

## ZGOREVALNA SINTEZA ITRIJEVEGA KROMITA COMBUSTION SYNTHESIS OF YTTRIUM CHROMITE

**Klementina Zupan, Meri Prodan, Stane Pejovnik**

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

*Prejem rokopisa - received: 2001-02-10; sprejem za objavo - accepted for publication: 2001-03-10*

Dopirani lantanov kromit se najpogosteje uporablja kot material za vmesnik v visokotemperaturnih gorivnih celicah. Poleg tega je eden od možnih kandidatov za ta sklop tudi itrijev kromit, dopiran s kalcijem, predvsem zato, ker je bolj stabilen oziroma redkeje tvori hidrokside pri delovanju celice. Itrijev kromit smo pripravili z zgorevalno sintezo iz citratno-nitratnega gela, ki je ena od alternativnih metod za pripravo aktivnih kompleksnih kovinskih oksidnih prahov. Lastnosti produktov izbrane sinteze so odvisne od citratno-nitratnega razmerja ter od geometrije reakcijske zmesi pred sintezo. Pri sintezi itrijevega kromita smo upoštevali izkušnje dobljene pri pripravi lantanovega kromita. Citratno- nitratno razmerje smo spreminjali od 0,27 do 0,14. Ugotovili smo, da po sintezi v plasti nastanejo le amorfni produkti, po sintezi v tableti pa za citratno-nitratna razmerja, nižja od stehiometrijske vrednosti (0,17 in 0,22), nastane kristalinični itrijev kromit v ortorombski modifikaciji. Nedopirane in dopirane prahove itrijevega kromita smo karakterizirali z različnimi analiznimi metodami ter določili tudi potek sintranja teh vzorcev.

Ključne besede: itrijev kromit, dopiranje, kalcij, zgorevalna sinteza

Lanthanum-chromite-based material is commonly used as a separator in solid-oxide fuel cells. In addition to the doped lanthanum chromite, Ca-substituted yttrium chromite is also a candidate material for the interconnect applications, especially since this material is more stable than lanthanum chromite with respect to the formation of hydroxides in the fuel-cell environment. One of the alternative techniques for the sinterable complex metal-oxide powder preparation is citrate-nitrate gel combustion. Product properties depend on the citrate-nitrate ratio and the sample form prior to combustion. Yttrium chromite was prepared in a similar way to the lanthanum chromite. The citrate-nitrate ratio in the solutions varied from 0.27 to 0.14. It was established that the samples formed from the layer geometry of the precursor are not crystallized, while those prepared from the pellets of the substoichiometric solutions (0.17 and 0.23) crystallized in an orthorhombic modification. Undoped and calcium-substituted yttrium chromite powders were examined by several different characterisation methods. The sintering behaviour of the powders prepared in this way was also determined.

Key words: Yttrium chromite, calcium, dopant, combustion synthesis

### 1 UVOD

Za pripravo oksidnih keramičnih prahov najpogosteje uporabljamo kalcinacijsko metodo. Uveljavljajo se tudi drugi kemijski načini priprave, kot so: sol-gel sinteza, metoda trdnih raztopin prekursorjev, koprecipitacija in druge metode. Zgorevalna sinteza je zanimiva, ker poleg manjše porabe energije in krajših časov sinteze omogoča pripravo homogenih prahov z nanometrsko velikostjo delcev. Na lastnosti končnih produktov po zgorevalni sintezi vplivata predvsem redukcijsko/oksidacijsko razmerje ter oblika zgorevalne zmesi pred sintezo. Izbira teh parametrov določa temperaturo sinteze, njen čas pri tej temperaturi, stopnjo pretvorbe v končni produkt, nastanek faz ter morfologijo nastalih delcev.

