

Nanostructured Lanthanum Zirconate Prepared by Polyethylene Glycol Hydrothermal Method

Jianming Gao¹, Zihui Xu², Xiangyang Liu², Gongying Liang^{2*}

¹Lushan Bingjiang Experiment School, Changsha Hunan

²School of Science, Xian Jiaotong University, Xi'an Shaanxi

Email: *yjtmbj173113@stu.xjtu.edu.cn

Received: Dec. 11th, 2015; accepted: Dec. 28th, 2015; published: Dec. 31st, 2015

Copyright © 2015 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

Abstract

Nanostructured lanthanum zirconate powders were successfully prepared by polyethylene glycol hydrothermal method at relatively lower sintering temperature. XRD and SEM were carried out to study the phase structure and grain size of the lanthanum zirconate. It can be concluded that precursor of lanthanum zirconate can be obtained after hydrothermal synthesis at 498 K and nanostructured lanthanum zirconate can be obtained after sintered at high temperature (above 1173 K). The grain size of lanthanum zirconate is about 30 nm after sintered at 1173 K - 1373 K. Meanwhile, the grain size is as small as 60 nm after sintered at 1673 K for 2 h.

Keywords

Polyethylene Glycol, Hydrothermal Method, Nanostructure, Lanthanum Zirconate

聚乙二醇水热法制备锆酸镧纳米晶

高健明¹, 徐子慧², 刘向阳², 梁工英^{2*}

¹麓山滨江实验学校, 湖南 长沙

²西安交通大学理学院, 陕西 西安

Email: *yjtmbj173113@stu.xjtu.edu.cn

*通讯作者。

收稿日期：2015年12月11日；录用日期：2015年12月28日；发布日期：2015年12月31日

摘要

文中采用聚乙二醇水热法液相合成的方法,探讨了在较低温度下合成 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 纳米晶为主体粉末的工艺,并对已获得的 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 粉末进行了结构的表征。结果表明,采用 K_2CO_3 作为矿化剂,在 225°C 进行 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 合成反应,并不能一步生成 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 纳米晶体,而只能生成 $\text{LaCO}_3(\text{OH})$ 的前驱体,但是当对该前驱体进行二次烧结后,即可以获得以 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 为主体的纳米晶,在 $900^\circ\text{C}\sim 1100^\circ\text{C}$ 条件下烧结的 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 晶粒尺寸小于 30 nm ,即使在 1400°C 条件下烧结 2 h , $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 晶粒尺寸也仅 60 nm 。

关键词

聚乙二醇, 水热法, 纳米结构, 锆酸镧

1. 引言

热障涂层(TBCs)是指由金属缓冲层或称金属粘结层和陶瓷表面涂层组成的涂层系统。陶瓷层是抵抗高温冲刷、腐蚀和隔热的最重要部分。利用热障涂层来保护金属基底,在航空、航天、航海和大型火力发电等方面都有广泛而重大的应用价值,不仅可以达到提高抗腐蚀进一步提高发动机工作温度的目的,而且可以减少燃油消耗,延长发动机的使用寿命[1]-[5]。

典型的 TBC 材料是氧化钇稳定氧化锆(YSZ),具有高韧性、高强度、线胀系数大、抗热冲击、耐腐蚀、工艺成熟和价格便宜等优良特性,在燃气轮机方面已经大量使用。但是,YSZ 仍存在一些不容忽视的缺点,如在 1170°C 以上容易发生相变, 1200°C 以上容易烧结。这些缺点阻碍了未来燃气轮机向高效率、高温工作发展的需要[6] [7]。所以,寻找能替代 YSZ 在更高温度下使用的陶瓷层材料是当今热障涂层研究的急迫工作。

