

# СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ХРОМИТА ЛАНТАНА–СТРОНЦИЯ

*Л.А. Пережогина, Н.Н. Лантев, А.П. Ткаченко, И.Ю. Орлова,  
Е.Н. Ковалёва, Л.А. Чебурина*

Российский федеральный ядерный центр —  
ВНИИ технической физики имени академика Е.И. Забабахина, г. Снежинск

Представлены результаты исследования свойств порошков хромита лантана–стронция, синтезированных из раствора тремя методами: совместным осаждением гидроксидов, разложением нитратов и оксикислотным (через аморфный прекурсор). Проверено влияние условий обжига на полноту синтеза, стойкость к воздействию воды, исследована температурная устойчивость, проведен анализ кристаллической структуры, определены пикнометрическая плотность и гранулометрический состав образцов порошка, синтезированного различными методами.

Перовскитные оксиды состава  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CrO}_3$  являются объектом исследований многих авторов как перспективный материал для твердооксидных топливных элементов [1]. Этот керамический материал обладает рядом важных в практическом отношении свойств: высокая химическая стойкость в окислительной и восстановительной атмосферах, высокая температура плавления, совместимость с другими материалами единичного ТЭ по КЛТР, низкое удельное сопротивление при высоких температурах. В публикациях последних лет довольно широко представлены методы приготовления этого керамического материала, однако остается актуальной проблема получения порошков ХЛС, сочетающих хорошие технологические свойства (способность к спеканию и получению газоплотных образцов) с высокими электрическими характеристиками.

Изучение кристаллической структуры, ее связи с электропроводностью, условиями синтеза, температурой и уровнем легирования имеет большое значение для целенаправленного изменения физико–химических свойств исследуемых материалов. В настоящей работе представлены результаты исследования свойств порошков ХЛС, синтезированных тремя методами: совместным осаждением гидроксидов, разложением нитратов и пиролитическим разложением комплексных соединений металлов с карбоновыми кислотами.

## 1. МАТЕРИАЛЫ, МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ И ОБОРУДОВАНИЕ

Исходными материалами для синтеза ХЛС являлись: оксид лантана марки ЛаО–Д, прокаленный при 1100 °С; соли хрома  $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Cr}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ ; соли стронция  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$  и  $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .

Стехиометрический состав синтезированных порошков контролировался по содержанию массовых долей лантана, стронция и хрома. Лантан определялся дифференциальным фотоколориметрическим методом с арсеназо III на спектрофотометре "Spekol-11", суммарная погрешность определения  $\Delta = \pm 1,1\%$ ,

стронций определялся пламенно–фотометрическим методом ( $\Delta = \pm 0,5\%$ ), хром — атомно–абсорбционным методом ( $\Delta = \pm 1,0\%$ ). Пламенно–фотометрический и атомно–абсорбционный анализы проводились на атомно–абсорбционном спектрофотометре ААС–30. Плотность синтезированных порошков определялась пикнометрическим методом. Удельная поверхность порошков ХЛС определялась на приборе ПСХ–4. Средний размер частиц рассчитывался, исходя из найденных значений внешней удельной поверхности и пикнометрической плотности.

Термогравиметрическое исследование проводилось на термоаналитической установке "Деривато–граф Ц" в условиях динамического нагрева от 20 до 800 °С в воздушной среде. Рентгенографическое исследование образцов ХЛС выполнено на дифрактометре Дрон–3М на Сг– $K_{\alpha}$ –излучении с ванадиевым фильтром. Молекулярные спектральные характеристики в ИК–области спектра, используемые для идентификации веществ, записывались на спектрофотометре "Spekord M–80" с рабочей областью 200–4000 см<sup>-1</sup> по базовой программе.

## 2. ТЕХНОЛОГИЯ СИНТЕЗА ПОРОШКОВ ХЛС

Соотношение исходных компонентов соответствовало химической формуле  $La_{0,84}Sr_{0,16}CrO_3$ . Краткое описание методов синтеза представлено ниже.

*Нитратный метод:* раствор смеси нитратов лантана, стронция и хрома, взятых в требуемом соотношении, упаривался досуха и подвергался обжигу. Обжиг проводился в атмосфере кислорода в три стадии.

*Гидроксидный метод:* готовился раствор смеси солей лантана, стронция и хрома, содержание стронция в стартовом растворе бралось в два раза больше стехиометрического с учетом растворимости гидроксида стронция. Горячий раствор смеси солей добавлялся к 25 %–му раствору  $NH_4OH$ . Осадок гидроксидов отделялся, сушился при 110 °С и обжигался в три стадии.

