

超临界水热合成纳米氧化锆结构调控 和晶型稳定机理研究

姜观宇¹ 刘璐^{1,2} 王树众¹ 邓雪涛¹ 杨健乔¹

(1. 西安交通大学能源与动力工程学院, 710049, 西安; 2. 西安稀有金属材料研究院有限公司, 710016, 西安)

摘要: 为了探究纳米氧化锆掺杂剂分布均匀性和长效晶型稳定性, 本文基于超临界水热合成技术, 结合多尺度表征与密度泛函理论(DFT)计算, 从原子尺度揭示了Ce/Y掺杂纳米氧化锆晶型及结构热力学的稳定性机理。通过X射线衍射、拉曼光谱和X射线光电子能谱分析了纳米氧化锆颗粒的物相组成、晶型种类和元素化学态; 系统研究了不同掺杂离子种类(Y和Ce)和不同掺杂浓度(摩尔分数分别为3、6、9和12)对合成态纳米氧化锆晶体演化的影响规律; 同步解析了其电子结构重构、氧空位形成能及缺陷协同作用机制; 建立了掺杂浓度-晶型稳定性-缺陷演变的定量构效关系。研究结果表明: 随着掺杂浓度的增加, 纳米氧化锆的单斜相、四方相和立方相缺陷形成能降低, 导致纳米氧化锆结构易发生转变; Y掺杂纳米氧化锆由四方相转变为立方相的临界摩尔分数为8.26, Ce掺杂纳米氧化锆结构转变的临界摩尔分数为9; 在温度为400 °C和压力为25 Mpa的实验条件下, 掺杂摩尔分数为6的Y/Ce可获得完全稳定的纳米氧化锆四方相。该结果为进一步开发高性能纳米氧化锆基复合材料提供理论依据。

关键词: 纳米氧化锆; 超临界水热合成; 掺杂; 晶型稳定

中图分类号: TB321;O792 **文献标志码:** AA

文章编号: 0253-987X(XXXX)XX-0001-16

Structural Regulation and Crystal Stability Mechanism of Nano-Zirconia Synthesized by Supercritical Hydrothermal Technology

JIANG Guanyu¹, LIU Lu^{1,2}, WANG Shuzhong¹, DENG Xuetao¹, YANG Jianqiao¹

(1. School of Energy and Power Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China;

2. Xi'an Rare Materials Institute Co., Ltd., Xi'an 710016, China)

Abstract: In order to obtain the distribution of dopants and long-term phase stability of nano-zirconia, the thermodynamic stability and phase stabilization mechanisms of Ce/Y-doped nano-zirconia systems in supercritical hydrothermal synthesis process were revealed by combining with multiscale characterization methods and density functional theory (DFT) calculations at the atomic scale in this work. The phase composition, crystal types, and elemental chemical states of nanoparticles were

收稿日期: 2025-06-11。

identified by X-ray diffraction, Raman spectroscopy and X-ray photoelectron spectroscopy. Through systematic investigation of the crystal evolution law of nano-zirconia under varied doping ion types (Y and Ce) and doping concentrations (molar fractions of 3, 6, 9, and 12), its electronic structure reconstruction, oxygen vacancy formation energy, and defect synergistic effect were simultaneously analyzed. Furthermore, a quantitative relationship between doping concentration, phase stability, and defect evolution was established. The research results indicate that the defect formation energy for monoclinic, tetragonal, and cubic phases all reduced as the doping concentration increased, so facilitating structural transformation in the case of dopants. The critical mole fraction for the transition of tetragonal phase to cubic phase for Ce-doped zirconia was 9. When it comes to Y-doped zirconia, the critical mole fraction turn out to be 8.26. It was found that 6 molar fraction of Y/Ce doping under 400 °C and 25 MPa can achieve complete stabilization of tetragonal zirconia. The results can serve as a foundation for developing next-generation high-performance zirconia-based nanocomposites.

Keywords: nano-zirconia; supercritical hydrothermal technology; doping; crystal stability

纳米氧化锆 (ZrO_2) 作为一种高性能陶瓷材料, 因其高熔点 (约 2 700 °C)、优异的化学稳定性、高离子导电性以及独特的相变增韧特性, 在结构材料^[1]、固体氧化物燃料电池^[2-3]、催化载体^[4]、生物医学^[5-6]等领域展现出广阔的应用前景。纳米氧化锆有三种晶型: 单斜相、四方相和立方相, 四方相和立方相通常在 1 170 °C 和 2 370 °C 以上的高温条件下稳定^[7]。四方相在冷却时极易转变为单斜晶相, 在转变过程中伴随着体积变化, 导致材料力学性能的显著退化。

离子掺杂被广泛用于优化纳米氧化锆的相稳定性与功能特性。离子掺杂可稳定纳米氧化锆的高温立方相或四方相, 同时通过引入氧空位显著降低热导率并改善离子导电性, 同时掺杂元素的离子半径差异会引发晶格应力, 进一步调控材料的能带结构和相变行为。Jing 等^[8]通过快速热压烧结方法制备不同铁

(Fe) 掺杂 (摩尔分数为 0 ~ 9.1) 的纳米氧化锆, 从而增韧氧化铝 (Fe: ZTA) 陶瓷, 并发现摩尔分数为 2.8 的 Fe 掺杂显著提高材料的表面疏水性和蛋白质吸附能力, 增强成骨细胞活性并减少炎症反应。Srdić 等^[9]通过湿化学合成法制备了摩尔分数为 20 的铝掺杂纳米氧化锆, 比表面积高且粒径小于 4 nm。铝在四方相纳米氧化锆中的溶解度高达 28.6 %, 并通过固溶体形成稳定高温相 (温度达到 1 150 °C)。Altowyan 等^[10]基于微波辅助凝胶燃烧法, 在不同掺杂浓度下合成了 Eu^{3+} 和 Li^+ 共掺杂的纳米氧化锆。由于共掺杂引入了可控氧空位, 四方相得以稳定, 进一步改善了电荷补偿并改变了局部对称性, 提升了氧化锆的光致发光特性。Nosenko 等^[11]通过共沉淀法合成了 Cu 单掺杂和 Cu/Y 共掺杂的纳米氧化锆, 发现与 Cu 单掺杂的纳米氧化锆相比, Cu/Y 共掺杂有助于在较低温度下将 Cu^{2+} 掺入阳离子位点, 从