Metodo zgorevalne sinteze iz citratno-nitratnega gela smo podrobneje raziskali na primeru lantanovega kromita. Pri našem delu nas je zanimala predvsem možnost prenosa postopka na itrijev kromit. Pri sintezi vzorcev smo raziskovali vpliv različnih citratno-nitratnih razmerij na lastnosti končnega produkta. Poleg nedopirane itrijevega kromita smo pripravili tudi produkt, dopiran s kalcijem. O itrijevem kromitu sta prvič poročala Looby in Katz leta 1954<sup>1</sup>. Do sedaj so preučevali predvsem možnost uporabe itrijevega kromita kot materiala za vmesnik v keramičnih gorivnih celicah, zato se večina objavljenih rezultatov s tega področja

nanaša na materiale, dopirane s kalcijem YCC<sup>2</sup>. Itrijev kromit je izostrukturalna oblika lantanovega kromita s podobnimi električnimi in termičnimi lastnostmi. Čisti itrijev kromit ima ortorombsko perovskitno kristalno obliko<sup>3</sup>, ki je stabilna do temperature 927 °C<sup>4</sup>. Dopiran itrijev kromit je v primerjavi z lantanovim kromitom manj nagnjen k tvorbi hidroksidov pri delovanju gorivnih celic<sup>5</sup> in se gosti sintra v temperaturnem območju od 1300 do 1400 °C. Kljub prednostim pa ostaja največja pomanjkljivost visoka cena itrija v primerjavi z lantanom<sup>2</sup>.

### 2 EKSPERIMENTALNO DELO

Vzorci itrijevega kromita, nedopirane in dopirane s kalcijem, 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 citrsko kislino raztopljeno v minimalni količini vode. Molsko razmerje med citrsko kislino in nitratnimi ioni (c/n) je bilo 0,27, 0,22, 0,17, in 0,14. Reakcijske raztopine smo sušili pri znižanem tlaku (2,7 kPa) in temperaturi 60 °C. Citratno-nitratne gele smo oblikovali v tableto (17 MPa). Gele smo točkovno vžgali z miniaturnim gorilnikom. Sestave in reakcijski pogoji pri zgorevalnih sintezah vseh vzorcev so navedeni v **tabeli 1**.

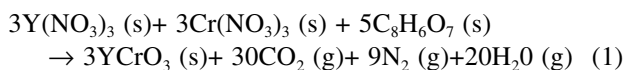
**Tabela 1:** Sestave, reakcijski pogoji, specifična površina ter nastale faze vzorcev pri zgorevalnih sintezah v tableti**Table 1:** Composition, preparation conditions, specific surface area and phases present for samples prepared by combustion synthesis in the pellet

Sample Vzorec	Ca-fraction $Y_{1-x}Ca_xCrO_3$ Delež kalcija (x)	Ratio Razmerje c/n	Specific surface area Specifična površina $m^2/g$	Combustion rate Hitrost gorenja g/s	Identified phases Identificirane faze
YC014T	0	0,14		ne gori	-
YC017T	0	0,17	14,7	0,07	$YCrO_3$ , $CrO(OH)$
YC022T	0	0,22		0,05	$YCrO_3$ , $CrO(OH)$
YC027T	0	0,27	7,5	0,01	amorfen, amorphous
YCC017T	0,3	0,17		0,20	$YCrO_3$ , $CrO(OH)$ , $CaCrO_4$

TG-analize vzorcev po sintezi smo izvedli s termoanalizatorjem Mettler 3000, rentgenske praškovne spektre pa smo posneli z rentgenskim praškovnim difraktometrom Philips PW-1710 (30 mA, 40 kV in  $CuK_{\alpha}$ -radiacija). Vzorce smo po zgorevalni sintezi analizirali z vrstičnim elektronskim mikroskopom Jeol T300. Specifične površine smo določali po BET-metodi na aparaturi Micromeritics Gemini II 2370. Krivulje sintranja smo posneli na segrevalnem mikroskopu Leitz v temperaturnem intervalu od 20 °C do 1600 °C (segrevalna hitrost 10 K/min).

