

Preparation and Anti-Sintering Property Study of Nano-La₂Ce₂O₇ Powder

Zihui Xu, Xiangyang Liu, Junwei Che, Gongying Liang*

School of Science, Xi'an Jiaotong University, Xi'an Shaanxi
Email: xzh19920302@stu.xjtu.edu.cn

Received: May 7th, 2017; accepted: May 24th, 2017; published: May 27th, 2017

Abstract

The nano-sized La₂Ce₂O₇ powders were synthesized by sol-gel method. The structure, morphology and properties of the nano-powders were analysed by XRD, SEM and TEM. The results show that this method can obtain nano-La₂Ce₂O₇ powder with stable fluorite crystal structure at lower temperature (700°C). The calcination temperature is increased to 1000°C, and the grain size is about 30 nm. The grains of nano-La₂Ce₂O₇ are agglomerated together and the particle size distribution is uniform. The calculated activation energy of the crystal is 27.85 KJ·mol⁻¹. The La₂Ce₂O₇ ceramic disk has a good anti-sintering performance after incubation at 1400°C for 6 hours.

Keywords

Sol-Gel Method, Nano-Structure, Anti-Sintering Property

纳米La₂Ce₂O₇粉末的制备及其抗烧结性能的研究

徐子慧, 刘向阳, 车军伟, 梁工英*

西安交通大学理学院, 陕西 西安
Email: xzh19920302@stu.xjtu.edu.cn

收稿日期: 2017年5月7日; 录用日期: 2017年5月24日; 发布日期: 2017年5月27日

摘要

通过溶胶-凝胶法合成纳米La₂Ce₂O₇粉末, 对得到的纳米粉末通过XRD、SEM和TEM进行结构表征、形貌

通讯作者。

貌分析以及性能研究。结果表明此种方法在较低温度下(700℃)即可得到晶型稳定的萤石结构的纳米 $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ 粉末, 煅烧温度升高到1000℃仍为纳米结构, 晶粒大小在30 nm左右; 纳米 $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ 的晶粒团聚在一起, 且粒径分布均匀; 算得的晶体生长活化能为 $27.85 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$; $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ 陶瓷片在1400℃下保温6 h后相对密度为90%, 具有良好的抗烧结合性能。

关键词

溶胶-凝胶法, 纳米结构, 抗烧结合性

Copyright © 2017 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

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。表面的陶瓷层是抵抗高温冲刷、腐蚀和隔热的最重要部分。由于热障涂层材料具有耐高温、耐腐蚀、耐磨损等优良特点, 所以广泛应于航空发动机以及汽轮机的热端部件上, 以达到隔热、防止高温腐蚀和延长使用寿命的作用[1] [2] [3]。

典型的热障涂层材料为氧化钇稳定化氧化锆(YSZ), 它具有热膨胀系数大, 热导率低, 抗热冲击性好等优良特性, 但是 YSZ 在高温下易腐蚀, 1473 K 以上容易烧结, 1443 K 发生相变, 相变过程中的体积膨胀使涂层产生裂纹, 导致涂层失效。这些缺点大大限制了 YSZ 的使用, 所以, 寻找能替代 YSZ 在更高温度下使用的陶瓷层材料成为当今热障涂层研究的急迫工作[4] [5] [6] [7]。

近年来研究发现稀土复合氧化物铈酸镧($\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$, LC)可作为一种新型的热障涂层材料, 它实际上是 La_2O_3 溶解进 CeO_2 晶格中形成的固溶体, 具有高的相稳定性、低的热导率($0.6 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{k})$)、高的热膨胀系数($13 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$), 所以 $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ 不仅在固体氧化物燃料电池、氧传感器、催化剂载体等领域备受关注, 而且在热障涂层领域有广阔的应用前景[8] [9]。

合成热障涂层材料常用的方法是固相法[10], 但固相法得到的产物颗粒较大, 为微米级别。而非纳米材料相比, 纳米材料的热膨胀系数大、热扩散系数低、硬度大、断裂韧性高, 纳米材料制成的涂层晶粒堆积紧密、气孔率低且结合性能较好[11], 所以采用合适的方法制备纳米 $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ 材料是本研究的重心。

曹学强等[12]采用水热法合成纳米铈酸镧($\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$), Tinwala H 采用了共沉淀法[13]制备。溶胶凝胶法[14]由于具有操作简单, 配比精准, 合成温度较低, 产物均匀性好而被本研究用来合成纳米 $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ 粉末。本研究探讨了不同条件下纳米粉末的结构与形貌, 并将得到的纳米粉末在150 MPa下压成圆状的陶瓷片, 在高温下保温6 h后测量样品的收缩率, 研究抗烧结合性能。

