

VPLIV PAKIRANJA ZGOREVALNE ZMESI NA POTEK SINTEZE PRI CITRATNO NITRATNEM POSTOPKU

INFLUENCE OF THE CITRATE- NITRATE REACTION MIXTURE PACKING ON COMBUSTION SYNTHESIS

Klementina Zupan¹, † Drago Kolar², Albina Kramberger¹

¹Univerza v Ljubljani, Fakulteta za kemijo in kemijsko tehnologijo, Aškerčeva 5, 1000 Ljubljana, Slovenija

²Institut "Jožef Stefan", Jamova 39, 1000 Ljubljana, Slovenija

Prejem rokopisa - received: 1999-12-07; sprejem za objavo - accepted for publication: 1999-12-20

Lastnosti prahov, ki nastanejo pri zgorevalni sintezi v sistemih gorivo/nitrat, niso odvisne le od redukcijsko-oksidiacijskega razmerja, temveč tudi od geometrije reakcijske zmesi. Te vplive smo spremljali pri zgorevanju citratno-nitratnih gelov lantanovega kromita, dopiranega s stroncijem (LSC). Ugotovili smo, da geometrija zgorevalne mešanice določa čas pri temperaturi sinteze ter s tem specifično površino nastalih produktov, vrsto kristalnih faz in stopnjo pretvorbe. Sinteza v nasuti plasti poteče za stehiometrijske mešanice v nekaj sekundah, medtem ko so sinteze v tableti potekale nekaj deset sekund. Naravo aglomeratov v produktu smo spremljali z elektronsko mikroskopijo zelenih tablet, stisnjenih pri tlaku 300 MPa. S termično analizo smo ugotavljali zreaganost produktov sinteze.

Ključne besede: lantanov kromit, geometrija zgorevalne zmesi, zgorevalna sinteza

A citrate-nitrate gel combustion reaction was used for the submicron crystalline strontium substituted lanthanum chromite (LSC) preparation. The influence of the reaction mixture packing prior combustion for the different fuel contents on the reaction temperature and reaction period, phase formation and specific surface area of so prepared powders was investigated. It was shown that the reaction period depends on fuel/oxidant ratio and reaction mixture packing. The reaction duration time was few seconds for the loose packed layer prepared samples and few tens of seconds for samples prepared from the pellet, respectively. The nature of the agglomerates formation was studied by SEM in the green compacts pressed at 300 MPa. Thermal analysis was used to determine degree of conversion for as prepared samples.

Key words: lanthanum chromite, reaction mixture packing, combustion synthesis

1 UVOD

Material, ki se dandanes največ uporablja za vmesnik v visokotemperaturnih gorivnih celicah s trdnim elektrolitom (SOFC), je lantanov kromit, substituiran z elementi zemljoalkalijskih kovin (Ca, Sr in Mg). Zamenjava na mestih A ali B v perovskitni strukturi izboljša sposobnost sintranja lantanovega kromita, tako da dodani elementi upočasnijo odparevanje kromovega oksida oziroma s kromitom tvorijo tekočo fazo¹. Dodani elementi povečajo električno prevodnost kromita, ki se rabi za odvajanje v celici nastalih elektronov. Kljub prednostim lantanovega kromita pred drugimi materiali pa je izdelava plinskotesnega vmesnika med posameznimi enotami gorivne celice težavna. Nekatere težave pri izdelavi vmesnika je mogoče odpraviti z uporabo zelo drobnih aktivnih prahov (pod 1 μ m)². Dobre rezultate pri sintranju dosega predvsem neaglomerirani prahovi ali pa tisti iz t.i. krhkih aglomeratov, ki jih je mogoče z lahkoto zdrobiti. Kakšna bo narava prahov, pa je odvisno od vrste in poteka sinteze. Če so v surovcu trdi in gosti aglomerati, nastanejo pri sintranju velike medaglomeratne pore³.

