

SINTRANJE LANTANOVEGA KROMITA, DOPIRANEGA S KALCIJEM IN STRONCIJEM

SINTERING BEHAVIOUR OF LANTHANUM CHROMITE DOPED WITH CALCIUM AND STRONTIUM

Klementina Zupan, Andreja Benčan, Barbara Novosel

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

Prejem rokopisa – received: 1998-11-10; sprejem za objavo – accepted for publications: 1998-12-05

Zamenjava kationov na mestih A ali B v perovskitni strukturi lantanovega kromita z ioni zemljoalkalijskih kovin (Mg, Ca, Sr, Ba) izboljša njegovo sposobnost sintranja na zraku, kar je ena od zahtev za materiale za vmesnik v gorivnih celicah s trdnim elektrolitom. Vzorce lantanovega kromita, dopirane s kalcijem (LCC) in stroncijem (LSC), smo pripravili z zgorevalno sintezo citratno-nitratnih gelov. Vzorci LCC dosegajo visoke relativne gostote 98% že po sintranju pri temperaturi 1300°C medtem, ko so za zgoščevanje LSC potrebne bistveno višje temperature, okoli 1600°C. V prispevku smo primerjali zgoščevanje materialov LCC in LSC. Ugotavljali smo tudi vpliv podstehiometrije na mestu kroma ter vpliv kalcinacije prahov na potek zgoščevanja LSC materialov. Ugotovili smo, da pri obeh materialih zgoščevanje poteka v dveh stopnjah. Povezan je s prisotnostjo sekundarne faze, tj. pri LCC- materialih CaCrO_4 , pri LSC- materialih pa SrCrO_4 .

Gljučne besede: lantanov kromit, kalcij, stroncij, zgorevalna sinteza, sintranje

When the alkaline-earth cations (Mg, Ca, Sr or Ba) are substituted for a fraction of A or B lattice sites in perovskite structure of lanthanum chromite, its sinterability in the air atmosphere is improved, which is one of the most important requirement for the SOFC material separator. We prepared lanthanum chromite substituted with calcium (LCC) or strontium (LSC) by the gel combustion synthesis. In the present work we compare sintering behaviour of these two materials and thermal properties. Densification of both LCC and LSC powders occurs in two step processes. LCC powders achieve high relative density of 98% after sintering at 1300°C, while for the densification of LSC much higher temperature is required (1600°C). Sintering of LCC and LSC powders proceeds in the presence liquid phase. The sintering process is in both cases related with the presence of the second phase, e.g. CaCrO_4 in the LCC and SrCrO_4 in the LSC based materials.

Key words: lanthanum chromite, calcium, strontium, combustion synthesis, sintering

1 UVOD

Gorivne celice s trdnim elektrolitom (SOFC) uvrščamo predvsem zaradi možnosti uporabe različnih goriv med najbolj učinkovite in za okolje sprejemljive vire električne energije¹. Posamezne enote celice, ki jih med seboj povezuje vmesnik, sestavljajo katoda, trdni elektrolit ter anoda, in delujejo pri visokih temperaturah okoli 1000°C, kar zožuje izbiro materialov, ki so primerni za izdelavo posameznih komponent gorivne celice. Material, ki se dandanes največ uporablja za vmesnik v visokotemperaturnih gorivnih celicah s trdnim elektrolitom, je dopiran lantanov kromit ($\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{Cr}_{1-y}\text{B}_y\text{O}_3$; A = Ca, Sr, B = Mg). Čisti lantanov kromit se praktično ne zgoščuje zaradi odhlapevanja kromovega oksida. Zamenjava na mestih A ali B v perovskitni strukturi izboljša njegovo sposobnost sintranja, tako da upočasnimo odparevanje kromovega oksida, dodani elementi pa s kromitom tvorijo tekočo fazo².