2. 实验方法

2.1. 制备过程

本研究是以 La_2O_3 、 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、柠檬酸、乙二醇为主要原料。实验时首先将 La_2O_3 在1100℃下干燥2 h, 立即称取一定量干燥后的 La_2O_3 溶解于浓硝酸, 蒸发多余的硝酸, 将得到的 $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ 溶解于去离子水中。称取 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ce}^{3+}:\text{La}^{3+} = 1:1$)溶解于去离子水, 两种溶液混合搅拌10 min后, 加入与

金属离子相同摩尔量的柠檬酸，持续搅拌 1 h，加入适量乙二醇，继续搅拌溶液至凝胶状。将湿凝胶在烘箱中 80℃ 下干燥 24 h 得到 $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ 前驱体，得到的前驱体研磨后在高温下煅烧，得到 $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ 纳米晶。

图 1 为实验流程图。

2.2. 实验的表征手段

产物的物相分析利用德国 Bruker D8 Advance 型 X 射线衍射仪(XRD)，采用 $\text{CuK}\alpha$ 靶辐射扫描，扫描范围为 15°~90°，扫描速度为 12°/min。粉末的形貌观察采用 JSM-7000F 型扫描电子显微镜，使用日本生产 JEM-2100 型透射电子显微镜进一步观察样品的微观形貌及结构。

根据 XRD 的结果，由 Scherrer 公式：

$$d = k\lambda/B \cos \theta \quad (1)$$

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。

晶体的晶格常数由公式：

$$d = a/\sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \quad (2)$$

d 为晶粒大小， a 为晶体的晶格常数， h ， k ， l 为晶面指数。

晶体生长的表观活化能由公式：

$$D_t = D_0 \times e^{-Q/RT} \quad (3)$$

求得。式中 D_t 和 D_0 分别表示某一温度和初始温度下 $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ 的晶粒大小(nm)； R 表示摩尔气体常数(8.314 J/K·mol)， T 表示煅烧温度(K)， Q 表示表观活化能。

3. 实验结果与分析

3.1. 物相分析

将得到的 $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ 干凝胶前驱体分别在 700℃~1000℃ 下煅烧 5 h，以及在 900℃ 下保温不同的时间。产物的 XRD 结果如图 2，图 3 所示，从图中可以看出 700℃ 下 $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ 已基本成型，随着煅烧温度的

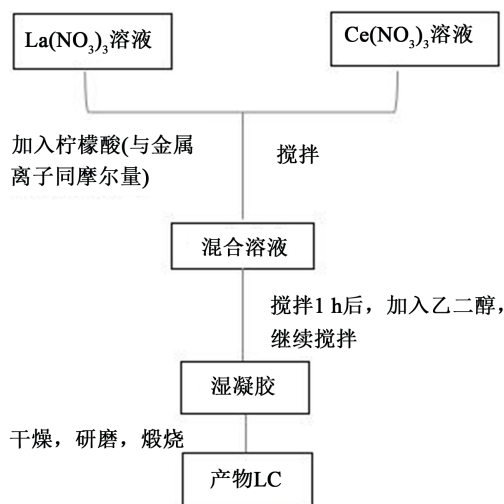


Figure 1. Flow diagram of experiment

图 1. 实验流程图

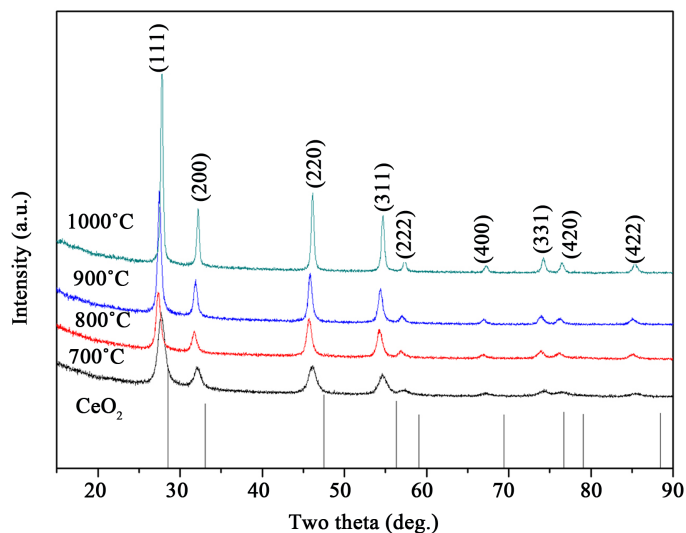


Figure 2. XRD patterns of $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ precursor sintered at different temperature for 5 h
图 2. $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ 前驱体在不同温度下煅烧 5 h 的 XRD 谱图