而增强了纳米氧化锆的催化性能。Xu等^[12]探究了掺杂Li元素对纳米氧化锆表面增强拉曼散射现象的影响作用,以揭示氧化锆用于治疗药物监测的潜力。结果表明:与未掺杂Li的纳米氧化锆相比,掺杂Li离子的纳米氧化锆(Li-ZrO_2)的表面增强拉曼散射活性更高。

在制备工艺方面,掺杂策略与合成方法的协同优化至关重要。传统制备技术如溶胶凝胶法、共沉淀法和燃烧法等存在反应速率慢且无法连续生产等显著缺点^[6,13-14]。超临界水热合成技术是在高温高压(374.15 °C和22.1 MPa)条件下,利用超临界水金属盐溶液的低溶解度和快速反应速率,获得极高的过饱和度和快速合成的纳米颗粒;该技术为生产金属氧化物纳米颗粒提供了一条绿色途径^[15-17]。然而,当前研究仍面临诸多挑战,如掺杂剂分布的均匀性控制、定量掺杂的晶型调控和长效晶型稳定性机制。将理论计算与先进表征技术结合,可进一步揭示掺杂原子与基体间的动态相互作用机制。

本文利用超临界水热合成技术,通过掺杂策略与合成方法的协同优化,对Ce和Y掺杂纳米氧化锆样品的晶型稳定性进行原子层面的解释,对不同掺杂浓度的纳米氧化锆进行了实验,并通过第一性原理计算,分析了其电子结构、晶体结构和缺陷形成能,为实验结果提供理论基础。

1 实验流程及计算方法

1.1 实验设备及实验流程

采用硝酸氧锆($\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$,纯度为99.9%,上海麦克林生化)作为锆源;氢氧化钾(KOH,纯度为99.9%,上海麦克林生化)作为矿化剂;硝酸钪/硝酸铈($\text{Y}(\text{NO}_3)_3/\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$,上海麦克林生化)作为掺杂前驱物,该物质无需进一步纯化即可使用。

将硝酸氧锆与不同摩尔分数的掺杂剂溶于去离子水,配制成浓度为0.1 mol/L的金属前驱体混合溶液。掺杂剂的摩尔分数分别为3、6、9、12,该摩尔分数表示的是掺杂元素的摩尔数与掺杂元素和Zr元素总摩尔数的比值。同时,将KOH溶于去离子水配制成浓度为0.2 mol/L的矿化剂溶液。在超临界水热合成装置中,金属前驱体溶液和KOH溶液(流量均为2.5 mL/min)经高压泵加压后,在室温下预混合,随后与超临界水(流量为10 mL/min)在混合器中混合并迅速进入反应器。其中,反应温度为400 °C,反应压力为25 MPa,反应停留时间为2~3 s。反应流出液经冷却器冷却后收集,得到纳米颗粒悬浮液。悬浮液经多次离心、洗涤后,于真空干燥箱中干燥,最终获得掺杂纳米氧化锆颗粒产物。

1.2 样品表征

采用Bruker D8 ADVANCE型X射线衍射仪对纳米颗粒的物相组成、结晶度进行分析。采用LabRAM HR

Evolution 型拉曼光谱仪对于纳米颗粒的晶型进行分析。采用 ESCALAB Xi+ 型 X 射线光电子能谱仪对纳米氧化锆样品表面的元素定性、化学态、相对含量、价带结构进行分析。



图1 超临界水热合成掺杂纳米氧化锆实验装置及流程

Fig. 1 Experimental process and methods

1.3 计算方法

第一性原理计算是利用 Material Studio 软件的 CASTEP 模块。图2为纳米氧化锆不同的晶型结构模型,该模型由 $0.2\text{nm} \times 0.2\text{nm} \times 0.2\text{nm}$ 超晶胞组成。其中,单斜相为扭曲的7配位结构,四方相和立方相均为8配位结构,但立方相为高度对称的萤石结构。将建模后的某个 Zr^{4+} 替换为目标掺杂元素,即可得到掺杂纳米氧化锆的结构。在 DFT 框架下,采用广义梯度近似 (GGA) 下的

Perdew-Burke-Ernzerhof 泛函进行计算。结构优化使用 Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno 算法,平面波截断能设定为 750 eV ,布里渊区 k (倒易空间中的波矢) 点网格的采样密度参数为 $4 \times 4 \times 4$ 。收敛标准为:每原子体系能量变化小于 $1.0 \times 10^{-5}\text{ eV}$,每 0.1 nm 的原子受 Hellmann-Feynman 力最大值小于 0.05 eV ,最大压力小于 0.05 GPa ,原子最大位移小于 10^{-4} nm 。在对晶胞进行结构优化的基础上,进行电子结构计算,设置自洽场能量收敛阈值为每原子 $1.0 \times 10^{-5}\text{ eV}$,展宽宽度为 0.05 eV 。

2 结果及讨论

2.1 超临界水热合成掺杂纳米氧化锆的实验研究

对不同掺杂浓度的 Y 和 Ce- ZrO_2 进行了 X 射线衍射 (XRD)、拉曼光谱和 X 射线光电子能谱 (XPS) 表征,由于 XRD 无法区分四方相和立方相,拉曼光谱用于进一步分辨四方相和立方相。样品 XRD 和拉曼光谱表征结果如图3所示。图3中, 2θ 表示 XRD 的扫描角度; t 表示四方相; c 表示立方相; m 表示单斜相;特征峰的位置根据文献[18-21]确定。对于 Y 掺杂的 ZrO_2 ,其 XRD 峰的位置随着掺杂浓度的升高向左移动。摩尔分数为6的 Y 掺杂 ZrO_2 为完全稳定的四方相,摩尔分数为9~12的掺杂 ZrO_2 为完全稳定的立方相。对于 Ce 掺杂的 ZrO_2 ,XRD 峰的位置随着掺杂浓度的升高先向左移动后没有显著变