### 3 REZULTATI IN DISKUSIJA

Produkte na osnovi itrijevega kromita smo pripravili z zgorevalno sintezo iz citratno-nitratnega gela. Vse izhodne raztopine smo sušili pri temperaturi 60 °C in pri znižanem tlaku 2,7 kPa. Teoretično molsko razmerje c/n smo izračunali na osnovi idealizirane reakcije sinteze:

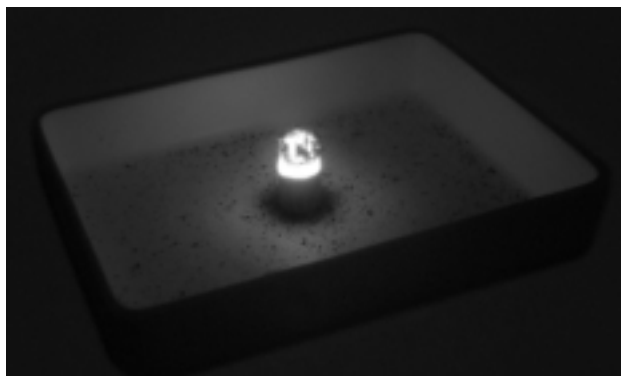
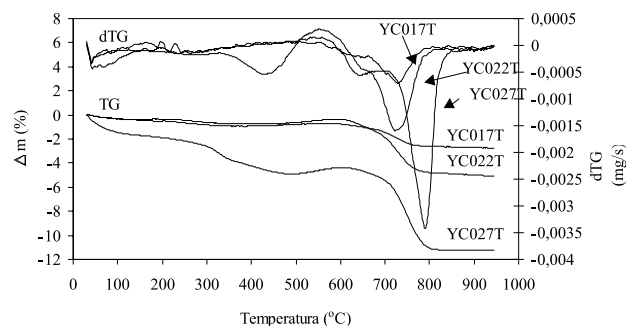


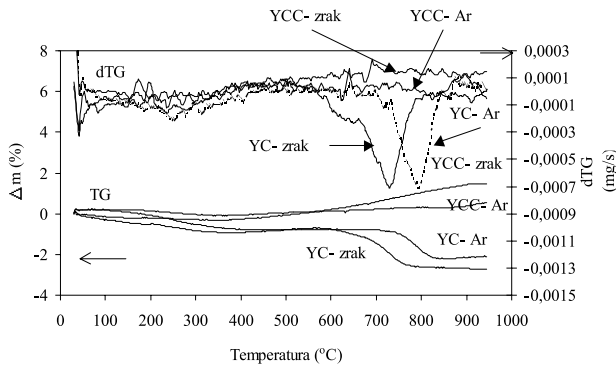
Ker se pri odparevanju vode iz reakcijske zmesi pri znižanem tlaku citratno-nitratno (c/n) razmerje spremeni, smo le-to spreminjali pod stehiometrično vrednostjo in nad njo (0,14, 0,17, 0,22, 0,27). Rezultati po sintezah so potrdili domnevo, da se razmerje c/n med odparevanjem vode spremeni v korist citronske kisline. Višje temperature sinteze in s tem višjo stopnjo pretvorbe smo dosegli pri razmerjih, nižjih od teoretičnega (0,277). Med gorenjem reakcijskih zmesi se sprošča rdečerjava para,

kar kaže na nastanek  $NO_x$  med sintezo. Večjo prisotnost dušikovih oksidov med sintezo smo opazili pri vzorcih z višjimi citratno-nitratnimi razmerji ( $c/n > 0,22$ ). Največjo hitrost in hkrati najvišjo temperaturo so pri sintezi dosegli vzorci z nižjim citratno-nitratnim razmerjem (YC017T in YC022T) (slika 1). Pri sintezi vzorca YC014 v tableti ni bilo samovžiga. Višja temperatura redoks reakcije in s tem večja hitrost gorenja pri sintezi ter intenzivno izhajanje reakcijskih plinov povzroči nastanek bolj aktivnega produkta z večjo specifično površino. To nakazujejo tudi meritve specifične površine vzorcev YC017T in YC027T 14,7 in 7,5  $m^2/g$ .