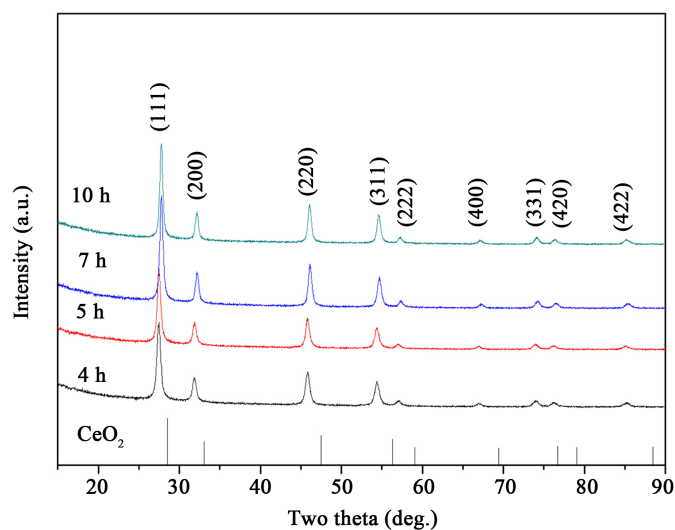


Figure 3. XRD patterns of $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ precursor sintered for different time at 900°C
图 3. $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ 前驱体在 900°C 下煅烧不同时间的 XRD 谱图

升高, 衍射峰越来越尖锐, 半高宽越来越窄。在 900°C 下保温不同的时间, 随着保温时间的延长, 衍射峰也越来越尖锐。升高煅烧温度至 1000°C 时仍未见到标志着烧绿石结构的(331)和(511)峰的出现[15] [16], 说明 $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ 为萤石结构。通过与 CeO_2 的标准峰比较, 可以发现 $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ 的峰与其一致, 只是峰整体往小角度偏移, 这是因为 La^{3+} 进入 CeO_2 晶格, 使得 $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ 的晶格常数增大。通过公式(2)计算 $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ 的晶格常数, 结果如表 1 所示, 从表中可以看出, 不同温度下的 $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ 的晶格常数均比 CeO_2 的晶格常数大一点, 证明 La^{3+} 进入 CeO_2 晶格中。

通过公式(1)计算出不同条件下的晶粒大小, 结果如图 4 所示。随着煅烧温度的升高, 晶粒逐渐长大, 这是因为随着温度的升高, 原子扩散能力增强, 反应速率加快, 晶界移动速率加大, 所以导致晶粒长大。而保温时间越大, 长大就越充分, 故晶粒变大, 但是直至温度升到 1000°C , $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ 的晶粒大小仍在 30nm 以下。

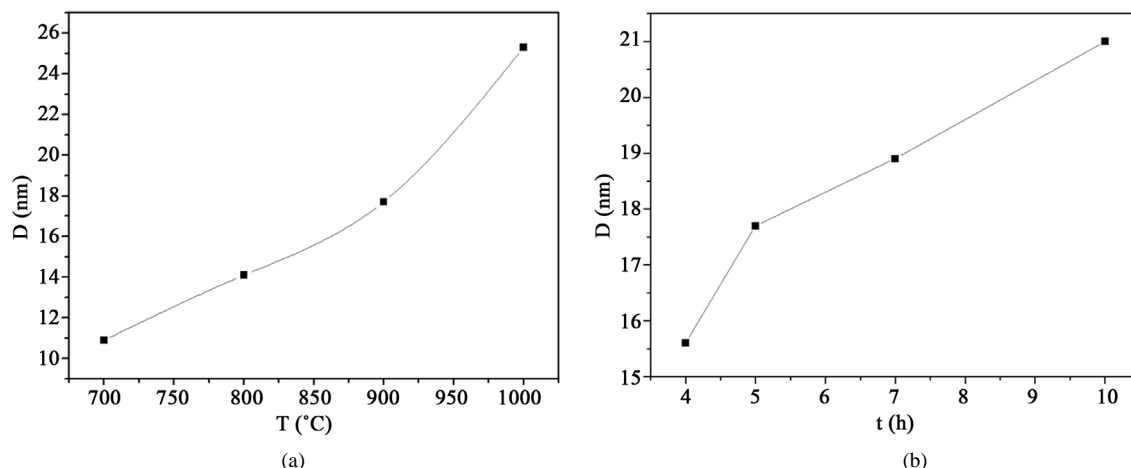


Figure 4. Size of nanocrystalline $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ powder: (a) 5 h sintered at different temperature; (b) sintered different time at 900°C

图 4. 纳米 $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ 粉末的晶粒大小: (a) 不同温度下煅烧 5 h; (b) 900°C 保温不同时间

Table 1. Lattice parameter of $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ in different temperature

