

PRIPRAVA LANTANOVEGA GALATA IZ MEŠANEGA SISTEMA REDUCENTOV IN NITRATA

LANTHANUM GALLATE PREPARATION FROM A MIXED REDUCTANT-NITRATE SYSTEM

Klementina Zupan, Jadran Maček, Stane Pejovnik, Barbara Anžič

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

Prejem rokopisa – received: 2003-10-01; sprejem za objavo – accepted for publication: 2004-04-22

Lantanov galat (LaGaO_3), dopiran z dvovalentnimi elementi, je ionski prevodnik tako v oksidativni kot redukativni atmosferi z zanemarljivo elektronsko prevodnostjo in je zato možen material za elektrolit za novo generacijo keramičnih gorivnih celic, ki bodo delovale pri temperaturah okoli $800\text{ }^\circ\text{C}$. Nastaja v binarnem sistemu $\text{La}_2\text{O}_3 - \text{Ga}_2\text{O}_3$ kot ena od dveh spojin, druga spojina je $\text{La}_4\text{Ga}_2\text{O}_9$. Nedopiran lantanov galat smo pripravljali z zgorevalno sintezo iz raztopin v sistemu kovinski nitrati – urea in/ali citronsko kislina. Pri sintezi iz reakcijskih zmesi mešanih reducentov poteka sinteza pri višji temperaturi kot pri uporabi enega samega reducenta. Pri sintezah s stehiometrijskim razmerjem med reducentom (ureo ali citronsko kislino) in nitrati samovzdrževalna reakcija poteče, vendar je temperatura sinteze prenizka za nastanek lantanovega galata. V mešanem sistemu reducentov, kjer predpostavljamo, da ena vrsta kovinskih ionov reagira s citronsko kislino, druga pa z ureo, se reakcija intenzivira. Po sintezi z mešanim reducentom (citronska kislina / urea = 1/3) in po predgrevanju reakcijske zmesi v komorni peči pri $500\text{ }^\circ\text{C}$ smo z rentgensko praškovo analizo detektirali lantanov galat. Za primerjavo smo lantanov galat pripravili tudi s kalcinacijskim postopkom iz $\text{La}(\text{OH})_3$ in Ga_2O_3 . Perovskitna oblika se prvič pojavi po žganju pri temperaturi $1000\text{ }^\circ\text{C}$.

Ključne besede: lanatanov galat, mešani reducenti, zgorevalna sinteza

Lanthanum-gallate-based material is a candidate for the electrolyte in a new generation of low-temperature ceramic fuel cells due to its good ionic and negligible electronic conductivity. Lanthanum gallate is one of two compounds in the binary system $\text{La}_2\text{O}_3 - \text{Ga}_2\text{O}_3$ together with $\text{La}_4\text{Ga}_2\text{O}_9$. Undoped lanthanum gallate was prepared using combustion synthesis from metal nitrates and a reducing agent (urea and/or citric acid). In the mixed-fuel-type system the reaction intensifies and higher temperatures are achieved than in the redox system with one reducing agent. In the systems with one reducing agent a self-sustaining reaction occurs, but the temperature is too low for lanthanum gallate formation. In the mixed reducing system we used the principle where one cation reacts with the urea and the other with citric acid. The ratio between the citric acid and the urea was calculated to be 1:3. The combustion was carried out in a chamber furnace to increase the reaction mixture starting temperature to $500\text{ }^\circ\text{C}$. In the product, lanthanum gallate was determined using X-ray powder diffraction. When lanthanum gallate was prepared by the calcining method from $\text{La}(\text{OH})_3$ in Ga_2O_3 the perovskite modification first appeared after calcination at $1000\text{ }^\circ\text{C}$.