*Пиролиз аморфных прекурсоров:* метод основан на получении промежуточного рентгеноаморфного порошка (прекурсора), представляющего собой смесь комплексных соединений металлов с карбоновыми кислотами. В качестве комплексообразователей использовались оксиянтарная кислота (оксиметод) и лимонная кислота (гель–цитратный метод), определяющим при этом являлось соотношение суммы катионов металлов и комплексообразователя. Одномолярный раствор смеси нитратов лантана, стронция и хрома добавлялся к раствору комплексообразователя, упаривался до образования геля. При дальнейшем нагревании гель самовоспламенялся и сгорал. Полученная зола подвергалась обжигу.

Условия обжига для всех методов приведены в табл. 1.

С целью установления необходимой температуры и продолжительности обжига, обеспечивающих полноту синтеза и получение однофазного порошка, не содержащего промежуточных продуктов, проводился контроль на разных ступенях обжига. Для этого часть порошка после каждой ступени обжига подвергалась отмывке горячей дистиллированной водой. Сравнивались химический состав и структурные характеристики (РСА–, ИКС– и ТГА–методами) порошков до и после отмывки на разных стадиях обжига.

Таблица 1

## Условия получения порошков хромита различными методами

Метод синтеза	Условия обжига			
	Стадия	Температура, °С	Длительность, ч	Газовая среда
Нитратный	I	700	6	O <sub>2</sub>
	II	1000	12	O <sub>2</sub>
	III	1250	24	O <sub>2</sub>
Гидроксидный	I	700	6	O <sub>2</sub>
	II	1000	12	O <sub>2</sub>
	III	1250	24	O <sub>2</sub>
Оксиметод	I	700	4	воздух
	II	900	6	воздух
	III	1250	12	воздух
	I	700	4	воздух
	II	900	6	воздух
	III	1250	12	O <sub>2</sub>
Гель–цитратный	I	1000	12	воздух
	II	1250	12	O <sub>2</sub>

## 3. РЕЗУЛЬТАТЫ

Проверено влияние условий обжига на полноту синтеза при использовании разных методов приготовления порошков. Проведены исследования химического состава порошков на разных стадиях обжига и гранулометрического состава порошков, полученных разными методами (табл. 2).

Результаты исследования порошков ХЛС методами РСА, ИКС и ТГА показали, что независимо от методов синтеза, для внедрения стронция в решетку перовскита температура заключительной стадии обжига должна быть не менее 1250 °С. В случае нитратного и гидроксидного методов обжиг требуется проводить в атмосфере кислорода. В то же время при использовании оксикислотного метода полнота синтеза достигается как в атмосфере кислорода, так и на воздухе.

Сделаны дифрактограммы порошков ХЛС, синтезированных нитратным, гидроксидным, оксикислотным методами, и чистого хромита лантана (рис. 1). Образец LaCrO<sub>3</sub> (кривая 5) относится к орторомбическому перовскиту с параметрами ячейки  $a = 5,5201 \text{ \AA}$ ,  $b = 7,776 \text{ \AA}$ ,  $c = 5,4866 \text{ \AA}$ . На кривых 1, 2, 3, 4, представляющих дифрактограммы порошков ХЛС, отмечается появление пика справа от основной линии (увеличенный фрагмент представлен на рис. 2), который свидетельствует об образовании новой фазы, отнесенной к ромбоэдрическому перовскиту хромита лантана с внедрением стронция в решетку.

Таблица 2

**Состав, условия обжига и результаты  
химического, гранулометрического анализа порошков ХЛС**

Метод синтеза	Стадия обжига, газовая среда	Результат химического анализа до/после отмывки			Средний размер частиц, мкм
		La, %	Sr, %	Cr, %	
Нитратный	I – O <sub>2</sub>	52,2/52,2	5,7/4,5	20,8/20,8	1,9
	II – O <sub>2</sub>				
	III – O <sub>2</sub>				
Гидроксидный	I – O <sub>2</sub>	46,9/56,1	6,9/0,3	20,0/20,0	
	II – O <sub>2</sub>				
	III – O <sub>2</sub>				
Оксиметод	I – воздух	52,2/52,5	6,0/0,6	23,0/23,0	0,7
	II – воздух		6,0/1,3		
	III – воздух		5,3/5,1		
	I – воздух	51,6/51,5	6,0/0,6	21,5/20,6	1,24
	II – воздух		6,0/1,5		
	III – O <sub>2</sub>		6,0/6,0		
Гель–цитратный	I – воздух	51,2/52,1	5,0/2,46	18,6/18,5	2,6
	II – O <sub>2</sub>		4,8/3,6		

Результаты анализа ИК–спектров показали, что интенсивность основных максимумов (~400 и 600 см<sup>-1</sup>) хромитов лантана–стронция находится практически в обратной зависимости от концентрации стронция в решетке перовскита, что позволяет использовать метод ИКС для контроля полноты синтеза ХЛС. Основные эксплуатационные характеристики спеченных образцов из порошков ХЛС, изготовленных нитратным и цитратным методами, представлены в табл. 3.