锆酸镧($\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$)陶瓷就是一种新型的高温热障涂层材料,它的熔点是 2573K ,在熔点以下不发生相变;热导率为 $1.56\text{ W}/(\text{m}\cdot\text{k})$,低于 7YSZ 的热导率($2.3\text{ W}/(\text{m}\cdot\text{k})$)。LZ 具有热稳定性和化学稳定性好等优点,在发动机的热障涂层、固体氧化物电池的电解质、及传感器等领域备受关注[6] [8] [9]。而其纳米粉末性质更具有有一些优点:1) 烧结温度降低;2) 热膨胀系数相对非纳米提高;3) 断裂韧性提高等[10]-[13]。所以采用合适的方法制备纳米锆酸镧成为现在研究工作的热点。

水热法是制备锆酸镧($\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$)的一种的重要方法[14],主要有以下几个优点:1) 设备简单,仅需高压釜与加热装置;2) 得到的粉末粒径小,颗粒的团聚程度也较小;3) 改变反应条件可以得到不同结晶形态的产物。聚乙二醇具有水溶性好,熔点高($>250^\circ\text{C}$),闪点高(272°C)的优点,采用聚乙二醇作为表面活性剂,反应温度高,安全性强,同时由于其存在的立体网状结构,更容易得到纳米 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 粉末。

本研究采用聚乙二醇水热法液相合成的方法,探讨了在较低温度下合成纳米为主体的 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 粉末的工艺,并对已获得的 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 粉末进行了结构的表征。

2. 实验方法

本研究以 $\text{La}(\text{NO}_3)_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (纯度 $> 99.9\%$)、 $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (纯度 $> 99.9\%$)、聚乙二醇、氨水、 K_2CO_3 为原料。实验时,先分别将 $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ 和 $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4$ 溶于去离子水中,配成 0.5 mol/L 的溶液,在不断搅拌下将两种溶液混合,混合溶液缓慢滴加至稀氨水中并剧烈搅拌得到白色沉淀。将沉淀用去离子水

清洗多次, 过滤, 所得沉淀在去离子水中形成悬浮液, 加入不同浓度的 K_2CO_3 溶液, 以及滴加适量聚乙二醇, 将混合溶液倒入反应釜中。将混合溶液倒入反应釜中, 在 $225^\circ C$ 下反应 66 h, 得到 $LaCO_3(OH)$ 纳米粉末。然后将得到的纳米粉末在高温下烧结, 以得到 $La_2Zr_2O_7$ 纳米晶。以下为实验流程图(图 1)。

反应后得到的 $LaCO_3(OH)$ 粉体在箱式热处理炉中进行高温烧结, 烧结温度分别采用 $900^\circ C$, $1000^\circ C$, $1100^\circ C$, $1200^\circ C$ 和 $1400^\circ C$ 。纳米晶的物相分析利用德国 BRUKER D8ADVANCE 型 X 射线衍射仪(XRD), 采用 $CuK\alpha$ 靶辐射扫描, 扫描范围为 $15^\circ \sim 90^\circ$, 扫描速度为 $12^\circ/min$ 。粉末的形貌观察采用 JSM-7000F 型扫描电子显微镜。根据 XRD 的结果, 由 Scherrer 公式: $d = k\lambda/B \cos\theta$ 分析粉末的粒径。其中, d 为晶体直径, B 为衍射峰半高宽度, λ 为 X 射线波长, θ 为衍射峰对应的角度, k 为比例常数。

3. 实验结果

图 2 表示了经水热法处理后, 反应产物的 XRD 衍射谱。从图中可以看出, 由 K_2CO_3 和聚乙二醇参与的合成反应, 在 $225^\circ C$ 的较低温度下, 并没有直接生成 $La_2Zr_2O_7$ 。而是仍残余大量的 $LaCO_3(OH)$ 晶体。同时, 从图中很宽的背底还可以判断出, 粉末中还存在大量的无定形的化合物。

$900^\circ C$ 煅烧后产物的 XRD 谱见图 3 所示, 从图中可以看出, 经 $900^\circ C$ 煅烧后, $LaCO_3(OH)$ 已经分解, 并与无定形粉末中的 ZrO_2 反应, 生成了以 $La_2Zr_2O_7$ 为主体的粉末。同时, 还可以看出, 由于 CO_2 和 H_2O 的快速挥发, 有部分 $LaCO_3(OH)$ 转变成成为 La_2O_3 。从图 3 中还可以看出, $900^\circ C$ 煅烧并没有使无定形的 ZrO_2 完全晶化。

