

TERMIČNE LASTNOSTI CITRATNO-NITRATNIH GELOV ZA PRIPRAVO MEŠANEGA OKSIDA NiO-YSZ

A THERMO-ANALYTICAL STUDY OF THE CITRATE-NITRATE PRECURSORS FOR NiO-YSZ MIXED-OXIDE PREPARATION

Marjan Marinšek, Jadran Maček, Filip Plahutnik

Fakulteta za kemijo in kemijsko tehnologijo, Aškerčeva 5, 1000 Ljubljana, Slovenija
marjan.marinsek@uni-lj.si

Prejem rokopisa – received: 2002-11-13; sprejem za objavo – accepted for publication: 2003-02-04

Mešani kovinski oksidi na osnovi nikljevega oksida in z itrijevim oksidom stabiliziranega cirkonijevega oksida (NiO-YSZ) so bili pripravljene z zgorevalno sintezo iz ustreznih citratno-nitratnih gelov. Na dinamiko zgorevalne sinteze ima odločilen vpliv začetno molsko razmerje med citratom in nitratom. Zgorevalna sinteza poteka preko vmesne faze – taline. Glede na število intermediatov med zgorevanjem citratno-nitratnega gela razlikujemo dva tipa sinteze, predvsem po številu zaporednih stopenj med termično analizo prekurzorjev. Po katerem od obeh tipov bo potela zgorevalna sinteza na osnovi Zr, Y in Ni nitratov in citratov, je odvisno predvsem od citratno nitratnega razmerja, mase gela, ki reagira, in geometrije zgorevalne zmesi. Termične lastnosti citratno-nitratnih gelov so bile določene s TG-DTG- in DSC-tehniko.

Ključne besede: mešani oksidi NiO-YSZ, zgorevalna sinteza, termična analiza

Mixed metal oxides based on NiO-YSZ were prepared by combustion synthesis from citrate-nitrate precursors. The kinetics of the combustion synthesis is mainly controlled by the initial citrate-to-nitrate molar ratio, and other parameters as well. The formation of a liquid phase was observed during the advancement of the reaction front along the precursor tablet. Two different types of synthesis can be recognized from the results of the thermal characterization of these gels, the distinction being based on the number of consecutive peaks obtained during the testing of these reactive gels. Which particular type of synthesis will occur depends mainly on the citrate-to-nitrate molar ratio, the amount of the reactive gel that undergoes the reaction and the sample geometry. The thermal properties of the reactive precursors were determined using TG-DTG and DSC analyses.

Key words: mixed metal oxides NiO-YSZ, combustion synthesis, thermal analysis

1 UVOD

Večkomponentni keramični oksidi se navadno pripravljajo z mehanskim mešanjem posameznih komponent in kasnejšo termično obdelavo mešanice¹. Takšna priprava večkrat vodi do oblikovancev, ki vsebujejo trdne aglomerate in se težko sintrajo do visokih relativnih gostot. Zaradi naraščajoče potrebe po pripravi kompleksnih, vendar homogenih keramičnih oksidov za nekatere električne in magnetne aplikacije, ki morajo imeti kontrolirano porazdelitev velikosti delcev, se v zadnjem času hitro razvijajo nekatere specialne tehnike priprave mešanih kovinskih oksidov²⁻⁶. Med temi alternativnimi metodami je še posebej zanimiva t. i. zgorevalna sinteza, ki zaradi svoje narave ne vključuje dodatne termične obdelave nastalega produkta za pripravo mešanega oksida. Zgorevalna sinteza je zasnovana na redoks sistemu, ki skozi hitro interakcijo med reducentom in oksidantom v zmesi (zgorevanje) sprosti mnogo toplote, kar pripomore k nastanku mešanega oksida^{7,8}. Kot oksidant lahko v takšnem sistemu nastopa nitrat, reducent pa je lahko citrat, EDTA, glicin, urea, karbohidrazid itd. Citratno-nitratna začetna snov med zgorevalno reakcijo reagira neeksplozivno, zato je priprava mešanega oksida relativno enostavna. Zaradi visoke temperature, ki se razvije med zgorevalno reakcijo, je nastali mešani oksid navadno kristaliničen.