Таблица 3

**Сравнительные характеристики образцов ХЛС,  
приготовленного нитратным и цитратным методами**

Измеренные характеристики	Метод приготовления порошка ХЛС	
	нитратный	цитратный
Относительная плотность спеченных образцов, % ( $\rho_{\text{обр}}/\rho_{\text{порошок}}$ )	83,3	90,6
Коэффициент газопроницаемости, м <sup>2</sup> /с · атм.	$4,2 \cdot 10^{-7}$	$\leq 1 \cdot 10^{-9}$
Коэффициент температурного расширения, 1/°C	$(9,5-9,9) \cdot 10^{-6}$	$(10,5-11,0) \cdot 10^{-6}$
Удельная проводимость, См/см		
на воздухе	25	24
в атмосфере Н <sub>2</sub>	4,7	6,1

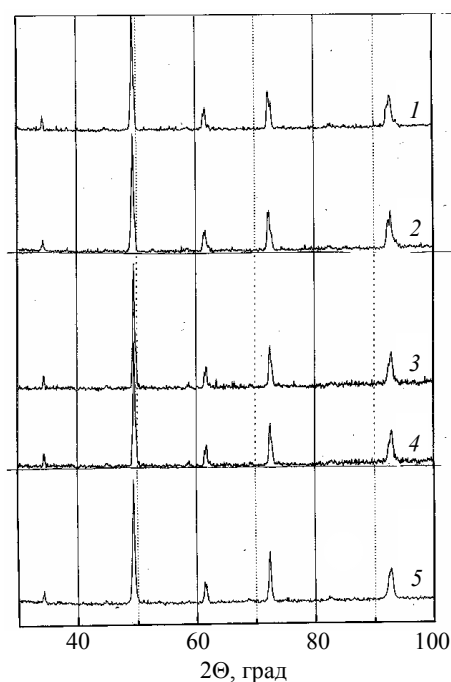


Рис. 1. Дифрактограммы порошков ХЛС:

1 — нитратный метод; 2 — гидроксидный метод; 3 — оксиметод (обжиг на воздухе); 4 — оксиметод (обжиг в атмосфере кислорода); 5 — образец  $\text{LaCrO}_3$

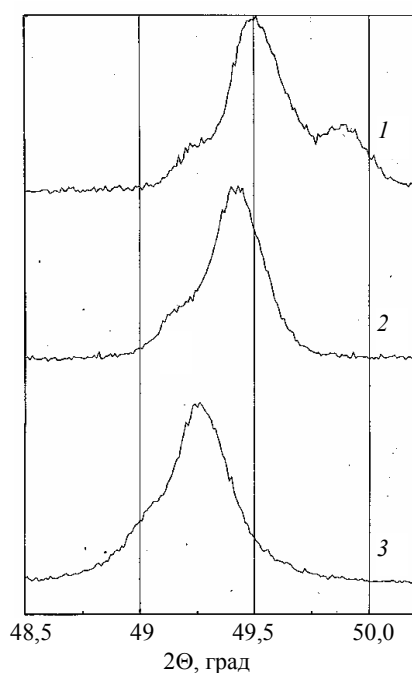


Рис. 2. Фрагмент дифрактограмм ХЛС при разных температурах отжига в атмосфере кислорода:

1 — после конечной стадии синтеза ( $1250\text{ }^\circ\text{C}$ , без отмыва); 2 — после промежуточной стадии синтеза ( $950\text{ }^\circ\text{C}$ , отмыт); 3 — образец  $\text{LaCrO}_3$

#### 4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведено сравнительное исследование порошков ХЛС, синтезированных из растворов тремя методами: совместным осаждением гидроксидов, гидротермальным разложением нитратов и пиролизом аморфных прекурсоров. Результаты исследований методами ИКС, РСА и ТГА показали, что внедрение стронция в кристаллическую решетку перовскита и полнота синтеза легче достигаются при получении порошков ХЛС через пиролиз аморфного прекурсора с использованием лимонной кислоты. Минимальная температура синтеза  $1250\text{ }^\circ\text{C}$ . Спеченные образцы из порошка, полученного гель-цитратным методом (через аморфный прекурсор), имеют удельную проводимость в атмосфере водорода  $6,1\text{ См/см}$ , коэффициент газопроницаемости менее  $10^{-9}\text{ м}^2/(\text{с} \cdot \text{атм})$ .

#### ССЫЛКА

1. Пальгуев Б.И., Гильдерман В.К., Зельцов В.И. Высокотемпературные электронные проводники для электрохимических устройств. — М.: Наука, 1990. — 197 с.