图 4 表示了经 $1000^\circ C$ 煅烧后产物的 XRD 谱, 从图中可以看出, 经 $1000^\circ C$ 煅烧后, 不仅 $LaCO_3(OH)$ 已经完全分解, 与 ZrO_2 合成反应生成了以 $La_2Zr_2O_7$ 为主体的粉末, 以及部分 $LaCO_3(OH)$ 转变成成为 La_2O_3 。同时, $1000^\circ C$ 煅烧已经使一些无定形的 ZrO_2 开始晶化。

图 5 表示了经 $900^\circ C$ 烧结(a)和 $1000^\circ C$ 烧结(b)后的扫描电镜照片, 可以看出, $900^\circ C$ 和 $1000^\circ C$ 烧结后, $La_2Zr_2O_7$ 已形成一些纳米尺度的颗粒, 而这些颗粒可以由一些更小尺度的纳米晶粒所组成。

图 6 和图 7 表示了分别经 $1100^\circ C$ 和 $1200^\circ C$ 煅烧后产物的 XRD 谱, 从图中可以看出, 经 $1100^\circ C$ 和

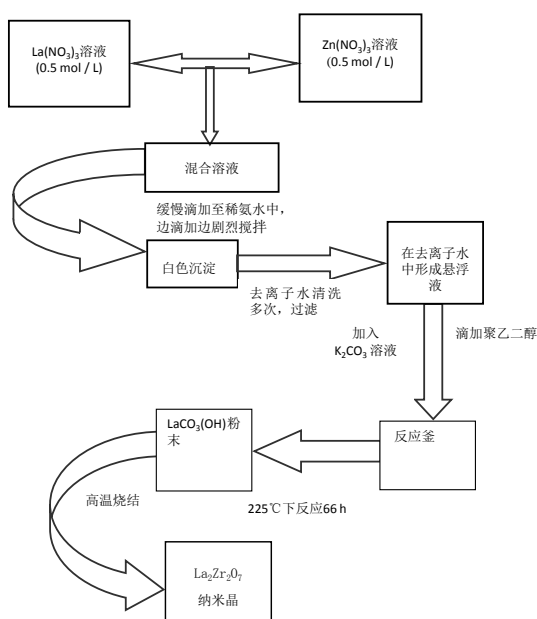


Figure 1. Experimental process

图 1. 实验工艺流程

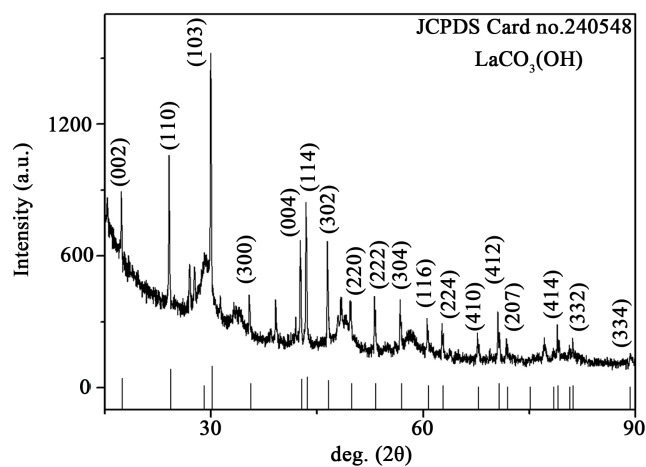


Figure 2. XRD patterns of precursor after polyethylene glycol hydrothermal method
图 2. 水热法处理后反应产物的 XRD 谱