Key words: lanthanum gallate, mixed reducing agents, combustion synthesis

1 UVOD

Lantanov galat s tališčem pri $1715\text{ }^\circ\text{C}$ je poleg $\text{La}_4\text{Ga}_2\text{O}_9$ ena od dveh spojin v binarnem sistemu $\text{La}_2\text{O}_3 - \text{Ga}_2\text{O}_3$ ¹. Razvoj novih generacij gorivnih celic s trdnim elektrolitom (SOFC) je usmerjen k izdelavi celic, ki bodo delovale pri temperaturah okoli $800\text{ }^\circ\text{C}$ ali celo nižje. Eden glavnih razlogov je, da bi vmesnik med posameznimi enotami nadomestili z visokotemperaturnimi zlitinami, ki jih je lažje oblikovati kot keramični lantanov kromit. Upornost elektrolita YSZ (z itrjem stabiliziran ZrO_2), ki sedaj prevladuje v visokotemperaturnih gorivnih celicah, se pri temperaturah okoli $800\text{ }^\circ\text{C}$ poveča za velikostni razred, kar preveč dvigne notranjo upornost celice. Upornost elektrolita lahko znižamo tako, da ga v zelo tanki plasti nanese na pedsintrano katodo ali anodo, ki je v tem primeru nosilni element celice. Druga možnost pa je izbira ionskega prevodnika, ki ima pri tej temperaturi nižjo upornost. Med vrsto ionskih prevodnikov se odlikujeta predvsem dva: s trivalentnimi ioni dopiran CeO_2 ter z dvovalentnimi ioni dopiran LaGaO_3 . Pomanjkljivost

ionskega prevodnika na osnovi cerijevega oksida je predvsem redukcija Ce^{4+} v Ce^{3+} na anodni strani, kar material spremeni v ionsko elektronski prevodnik ter tako zmanjša učinkovitost celice². Material na osnovi lantanovega galata je ionski prevodnik tako v oksidativni kot redukativni atmosferi z zanemarljivo elektronsko prevodnostjo. Lantanov galat je perovskit tipa ABO_3 , ki ima pri sobni temperaturi ortorombsko kristalno obliko tipa GdFeO_3 . Parametri celice pri $25\text{ }^\circ\text{C}$ so: $a = 0,5485\text{ nm}$, $b = 0,5521\text{ nm}$ in $c = 0,7771\text{ nm}$. Z višanjem temperature preide pri $152\text{ }^\circ\text{C}$ ortorombska struktura v romboedrično^{3,4}. Perovskitna oblika lantanovega galata je nekoliko popačena zaradi nagnjenih oktaedrov GaO_6 . Nagnjenost oktaedrov vpliva na migracijo kisikovih ionov v vrzelih. Manjši kot je nagib, lažja je migracija in s tem višja vrednost ionske prevodnosti LaGaO_3 ⁵.

Oksidne keramične prahove najpogosteje pripravljamo s kalcinacijsko metodo. Med postopki mokre kemije uporabljajo sintezo sol-gel, metodo trdnih raztopin prekursorjev, koprecipitacijo in druge. Zanimiva je tudi zgorevalna sinteza, pri kateri porabimo manj

energije, čas sinteze pa je bistveno krajši kot pri kalcinacijskem postopku.

Metodo zgorevalne sinteze iz citratno-nitratnega gela smo uspešno uporabili pri pripravi materialov na osnovi lantanovega kromita⁶, itrijevega kromita⁷ ter kompozitnih materialov NiO-YSZ⁸. Iz pregleda literature smo sklepali, da bodo za nastanek lantanovega galata potrebni ostrejši reakcijski pogoji (višje temperature sinteze), kar pa za osnovni postopek iz citratno-nitratnega gela ni bilo pričakovati. Sintezo smo zato izvedli s kalcinacijskim postopkom, zgorevalno sintezo iz citratno-nitratnega pa smo modificirali. Poleg citratno-nitratnih in urea-nitratnih reakcijskih zmesi smo uporabili še mešane urea-citratno-nitratne reakcijske zmesi. Na osnovi principa mešanih reductentov, so uspešno sintetizirali litijev aluminat⁹.