Če pripravimo začetno snov za zgorevalno sintezo iz raztopine, lahko s tem zagotovimo visoko homogenost nastalega produkta.

Termične lastnosti začetne snovi za zgorevalno sintezo in samo citratno-nitratno zgorevalno reakcijo je študiral več avtorjev⁹⁻¹². Opisana sta dva tipa citratno-nitratne zgorevalne reakcije¹³. Za prvi tip reakcije je značilno, da reagenta med seboj reagirata v eni sami stopnji. Takšen tip katalizirajo nekateri kovinski ioni (Fe, Ni, Ag, Cu, Co). Drugi tip reakcije poteka preko več zaporednih dekompozicijskih stopenj, ki vodijo do nastanka vmesnih spojin.

V prispevku je opisana priprava mešanega oksida NiO-YSZ po metodi citratno-nitratne zgorevalne sinteze. Ta sistem je bil izbran zaradi uporabe NiO-YSZ za pripravo materialov v nekaterih elektrokatalitskih aplikacijah, kot je anodna elektro-oksidacija goriva v gorivni celici. Namen prispevka je razložiti vpliv eksperimentalnih razmer na termično stabilnost začetne snovi in lastnosti končnih produktov.

2 EKSPERIMENTALNI DEL

Sistem za zgorevalno sintezo je bil zasnovan na reakcijah med komponentami citratno-nitratnega gela. Gel je bil pripravljen z raztapljanjem $ZrO(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$

(3,60 g), Y_2O_3 (0,27 g), $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (8,20 g), citronske kisline in dušikove (V) kisline (65-odstotna, 1,8 ml) v vodi (50 ml). Začetno molsko razmerje citrata in nitrata (c/n začetni) smo spreminjali z dodatkom citronske kisline od 0,13 do 0,33. Reakcijski gel smo pripravili z uparevanjem pripravljene raztopine v rotavaporju (3 h, 60 °C, 26,6 mbar). Reakcijske gele smo zmleli in stisnili v tablete (17 MPa, ϕ 12 mm, h 30 mm). Zgorevalno reakcijo smo inicirali točkovno na vrhu tablete s plamenom malega plinskega gorilnika.

Maksimalna temperatura reakcije je bila določena z uporabo termočlena Pt-Rh-Pt oziroma pirometra. Hitrost zgorevanja smo določili z meritvijo mase tablete in časa gorenja tablete. Deleža Ni in Zr v končnih produktih za kontrolo končne sestave mešanega oksida sta bila določena volumetrično (EDTA-titracija). Vsebnost vode v reakcijske gelu je bila določena s Karl Fisherjevo titracijo. Za določitev nitrata v reakcijskem gelu ter izračun končnega razmerja citrat/nitrat (c/n, končni) je bila uporabljena standardna spektrofotometrična metoda. Termične lastnosti reakcijskih gelov smo spremljali s termoanalizatorjem Mettler TG-50 in DSC 20. Za določitev kristalne strukture smo uporabili aparat Philips PW-1710. Specifična površina vzorcev je bila določena z aparaturom Micromeritics Gemini II 2370.

3 REZULTATI IN DISKUSIJA

Za zgorevalno sintezo velja, da morata za samozdrževalno reakcijo med oksidantom in reducentom reagirati dovolj veliki množini citrata in nitrata, ki morata biti oblikovani v primerno geometrijsko obliko. Z množino in obliko reaktantov mora biti zagotovljen prenos toplote med področjem reakcije in nezreagiranimi reaktanti. Zgorevalna reakcija je tem bolj intenzivna, čim bižje je razmerje med oksidantom in reducentom stehiometrijski vrednosti.

