temperature 600 °C enake kot pri lantanovem hidroksidu, ki v tem temperaturnem intervalu izgublja vodo. Naraščanje mase, ki sledi, je povezano z nastankom z lantanom bogate faze La_2CrO_6 pri reakciji kovinskih oksidov s kisikom. Nad temperaturo 750 °C vzorec ponovno izgublja maso, kar pripisujemo reakciji La_2CrO_6 s Cr_2O_3 . Temperatura nastanka lantanovega kromita je v našem primeru nižja od pričakovane, kar je lahko posledica razlik v pripravi reakcijske zmesi pri kalcinacijskem postopku.

V citratno-nitratnih gelih pri segrevanju sledi več stopenj. V prvih dveh tečeta reakciji med nitratnimi ioni in citrsko kislino, tretja pa je gorenje organskega

ostanka z zrakom. Kromatna faza kristalizira pri temperaturi $530\text{ }^\circ\text{C}$, nad temperaturo $744\text{ }^\circ\text{C}$ pa razpada do kromita.

Mehanizem nastanka lantanovega kromita se pri sinteznih metodah kalcinacije in zgorevalne sinteze razlikuje. Pri zgorevalni sintezi lantanov kromit nastane v reakciji razpada lantanovega kromata. Ta je tudi v vzorcu, pripravljenem s kalcinacijo po segrevanju pri $600\text{ }^\circ\text{C}$, kar kaže na to, da lantanov kromit nastaja po dveh mehanizmih. Pri prvem nastaja v reakciji faze, bogate z lantanom (La_2CrO_6), s kromovim oksidom, pri drugem pa z razpadom LaCrO_4 . Navadno pri reakcijah hidroksidov z oksidi prevladuje prvi mehanizem.

5 LITERATURA

- ¹ A. Shiryaev, M. D. Nevsasyan, N. Q. Ming, D. Luss, *Thermodynamic feasibility of SHS of SOFC materials*, J. Mater Synth. and Process, 7 (1999), 83–90
- ² S. Bilger, G. Blass and R. Forthmann, *Sol-gel Synthesis of Lanthanum Chromite Powder*, J. Eur. Ceram. Soc., 17 (1997) 1027–1031
- ³ M. R. De Guire, S. E. Dorris, R. B. Poeppel, S. Morissette, U. Balachandran, *Coprecipitation synthesis of doped lanthanum chromite*, J. Mater. Res., 8 (1993), 2327–2335
- ⁴ K. Vidyasagar, J. Gopalkrishnan, N. Rao, A convenient route for the synthesis of complex metal oxides employing solid solutions precursors, Inor. Chem., 23 (1984), 1206–1210
- ⁵ Y Zhang, G. C. Stangle, Preparation of fine multicomponent oxide ceramic powder by a combustion synthesis process, J. Mater. Res., 9 (1994) 1997–2004
- ⁶ R. Sukumar, A. Das Sharma, S. N. Roy, 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
- ⁷ A. Neumann, D. Walter, The thermal transformation from lanthanum hydroxide to lanthanum hydroxide oxide, Thermochemica Acta, 445 (2006), 200–204
- ⁸ 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
- ⁹ K. Zupan, D. Kolar, Študij citratno-nitratnih gelov za pripravo keramike na osnovi LaCrO_3 , Kovine zlit. tehnol., 32 (1998), 355–358
- ¹⁰ K. Zupan, S. Pejovnik, J. Maček, Synthesis of nanometer crystalline lanthanum chromite powders by the citrate-nitrate autoignition reaction, Acta Chim. Slov., 48 (2001), 137–145