2 EKSPERIMENTALNO DELO

Reakcijske zmesi za zgorevalno sintezo smo pripravili tako, da smo kovinske nitrate in reductent raztopili v minimalni količini vode v ustreznem molskem razmerju. Molsko razmerje med citronsko kislino in nitratnimi ioni (c/n) je bilo 0,18, 0,19 in 0,23, razmerje med ureo in nitratom pa 0,83. V izhodni reakcijski raztopini v mešanem sistemu reductentov je bilo razmerje med citronsko kislino in nitratni 0,14, med ureo in nitratni pa 0,42. Reakcijske raztopine smo sušili pri znižanem tlaku (2,7 kPa) in temperaturi 60 °C. Gele smo segrevali na podlagi ali v komorni peči, dokler ni potekla reakcija. Sestave in reakcijski pogoji pri zgorevalnih sintezah vseh vzorcev so navedeni v **tabeli 1**.

Za primerjavo smo lantanov galat (La : Ga = 1 : 1) ter z lantanom bogato fazo La₄Ga₂O₉ (La : Ga = 2 : 1) pripravili še s kalcinacijsko metodo iz La(OH)₃ in Ga₂O₃, ki smo ju v ustreznem molskem razmerju z dodatkom etanola dobro premešali v ahatni terilnici. 0,5 g zmesi smo stisnili s tlakom 100 MPa v tableto s premerom 8

mm. Zmesi smo 60 min žgali pri temperaturah (700, 900, 1100, 1300) °C v silitni (cevni) peči.

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_α-radiacija).

3 REZULTATI IN DISKUSIJA

Lantanov galat smo pripravljali z zgorevalno sintezo iz raztopin. Poleg citratno-nitratnih in urea-nitratnih reakcijskih zmesi smo uporabili še mešane urea-citratno-nitratne reakcijske zmesi. Za izračun teoretičnih razmerij med reductenti in oksidanti smo uporabili princip kemije pogonskih goriv in eksplozivov¹⁰. Citratno-nitratni geli so se pri segrevanju najprej stali, pri tem pa so izhajale rumeno rjave pare (NO_x). Nadaljnje segrevanje je v vseh citratno-nitratnih gelih sprožilo samovzdrževalno reakcijo, ki je bila najhitrejša pri vzorcih C0,19p in C0,19k. Ti rezultati so skladni z ugotovitvami raziskav pri sintezi kompozitnega sistema NiO-YSZ, kjer so avtorji s kemijsko analizo dokazali, da se pri odparevanju vode pri povišani temperaturi in znižanem tlaku citratno-nitratno razmerje v gelih spremeni v korist reductenta⁸. Gel z začetnim molskim razmerjem c/n = 0,19 se tako najbolj približa stehiometrijskemu molskemu razmerju med citronsko kislino in nitratom, ki je 0,28. Pri samovzdrževalnih reakcijah plamena nismo opazili, zato smo sklepali, da je bila temperatura sinteze relativno nizka (pod 600 °C). Pri poskusih sinteze iz urea-nitratne reakcijske zmesi smo izračunali stehiometrijsko molsko razmerje med ureo in nitratom 0,83¹¹. Pri segrevanju te reakcijske zmesi samovzdrževalna reakcija ni potekla.

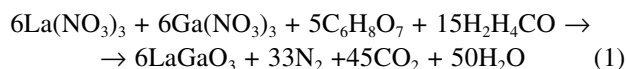
V nadaljevanju smo sintezo izvedli še v sistemu z mešanimi reductenti. Reductent ne sodeluje le v redoks-reakciji, temveč ima tudi vlogo kompleksanta, ki kovinske ione ohranja v raztopini pomešane na