Podoben potek sinteze kot pri nedopiranem vzorcu YC017T (hitrost gorenja 0,07 g/s) smo opazili tudi pri vzorcu z enakim razmerjem c/n, ki smo ga dopirali s kalcijem ( $Y_{0,7}Ca_{0,3}CrO_3$ ). Zamenjava lantana s kalcijem se kaže v nekoliko večji hitrosti sinteze (0,2 g/s), kar je lahko povezano z vrsto kationa v zgorevalni reakcijski zmesi<sup>6</sup>.

S termično analizo smo ocenili stopnjo prevorbe vzorcev po sintezi. Razmerje c/n močno vpliva na stopnjo pretvorbe pri sintezi. Pri vseh vzorcih med segrevanjem še potekajo spremembe mase (slika 2). Vzorec YC027T spreminja maso intenzivneje od 30 °C do 860 °C, izguba mase je 11,2 %, od tega vzorec največ izgubi v temperaturnem intervalu od 676 °C do 856 °C (6,3 %). Od nedopiranih vzorcev se masa po sintezi najmanj spreminja pri vzorcu YC017T in je 2,7 %, največ mase izgubi ta vzorec v temperaturnem intervalu od 676 °C do 856 °C, to je 1,5 %. Ta zadnja stopnja se pri razmerju  $c/n=0,27$  pomakne k višji temperaturi.

**Slika 1:** Slika zgorevalne sinteze vzorca YC017T**Figure 1:** Photograph of combustion synthesis of sample YC017T**Slika 2:** TG/DTG analize vzorcev YC017T, YC022T, YC027T**Figure 2:** TG/DTG curves of samples YC017T, YC022T, YC027T

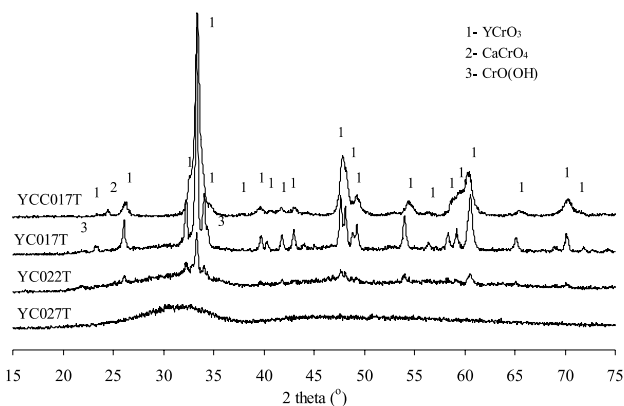


**Slika 3:** TG/DTG analize vzorcev YC017T in YCC017T v atmosferi zraka in argona

**Figure 3:** TG/DTG curves of samples YC017T and YCC017T in air and argon

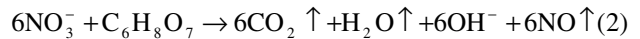
Vpliv atmosfere na termične lastnosti smo ugotavljali pri vzorcu YC017T ter pri dopiranem vzorcu YCC017T (slika 3). Nasprotno od vzorca YC017T, ki izgubi maso v temperaturnem intervalu med 676 °C do 856 °C, pa vzorec YCC017T od temperature 350 °C naprej pridobiva maso. V atmosferi argona se pri nedopiranem vzorcu stopnja pomakne za okoli 60 °C k višji temperaturi, pri dopiranem pa naraščanja mase v atmosferi argona ni. Analize obeh vzorcev v argonu kažejo, da sta oba procesa povezana s kisikom.

Vzorec YC027T je po sintezi amorfen, YC022T je deloma, YC017T pa nekoliko bolj kristaliziran. Pri slednjih smo kot glavno fazo identificirali  $\text{YCrO}_3$  v ortorombski modifikaciji, kot sekundarno fazo pa  $\text{CrO}(\text{OH})$  (slika 4). Prisotnost kromovega oksida hidroksida kaže na delno podobnost s procesi med termično obdelavo ACP (amorfno citratnih prekursorjev)<sup>7</sup>. Prav tako na določeno podobnost kaže tudi sproščanje dušikovih oksidov med sintezo. Courty je pri razlagi teh procesov predložil različne možne reakcije, pri katerih ne pride do popolnega gorenja. Ena od možnih reakcij predvideva redukcijo dušika iz oksidacijskega stanja 5+ do 2+, pri reakciji pa nastaja tudi hidroksid.