化。摩尔分数为6~12的掺杂 ZrO_2 均为 完全稳定的四方相。

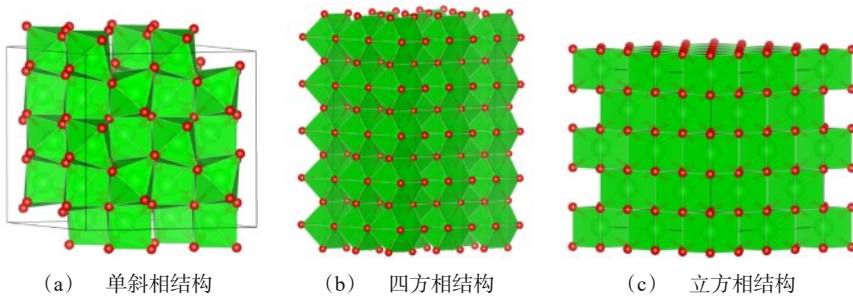


图2 纳米氧化锆不同晶型的结构模型

Fig. 2 Structural models of different crystalline forms of nano-zirconia

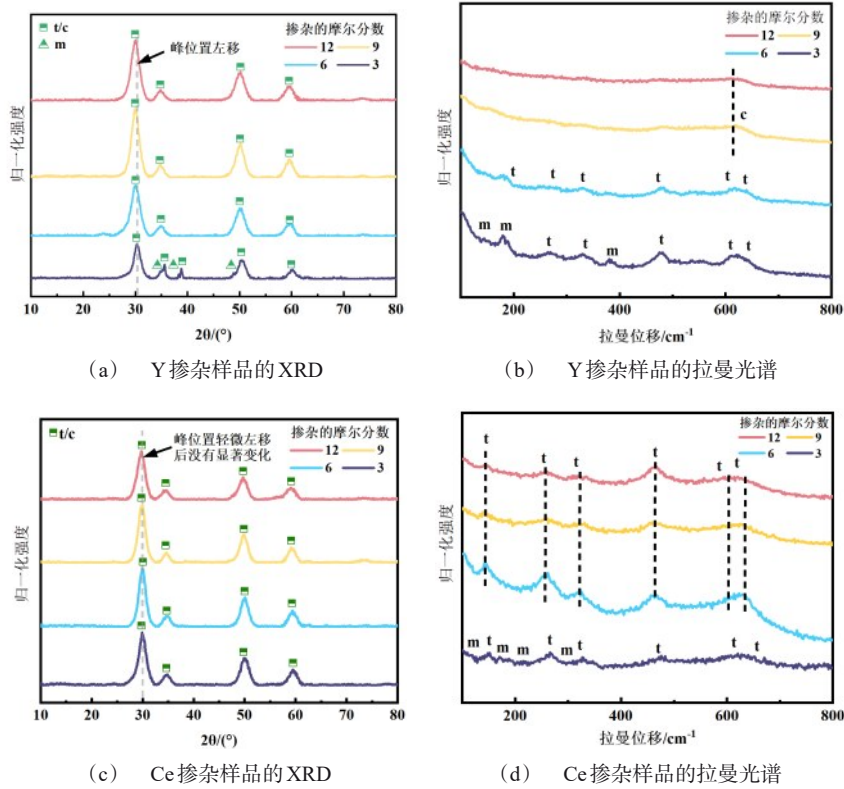
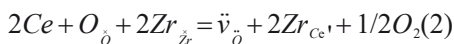
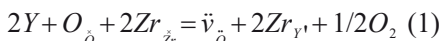


图3 Y/Ce掺杂 ZrO_2 样品的XRD和拉曼光谱表征

Fig.3 XRD and Raman Spectroscopy Characterization of Y/Ce Doped ZrO_2 Samples

Y^{3+} 和 Ce^{3+} 离子半径远大于 Zr^{4+} ，通常发生取代掺杂反应。 Y^{3+} 和 Ce^{3+} 掺杂

氧化锆产生氧空位的反应式为



式中: Zr_{Zr} 表示 Zr^{4+} 在 ZrO_2 晶格中; $O_{\dot{O}}$ 表示 ZrO_2 中的晶格氧; $Zr_{Y'}$ 表示 Y^{3+} 占据了 Zr^{4+} 的位置; $Zr_{Ce'}$ 表示 Ce^{3+} 占据了 Ce^{4+} 的位置; $\ddot{v}_{\dot{O}}$ 表示由氧的物质释放产生的 O^{2-} 空位。

掺杂纳米氧化锆中 O 的 1s 轨道的 XPS 结果如图 4(a) 和 (b) 所示。其中, O_{ab} 、 O_{α} 、 O_{β} 分别对应吸附氧、氧空位、

晶格氧。根据氧空位特征峰面积占整个轨道峰面积的比例, 可计算得到氧空位含量, 结果如表 1 所示。由表 1 可知, 对于 Y 掺杂的样品, 随着掺杂摩尔分数的升高, 氧空位急剧升高, 这是 Y 能够很好的稳定四方相和立方相的主要原因。对于 Ce 的掺杂, 摩尔分数为 6 的 Ce 掺杂氧化锆样品氧空位最多, 其他的掺杂浓度氧空位基本不变, 这表明 Ce 在氧化锆中的溶解度存在一定限度, 超过限度后 Ce 无法掺入氧化锆的晶格中, 而是以表面吸附的形式存在。

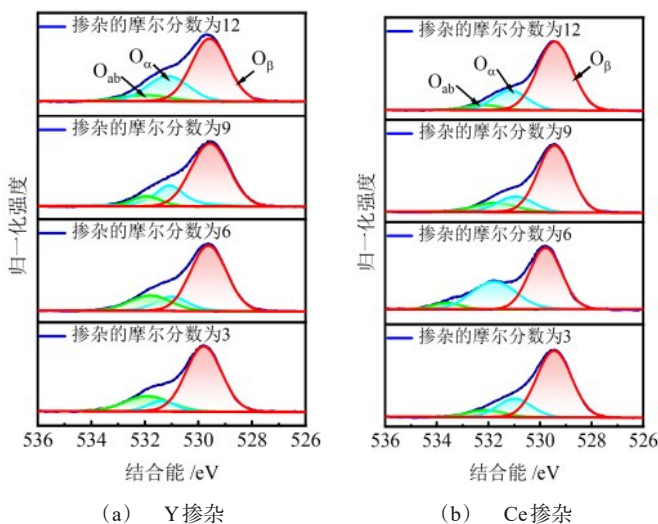


图 4 O 的 1s 轨道 XPS 图像

Fig.4 XPS spectrum of the 1s orbital of O

Ce^{4+} 和 Ce^{3+} 物种共存于掺杂样品中, 以三价状态存在的铈离子会产生高氧空位浓度, 并具有增加的稳定性效果, 特别是趋向于生成纳米氧化锆的立方相^[22]。然而, 实验中随着 Ce 掺杂浓度的增加, 并未出现纳米氧化锆的立方