Tabela 1: Reakcijski pogoji zgorevalnih sintez pri sintezi v plasti

Vzorec	Citronska/ nitratni	Urea/ nitratni	Citronska/ urea	Način vžiga	Potek sinteze
C0,18p	0,18			segreta podlaga	počasna samovzdrževalna reakcija brez gorenja
C0,19p	0,19			segreta podlaga	hitra samovzdrževalna reakcija
C0,19k	0,19			segrevanje v peči pri 500 °C	hitra samovzdrževalna reakcija
C0,23p	0,23			segreta podlaga	zelo počasna samovzdrževalna reakcija brez gorenja
U0,83p	0,83			segreta podlaga	reakcija ni potekla
CU1-3p	0,14	0,42	1:3	segreta podlaga	intenzivna samovzdrževalna reakcija
CU1-3_300	0,14	0,42	1:3	segrevanje v peči pri 300 °C	burna samovzdrževalna reakcija brez gorenja
CU1-3_500	0,14	0,42	1:3	segrevanje v peči pri 500 °C	burna samovzdrževalna reakcija z gorenjem
CU1-3_700	0,14	0,42	1:3	segrevanje v peči pri 700 °C	burna samovzdrževalna reakcija z rahlim plamenom

atomskega nivoju, dokler ne poteče zgorevalna reakcija. Princip mešanih reducentov predvideva, da vsekemu od kationov ustreza določen tip kompleksanta. Valenca

kationov je v lantanovem galatu pri obeh kationih enaka (3+), zato je smiselno razmerje med citronsko kislino in ureo v mešanem sistemu samo eno, tj. 1: 3. Redoks reakcija za ta primer zapišemo:



Tudi pri segrevanju gela mešanih reducentov (vzorec CU1-3p) se je ta najprej talil, pri tem pa so izhajale bele pare (H₂O). Nadaljnje segrevanje gela je v njem sprožilo intenzivno samovzdrževalno reakcijo, podobno kot pri citratno-nitratnih gelih. Ker pri reakciji plamena nismo opazili, smo sklepali, da tudi v tej reakcijski zmesi temperatura sinteze ni presegla temperature nastanka perovskitne oblike. Sinteze iz gelov mešanih reducentov smo ponovili še v komorni peči pri (300, 500 in 700) °C. S predgrevanjem reaktantov povečamo začetno temperaturo reakcijske zmesi in dosežemo pogoje, da poteče zgorevalna reakcija¹².

Sinteze iz gelov mešanih reducentov v komorni peči pri temperaturah 300 °C in 700 °C so bile podobne tistim iz citratno-nitratnih gelov, le da je bila reakcija bolj burna. Pri segrevanju gela iz mešanih reducentov pri temperaturi 500 °C pa je sinteza stekla po približno eni minuti. Gel se je najprej stalil, izhajale so bele pare, barva gela je iz bele najprej prešla v sivo, nato pa je v trenutku potekla reakcija, pri kateri se je produkt segrel do visoke temperature. Omenjeno sintezo prikazuje niz fotografij na **sliki 1**. Pri sintezi lantanovega galata iz narejenih poskusov ne moremo pokazati, kateremu kationu ustreza urea in kateremu citronska kislina, ker imata tako lantan kot galij enako valenco in porabita enako množino reducenta. D. Kim je s soavtorji⁸ ugotovil, da se aluminij veže s citronsko kislino. Po analogiji lahko sklepamo, da tudi Ga³⁺ bolj ustreza citronski kislina, La³⁺ pa v tem primeru urea. Tvorba močnejših kompleksov olajša sočasen razpad oksidanta in reducenta¹³.

S termično analizo smo ocenili zreaganost vzorcev po sintezi. Pri vseh vzorcih med segrevanjem v temperaturnem intervalu med 30 °C in 950 °C še potekajo