表 1. 不同温度下 $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ 的晶格常数

Temperature ($^\circ\text{C}$)	700	800	900	1000
a (\AA)	5.585	5.654	5.619	5.555

CeO_2 的晶格常数: 5.411\AA 。

3.2. 形貌分析

纳米 $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ 的微观形貌如图 5, 图 6 所示, 图 5 为 700°C ~ 1000°C 下煅烧得到的 $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ 粉末的微观形貌, 图 6 为 900°C 下分别煅烧 5 h 和 10 h 的形貌图。从图中可以 700°C 下的粉末已基本成型, 大量的球状颗粒团聚在一起, 随着煅烧温度与保温时间的延长, 粉末晶化程度提高, 球状颗粒越来越明显; 同时颗粒的尺寸也逐渐变大, 但可以看出制备的 $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ 粉体均为纳米尺寸, 且颗粒分布均匀, 而颗粒团聚是由于一次晶粒小表面活性较大所以易发生团聚。

通过 TEM 进一步观察 $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ 的微观形貌, 从图 7 可以看出 $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ 纳米晶是由许多团聚的立方晶粒组成, SAED 中看到证明多晶结构的衍射环。通过 HRTEM 可清晰地看出 $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ 晶体的晶格条纹, 测得晶面间距 0.32 nm 与萤石相 CeO_2 的(111)一致[12]。

3.3. 纳米 $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ 晶体的生长活化能

利用公式(3)计算晶体生长的表观活化能[17], 将等式左右两边同时取对数, 以 $-1000/T$ 为横坐标, $\ln D$ 为纵坐标作图, 线性拟合后如图 8 所示。计算所得, 纳米 $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ 晶体的生长活化能为 $27.85 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

3.4. 纳米 $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ 的抗烧结性能

将纳米 $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ 粉末在 150 MPa 下压成直径约为 10 mm , 厚度约为 1 mm 的圆状陶瓷片, 在高温下保温 6 h 后通过 XRD 谱图观察样品的相稳定性以及测量样品的收缩率来研究烧结性能。图 9 为 $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ 陶瓷片在 1100°C ~ 1400°C 下煅烧 6 h 的 XRD 图, 从图中可以看出直至升温至 1400°C , $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ 陶瓷片仍未发生相变, 说明 $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ 保持良好的相稳定性。烧结体的密度通过称量陶瓷片的质量以及运用阿基米德方法测得体积求得, 其相对密度如图 9(b)所示, 从 1100°C 的 55% 升至 1400°C 的 90%, 具有良好的抗烧结性能。

图 10 为不同烧结温度下煅烧 6 h 的 $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ 陶瓷片的 SEM。从图中可以看出, 有许多孔洞不均匀