相。原因是 Ce^{3+}/Ce^{4+} 的比例在减小, 如图 5^[23]所示, Ce 的 3d 轨道上光电子发射光谱相对复杂, 由许多重叠的峰合并组成。对于 Ce (IV) 状态, 每个自旋轨道分量由三个特征支配。标记为 (u, u'', u''') 和 (v, v'', v''') 的子带分别对应

于Ce的3d轨道分裂出的3/2子能级轨道和5/2子能级分轨道上的峰。标记为u'和v'的子带表示对应于Ce（III）的特征自旋轨道分量。高温下Ce³⁺容易被氧化为Ce⁴⁺，高浓度Ce⁴⁺的掺杂不再具有产生氧空位的能力，其稳定四方相依靠吸附在氧化锆表面的Ce在氧化锆晶界处的生长抑制作用。

表1 Y和Ce掺杂纳米氧化锆样品的晶型表征结果

Table 1 Phase characterization results of Y- and Ce-codoped nano-zirconia samples

掺杂摩尔分数	Y掺杂氧空位含量/%	Ce掺杂氧空位含量/%
3	9.21	20.89
6	15.13	36.11
9	23.49	17.78
12	29.28	20.97

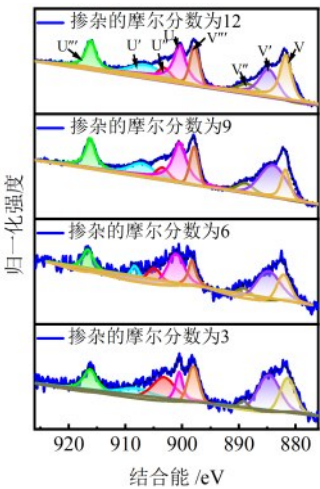


图5 Ce的3d轨道XPS图像
Fig. 5 XPS spectrum of the 3d orbital of Ce

2.2 掺杂计算结果分析

2.2.1 电子结构分析

纳米氧化锆的三种晶型纯相和Ce、Y掺杂后的相使用GGA方法进行计算。采用传统密度泛函理论GGA计算时，虽然由于忽略了高能级电子尤其是d轨道、f轨道电子之间的强关联作用，导致过渡金属氧化物的带隙、结合能等物理量的计算值会低于其实验值，但是也可预测能带的占用情况。通常，基态深能级能带数据对材料的宏观性能影响相对较小，因此将费米能级作为零点。取零点附近的能带和态密度数据，做出纳米氧化锆三种晶型的能带结构和态密度图，结果如图6所示。由图可知，三种晶型的纯相均为间接带隙。另外，相比于四方相和立方相，单斜相自由度多、键长不统一，且因结构复杂导致的费米面附近能带线条数最多且最密集。单斜相的能带线上下变化幅度比较平缓，说明该相比其他相的电子更加局域化，也相对更容易稳定。纯四方相的禁带宽度比纯单斜相降低0.39 eV，纯立方相的禁带宽度比纯四方相降低0.28 eV。

不同晶型的总态密度和分波态密度图可表示电子间的相互作用，图7为纯纳米氧化锆的态密度。

-18 eV电子能级附近的价带主要是O的1s轨道上的电子贡献，随着晶型从单斜相到立方相，其贡献也逐渐减小。费米能级附近的价带项主要是由O的2p轨道上的电子贡献。价带的移动方向取决于各原子态间成键或反键的相互

作用： $p-d$ 成键相互作用增强会使得价带向高能方向移动，反之向低能方向移动；若 $d-d$ 成键相互作用增强会使得价带向低能方向移动，反之向高能方向移动。单斜相、四方相和立方相的顶层价

带逐渐下移是 $p-d$ 成键引起的。导带主要是由Zr的3d轨道上的电子贡献。四方相和立方相导带中的明显劈裂是由原子空间分布对称性增加引起的。

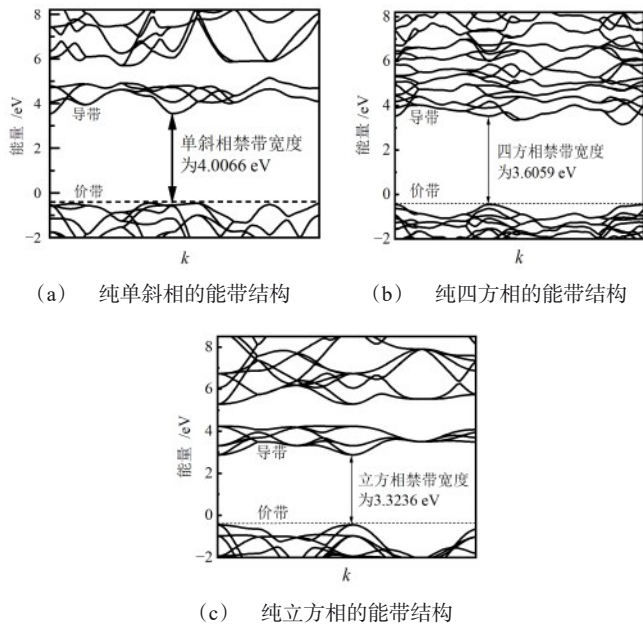


图6 纯纳米氧化锆的能带结构

Fig. 6 Band structure of undoped nano-zirconia

图8为Ce掺杂单斜相、四方相、立方相纳米氧化锆的能带结构。图中，禁带宽度能够表示价电子被束缚强弱的程度，也是产生本征激发需要的最小能量。通常掺杂导致掺杂元素能级提供了额外的电子或者空穴，能带出现交叉现象，减小了导带或者价带之间的距离。由图可知，氧空位和Ce的4f轨道与O的2p轨道杂化形成了中间能级，意味着 Ce^{3+} 离子掺杂氧化锆的禁带中引入一个靠近价带的新能级，电子跃迁到导带