a) segrevanje gela



b) začetek reakcije



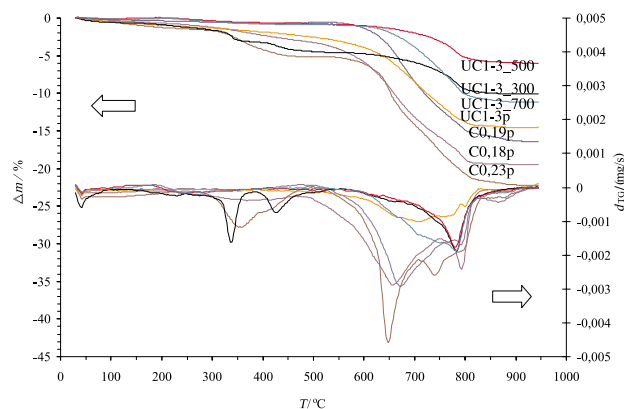
c) burna zgorevalna reakcija



d) produkt po zgorevalni sintezi

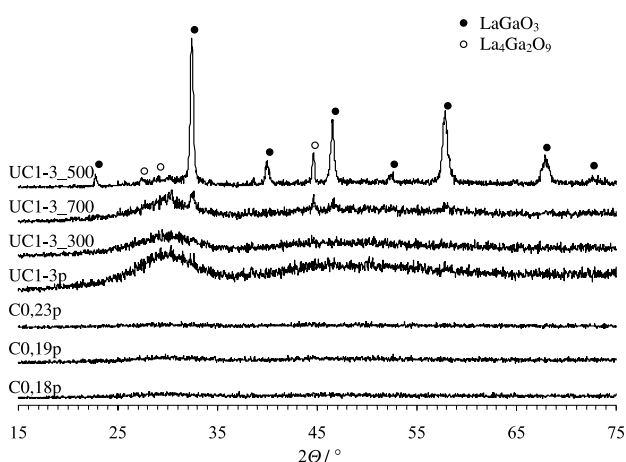
Slika 1: Slike poteka zgorevalne sinteze lantanovega galata z mešanim reducentom

Figure 1: Photographs of combustion synthesis in a mixed reducing system



Slika 2: TG/DTG analize vzorcev po sintezi

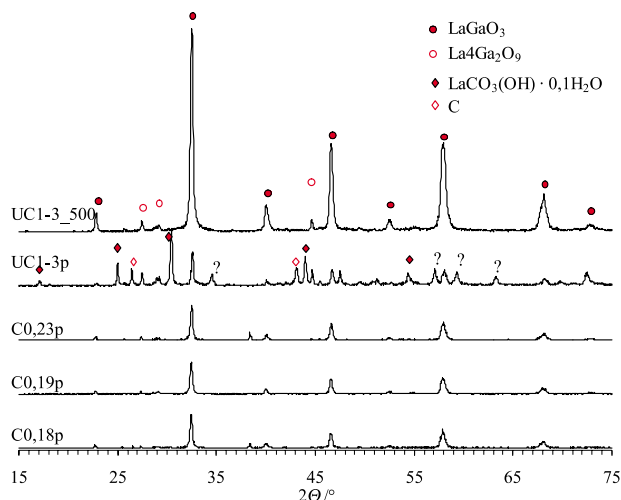
Figure 2: TG/DTG curves of samples after synthesis



Slika 3: Rentgenska praškovna analiza vzorcev po sintezi
Figure 3: X-ray diffraction pattern of samples after synthesis

spremembe mase (**slika 2**). Pri sintezi iz citratno-nitratnih gelov razmerje c/n vpliva na stopnjo pretvorbe. Izgube mase so pri sintezah iz citratno-nitratnih gelov od 15 % do 22 %. Najnižjo izgubo mase ima vzorec C0,19p tj. 15,1 %. Po rezultatih termične analize sklepamo, da temperatura sinteze pri teh vzorcih ni presežala 600 °C. Pri termični analizi produktov mešanih citrat-urea-nitratnih zmesi so izgube mase po sintezi manjše kot pri citratno-nitratnih produktih in se gibljejo do 6,2 % do 14,6 %. V skladu z opazovanji sintez smo najnižjo izgubo mase po sintezi ugotovili pri vzorcu CU1-3_500 (6,2 %), kjer je bila temperatura sinteze najvišja, zgorevalna reakcija pa najbolj intenzivna.