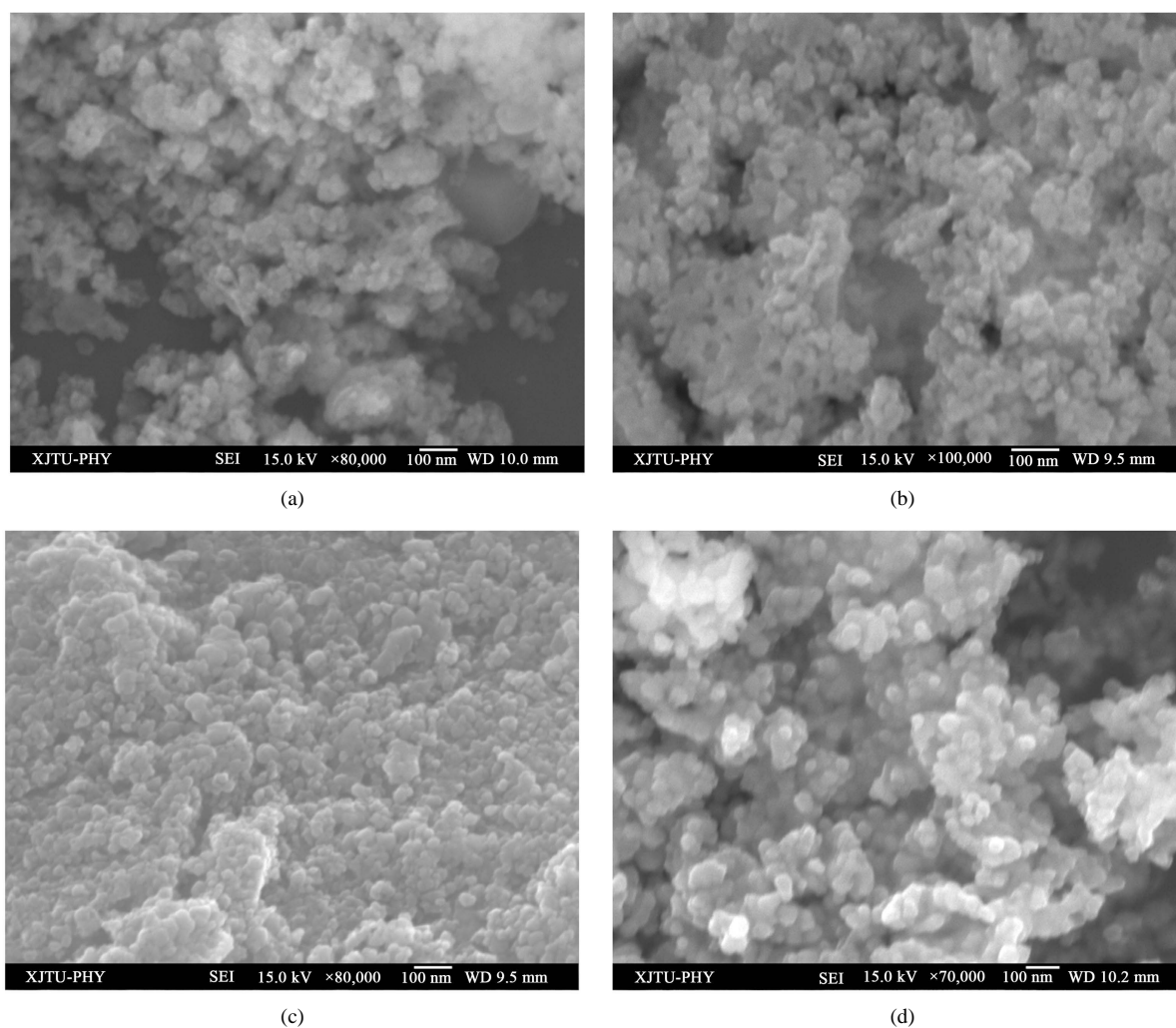


Figure 5. SEM images of $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ sintered at different temperature: (a) 700°C; (b) 800°C; (c) 900°C; (d) 1000°C
图 5. 不同温度下的 $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ 的 SEM: (a) 700°C; (b) 800°C; (c) 900°C; (d) 1000°C

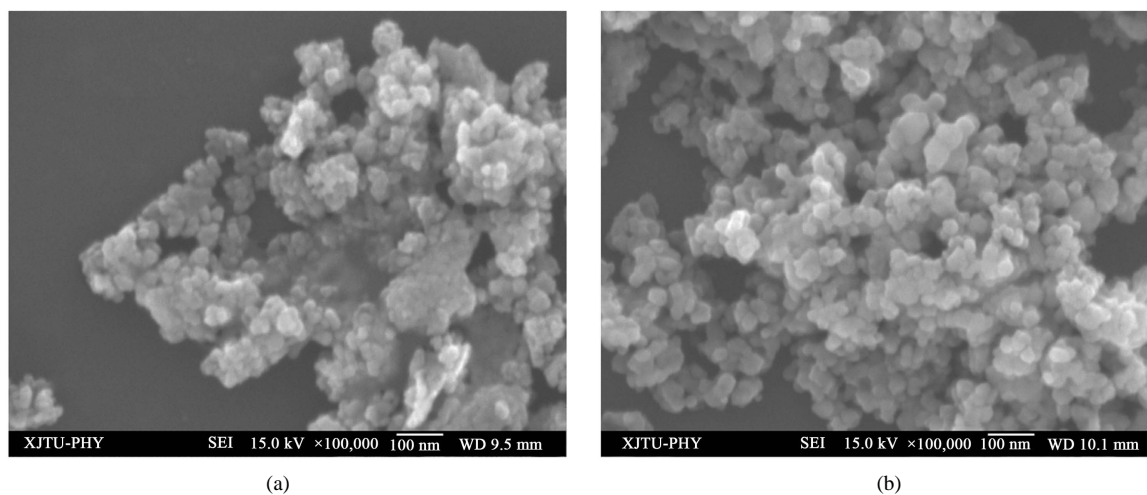


Figure 6. SEM images of $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ sintered for different time at 900°C: (a) 5 h; (b) 10 h
图 6. 900°C 下煅烧不同时间的 $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ 的 SEM: (a) 5 h; (b) 10 h