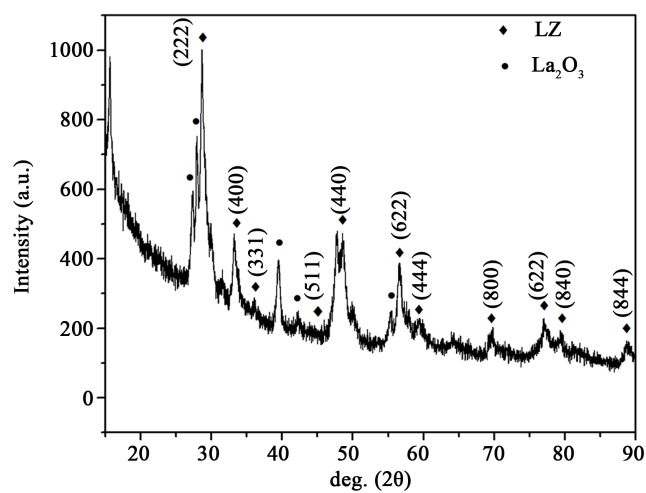


Figure 3. XRD patterns of product after sintered at 900°C for 2 h
图 3. 900°C煅烧 2 h 后产物的 XRD 谱

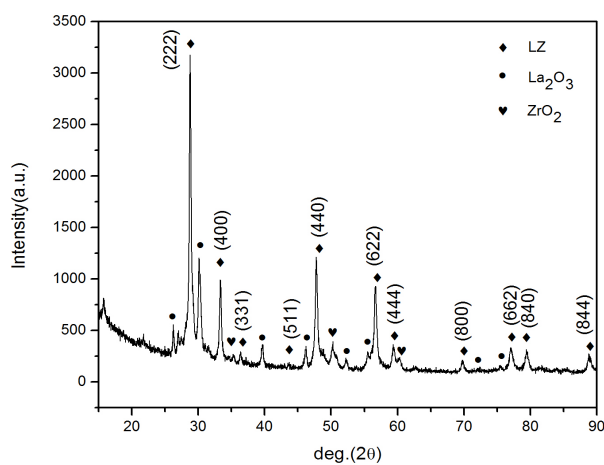


Figure 4. XRD patterns of product after sintered at 1000°C for 2 h
图 4. 1000°C煅烧 2 h 后产物的 XRD 谱

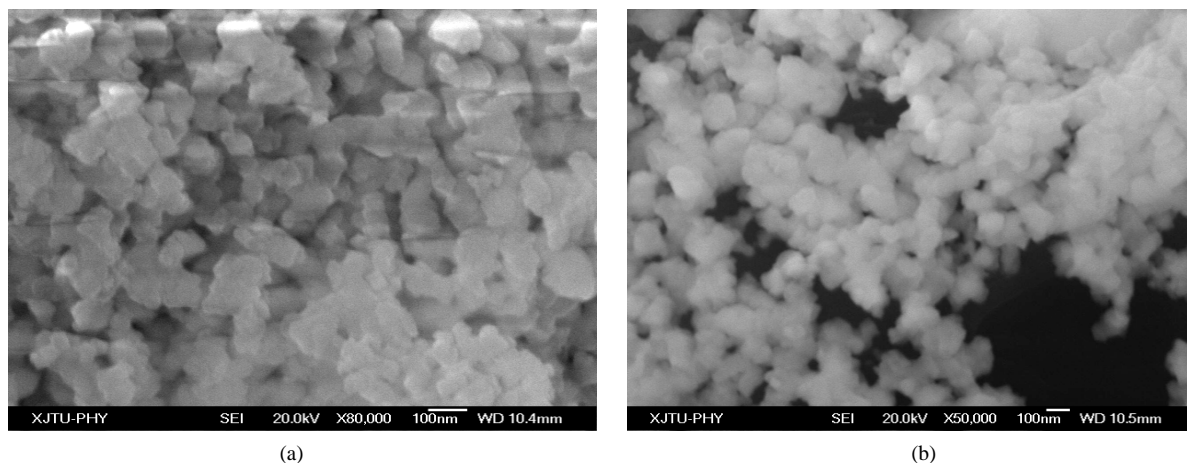


Figure 5. SEM images of product after sintered at (a) 900°C, (b) 1000°C
 图 5. 经 900°C 烧结(a)和 1000°C 烧结(b)后 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 的扫描电镜照片