需要克服的能垒由此降低。因此，Ce掺杂的单斜相、四方相和立方相纳米氧化锆禁带宽度均低于纯相的氧化锆。Ce的独特电子结构（4f轨道）产生了额外的效应，禁带宽度因氧空位、晶格畸变和相结构变化而显著减小。然而，禁带宽度和杂质浓度之间是相互制约的。适当增加杂质浓度能够提高电学性能等，但杂质浓度超过一定范围，会导致大量的杂质能级，造成禁带宽度减小，影响材料的稳定性和电学性能。

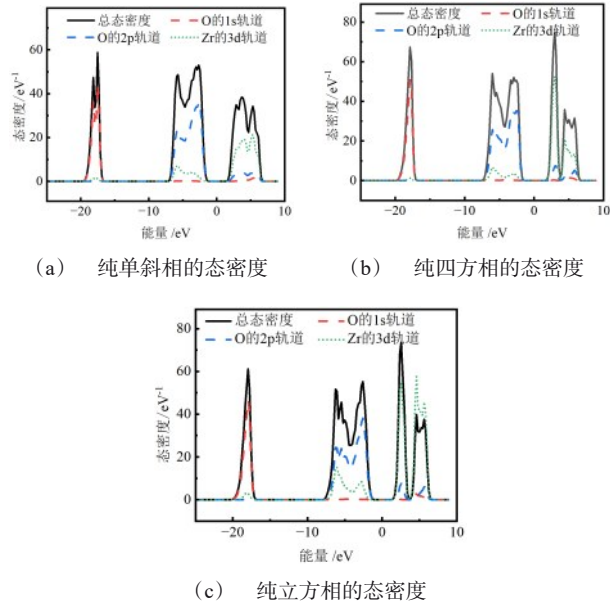
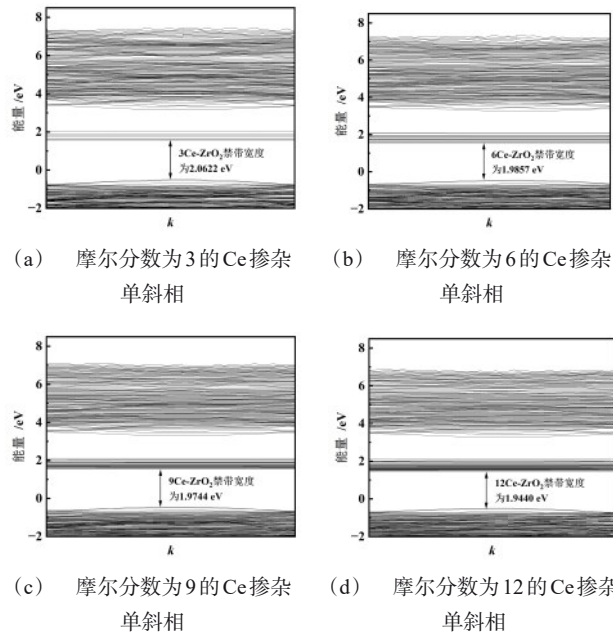


图7 纯氧化锆的态密度

Fig. 7 Density of states of undoped zirconia



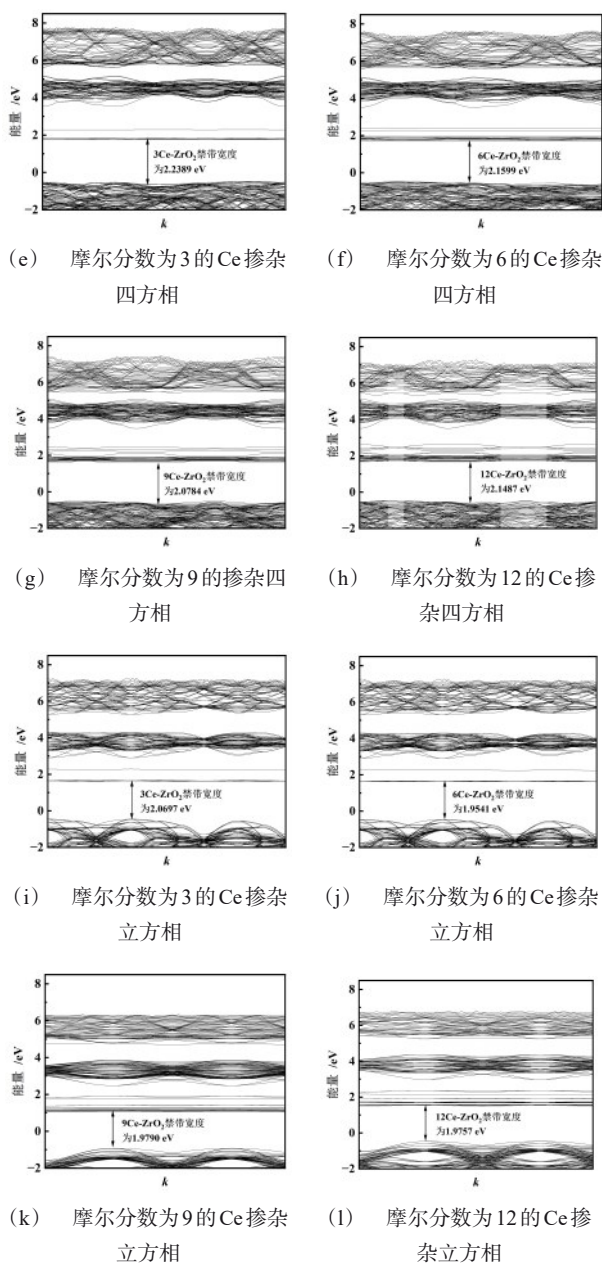


图8 Ce掺杂单斜相、四方相、立方相纳米氧化锆的

Fig. 8 Band structures of Ce-doped nano-zirconia in monoclinic, tetragonal, and cubic phases