Z rentgensko praškovno analizo vzorcev po sintezi ter nekaterih produktov po kalcinaciji pri temperaturi 900 °C smo določali prisotnost kristalnih oblik. Temperaturo kalcinacije smo določili na osnovi temperature, pri kateri se pri termogravimetrični analizi zaključí zadnja sprememba mase. Produkti citratno-nitratnega postopka so po sintezi amorfni, kar smo pričakovali glede na nizko temperaturo sinteze. V materialih, pripravljenih iz mešanih citrat-urea-nitratnih reakcijskih zmesi, smo v vzorcu CU1-3_500 po sintezi ugotovili, da je prisoten lantanov galat ter sledovi sekundarne faze $\text{La}_4\text{Ga}_2\text{O}_9$, medtem ko v vzorcu CU1-3_700 lantanov galat šele pričinja kristalizirati. Vzorca CU1-3p in CU1-3_300 sta po sintezi amorfna (**slika 3**). Po kalcinaciji pri temperaturi 900 °C so vzorci citratno-nitratnega postopka kristalinični in kot glavno fazo vsebujejo LaGaO_3 ter z lantanom bogato sekundarno fazo $\text{La}_4\text{Ga}_2\text{O}_9$. V vzorcu CU1-3_500 ostane po kalcinaciji fazna sestava enaka kot pred njo. V vzorcu CU1-3p pa smo po kalcinaciji poleg perovskitne kristalne oblike in $\text{La}_4\text{Ga}_2\text{O}_9$, identificirali še $\text{LaCO}_3(\text{OH}) \cdot 0,1\text{H}_2\text{O}$ ter elementarni ogljik. V mešanem sistemu reductentov se prenizka temperatura sinteze izrazi v izločanju ogljika v obliki karbonata in v elementarni obliki. Nekaterih maksimumov tega vzorca manj mi uspelo identificirati (**slika 4**). S pripravo LaGaO_3 in $\text{La}_4\text{Ga}_2\text{O}_9$ s kalcinacij-



Slika 4: Rentgenska praškovna analiza vzorcev po kalcinaciji pri 900 °C
Figure 4: X-ray diffraction pattern of samples after calcination at 900 °C

skim postopkom smo poskušali pojasniti, zakaj se z lantanom bogata faza pojavlja skupaj s perovskitom. Iz zmesi $\text{La}(\text{OH})_3$ in Ga_2O_3 ($\text{La} : \text{Ga} = 1:1$) po žganju pri 700 °C in 900 °C z rentgensko praškovno analizo smo ugotovili prisotnost $\text{La}(\text{OH})_3$, La_2O_3 in Ga_2O_3 , po žganju nad 1100 °C pa sta prisotni fazi perovskit in nekaj z lantanom bogate faze. Pri žganju zmesi ($\text{La} : \text{Ga} = 2:1$) $\text{La}_4\text{Ga}_2\text{O}_9$ nastane že pri 700 °C in ga skoraj vedno spremlja lantanov galat.

4 SKLEP

Lantanov galat smo pripravljali z zgorevalno sintezo iz raztopin. V sistemih z enim reductentom (citratno-nitratnih in urea-nitratnih reakcijske zmesi) reakcije niso potekle ali pa je bila temperatura sinteze prenizka tudi po predgrevanju reakcijske zmesi. Eden od ključnih parametrov zgorevalne reakcije je eksotermnost, če gre za manj eksotermne reakcije, samovzdrževalna reakcija ne poteče¹². Lantanov galat nam je uspelo pripraviti v sistemu z mešanimi reductenti, po segrevanju reakcijske zmesi pri 500 °C v komorni peči. S predgrevanjem reaktantov smo zagotovili pogoje za samovzdrževalno reakcijo. V tako pripravljenem vzorcu (CU1-3_500) smo po sintezi kot tudi po kalcinaciji identificirali lantanov galat, skupaj s sledovi sekundarne faze $\text{La}_4\text{Ga}_2\text{O}_9$. Sinteza v mešanem sistemu reductentov je med zgorevalnim postopki obetavna za pripravo LaGaO_3 , saj je tudi pri utečenih postopkih zgorevalne sinteze, npr. glicin-nitratnem postopku, težko zagotoviti pogoje za nastanek LaGaO_3 brez dodatne kalcinacije.