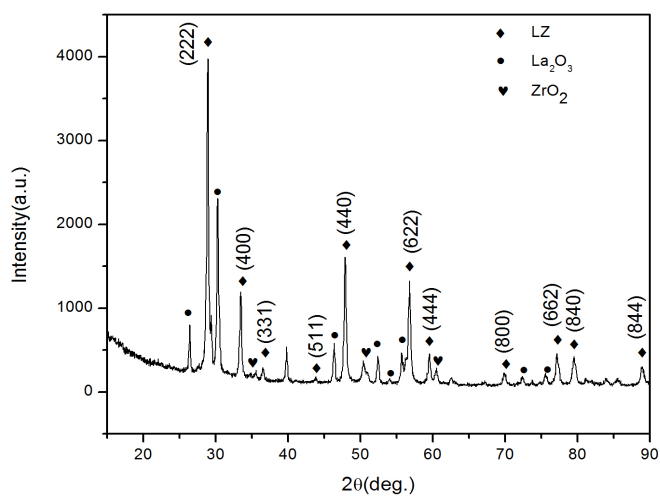


Figure 6. XRD patterns of product after sintered at 1100°C for 2 h
 图 6. 1100°C 煅烧 2 h 后产物的 XRD 谱

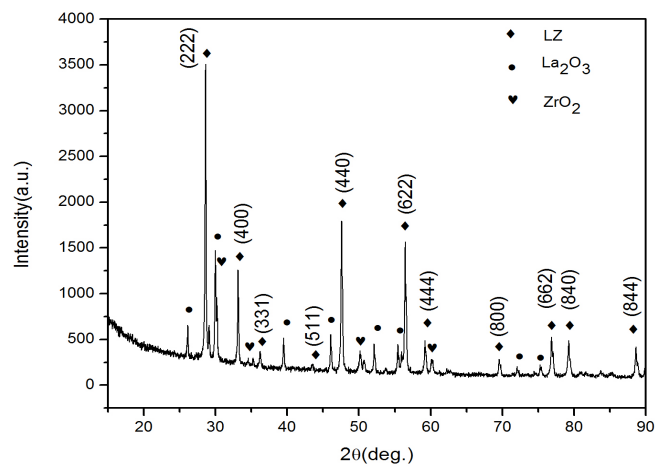


Figure 7. XRD patterns of product after sintered at 1200°C for 2 h
 图 7. 1200°C 煅烧 2 h 后产物的 XRD 谱

1200℃煅烧后，整个前驱体粉体的晶化程度越来越完善，而反应生成的 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 晶粒尺寸也越来越大 (XRD 中衍射峰的半高宽越来越窄)。但是，少量的 La_2O_3 和 ZrO_2 仍然和 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 共存。

图 8 表示了进一步经 1400℃煅烧后产物的 XRD 谱，从图中可以看出，经 1400℃煅烧后，反应产物基本上已成为 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ ， ZrO_2 已完全消失，仅存极少量的 La_2O_3 和 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 共存。而存在少量的富余的 La_2O_3 正是制备 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 热喷涂粉末所希望的。

表 1 表示了在不同温度下 La_2O_3 、 ZrO_2 和 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 的标准生成自由能。从表中可以看出， $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 具有最低的生成自由能，所以，从热力学角度上来看， La_2O_3 和 ZrO_2 合成为 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 是必然趋势，特别在高温满足 La 和 Zr 离子扩散的动力学条件下，该反应更容易完成。从表中还可以看出， La_2O_3 具有比 ZrO_2 更低的生成自由能，这也就说明了为什么在低温条件下(900℃) $\text{LaCO}_3(\text{OH})$ 粉体率先形成 La_2O_3 ，而到了较高温度下才形成 ZrO_2 纳米晶体。