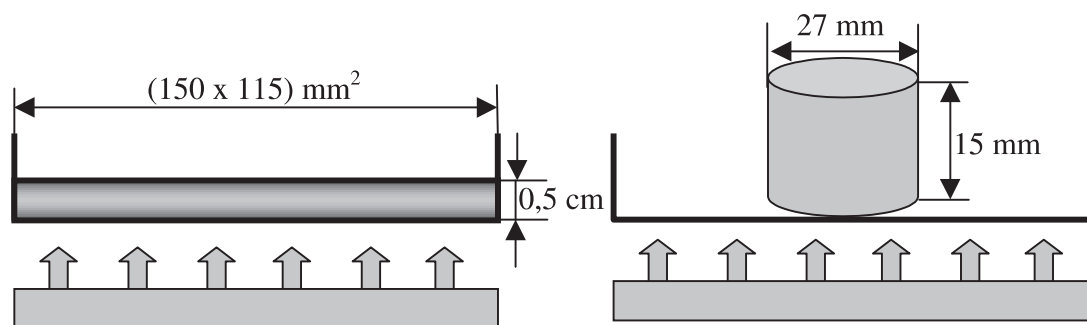
Keramične prahove je mogoče pripraviti na različne načine. Najpogosteje se uporablja kalcinacijska metoda, uveljavljajo pa se tudi drugi kemijski načini priprave, npr. sol-gel sinteza⁴, metoda trdnih raztopin prekur-

zorjev⁵, koprecipitacija⁶ in druge metode. Vsaka od izbranih sinteznih poti daje produkte s karakteristično homogenostjo, morfologijo, stopnjo aglomeriranosti. Med obetavne metode spada tudi zgorevalna sinteza, saj poleg manjše energijske porabe in krajših časov sinteze omogoča pripravo t.i. krhkih aglomeratov. Nasatanek trdih aglomeratov preprečujejo velike množine plinov, ki se sproščajo pri zgorevalni sintezi v sistemih nitrat-reducent. Na lastnosti končnih produktov po zgorevalni sintezi vplivata predvsem redukcijsko/oksidiacijsko razmerje ter oblika zgorevalne zmesi pred sintezo. Izbira teh parametrov določa temperaturo sinteze, čas pri njej, stopnjo pretvorbe, nastanek faz, morfologijo nastalih delcev ter naravo aglomeratov.

V prispevku smo opisali vpliv oblike reakcijske zmesi pred zgorevalno sintezo iz citratno-nitratnega gela na njen potek in nekatere lastnosti lantanovega kromita, dopiranega s stroncijem (LSC), za različna citratno-nitratna razmerja. Izbrani postopek je izveden iz metode citratnih prekurzorjev⁷ in ga je prvi uporabil S. Roy za pripravo superprevodnika⁸.

2 EKSPERIMENTALNO DELO

Vzorci lantanovega kromita, dopirane s stroncijem z nominalno sestavo La_{0,7}Sr_{0,3}CrO₃ (LSC), smo pripravili z zgorevalno sintezo citratno-nitratnih gelov. Reakcijske



Slika 1: Oblika vzorca pred sintezo
Figure 1: Reaction mixture form before combustion

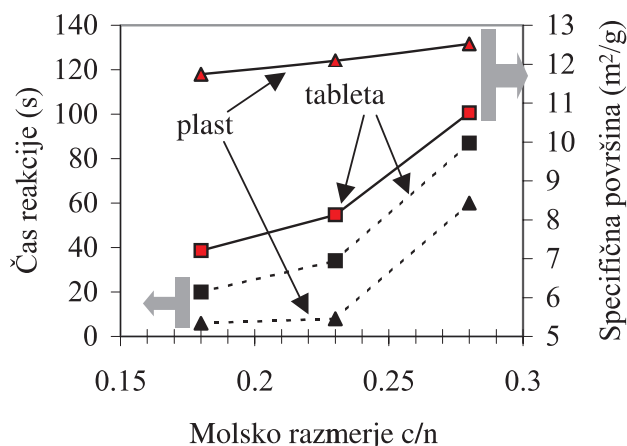
zmesi smo pripravili tako, da smo kovinske nitratre v ustreznem molskem razmerju raztopili v minimalni količini vode ter v hladnem dodali 2,9-molarno raztopino citronske kisline. Molsko razmerje med citrónico kislino in nitratnimi ioni (c/n) je bilo 0,28, 0,23 in 0,18. Podrobnejši opis postopka je podan drugje⁹. Pred vžigom smo citratno nitratne gele oblikovali na dva načina. V prvem primeru smo gela stisnili v tableto (17 MPa), v drugem pa smo ga narahlo zdrobili ter pripravili približno 5 mm debelo nasutje. Gele smo enakomerno segrevali na korundni podlagi, 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). Vzorce smo po zgorevalni sintezi stisnili pri tlaku 300 MPa ter jih analizirali z vrstičnim elektronskim mikroskopom Jeol T300. Specifične površine smo določali po metodi BET na aparaturi Perkin Elmer Sorptmeter 212D.