Ker proces priprave reakcijskega gela vključuje sušenje le-tega pri znižanem tlaku in pri povišani temperaturi, lahko med tem procesom poleg vode iz sušečega se gela izhajajo tudi nitrati. Delež nitrata v posušenih citratno-nitratnih izhodnih snoveh smo določili spektrofotometrično s predhodno redukcijo le-teh do nitritov. Z izhajanjem nitrata se spremeni molsko

razmerje citrat/nitrat (c/n, končni), kar bistveno vpliva na hitrost in intenzivnost zgorevalne reakcije. Vpliv molskega razmerja citrat/nitrat na temperaturo in hitrost zgorevanja reakcijskega gela je predstavljen v **tabeli 1**. Najvišja temperatura (1180 °C) in hitrost zgorevanja (0,09 g/s) reakcijskega gela je bila opažena pri vzorcu D. Oba reakcijska parametra se znižujeta, če se končno citratno/nitratno razmerje poviša ali zniža. Končno reakcijsko razmerje c/n 0,20 pri vzorcu A ne omogoči samovzdrževalne zgorevalne reakcije.

Potek zgorevalnega procesa smo spremljali tudi s termoanalitskimi metodami. Proces zgorevalne sinteze smo simulirali v DSC-aparaturi. Rezultati DSC-meritev kažejo, da zgorevalna sinteza iz citratno-nitratne začetne snovi poteka v treh stopnjah (**slika 1**). Za prvo stopnjo med 150 °C in 190 °C je značilen močan eksotermen efekt. Temperaturni interval eksotermnega efekta in višina DSC-maksimuma reakcije zgorevalne sinteze med 150 °C in 190 °C sta praktično neodvisna od atmosfere v peči za vse vzorce. Tudi v drugi stopnji sinteze med 200 °C in 300 °C atmosfera bistveno ne vpliva na DSC-krivulje. Prekrivajoči eksotermni maksimumi v drugi stopnji zgorevalne sinteze nakazujejo na več zaporednih reakcij med razpadom citratno-nitratne izhodne snovi. Bistvena razlika med DSC-odzivi citratno-nitratnih izhodnih snovi z različnimi razmerji c/n pri segrevanju v atmosferi zraka ali argona je opazna v tretji stopnji zgorevalne sinteze v temperaturnem območju med 300 °C in 380 °C. V tej stopnji je lahko DSC-signal za reakcijski gel eksotermen ali endotermen, odvisno od atmosfere, v kateri se izvaja meritve. Prav tako se izkaže, da je DSC-signal med 300 °C in 380 °C intenzivnejši, če je razmerje c/n večje. Na osnovi DSC-krivulj in nekaterih preliminarnih rezultatov identifikacije plinov, ki zapuščajo sistem med zgorevalno sintezo, sklepamo, da tretja stopnja zgorevalne sinteze med 300 °C in 380 °C ni povezana z razpadom citratno-nitratnega gela, ampak je posledica gorenja preostalega citrata z zrakom.

Toplotne efekte med zgorevalno sintezo spremlja izguba mase. Spremembe mase vzorcev citratno-nitratnih gelov med zgorevalno sintezo smo spremljali s TG-DTG-analizo v zraku (**slika 2**). TG-DTG-analiza pokaže, da razmerje citrat/nitrat v reakcijskem gelu

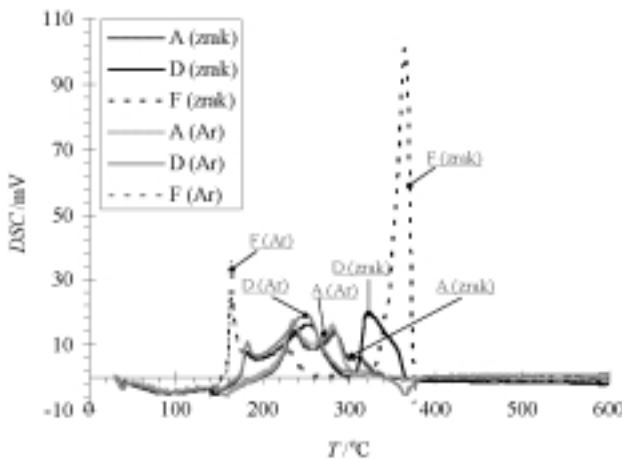
Tabela 1: Nekateri parametri zgorevalne reakcije med citratom in nitratom
Table 1: Citrate-nitrate combustion reaction parameters