能带结构

为了探究Ce掺杂对费米面附近的

能带贡献情况, 计算得到的纳米氧化锆

态密度如图9所示。对于Ce掺杂来说,随着掺杂浓度的升高,O的2p轨道对

于费米能级附近的新能带贡献逐渐增加。

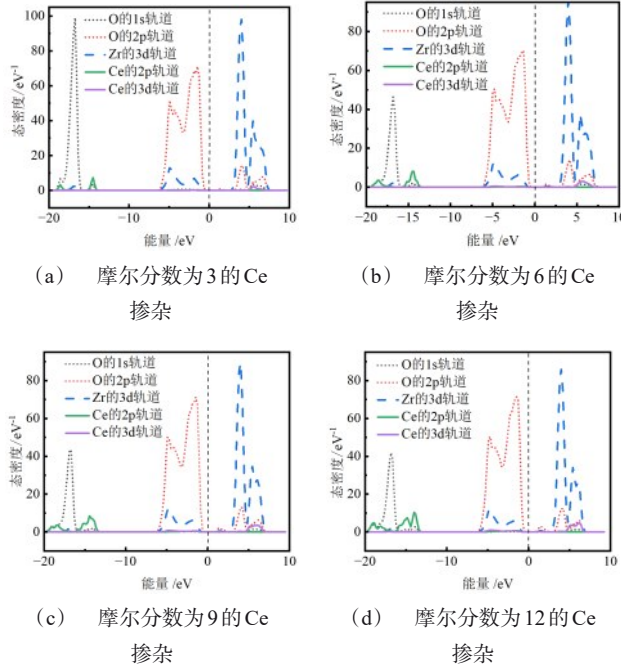


图9 Ce掺杂四方相的态密度图

Fig. 9 Density of states of Ce doped zirconia

以摩尔分数为9的Y掺杂氧化锆为例,如图10所示,在Y掺杂的样品中未出现新增的能带,表明价带和导带之间没有间隙状态。同时,能带情况阐明了本征绝缘行为,显示了价带顶部的费米能级。掺杂后的纳米氧化锆的禁带宽度低于纯纳米氧化锆。此外,随着掺杂浓度的增加,禁带宽度轻微减小。图11为Y掺杂纳米氧化锆的态密度。由图可知,对于Y掺杂来说,费米能级附近没有看到Y的明显贡献。态密度结果与能带结构的数据一致。

在纳米氧化锆中,Ce掺杂和Y掺

杂对电子结构的调控机制存在本质差异,导致Ce掺杂会引入新能级,而Y掺杂通常不会。

Ce掺杂而言引入了新的能级主要有两方面原因:一方面为Ce的变价特性,Ce在 ZrO_2 中主要以 Ce^{4+} ($4f^0$,表示4f轨道上无电子)和 Ce^{3+} ($4f^1$,表示4f轨道上剩余1个电子)两种价态存在,其4f电子轨道位于禁带中,形成局域化的杂质能级; Ce^{3+} 的4f电子轨道可作为施主能级(靠近导带底),而 Ce^{4+} 的空4f轨道可作为受主能级(靠近价带顶),导致禁带中出现新能级。另一

方面为Ce电荷补偿效应, Ce^{3+} 替代 Zr^{4+} 时,需通过氧空位补偿电荷,氧空位本身也会在禁带中引入缺陷能级,进一步影响电子结构。

对于Y掺杂来说,主要是 Y^{3+} 的稳定价态和电荷补偿机制不同。Y在 ZrO_2 中仅以 Y^{3+} 形式存在($4d^0$,表示4d轨道上无电子),无变价行为,其4d轨道能量较高(远高于 ZrO_2 导带),无法在禁带中形成有效能级。此外, Y^{3+} 替代 Zr^{4+} 时,同样需氧空位补偿电荷,但氧空位在Y- ZrO_2 中主要作为浅能级缺陷(靠近导带底),不产生分立的新能级。

Y掺杂仅轻微改变 ZrO_2 的能带边缘位置(如导带下移),但禁带内无局域化态。

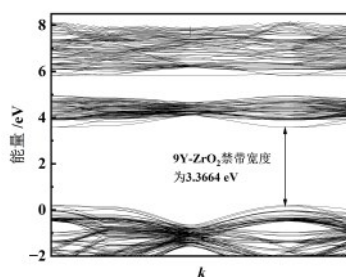
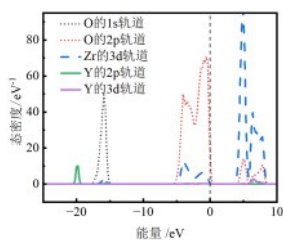
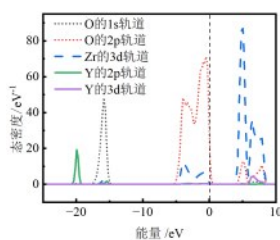


图10 摩尔分数为9的Y掺杂纳米氧化锆电子结构

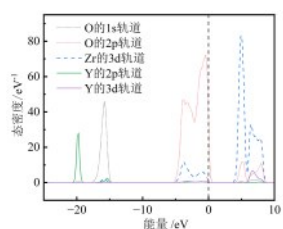
Fig. 10 Electronic structure of Y-doped nano-zirconia with a mole fraction of 9



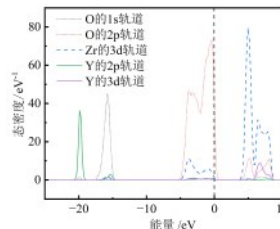
(a) 摩尔分数为3的Y掺杂



(b) 摩尔分数为6的Y



(c) 摩尔分数为9的Y掺杂



(d) 摩尔分数为12的Y

图11 Y掺杂纳米氧化锆的态密度

Fig.11 Density of states of Y doped nano-zirconia

2.2.2 晶体结构分析

掺杂中离子半径及氧空位的差异会导致相应键与键之间的变化,晶体结构也会随之改变,从而影响氧化锆的晶型

及稳定性等^[24]。

Ce和Y掺杂纳米氧化锆的晶胞参数如表2所示。其中,Ce掺杂以四方相为基础,Y掺杂以四方相和立方相为基

础。由于Ce和Y的离子半径远大于Zr离子,因此Ce和Y掺杂导致Zr-O键的键长显著增加。Ce和Y的取代导致晶

格在a轴与b轴方向的压力被释放而使晶格沿这两个方向被拉长。

表2 Ce和Y掺杂的纳米氧化锆晶体结构数据(单位: nano-zirconia)