V prispevku smo zgoščevanje lantanovega kromita, dopiranega s kalcijem (LCC), primerjali z zgoščevanjem lantanovega kromita, dopiranega s stroncijem (LSC). Oba smo pripravili z zgorevalno sintezo citratno-nitratnih gelov. V materialih LCC se poleg glavne perovskitne faze pojavlja tudi sekundarna CaCrO_4 , ki je povezana z nastankom tekoče faze in sintranjem v njeni prisotnosti^{3,4}. V LSC se kot sekundarna faza po

kalcinaciji pojavlja SrCrO_4 in bi glede na binarni sistem SrO- Cr_2O_3 lahko tudi tvorila talino, ki pospeši sintranje. V omenjenem binarnem sistemu sta dve evtektični reakciji pri temperaturah 1230°C in 1365°C ter peritektična reakcija pri temperaturi 1251°C⁴.

2 EKSPERIMENTALNO DELO

Vzorce lantanovega kromita, dopirane s kalcijem (LCC) in stroncijem (LSC), smo pripravili z zgorevalno sintezo citratno-nitratnih gelov. Reakcijske zmesi smo pripravili tako, da smo kovinske nitrate ($\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ in $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ali $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$) v ustreznem molskem razmerju raztopili v minimalni količini vode ter v hladnem dodali 2,9- molaro raztopino citronske kisline. Molsko razmerje med citronsko kislino in nitratnimi ioni je bilo 0,23. Podrobnejši opis postopka je podan drugje⁵.

Krivulje sintranja smo posneli s segrevalnim mikroskopom E. LEITZ WETZLAR. Rentgensko praškovno analizo vzorcev po sintezi in kalciniranih vzorcev smo posneli z rentgenskim praškovnim difraktometrom Philips PW-1710 (30mA, 40kV in CuK_α radiacija). LCC- prahove smo po kalcinaciji sintrali v cevni peči pri 1300°C, LSC pa pri 1600°C, brez predhodne kalcinacije.

Tabela 1: Sestave, pogoji priprave, ter relativne zelene in sintrane gostote
Table 1: Composition, preparing conditions, relative green and sintering densities

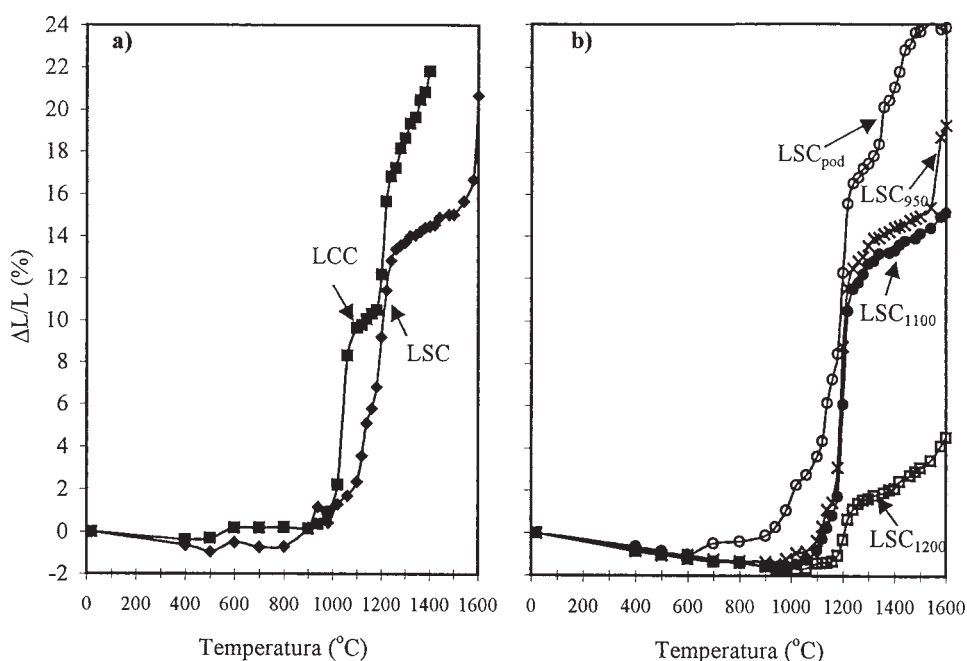
| Vzorec | citrat/nitrat | A | Sestava $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{Cr}_y\text{O}_3$ | | | Relativne gostote | |
|---------------------|---------------|----|--|--------------|------------|-------------------|-------------------|
| | | | Delež A (x) | Delež Cr (y) | T calc. °C | ρ_z/ρ_t % | ρ_s/ρ_t % |
| LCC | 0,23 | Ca | 0,3 | 1 | - | 40,25 | 83,43 |
| LSC | 0,23 | Sr | 0,3 | 1 | - | 41,55 | 75,40 |
| LSC _{pod} | 0,23 | Sr | 0,3 | 0,98 | - | 38,64 | 89,27 |
| LSC ₉₅₀ | 0,23 | Sr | 0,3 | 1 | 950 | 45,43 | 90,38 |
| LSC ₁₁₀₀ | 0,23 | Sr | Sr | 1 | 1100 | 45,74 | 86,45 |
| LSC ₁₂₀₀ | 0,23 | Sr | Sr | 1 | 1200 | 49,37 | 62,15 |