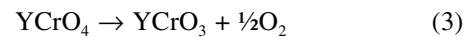


**Slika 4:** Rentgenska praškovna naliza vzorcev po sintezi

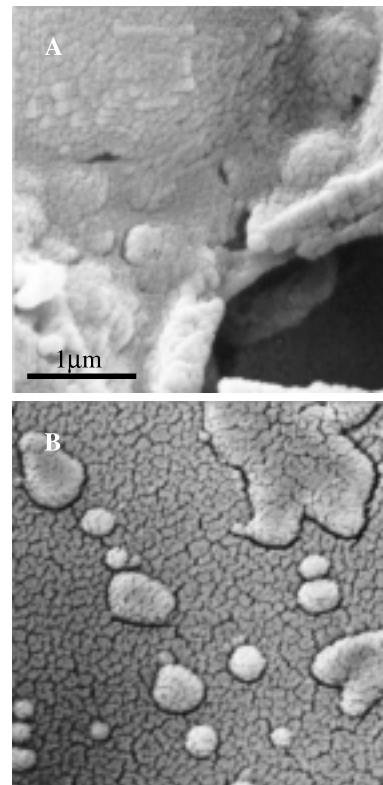
**Figure 4:** X-ray diffraction pattern of samples after synthesis



Amorfni vzorec smo kalcinirali pri temperaturah 500 in 800 °C. Temperaturo kalcinacije smo izbrali na osnovi temperatur, ko se pri termogravimetrični analizi končata obe izrazitejši stopnji. Po kalcinaciji pri 500 °C je bil vzorec še vedno v veliki meri amorfen, kristalizirati pa je pričel itrijev kromat  $\text{YCrO}_4$ . Po kalcinaciji pri temperaturi 800 °C pa smo kot glavno fazo identificirali itrijev kromit, v sledovih pa smo zaznali tudi itrijev oksid. Tako lahko sklepamo, da v drugi stopnji termične analize tudi pri drugih vzorcih poteka pretvorba kromata v kromit po reakciji kot pri lantanovem kromitu<sup>8</sup>:

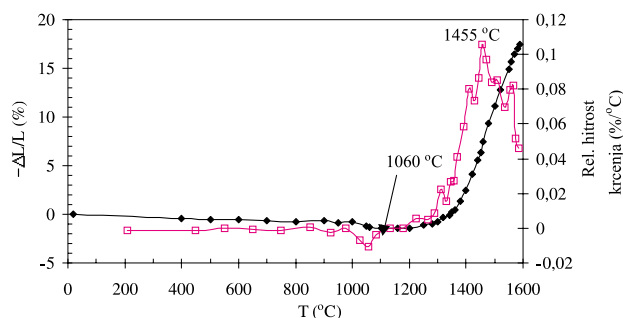


Dopirani vzorec (YCC017T) tako kot nedopirani (YC017T) vsebuje kot glavno fazo ortorombsko obliko itrijevega kromita ( $\text{YCrO}_3$ ). V dopiranem vzorcu nastopa tudi sekundarna faza, to je kalcijev kromat ( $\text{CaCrO}_4$ ), kar je navadno za vzorce, ki imajo več kot 25 mol. % itrija zamenjanega s kalcijem<sup>5</sup>. Kromat se kot sekundarna faza pojavlja tudi v lantanovem kromitu, dopiranem s kalcijem, ker je topnost kalcija v kromitu omejena in naraste šele pri višjih temperaturah nad 850 °C<sup>9</sup>. Drobne kapljice na površini vzorca YCC017 po termični analizi pa so verjetno izločena sekundarna faza, kar kaže primerjava slik tega vzorca pred termično analizo in po njej (slika 5). Rentgenska praškovna analiza je skladna z



**Slika 5:** Posnetki vzorca YCC017T: A) pred termično analizo in B) po njej

**Figure 5:** SEM micrographs of sample YCC017T: A) before and B) after thermal analysis



**Slika 6:** Krivulja sintranja vzorca YCC017T  
**Figure 6:** Shrinkage curve of sample YCC017T

rezultati termične analize ter tudi kaže na odvisnost fazne sestave in stopnje kristaliničnosti od razmerja  $c/n$ .