Reducent ne sodeluje le v redoks-reakciji, temveč ima tudi vlogo kompleksanta, ki ohranja kovinske ione pomešane na atomskem nivoju. Tvorba močnejših kompleksov v reakcijski raztopini olajša sočasen razpad oksidanta in reductenta, kar smo dosegli samo v sistemu

mešanih reducentov. D. Kim je s soavtorji⁸ ugotovil, da se aluminij bolje veže s citronsko kislino. Če sklepamo po analogiji, se Ga^{3+} (kot Al^{3+}) močnejše veže na citronsko kislino, La^{3+} pa v tem primeru na ureo.

5 LITERATURA

- ¹ M. Mizuno, T. Yamada, T. Ohtake, Phase diagram of the system $\text{Ga}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3$ at high temperatures, *Yogio Kyokai-shi*, 93 (1985), 295–300
- ² S. Zha, C. Xia, X. Fang, H. Wang, D. Peng, G. Meng, Processing and electrical properties of doped- LaGaO_3 by gelcasting, *Ceramic International*, 27 (2001), 649–654
- ³ L. Vasylecho, A. Matkovski, A. Suchocki, D. Savytskii, I. Syvotkha, Crystal structure of LaGaO_3 and $(\text{La,Gd})\text{GaO}_3$ solid solutions, *Journal of Alloys and Compound*, 286 (1999), 213–218
- ⁴ H. M. O'Bryan, P. K. Gallagher, G. W. Berkstresser, C. D. Brandle, Thermal analysis of rare earth gallates and aluminates, *J. Mater. Res.*, 5 (1990), 183–189
- ⁵ P. R. Slater, J. T. S. Irvine, T. Ishihara, Y. Takita, The structure of the ion conductor $\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{Ga}_{0,8}\text{Mg}_{0,2}\text{O}_{2,85}$ by powder neutron diffraction, *Solid State Ionics*, 107 (1998), 319–323
- ⁶ K. Zupan, M. Marinšek, S. Pejovnik, J. Maček, K. Zore, Combustion synthesis and the influence of precursor packing on the sintering properties of LCC nanopowders. *J.Eur. Ceram. Soc.* (in print)
- ⁷ K. Zupan, M. Prodan, S. Pejovnik, Zgorevalna sinteza itrijevega kromita, *Mater in tehnol.* 36 (2002), 207–210
- ⁸ M. Marinšek, K. Zupan, J. Maček, Citrate-nitrate gel transformation behaviour during the synthesis of combustion derived NiO-YSZ Composite, *J. Mat. Res.* (in print)
- ⁹ D. Kim, K. Cho, J. Y. Park, Y. S. Kim, Combustion synthesis of Gamma-Lithium Aluminate, *Key Engineering Materials*, 161–163 (1999), 87–90
- ¹⁰ S. R. Jain, K. C. Adiga, A new approach to thermochemical calculations of condensed fuel-oxidizer mixtures, *Combustion and flame*, 40 (1981), 71–79
- ¹¹ M. R. Morelli and R. J. Brook, Combustion Synthesis of LaCrO_3 Powders, *Ceramic Transactions*, 51 (1995), 81–85
- ¹² C. R. Bowen and B. Derby, Selfpropagating high temperature synthesis of ceramic material, *British Ceram. Trans.*, 96 (1997), 25–31
- ¹³ L. A. Chick, L. R. Pederson, G.D. Maupin, J. L. Bates, L. E. Thomas, G. J. Exharos, Glycine-nitrate Combustion synthesis of Oxide Ceramics Powders, *Materials Letters*, 10 (1990), 6–12