Vzorec	c/n začetni	c/n končni	$T_{maks.}/^{\circ}C$	$v/(g\ s^{-1})$	barva produkta
A	0,13	0,20		ni samovzdrževalne reakcije	sivo-zelena
B	0,14	0,21	460	večkratna iniciacija reakcije	sivo-zelena
C	0,15	0,23	590	0,05	sivo-zelena
D	0,18	0,27	1180	0,09	sivo-zelena
E	0,23	0,34	1070	0,07	črna
F	0,28	0,41	890	0,03	siva
G	0,33	0,46	690	0,01	siva

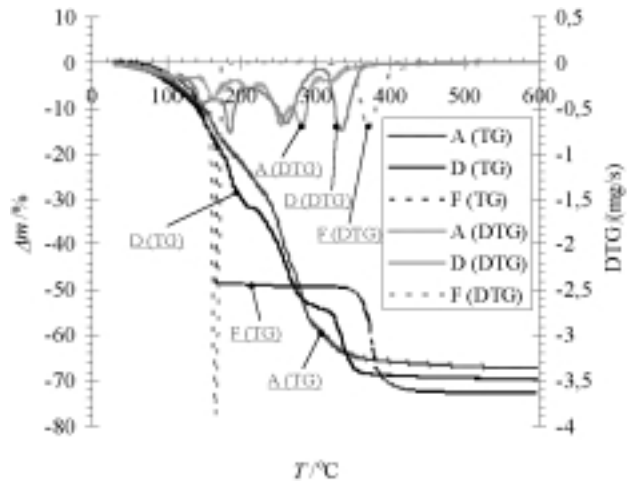
c/n = molsko razmerje citrat/nitrat

bistveno vpliva na termično stabilnost gela. Če je razmerje citrat/nitrat v reakcijskem gelu pred sintezo relativno nizko (vzorec A, končni c/n = 0,20) TG-DTG-analiza razkrije več zaporednih stopenj izgube mas. Prvo območje hitrejšje izgube mase za vzorec A je v temperaturnem intervalu med 140 °C in 180 °C. Med 200 °C in 300 °C TG-DTG-krivulji sledita vzorcju DSC-krivulje, kar pomeni, da je vsak toplotni efekt v tem temperaturnem intervalu povezan z ustrežno izgubo mase. Po končani zadnji stopnji izgube mase med 300 °C in 380 °C vzorec A izgubi 70,2 % prvotne mase. S povečevanjem citratno-nitratnega razmerja DTG-efekti intenzivne izgube mase v temperaturnih območjih od 140 °C do 180 °C in od 300 °C do 380 °C naraščajo. Nasprotno, DTG-efekti intenzivne izgube mase v temperaturnem območju od 200 °C do 300 °C s povečevanjem citratno-nitratnega razmerja postajajo vedno manj izraziti. Če je citratno-nitratno razmerje v vzorcju relativno visoko (vzorec F, končni c/n = 0,41) sta opazni samo še dve področji intenzivne izgube mase pri 160 °C in 380 °C. Končni izgubi mas vzorcev D in F sta bili 70,5 % ter 72,7 %.

Kristaliničnost produktov, pripravljenih iz citratno-nitratnih gelov z različnimi razmerji c/n, smo določili z rentgensko praškovno difraktometrijo (slika 3). Rentgenogrami vzorcev pokažejo, da so vsi vzorci po sintezi kristalinični, vendar pa je stopnja kristaliničnosti za vzorce različna in je odvisna od temperature sinteze in časa izpostavljenosti materiala relativno visokim temperaturam. Višja temperatura sinteze in daljši čas, v katerem se material nahaja pri tej visoki temperaturi, vodita do bolj kristaliničnih vzorcev. Glede na rezultate, predstavljene na sliki 3, je stopnja kristaliničnosti najvišja za vzorca D in E. Rentgenograma vzorcev D in E kažeta relativno nizko ozadje ter relativno ozke maksimume. Oba vzorca med sintezo dosežeta tudi najvišje temperature (1180 °C in 1070 °C). Nasprotno je stopnja kristaliničnosti v vzorcjih, ki so bili sintetizirani