Potek sintranja dopiranega vzorca YCC017T smo ugotavljali s segrevalnim mikroskopom v temperaturnem območju med 30 in 1600 °C. Nihanje med 1000 in 1060 °C pripisujemo taljenju sekundarne faze  $\text{CaCrO}_4$ , medtem ko se vzorec prične krčiti pri temperaturi 1200 °C. Največjo hitrost krčenja doseže pri temperaturi 1455 °C, vendar se proces zgoščevanja tudi pri končni temperaturi 1600 °C ne konča popolnoma. Pri vzorcih, pripravljenih po glicin-nitratnem postopku, poteka sintranje v temperaturnem intervalu med 1000 in 1100 °C. Razlog za razliko je lahko rahlo nihanje stehiomerije na mestu kroma<sup>10</sup>.

#### 4 SKLEP

Prahove na osnovi itrijevega kromita smo pripravili z zgorevalno sintezo citratno-nitratnih gelov. Na potek sinteze in s tem na lastnosti končnih produktov smo vplivali s spreminjanjem molskega razmerja med citrsko kislino in nitrati. Razmerja citrat-nitrat smo variirali, in sicer od 0,14, do 0,27. Največjo stopnjo

pretvorbe in hkrati kristaliničen produkt smo dobili iz reakcijske zmesi s citratno nitratnim razmerjem 0,17. Kristaliničen je tudi podstehiometrijski vzorec YC022T. Vzorec YC027T je po sintezi amorfen, vzorec YC014T pa ostane nezreagirani.

Vzorec, dopiran s kalcijem ( $c/n=0,17$ ), vsebuje po sintezi tako kot nedopiran vzorec YC017T glavno fazo  $\text{YCrO}_3$  ter sekundarno fazo kalcijev kromat ( $\text{CaCrO}_4$ ). Zamenjava itrija s kalcijem pospeši reakcijo zgorevalne sinteze.

Največjo hitrost krčenja doseže dopirani vzorec pri temperaturi 1455 °C, vendar se proces zgoščevanja tudi pri končni temperaturi 1600 °C ne konča popolnoma.

#### 5 LITERATURA

- 1 J. T. Looby, L. Katz, J. Amer. Chem. Soc, 76 (1954), 6029
- 2 Larry A. Chick et al., Phase Transitions and Transient Liquid - Phase Sintering in Calcium - Substituted Lanthanum Chromite, Journal of the American Ceramic Society, 80 (1997) 8, 2109-2120
- 3 S. Geller, E. A. Wood, Crystallographic Studies of Perovskite - Like Compounds. I., Rare Earth Orthoferrites and  $\text{YFeO}_3$ ,  $\text{YCrO}_3$ ,  $\text{YAlO}_3$ , Acta Cryst. 9 (1956), 563-568
- 4 W. J. Weber, C. W. Griffin, J. L. Bates, J. Am. Ceram. Soc. 70 (1987), 265-70
- 5 Timothy R. Armstrong et al., The effect of reducing environments on the stability of acceptor substituted yttrium chromite, Solid State Ionics 92 (1996), 213 - 223
- 6 J. J. Kingsley, L. R. Pedersen, Mat. Lett., 18 (1993), 89-96
- 7 Courty, H. Ajot, Ch. Marcilly, B. Delmon, Oxides Mixtes on en Solution Solid sons Forme Tres Divisee Obtenus Decomposition Thermique de Precurseus Amorphes, Powder Technology, 7 (1973), 21-38
- 8 T. Kikkawa et al., Synthesis of  $\text{LaCrO}_3$  by the Hydrazine Method, J. Mater. Sci. Lett., 14 (1995), 1071-1073
- 9 J. D. Carter, The Low- Temperature Sintering Behaviour of (La, Ca)CrO<sub>3</sub>, Dissertation, University of Missouri-Rolla, 1992, 1-16
- 10 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