Z zgovalno sintezo citratno- nitratnega gela smo pripravili vzorca s sestavo LCC in LSC. Razmerje med reducentom in oksidantom, kjer citronska kislina deluje kot reducent, nitratni ioni pa kot oksidant, je bilo 0,23. To razmerje smo izbrali zato, ker je raketna zgovalna v tem primeru popolnejša kot pri izbiri razmerja 0,28, ki je izračunano, če privzamemo, da gre za popolno gorenje.

Po zgovalni sintezi vsebuje LCC le perovskitno fazo, po kalcinaciji pri temperaturi 850°C pa smo kot sekundarno fazo identificirali CaCrO_4 . Po kalcinaciji LCC pri višjih temperaturah se vsebnost CaCrO_4 zniža, po sintranju pri temperaturi 1300°C pa je edina identificirana faza spet perovskit. LSC- vzorec vsebuje takoj po sintezi poleg kromita še sekundarno fazo, bogato s stroncijem Sr_2CrO_4 , ki je ena izmed t.i. Ruddlesen-Popperjevih faz in nastane pri nižjem parcialnem tlaku kisika⁶. Plini, ki se sproščajo med zgovalno sintezo, prehajajo skozi produkt in onemogočajo dostop zraka do produkta. Po kalcinaciji LSC pri 950°C se Sr_2CrO_4 oksidira do SrCrO_4 , po

kalcinaciji pri temperaturah 1100°C in 1200°C pa se vsebnost SrCrO_4 zniža. Po sintranju pri temperaturi 1600°C LSC vsebuje le kromitno fazo, pri kateri pa se pojavijo dvojni vrhovi, za katere menimo, da so posledica nadstrukture osnovne celice, kar je v skladu z literaturnimi navedbami⁴.

Dopiranje s kalcijevimi ali stroncijevimi ioni pospeši zgoščevanje lantanovega kromita, saj se nedopiran material praktično ne zgoščuje. Zgoščevanje materialov LCC in LSC poteka v dveh izrazitejših stopnjah, blago krčenje pa tudi v temperaturnem intervalu med 500 in 900°C (slika 1a). LCC se prične hitreje krčiti pri temperaturi 900°C, od 1060°C do 1180°C se proces upočasni in nato pri višji temperaturi ponovno poteka hitreje. Pri 1220°C je krčenje najhitrejše in pri 1400°C še ni popolnoma končano. L.A. Chick in soavtorji so podrobno analizirali mehanizem sintranja LCC in ugotovili, da krčenje v prvi stopnji poteka zaradi taljenja sekundarne faze CaCrO_4 , medtem ko je zgoščevanje v drugi stopnji povezano z nastankom druge tekoče faze. Kljub manj zanesljivim



Slika 1: Krivulje sintranja vzorcev a) LCC in LSC in b) LSC_{pod}, LSC po kalcinaciji pri različnih temperaturah

Figure 1: a) Sintering curves of as prepared samples LCC and LSC and b) LSC_{pod} and LSC samples after calcination at different temperatures