3 REZULTATI IN DISKUSIJA

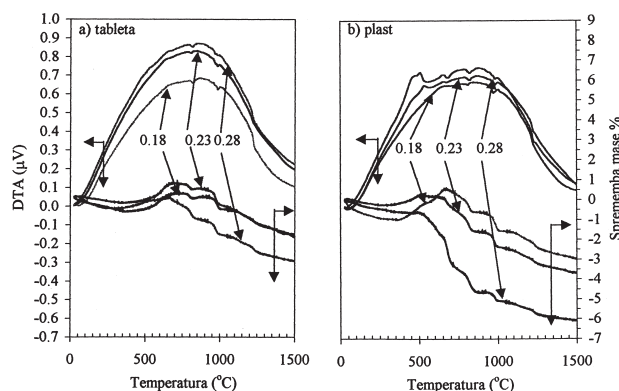
Materiale na osnovi lantanovega kromita, dopiranega s stroncijem z nominalno sestavo $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{CrO}_3$ (LSC), smo pripravili z zgorevalno sintezo citratno-nitratnih gelov. **Slika 1** prikazuje oba načina priprave: v nasutju in v tableti. Molska razmerja med citrónico kislino in nitratom (c/n) 0,18, 0,23 in 0,28 smo izbrali, upoštevajoč možnost, da se oksidacijsko stanje produktov zgorevalne reakcije lahko spreminja. Tako reakcijsko shemo je predložil Zhang s sodelavcem¹⁰ za primer, ko ni mogoče določiti točne sestave in deleža posameznih faz. Tako lahko npr. oksidacijsko stanje dušika v produktu variira od 0 do 4+. Zmesi z razmerjem c/n 0,18 in 0,23 spadata v stehiometrijsko področje in gorita pri višji temperaturi in hitreje, medtem, ko zmes z razmerjem 0,28 vsebuje presežek reducenta ter gori pri nižji temperaturi in počasneje od stehiometrijskih zmesi. To so potrdila tudi optična opazovanja sintez.

Slika 2 prikazuje odvisnost časa trajanja sinteze in specifične površine produkta od molskega razmerja c/n



Slika 2: Časi trajanja sintez in specifične površine vzorcev v odvisnosti od razmerja c/n za različne oblike reakcijske zmesi
Figure 2: Reaction period and specific surface area versus c/n ratio for different reaction mixture form

za različne oblike reakcijske zmesi ter so v skladu z optičnim opazovanjem sintez. Časi gorenja so bili daljši pri sintezi v tableti (od 20 do 87 sekund) medtem, ko je sinteza v plasti potekala od 6 do 60 sekund. Pri tableti so časi sinteze daljši kot v plasti zaradi počasnejšega prenosa toplote iz notranjosti tablete na površino ter počasnejšega odvajanja reakcijskih produktov. Pri



Slika 3: TG/DTA vzorcev po sintezi
Figure 3: TG/DTA curves of all samples

vzorcih, pripravljenih v nasutju, razmerje c/n bistveno ne vpliva na specifično površino, ki je gibljejo od 11,7 do 12,5 m²/g. Specifične površine vzorcev, pripravljenih v tabletah, so nižje od tistih, pripravljenih v nasutju, ter naraščajo z rastočim razmerjem c/n od 7,2 do 10,5 m²/g. Učinek plinov, ki se pri zgorevalni reakciji sproščajo ter preprečujejo sintranje in rast delcev, je bolj opazen pri produktih, pripravljenih v tabletah, kot pri vzorcih, pripravljenih v nasutju.