图 9 表示了不同烧结温度条件下的 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 晶粒尺寸。可以看出，随着烧结温度的增加， $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 晶粒尺寸是逐渐增加的，特别是在 1100℃以上烧结，晶粒有一个迅速增加的过程。在 900℃~1100℃条件下烧结的 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 晶粒尺寸仅有 10~30 nm。即使在 1400℃条件下烧结， $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 晶粒尺寸也仅 60 nm。

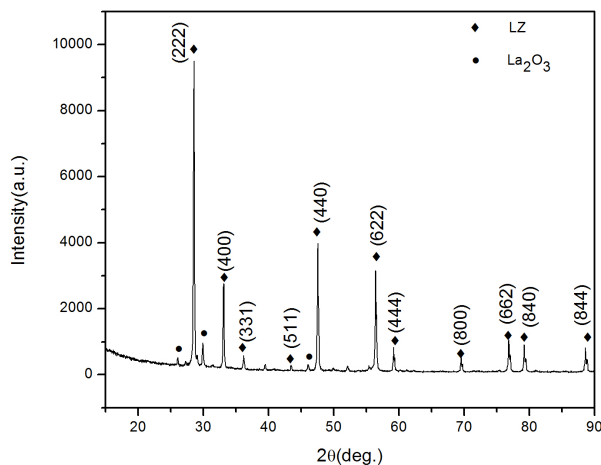


Figure 8. XRD patterns of product after sintered at 1673 K for 2 h

图 8. 1400℃煅烧 2 h 后产物的 XRD 谱

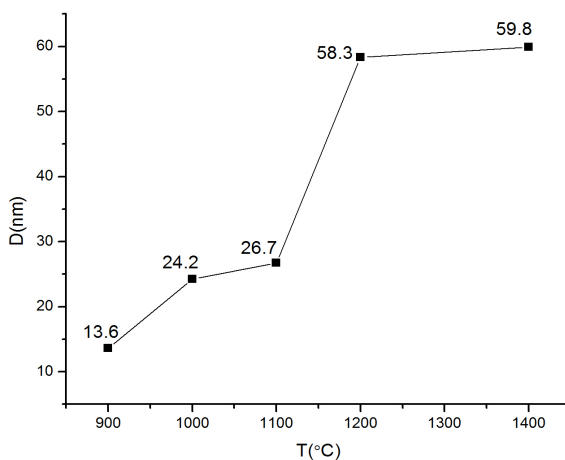


Figure 9. Change of grain size sintered at different temperatures for 2 h

图 9. 不同温度下煅烧 2 h 的晶粒大小变化曲线

Table 1. Standard free energy of La_2O_3 , ZrO_2 and $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ in the different temperature (KJ)
表 1. 不同温度下 La_2O_3 、 ZrO_2 和 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 的标准生成自由能(KJ)

化合物温度(K)	La_2O_3	ZrO_2	$\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$
1173	-1459.68	-876.52	-3212.72
1273	-1432.57	-858.72	-3150.01
1373	-1405.58	-841.03	-3087.64
1473	-1378.70	-823.44	-3025.58
1673	-1325.19	-788.54	-2902.27

4. 结论

1) 在以 K_2CO_3 作为矿化剂的条件下, 较低的温度(225°C)水热处理率先得到的产物是 $\text{LaCO}_3(\text{OH})$ 前驱体和一些无定形物体, 而不能直接得到 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 相。

2) $\text{LaCO}_3(\text{OH})$ 前驱体经 900°C 煅烧至 1400°C 的煅烧, 将可以得到以 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 为主体, 并伴有少量 La_2O_3 和 ZrO_2 相的混合物。随着煅烧温度的升高, 将发生从 $\text{LZ} + \text{La}_2\text{O}_3$ 到 $\text{LZ} + \text{La}_2\text{O}_3 + \text{ZrO}_2$, 又 $\text{LZ} + \text{La}_2\text{O}_3$ 的演变过程。