Table 2 Crystallographic data of Ce- and Y-codoped

掺杂情况	晶型	a/ 10^{-1} nm	b/ 10^{-1} nm	c/ 10^{-1} nm	晶胞体积/ 10^{-3} nm ³
	单斜相	5.165	5.245	5.273	142.804
	四方相	3.615	3.615	5.244	137.035
	立方相	5.108	5.108	5.108	133.258
摩尔分数为3的Ce	四方相	3.623	3.622	5.262	138.113
摩尔分数为6的Ce	四方相	3.630	3.628	5.268	138.790
摩尔分数为9的Ce	四方相	3.636	3.637	5.276	139.532
摩尔分数为12的Ce	四方相	3.640	3.643	5.281	140.069
摩尔分数为3的Y	四方相	3.624	3.621	5.256	137.948
摩尔分数为6的Y	四方相	3.636	3.628	5.259	138.717
摩尔分数为9的Y	立方相	5.131	5.131	5.131	135.104
摩尔分数为12的Y	立方相	5.140	5.140	5.140	135.766

通常,掺杂离子半径越大,掺杂后的纳米氧化锆晶胞体积越大。由于Ce掺杂的纳米氧化锆均为四方相,因此其晶胞体积随着掺杂浓度的增加单调增加。相比未掺杂的纯四方相,摩尔分数为12的Ce掺杂纳米氧化锆晶胞体积膨胀了2.2%。对于Y掺杂的纳米氧化锆,低掺杂浓度时其四方相晶胞体积随着掺杂浓度增加;随着掺杂浓度增加,晶体结构转化为立方相,其晶胞体积骤降后再度随着掺杂浓度增大。

2.2.3 缺陷能分析

离子晶体中存在取代缺陷或者间隙缺陷。由于Ce和Y的离子半径均大于Zr,因此全部以取代缺陷计算。由于取代的阳离子的价态低于本体阳离子,因此会产生氧空位以保持晶格中性。以不

掺杂的单斜相、四方相、立方相的超级晶胞计算为基础,分别计算了相应掺杂浓度的单斜相、四方相和立方相超级晶胞的能量。缺陷形成能量(ΔE_f)是相对于氧化锆的形成能计算的, ΔE_f 的表达式为^[25]:

$$\Delta E_f = (E_{\text{defect}} - E_{\text{ZrO}_2}) \pm \sum_i n_i \mu_i + q(E_F + E_V) \quad (3)$$

式中: ΔE_{defect} 为含有缺陷的氧化锆超级胞的总能量; E_{ZrO_2} 为氧化锆完美超级胞的总能量; n_i 为向超胞添加(+)或从超胞中删除(-)以产生缺陷的原子的数量; μ_i 为该物质的相应化学势,代表第*i*个原子的能量; q 为有效电荷,对于Y和Ce来说,其有效电荷为 -1.602×10^{-19} C; E_V 为无缺陷系统的价带最大值(VBM); E_F 为相对于VBM的费米能

量。对于带电系统,假设补偿均匀本底电荷以保持整体中性。

图12表示了Ce和Y掺杂氧化锆缺陷形成能变化。对于Ce掺杂的氧化锆,随着掺杂浓度的增加,单斜相、四方相和立方相的缺陷形成能降低,这意味着掺杂导致结构转化变得容易。当掺杂摩尔分数达到9时,四方相和立方相的缺陷形成能相等,这意味着这是四方相转变为立方相的临界点。然而,由于Ce在氧化锆中的溶解度存在一定限度,超过限度后Ce无法掺入氧化锆的晶格中,

而是以表面吸附的形式存在,实际掺入氧化锆的Ce摩尔分数极限为6。因此,在掺杂摩尔分数大于6的情况下,仍然以四方相的形式存在。

对于Y掺杂的氧化锆,其能量变化总趋势与Ce掺杂一致。立方相的缺陷形成能变化速率大于四方相,因此得到四方相和立方相转变的临界摩尔分数为8.26。低于该临界掺杂浓度,纳米氧化锆以单斜相和四方相为主,高于该临界掺杂浓度,纳米氧化锆以立方相为主。

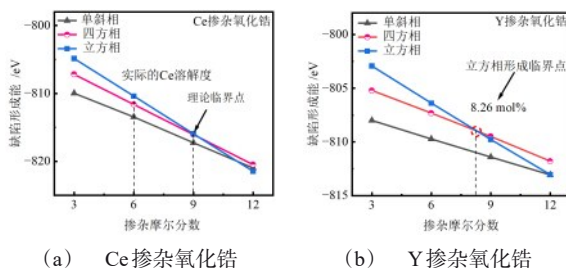


图12 Ce和Y掺杂氧化锆缺陷形成能变化

Fig. 12 Defect formation energy of Ce and Y-doped zirconia

3 结论

本文基于超临界水热合成技术,结合多尺度表征与DFT计算,从原子尺度揭示了Ce/Y掺杂纳米氧化锆晶型及结构热力学的稳定性机理。通过系统研究不同掺杂浓度下纳米氧化锆的晶体演化规律,同步解析其电子结构重构、氧空位形成能及缺陷协同作用机制,建立了掺杂浓度-晶型稳定性-缺陷动力学的定量构效关系,主要结论如下:

实验结果表明,掺杂摩尔分数为6的Y/Ce可获得完全稳定的纳米氧化锆四方相。对于Y掺杂的样品,随着掺杂浓度的升高,氧空位急剧升高,这是Y能够很好的稳定四方相和立方相的主要原因。对于Ce的掺杂,摩尔分数为6的Ce掺杂纳米氧化锆样品氧空位最多,其他的掺杂浓度氧空位基本不变,这表明Ce在氧化锆中的溶解度存在一定限度,超过限度后Ce无法掺入纳米氧化锆的晶格中,而是以表面吸附的形式

存在。

第一性原理计算表明,对于Ce的掺杂,氧空位和Ce的4f轨道与O的2p轨道杂化形成了中间能级,意味着 Ce^{3+} 离子掺杂纳米氧化锆的禁带中引入一个靠近价带的新能级,电子跃迁到导带需要克服的能垒由此降低。Ce掺杂的单斜相、四方相和立方相纳米氧化锆禁带宽度均低于纯相的纳米氧化锆,且随着Ce掺杂浓度而降低;Y掺杂的纳米氧化锆没有形成新的能级,其禁带宽度均低于纯相的纳米氧化锆。