dokazom domnevajo, da gre za tekočo fazo na osnovi $\text{Ca}_3\text{Cr}_2\text{O}_8$ ³. Pri vzorcu LSC smo opazili intenzivno krčenje v temperaturnem intervalu od 1000°C do 1230°C. Nad temperaturo 1230°C se krčenje upočasnjuje in ponovno poteka hitreje nad temperaturo 1500°C. Končni skrček LSC pri temperaturi 1600°C je približno 21%. Če tudi v tem primeru izhajamo iz binarnega faznega diagrama SrO- Cr_2O_3 , ki ima dve eutektični reakciji in eno peritektično, je možno, da gre za sintranje v prisotnosti taline. V prvi stopnji je možna peritektična reakcija razpada SrCrO_4 pri temperaturi 1251°C ali pa nastanek taline zaradi eutektične reakcije pri temperaturi 1230°C. Znižanje temperature nastanka taline je verjetno zaradi prisotnosti lantana. Druga stopnja zgoščevanja bi bila po analogiji iz primera LCC lahko povezana s talino, ki jo tvori druga sekundarna faza. Glede na binarni fazni diagram SrO- Cr_2O_3 je ena od verjetnih sekundarnih faz $\text{Sr}_3\text{Cr}_2\text{O}_8$.

Podobno kot pri LCC⁶ ima tudi pri LSC primanjkljaj na mestu kroma ugoden vpliv na zgoščevanje. LSC_{pod} se hitreje krči od 900°C do 1240°C, ko se proces upočasnjuje in od 1340°C do 1580°C ponovno poteka hitreje. Pri tem doseže LSC_{pod} 89,27% teoretične gostote, medtem ko stehiometrijski LSC dosega le 75,4% teoretične gostote. Vzorec LSC₉₅₀ se zgoščuje v dveh stopnjah in pri tem doseže 90,38% teoretične gostote. LSC₁₀₀₀ doseže le 86,45% teoretične gostote, LSC₁₂₀₀, ki ima nekoliko višjo zeleno gostoto pa doseže le 62% teoretične gostote. Pri vzorcih, kalciniranih pri 1000°C in 1200°C, se druga stopnja zgoščevanja ne pojavi do temperature 1600°C (slika 1b). Po sintranju v cevni peči dosežejo materiali na osnovi LCC 98% teoretične gostote že pri 1300°C, medtem ko vzorci LSC dosega 94% teoretične gostote po sintranju pri 1600°C.

4 SKLEP

Zgoščevanje materialov LCC in LSC poteka v dveh izrazitejših stopnjah in je v prvi stopnji povezano z nastankom tekoče faze, ki jo tvori sekundarna faza CaCrO_4 v primeru LCC in SrCrO_4 v primeru LSC. Druga stopnja zgoščevanja je verjetno povezana z drugo sekundarno fazo $\text{Sr}_3\text{Cr}_2\text{O}_8$. Primanjkljaj na mestu kroma ima tudi pri vzorcih LSC ugoden vpliv na zgoščevanje. Druga stopnja zgoščevanja LSC_{pod} se prične pri 1340°C. LSC- prahovi, kalcinirani pri temperaturi, višji od 950°C, dosega po sintranju nižje gostote.

5 LITERATURA

- ¹ S. P. S. Badwal, K. Foger, Solid Oxide Electrolyte Fuel Cell Review, *Ceramics International*, 22 (1996) 257-265
- ² N. Sakai, T. Kawada, H. Yokohawa, M. Dokiya, I. Kojima, Liquid Phase-Assisted Sintering of Calcium-Doped Lanthanum Chromites, *J. Am. Ceram. Soc.*, 76 (1993) 609-616
- ³ L. A. Chick, J. Liu, J. W. Stevenson, T. R. Armstrong, D. E. McCready, G. D. Maupin, G. W. Coffey, C. A. Coyle, Phase Transitions and Transient Liquid-Phase Sintering in Calcium-Substituted Lanthanum Chromite, *J. Am. Ceram. Soc.*, 80 (1997) 2109-2120
- ⁴ P. H. Duvigneaud, Factors Affecting the Sintering and the Electrical Properties of Sr-doped LaCrO_3 , *J. European Ceram. Soc.*, 14 (1994) 359-367
- ⁵ K. Zupan, Priprava materialov na osnovi LaCrO_3 z zgorevalno sintezo citratno-nitratnega gela, *Kovine, zlitine, tehnologije*, 31 (1997) 55-57
- ⁶ H. Yokohawa, N. Sakai, T. Kawada, M. Dokiya, Chemical thermodynamics consideration in sintering of LaCrO_3 based perovskite, *J. Electrochem. Soc.*, 138 (1991) 1018-1027