3) $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 相的晶粒尺寸在 900°C~1100°C 条件下烧结时小于 30 nm, 即使在 1400°C 条件下烧结, $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 晶粒尺寸也仅 60 nm。

参考文献 (References)

- [1] Pature, N.P., Gell, M. and Jordan, E.H. (2002) Thermal Barrier Coatings for Gas-Turbine Engine Applications. *Science*, **296**, 280-284. <http://dx.doi.org/10.1126/science.1068609>
- [2] Evans, A.G., Clarke, D.R. and Levi, C.G. (2008) The Influence of Oxides on the Performance of Advanced Gas Turbines. *Journal of the European Ceramic Society*, **28**, 1405-1419. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2007.12.023>
- [3] Sohn, Y.H., Lee, E.Y., Nagaraj, B.A., et al. (2001) Microstructural Characterization of Thermal Barrier Coatings on High Pressure Turbine Blades. *Surface and Coatings Technology*, **146**, 132-139. [http://dx.doi.org/10.1016/S0257-8972\(01\)01369-X](http://dx.doi.org/10.1016/S0257-8972(01)01369-X)
- [4] 张玉娟, 张玉驰, 孙晓峰, 等. 热障涂层的发展现状[J]. 材料保护, 2004, 37(6): 26-29.
- [5] 刘纯波, 林锋, 蒋显亮. 热障涂层的研究现状与发展趋势[J]. 中国有色金属学报, 2007, 17(1): 1-13.
- [6] Cao, X.Q., Vassen, R. and Stoeber, D. (2004) Ceramic Materials for Thermal Barrier Coatings. *Journal of the European Ceramic Society*, **24**, 1-10. [http://dx.doi.org/10.1016/S0955-2219\(03\)00129-8](http://dx.doi.org/10.1016/S0955-2219(03)00129-8)
- [7] 徐鹏, 宋仁国, 王超. 大气等离子喷涂氧化锆热障涂层研究进展[J]. 热加工工艺, 2011, 40(12): 114-117.
- [8] VaBen, R., Cao, X. and Stover, D. (2009) Improvement of New Thermal Barrier Coating Systems Using a Layered or Graded Structure. *25th Annual Conference on Composites, Advanced Ceramics, Materials, and Structures-B: Ceramic Engineering and Science Proceedings*, **4**, 435.
- [9] Vassen, R., Cao, X., Tietz, F., et al. (1999) $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ —A New Candidate for Thermal Barrier Coatings. *Proceedings of the United Thermal Spray Conference-UTSC'99*, DVS-Verlag, Düsseldorf, 830-834.
- [10] 赵晓东, 谢建刚, 曾克里, 等. 纳米锆酸镧团聚体特性及等离子涂层性能的研究[J]. 有色金属: 冶炼部分, 2008(S1): 34-37.
- [11] Wang, C., Wang, Y., Cheng, Y., et al. (2012) Preparation and Thermophysical Properties of Nano-Sized $\text{Ln}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ (Ln= La, Nd, Sm, and Gd) Ceramics with Pyrochlore Structure. *Journal of Materials Science*, **47**, 4392-4399. <http://dx.doi.org/10.1007/s10853-012-6293-6>
- [12] Zhao, X., Zeng, K., Xie, J., et al. (2007) Nanostructured Lanthanum Zirconate Coating and Its Thermal Stability Properties. *Journal of Iron and Steel Research, International*, **14**, 147-151. [http://dx.doi.org/10.1016/S1006-706X\(08\)60069-2](http://dx.doi.org/10.1016/S1006-706X(08)60069-2)
- [13] 曹学强. 热障涂层材料[J]. 北京: 科学出版社, 2008: 240-244.
- [14] Chen, D. and Xu, R. (1998) Hydrothermal Synthesis and Characterization of $\text{La}_2\text{M}_2\text{O}_7$ (M= Ti, Zr) Powders. *Materials Research Bulletin*, **33**, 409-417. [http://dx.doi.org/10.1016/S0025-5408\(97\)00242-0](http://dx.doi.org/10.1016/S0025-5408(97)00242-0)