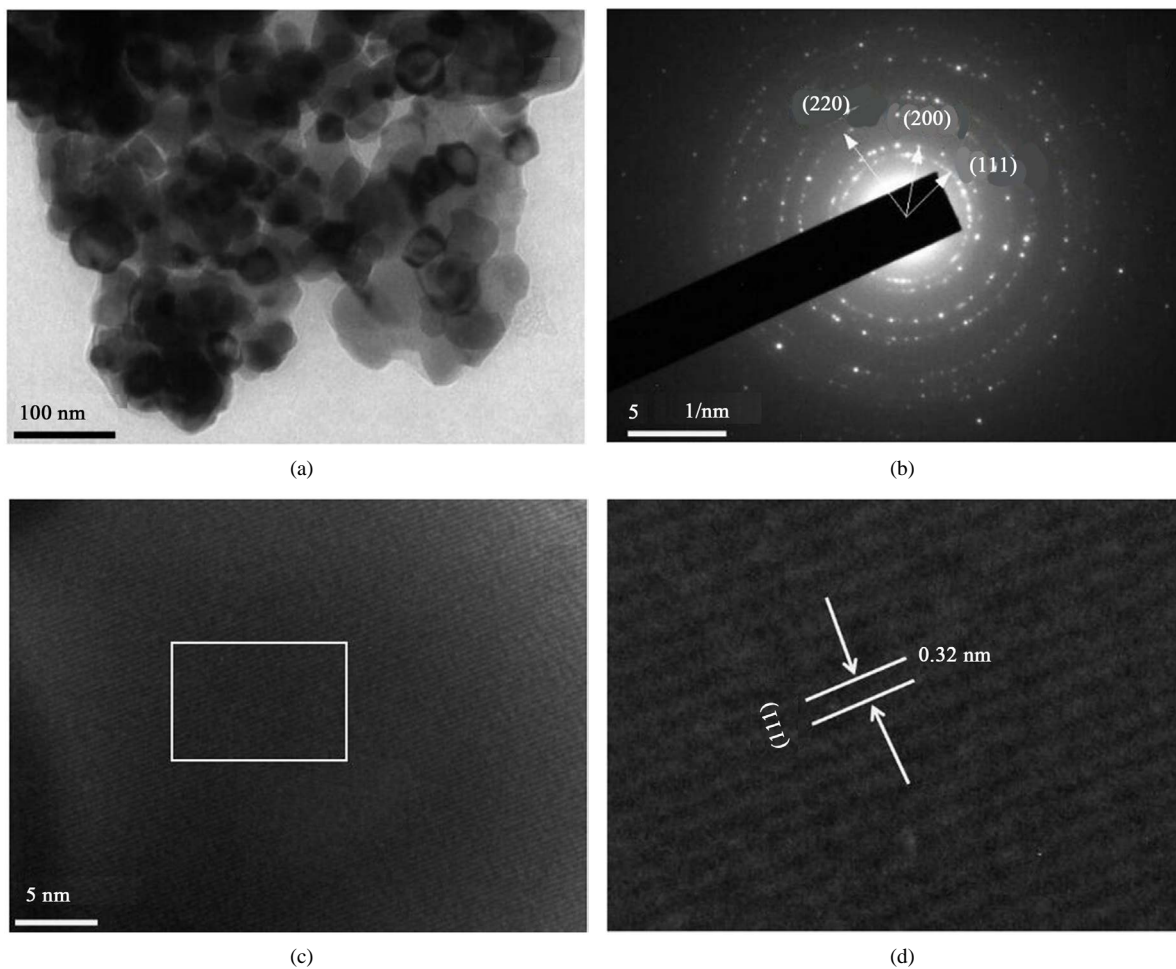


Figure 7. TEM, SAED and HRTEM images of $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ sintered at 1000°C
图 7. 1000°C 下的 $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ 的 TEM, SAED 和 HRTEM 图

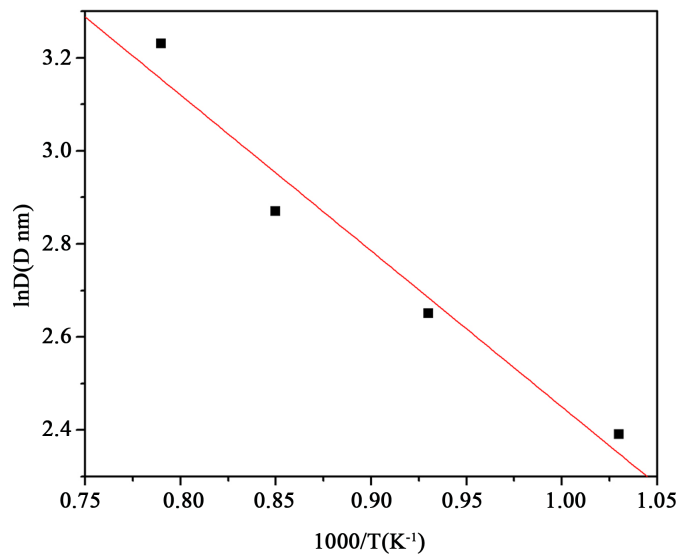


Figure 8. Activation energy plot of $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$
图 8. $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ 的生长活化能曲线