Tabela 1: Pogoji priprave vzorcev ter kristalne faze v vzorcih po sintezi

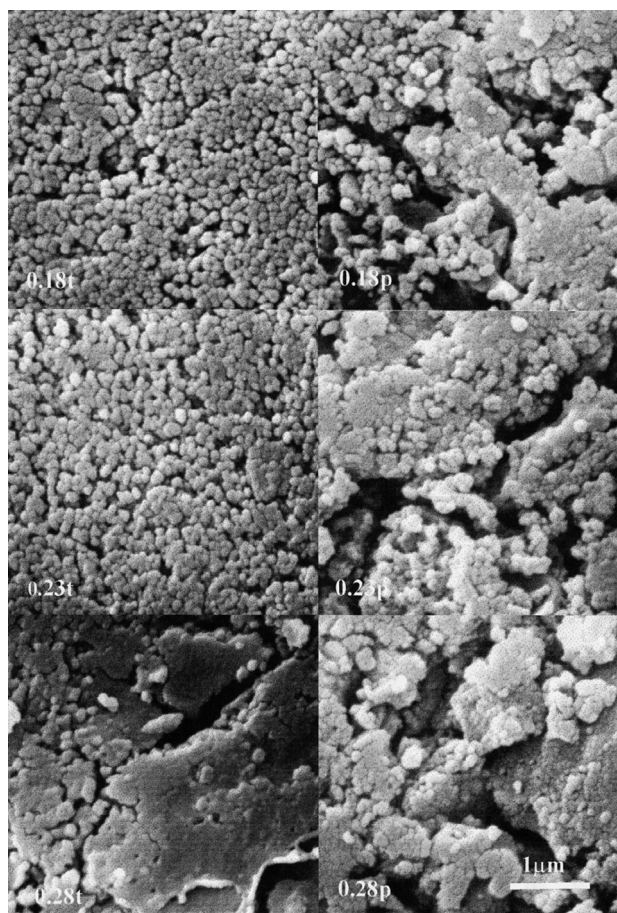
Table 1: Preparing conditions and phases present in as prepared samples

Oznaka vzorca	c/n*	Oblika vzorca pred sintezo	Kristalne faze po sintezi
0.18p	0.18	plast	LaCrO ₃ , SrCrO ₄ , La ₂ CrO ₆ , Sr ₂ CrO ₄
0.18t	0.18	tableta	LaCrO ₃ , SrCrO ₄ , La ₂ CrO ₆ , Sr ₂ CrO ₄
0.23p	0.23	plast	LaCrO ₃ , SrCrO ₄ , La ₂ CrO ₆ , SrCO ₃
0.23t	0.23	tableta	LaCrO ₃ , SrCrO ₄ , La ₂ CrO ₆ , Sr ₂ CrO ₄
0.28p	0.28	plast	LaCrO ₃ , SrCrO ₄ , La ₂ CrO ₆ , SrCO ₃
0.28t	0.28	tableta	LaCrO ₃ , SrCrO ₄ , La ₂ CrO ₆ , SrCO ₃

* citratno-nitratno razmerje

Kristalne faze v vzorcih po sintezi navajamo v **tabeli 1**. V vseh primerih je glavna kristalna faza lantanov kromit, kot sekundarni fazi pa smo identificirali SrCrO₄ in La₂CrO₆. V vzorcih 0.18p, 0.18t in 0.23t smo našli tudi t.i. Ruddlesden-Popper-jevo fazo Sr₂CrO₄¹¹, medtem, ko drugi vzorci vsebujejo le sledove te faze, ki nastaja v atmosferi s premanjkljajem kisika. Plini, ki se sproščajo med sintezo, ter sinteza v tabletah otežujejo dostop zračnega kisika do vzorca, kar ima za posledico nastanek faze, bogate s stroncijem. Vzorci 0.23p, 0.28p in 0.28t vsebujejo tudi stroncijev karbonat, ki nastaja zaradi presežka citronske kisline predvsem pri vzorcih z razmerjem c/n 0,28 ter zaradi kratkega časa pri temperaturi sinteze pri vzorcu 0.23p.

Oblika vzorca pred sintezo ter razmerje c/n precej vplivata na termične lastnosti vzorcev po sintezi. Končne izgube mase so za vzorce, pripravljene v tabletah, od 1,8 do 3,2% (**Slika 3 a**), medtem ko so izgube mase vzorcev, pripravljenih v plasti, od 3 do 6,2% (**Slika 3 b**), kar kaže na manjšo zreaganost vzorcev, pripravljenih v plasti. Končna izguba mase raste z naraščajočim citratno-nitratnim razmerjem, kar potrjuje, da je razmerje c/n 0,28 bogato z reductentom (citronsko kislino). Izguba mase v temperaturnem območju od 400 do 700°C za vzorec 0.28p, ki je 2,9%, spremlja tudi eksotermna toplotna sprememba zaradi gorenja ostankov citronske kisline. Podoben toplotni učinek smo opazili tudi pri vzorcu 0.23p, razlog za to pa so krajši časi pri temperaturi sinteze. Vzorci, ki so vsebovali fazo, bogato s stroncijem, so v temperaturnem območju od 365 do 700°C pridobivali maso, na DTA-krivulji pa smo v tem istem temperaturnem območju opazili blag eksotermni