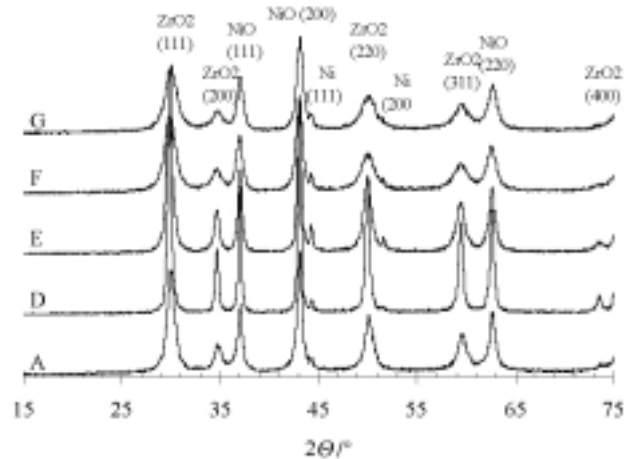
Slika 1: DSC-krivulje citratno-nitratnih reakcijskih gelov pri segrevanju v atmosferi zraka ali argona
Figure 1: DSC curves of different citrate-nitrate precursors in air or argon atmospheres



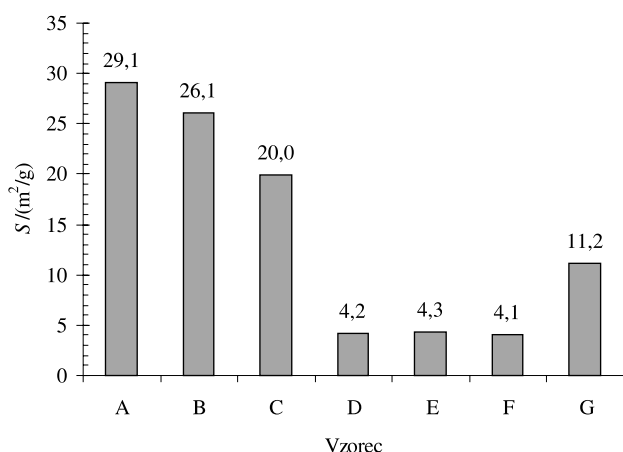
Slika 2: TG-DTG krivulje vzorcev A, D in F pri segrevanju v zraku
Figure 2: TG-DTG curves of samples A, D and F in air

pri nižjih temperaturah, kljub daljšim časom sinteze, nižja (vzorca A in G). Glavni kristalni fazi, ki smo ju identificirali v vzorcjih po sintezi, sta bili NiO in kubična faza ZrO₂. Poleg omenjenih faz vsi vzorci po sintezi vsebujejo tudi elementarni Ni. Eden izmed možnih razlogov za prisotnost elementarnega niklja v vzorcjih (po reakciji med citratom in nitratom) so redukcijski pogoji med samo sintezo. Ker med pripravo reakcijskega gela del nitratov odpari, vsebuje citratno-nitratna izhodna snov presežek goriva (citrate). Presežek citrate lokalno vzpostavi redukcijske pogoje, ki preprečijo oksidacijo že oblikovanih nikljevih delcev.

Iz širitve uklonskih maksimumov rentgenogramov smo ocenili velikosti kristalitov v pripravljenih vzorcjih. Izračunane vrednosti velikosti kristalitov različnih vzorcev (po Shererju) za ravnino YSZ (111) so: 7 nm (vzorec A), 7 nm (vzorec D), 17 nm (vzorec E), 31 nm (vzorec F) in 8 nm (vzorec G) ter za ravnino NiO (111): 16 nm (vzorec A), 13 nm (vzorec D), 23 nm (vzorec E), 61 nm (vzorec F) in 11 nm (vzorec G).