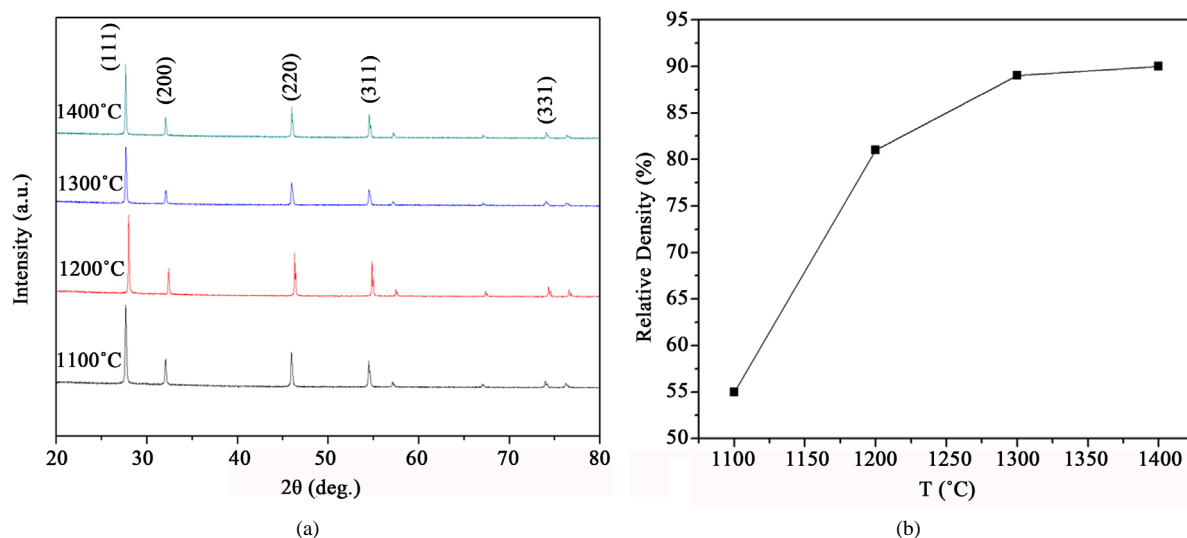


Figure 9. XRD patterns (a) and relative density (b) of $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ ceramic disk at different temperature

图 9. 不同温度下的 $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ 陶瓷片的 XRD (a); 相对密度 (b)

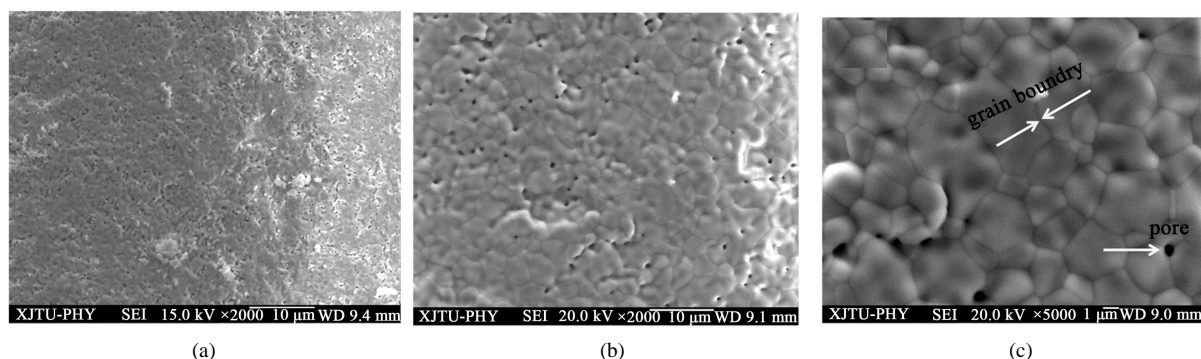


Figure 10. SEM images of $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ ceramic disk sintered for 6 h at different temperature (a) 1200°C 2000×; (b) 1400°C 2000×; (c) 1400°C 5000×

图 10. 不同烧结温度下烧结 6 h 的 $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ 陶瓷片的 SEM (a) 1200°C 2000×; (b) 1400°C 2000×; (c) 1400°C 5000×

地分布在陶瓷片的表面，这可能是由于压片的粉末粒径较小，为纳米级别，导致压片过程中存在许多气体难以排出。而随着烧结温度的增大，晶粒长大，颗粒之间的气体慢慢排除，孔洞减少，晶界也越来越明显。

4. 结论

1) 溶胶-凝胶法制备的 $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ 前驱体在 700°C 下煅烧后即可得到晶型良好的纳米粉末，随着煅烧温度与时间的增大，粉末的晶型越来越好，晶粒越来越大。由于 $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ 是 La_2O_3 溶解进 CeO_2 的晶格中，所以为萤石结构。

2) SEM 与 TEM 观察下的 $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ 纳米粉末由于晶粒太小，均有一定程度的团聚。

3) 在 700 到 1000°C 温度范围内，纳米 $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ 的晶体生长活化能为 $27.85 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

4) 150 MPa 下压制的纳米陶瓷片在 1100°C~1400°C 下保温 6 h，1400°C 下相对密度达到 90%，具有良好的抗烧结性能。从 SEM 中可以看出 $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ 陶瓷片的表面存在许多孔洞。随着煅烧温度的增大，晶粒长大，晶界也更明显。