随着掺杂浓度的增大,Ce和Y掺杂的纳米氧化锆中Zr-O键的键长显著增加,晶胞体积显著膨胀。随着掺杂浓度的增加,单斜相、四方相和立方相的缺陷形成能降低掺杂导致结构转化变得容易。Ce掺杂纳米氧化锆由四方相转变为立方相的临界摩尔分数为9;Y掺杂纳米氧化锆结构转变的临界摩尔分数为8.26。然而,由于实验中超过溶解度的Ce以表面吸附的形式存在,实际掺入纳米氧化锆的Ce摩尔分数极限为6,因此在掺杂摩尔分数大于6的情况下,仍然以四方相的形式存在。

参考文献

- [1] Kelly JR, Denry I. Stabilized zirconia as a structural ceramic: An overview [J]. *Dental Materials*, 2008, 24 (3): 289-298.
- [2] Maiti TK, Majhi J, Maiti SK, et al. Zirconia- and ceria-based electrolytes for fuel cell applications: critical advancements toward sustainable and clean energy production [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2022, 29 (43): 64489-64512.
- [3] 郭霞. 纳米氧化锆基固体电解质的可控制备及离子导电性 [D]. 内蒙古工业大学, 2021.
- [4] Chen S, Tennakoon A, You K-E, et al. Ultrasmall amorphous zirconia nanoparticles catalyze polyolefin hydrogenolysis [J]. *Nature Catalysis*, 2023, 6 (2): 161-173.
- [5] Chen Y-W, Joelle M, L. DJ, et al. Zirconia in biomedical applications [J]. *Expert Review of Medical Devices*, 2016, 13 (10): 945-963.
- [6] Masoodiyeh F, Karimi-Sabet J, Khanchi AR, et al. Zirconia nanoparticle synthesis in sub and supercritical water—particle morphology and chemical equilibria [J]. *Powder Technology*, 2015, 269: 461-469.
- [7] Chevalier J, Gremillard L, Virkar AV, et al. The Tetragonal-Monoclinic Transformation in Zirconia: Lessons Learned and Future Trends [J]. 2009, 92 (9): 1901-1920.
- [8] Jing PP, Gong YL, Xiang Y, et al. Biocompatibility study of Fe-doped zirconia-toughened alumina ceramic for artificial joints [J]. *Ceramics International*, 2024, 50 (11, Part B): 20108-20117.
- [9] Srdić VV, Rakić S, Cvejić Ž. Aluminum doped zirconia nanopowders: Wet-chemical synthesis and structural analysis by Rietveld refinement [J]. *Materials Research Bulletin*, 2008, 43 (10): 2727-2735.
- [10] Altowyan AS, Kaynar UH, Aydin H, et al. Enhanced photoluminescence properties of $\text{Eu}^{3+}/\text{Li}^{+}$ co-doped ZrO_2 : A focus on red and far-red emissions [J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2025, 466: 116408.

- [11] Nosenko V, Vorona I, Trachevsky V, et al. Cu-Related Paramagnetic Centers in Cu- and (Cu,Y)-Doped ZrO_2 Nanopowders [J]. *Materials*, 2025, 18 (3): 605.
- [12] Xu J, Shi X, Yi M, et al. Lithium-doped ZrO_2 nanoparticles for SERS-based norfloxacin drug detection [J]. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2025, 326: 125239.
- [13] 杨澜, 胡彦杰. 火焰喷雾热解法制备纳米 ZrO_2 及其正极包覆应用 [J]. *硅酸盐学报*, 2024, 52 (12): 3781-3788.
- [14] 谭海翔, 韦世强, 秦文忠, 等. 稳定氧化锆纳米材料制备方法及应用 [J]. *大众科技*, 2023, 25 (07): 52-55.
- [15] Lu J, Minami K, Takami S, et al. Supercritical Hydrothermal Synthesis and In situ Organic Modification of Indium Tin Oxide Nanoparticles Using Continuous-Flow Reaction System [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2012, 4 (1): 351-354.
- [16] Zhang Y, Wang S, Li Y, et al. Inorganic salts in sub-/supercritical water—Part A: Behavior characteristics and mechanisms [J]. *Desalination*, 2020, 496: 114674.
- [17] Ding W, Chen Y, Ge Z, et al. A molecular simulation study on solvation free energy and structural properties of polycyclic aromatic hydrocarbons in supercritical water environment [J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2020, 318: 114274.
- [18] Maridurai T, Balaji D, Sagadevan S. Synthesis and characterization of yttrium stabilized zirconia nanoparticles [J]. *Materials Research*, 2016, 19: 812-816.
- [19] Naumenko A, Berezovska N, Biliy M, et al. Vibrational analysis and Raman spectra of tetragonal zirconia [J]. *Physics and Chemistry Solid State*, 2008, 9 (1): 121-125.
- [20] Torres DI, Llopis J. Infrared photoluminescence and Raman spectra in the $\text{Y}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2$ system [J]. *Superlattices Microstructures*, 2009, 45 (4): 482-488.
- [21] Zhu W, Nakashima S, Marin E, et al. Microscopic mapping of dopant content and its link to the structural and thermal stability of yttria-stabilized zirconia polycrystals [J]. *Journal of Materials Science*, 2020, 55 (2): 524-534.
- [22] Ma B, Li Y, Su K. Characterization of ceria - yttria stabilized zirconia plasma-sprayed coatings [J]. *Applied Surface Science*, 2009, 255 (16): 7234-7237.
- [23] Zeng Z, Liu Y, Qian F, et al. Role of a low level of La_2O_3 dopant on the tetragonal-to-monoclinic phase transformation of ceria-yttria co-stabilized zirconia [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2019, 39 (14): 4338-4346.
- [24] Wu N-L, Wang S-Y, Rusakova IA. Inhibition of Crystallite Growth in the Sol-Gel Synthesis of Nanocrystalline Metal Oxides [J]. *Science*, 1999, 285 (5432): 1375-1377.
- [25] Cotes S, Gargano PH, Forti MD, et al. Stabilization of charged substitutional ions in tetragonal zirconia [J]. *Materials Today: Proceedings*, 2022, 51: 488-495.