Slika 3: Rentgenogrami vzorcev A-G po sintezi
Figure 3: X-ray patterns of samples A-G after the synthesis



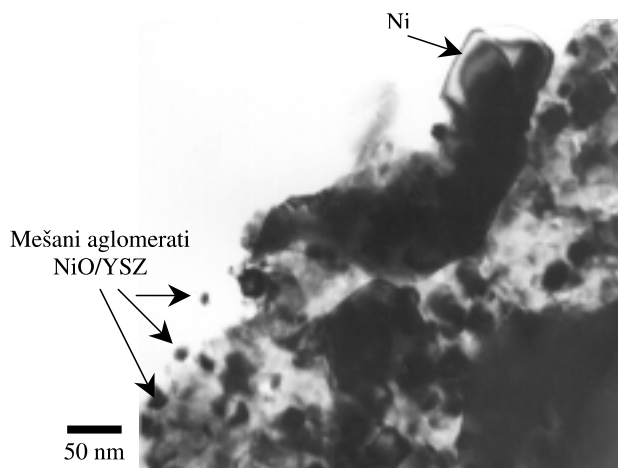
Slika 4: Specifična površina vzorcev mešanih oksidov NiO/YSZ, pripravljenih iz citratno-nitratnih gelov z različnimi razmerji c/n

Figure 4: Results of specific-surface-area measurement of different NiO-YSZ mixed oxides prepared by the combustion method

Močno odvisnost od razmerja c/n v reakcijskem gelu kažejo tudi rezultati meritev specifične površine pripravljenih mešanih oksidov (slika 4). Najvišjo specifično površino kažejo vzorci, pripravljeni iz citratno-nitratnih izhodnih snovi, bogatih z oksidantom (vzorci A, B in C). Specifična površina se nato znižuje z naraščajočim razmerjem c/n in doseže minimum pri vzorcih D, E in F ($\approx 4,2$ m²/g). Z nadaljnjim povečevanjem razmerja c/n v reakcijskem gelu se specifična površina pripravljenega mešanega oksida zopet poveča (vzorec G). Rezultati meritev specifične površine vzorcev so verjetno posledica sinteznih razmer. Vzorci z relativno nizkim (A, B C) ali visokim (G) razmerjem c/n gorijo pri bistveno nižjih temperaturah kot vzorci, katerih razmerja c/n so v intervalu 0,27–0,41 (D, E in F). Višja temperatura sinteze lahko posledično povzroči delno sintranje sintetiziranih oksidnih prahov in s tem znižanje vrednosti specifične površine vzorcev.

S poznanjem teoretične gostote in ob predpostavki, da so pripravljene delci prahov sferične oblike, lahko iz meritev specifične površine izračunamo velikosti nadomestnih sfer. Izračunana povprečna velikost nadomestnih sfer vzorca A je ≈ 16 nm vzorca D pa ≈ 105 nm. Primerjava izračunanih vrednosti velikosti nadomestnih sfer iz meritev specifične površine in velikosti kristalinitov, določenih iz rentgenogramov vzorcev A in D, kaže, da se pripravljene prahovi vzorca D med sintezo delno sintrajo, medtem ko je temperatura gorenja vzorca A za sintranje prenizka.

Stopnjo aglomeriranosti in naravo pripravljenih mešanih prahov NiO/YSZ smo skušali oceniti tudi na osnovi TEM-posnetkov. Na sliki 5 je predstavljen TEM posnetek vzorca D. Na osnovi slike lahko ocenimo, da je velikost mešanih aglomeratov NiO/YSZ v velikostnem razredu nekaj nanometrov do nekaj 10 nm. Na sliki 5 je označeno tudi zrno elementarnega Ni, ki pa je za velikostni razred večje od zrn pripravljenih oksidov.