Slika 4: SEM posnetki vzorcev pripravljenih v tabletah (0.18t, 0.23t in 0.28t) in v plasti (0.18p, 0.23p in 0.28p) stisnjenih s tlakom 300 MPa
Figure 4: SEM micrographs of samples prepared in the pellet (0.18t, 0.23t in 0.28t) and in the loose packed layer (0.18p, 0.23p in 0.28p) pressed at 300 MPa

proces. Predvidevamo, da je potekla oksidacija Sr₂CrO₄ do SrCrO₄ in SrO, o čemer smo že poročali¹². Izgube mase nad 1000°C pa so povezane z reakcijami sekundarnih faz SrCrO₄, SrCO₃ in La₂CrO₆.

Vzorci, ki smo jih po sintezi stisnili s 300 MPa, prikazuje **slika 4**. Vzorca 0.23t in 0.18t, pripravljena v tabletah, se po stiskanju bistveno razlikujeta od drugih. Sta manj porozna, delci v njih pa enakomerno zapolnjujejo prostor. Vsi drugi vzorci pa izkazujejo mikrostrukturo, ki vsebuje področja gostih aglomeratov ter vmesne pore in razpoke. Pri stiskanju teh vzorcev pri izbranem tlaku še ni prišlo do drobljenja nekaterih aglomeratov oziroma prerazporeditve delcev v njih. To kaže, da so aglomerati, nastali pri sintezi v plasti, trši od tistih pripravljenih v tabletah, material po sintezi pa je bil bolj nehomogen zaradi kratkih časov sinteze in velikih temperaturnih gradientov v vzorcu med sintezo.

4 SKLEP

Gostota vzorca pred sintezo in citratno-nitratno razmerje določata potek zgorevalne sinteze citratno-

nitratnega gela ter lastnosti vzorcev po sintezi. Nižjo stopnjo pretvorbe in bolj porozno strukturo po stiskanju pri 300 MPa imajo vzorci, pripravljene v plasti, zaradi temperaturnih gradientov med sintezo. Ugotovili smo, da je primerno citratno/nitratno razmerje za sintezo, izvedene v tableti, med 0,18 in 0,23. V tem primeru nastajajo t.i. krhki aglomerati, boljša pa je tudi stopnja pretvorbe, saj zaradi daljših časov pri temperaturi sinteze dodatna kalcinacija ni nujno potrebna.

5 LITERATURA

- ¹ N. Sakai, H. Yokohava, T. Kawada, M. Dokiya, I. Kojima and T. Iwata, *J. Mater. Sci.*, 25 (1990) 4531-4534
- ² M. R. Morelli and R. J. Brook, *Ceramic Transactions*, 51 (1995) 81-85
- ³ R. A. Roosen and H. Hausner., The Influence of Processing Conditions on the Sintering Behaviour of Coprecipitated Calcium Stabilized Zirconia Powders, *Mater. Sci. Monographs* 16, Ceramic Powders, P. Vincenzini (Ed.), Elsevier, Amsterdam, 1983, 773-782
- ⁴ S. Bilger, G. Blass and R. Forthmann, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 17 (1997) 1027-1031
- ⁵ K. Vidyasagar, J. Gopalakrishnan and R. Rao, *Inorg. Chem.*, 23 (1984) 1206-1210
- ⁶ M.R. DeGuire, S.E. Dorris, R. B. Poeppel, S. Morissette and U. Balacandran, *J. Mater. Res.*, 8 (1993) 2327-2335
- ⁷ Ph. Courty, H. Ajot, Ch. Marcilly and B. Delmon, *Powder Technology*, 7 (1973) 21-38
- ⁸ S. Roy, A. Das Sharma, S. N. Roy and H. S. Maiti, *J. Mater. Res.*, 8 (1993) 2761-2766
- ⁹ K. Zupan, *Kovine zlit. tehnol.*, 31 (1997) 55-57
- ¹⁰ Y. Zhang, G. C. Stangle, *J. Mater. Res.*, 9 (1994) 1997-2004
- ¹¹ H. Yokokawa, N. Sakai, T. Kawada and M. Dokiya, *J. Electrochem. Soc.*, 138 (1991) 1018-1027
- ¹² K. Zupan, M. Marinšek, B. Novosel and J. Maček, *Proceeding of 3rd International Symposium on Electrocatalysis: Advances and Industrial Applications* (in print)