参考文献 (References)

- [1] Padture, N.P., Gell, M. and Jordan, E.H. (2002) Thermal Barrier Coatings for Gas-Turbine Engine Applications. *Science*, **296**, 280-284. <https://doi.org/10.1126/science.1068609>
- [2] Beele, W., Marijnissen, G. and Lieshout, A.V. (1999) The Evolution of Thermal Barrier Coatings—Status and Upcoming Solutions for Today's Key Issues. *Surface & Coatings Technology*, **120**, 61-67. [https://doi.org/10.1016/S0257-8972\(99\)00342-4](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(99)00342-4)
- [3] 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.
- [4] Cao, X.Q., Vassen, R. and Stoeber, D. (2004) Ceramic Materials for Thermal Barrier Coatings. *Journal of the European Ceramic Society*, **24**, 1-10. [https://doi.org/10.1016/S0955-2219\(03\)00129-8](https://doi.org/10.1016/S0955-2219(03)00129-8)
- [5] Miller, R.A. (1997) Thermal Barrier Coatings for Aircraft Engines: History and Directions. *Journal of Thermal Spray Technology*, **6**, 35-42. <https://doi.org/10.1007/BF02646310>
- [6] 田永生, 陈传忠, 刘军红, 等. ZrO₂ 热障涂层研究进展[J]. 中国机械工程, 2005, 16(16): 1499-1503.
- [7] Wright, I.G. and Gibbons, T.B. (2007) Recent Developments in Gas Turbine Materials and Technology and Their Implications for Syngas Firing. *International Journal of Hydrogen Energy*, **32**, 3610-3621. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2006.08.049>
- [8] Tuller, H.L. and Nowick, A.S. (1975) Doped Ceria as a Solid Oxide Electrolyte. *Journal of the Electrochemical Society*, **122**, 255-259. <https://doi.org/10.1149/1.2134190>
- [9] Lecomtebeckers, J. and Schubert, F. (1998) Materials for Advanced Power Engineering 1998: Proceedings of the 6th Liège Conference. Schriften des Forschungszentrum, Julich.
- [10] 毛亚南, 弓爱君, 邱丽娜, 等. 高温固相法制备 Sm₂O₃ 掺杂 La₂Ce₂O₇ 热障涂层材料[J]. 工程科学学报, 2015(1): 86-90.
- [11] Liang, B. and Ding, C. (2005) Thermal Shock Resistances of Nanostructured and Conventional Zirconia Coatings Deposited by Atmospheric Plasma Spraying. *Surface & Coatings Technology*, **197**, 185-192. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2004.08.225>
- [12] Wang, C., Huang, W., Yue, W., et al. (2012) Synthesis of Monodispersed La₂Ce₂O₇ Nanocrystals via Hydrothermal Method: A Study of Crystal Growth and Sintering Behavior. *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials*, **31**, 242-246. <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2011.12.002>
- [13] Tinwala, H. (2013) Effect of Temperature on Crystallite Size of Lanthanum Cerium Oxide (La₂Ce₂O₇) and Its Optical Properties. *Carbon-Science and Technology*, **5**, 225-230.
- [14] 赵晓东, 曾克里, 谢建刚, 等. 溶胶-凝胶法在合成纳米 La₂Zr₂O₇ 中的应用[J]. 有色金属(冶炼部分), 2007(s1).
- [15] Otaki, H., Kido, H., Hoshikawa, T., et al. (1988) Crystal Structure and Fluorescence Properties of R₂Zr₂O₇ and (REu_x)₂Zr₂O₇ Compounds. *Journal of the Ceramic Society of Japan*, **96**, 124-126. <https://doi.org/10.2109/jcersj.96.124>
- [16] Cao, X., Vassen, R., Fischer, W., et al. (2003) Lanthanum-Cerium Oxide as a Thermal Barrier-Coating Material for High-Temperature Applications. *ChemInform*, **34**, 11-24. <https://doi.org/10.1002/chin.200346011>
- [17] Kuo, C.W., Shen, Y.H., Hung, I.M., et al. (2009) Effect of Y₂O₃ Addition on the Crystal Growth and Sintering Behavior of YSZ Nanopowders Prepared by a Sol-Gel Process. *Cheminform*, **40**, 186-193. <https://doi.org/10.1002/chin.200923204>

期刊投稿者将享受如下服务：

1. 投稿前咨询服务 (QQ、微信、邮箱皆可)
2. 为您匹配最合适的期刊
3. 24 小时以内解答您的所有疑问
4. 友好的在线投稿界面
5. 专业的同行评审
6. 知网检索
7. 全网络覆盖式推广您的研究

投稿请点击：<http://www.hanspub.org/Submission.aspx>

期刊邮箱：app@hanspub.org