Slika 5: TEM-posnetek vzorca D po sintezi

Figure 5: TEM pattern of sample D

4 SKLEP

Oksidni prahovi NiO/YSZ so bili pripravljene z metodo zgorovalne sinteze iz citratno-nitratne izhodne zmesi. Na dinamiko širjenja zgorovalnega vala skozi reakcijsko zmes odločujoče vpliva razmerje oksidant/reducent. Najvišje hitrosti zgorovanja citratno-nitratnega gela (0,09 g/s) smo dosegli v primeru razmerja c/n 0,27. Če se razmerje c/n odmika od vrednosti 0,27 navzgor ali navzdol, se hitrost zgorovanja reakcijskega gela zmanjša. V skrajnem primeru (c/n = 0,20) reakcija med citratom in nitratom ni več samovzdrževalna. Rezultati termične analize pokažejo, da zgorovalna sinteza citratno-nitratnega gela poteka v treh stopnjah. Prvi dve stopnji v temperaturnih intervalih od 140 °C do 180 °C ter od 200 °C do 300 °C sta povezani z reakcijo med citratom in nitratom. Tretja stopnja sinteze v temperaturnem intervalu 300 °C in 380 °C je verjetno posledica gorenja preostanka goriva v zraku. Temperature sinteze zagotavljajo kristalinično urejenost vzorcev. Stopnja kristaliničnosti urejenosti vzorcev je višja z višjo temperaturo sinteze. Obratno se specifična površina pripravljenih prahov manjša z višanjem temperature sinteze. Narava zgorovalne sinteze in reakcijski pogoji vodijo do nastanka nanokristaliničnega materiala. Velikost kristalinitov NiO in YSZ, pripravljenih z zgorovalno sintezo, je v velikostnem razredu nekaj nanometrov do nekaj 10 nanometrov.

5 LITERATURA

- Cousin, P., Ross, R. A., Preparation of mixed oxides: a review, *Material Science and Engineering*, A130, (1990), 119–125
- Johnson, Jr., W., *Sol-Gel processing of ceramics and glass*, *Ceramic Bulletin*, 64 (1985) 12, 1597–1602
- Sale, F. R., Application of Freeze-Drying in Metallurgy and Material Science, *Metall. Mater. Technol.*, 9 (1977) 8, 439–443
- Schubert U., New Materials by Sol-Gel Processing: Design at the Molecular Level, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (1996) 16, 3343–3348

- ⁵ Bilger, S., Blass, G., Forthmann, R., *Sol-Gel Synthesis of Lanthanum Chromite Powder*, J. Eur. Ceram. Soc., 17 (1997), 1027–1031
- ⁶ Munir, Z. A., Anselmi-Tamburini, U., Self Propagating Exothermic reactions: The Synthesis of High-Temperature Materials by Combustion, Mater. Sci. Reports, 3 (1989) 7/8, 277–365
- ⁷ Pederson, L. R. Maupin, G. D., Weber, W. J., McReady, D. J., Stephens, R. W., *Combustion Synthesis of Yttrium Barium Copper Oxide (YBa₂Cu₃O_{7-x}): Glycine Metal Nitrate Method*, Mater. Letters, 10 (1991) 9/10, 437–443
- ⁸ Kingsley, J. J., Pederson, L. R., Combustion Synthesis of Perovskite LnCrO₃ Powders Using Ammonium Dichromate, Mater. Letters, 18 (1993), 89–96
- ⁹ Wang, H. W., Hall, D. A., Sale, F. R., Effects of Metal Salts on the Thermal Decomposition of EDTA-Gel Precursors for Ferroelectric Ceramic Powders, Journal of Thermal Analysis, 42 (1994), 823–838
- ¹⁰ Wang, H. W., Hall, D. A., Sale, F. R., A Thermoanalytical Study of the Metal Nitrate-EDTA Precursors for Lead Zirconate Titanate Ceramic Powders, Journal of Thermal Analysis, 41 (1994), 605–620
- ¹¹ Fransaeer, J., Roos, R., Delaey, L., Van Der Biest, O., Arkens, O., Celis, P., *Sol-Gel Preparation of High-T_c Bismuth Calcium Strontium Copper Oxide and Atrium Barium Coper Oxide Superconductors*, Appl. Phys., 65 (1989) 8, 3277–3279
- ¹² Anderton, D. J., Sale, F. R., *Produstion of Conducting Oxide Powders by Amorphous Citrate Process*, Powder Metallurgy, Group Meet., 1979, Paper 16, 21
- ¹³ Courty, P., Ajot, H., Marcilly, C. and Delmon, B., Highly Dispersed Mixed Oxides on Oxide Solutions Obtained by Pyrolysis or Amorphous Precursors, Powder Technol., 7 (1973) 1, 21–38