

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, 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:** A

DOI: 10.7652/xjtuxb202602007 **文章编号:** 0253-987X(2026)02-0071-11

Structural Regulation and Crystal Phase Stability Mechanism of Nano-Zirconia Synthesized via Supercritical Hydrothermal Method

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: To investigate the uniformity of dopant distribution and long-term crystal phase stability in nano-zirconia, the thermodynamic stability and phase stabilization mechanisms of Ce/Y-doped nano-zirconia during supercritical hydrothermal synthesis were elucidated at the atomic scale by combining multiscale characterization with density functional theory calculations. The phase composition, crystal structures, and elemental chemical states of the nano-zirconia particles were analyzed using X-ray diffraction, Raman spectroscopy, and X-ray photoelectron spectroscopy. The effects of different dopant types (Y and Ce) and concentrations (with molar fractions of 3%, 6%, 9%, and 12%) on the crystal evolution of as-synthesized nano-zirconia were systematically investigated. Concurrently, the electronic structure reconstruction, oxygen vacancy formation energy, and defect synergy mechanisms were analyzed. A quantitative structure-activity relationship linking doping

收稿日期: 2025-06-11。 作者简介: 姜观宇(1997—), 男, 助理教授; 王树众(通信作者), 男, 教授, 博士生导师。 基金

项目: 陕西省重点研发计划资助项目(2024GX-YBXM-314)。

网络出版时间: 2025-10-09

网络出版地址: <https://link.cnki.net/urlid/61.1069.t.20250930.1709.008>

concentration, crystal phase stability, and defect evolution was established. The results show that as the doping concentration increases, the defect formation energies of the monoclinic, tetragonal, and cubic phases of nano-zirconia decrease, which facilitates the crystal phase transformation. The critical molar fraction for the transition from the tetragonal to the cubic phase is 8.26% for Y-doped nano-zirconia and 9% for Ce-doped nano-zirconia. Under experimental conditions of 400 °C and 25 MPa, a doping molar fraction of 6% for Y/Ce yields a fully stabilized tetragonal nano-zirconia phase. These findings provide a theoretical basis for the further development of high-performance nano-zirconia-based composite materials.

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 3 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相,并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掺杂(摩尔分数为 0~9.1%)的纳米氧化锆,从而增韧氧化铝陶瓷(ZTA),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。曹贺辉^[9]系统研究了 Y_2O_3 掺杂对氧化锆陶瓷力学性能的优化作用,当其掺杂摩尔分数为 5% 时,氧化锆硬度能提升了 20%,耐磨性改善了 25%,抗腐蚀性提升了 30%。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由 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由 Cu 单掺杂和 Cu/Y 共掺杂的纳米氧化锆,研究发现: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盐溶液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($\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$, 质量分数为 99.9%,上海麦克林生化)作为锆源;氢氧化钾(KOH, 质量分数为 99.9%,上海麦克林生化)作为矿化剂;硝酸钇/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。上述实验装置及流程如图 1 所示。



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 Nano-zirconia synthesized via supercritical hydrothermal experimental process and methods

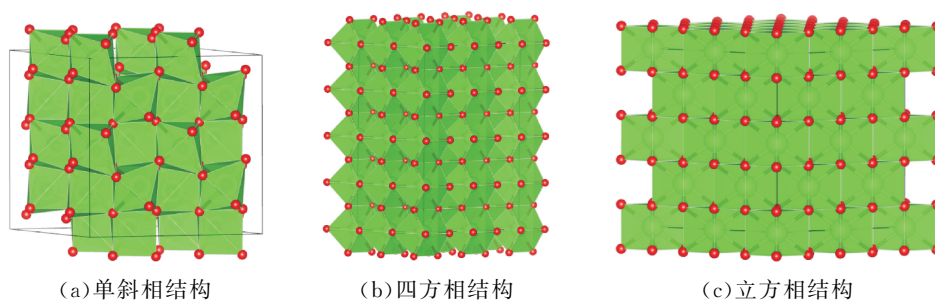


图2 纳米氧化锆不同晶型的结构模型

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

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-ZrO₂ 进行了 X 射线衍射(XRD)分析,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 分析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

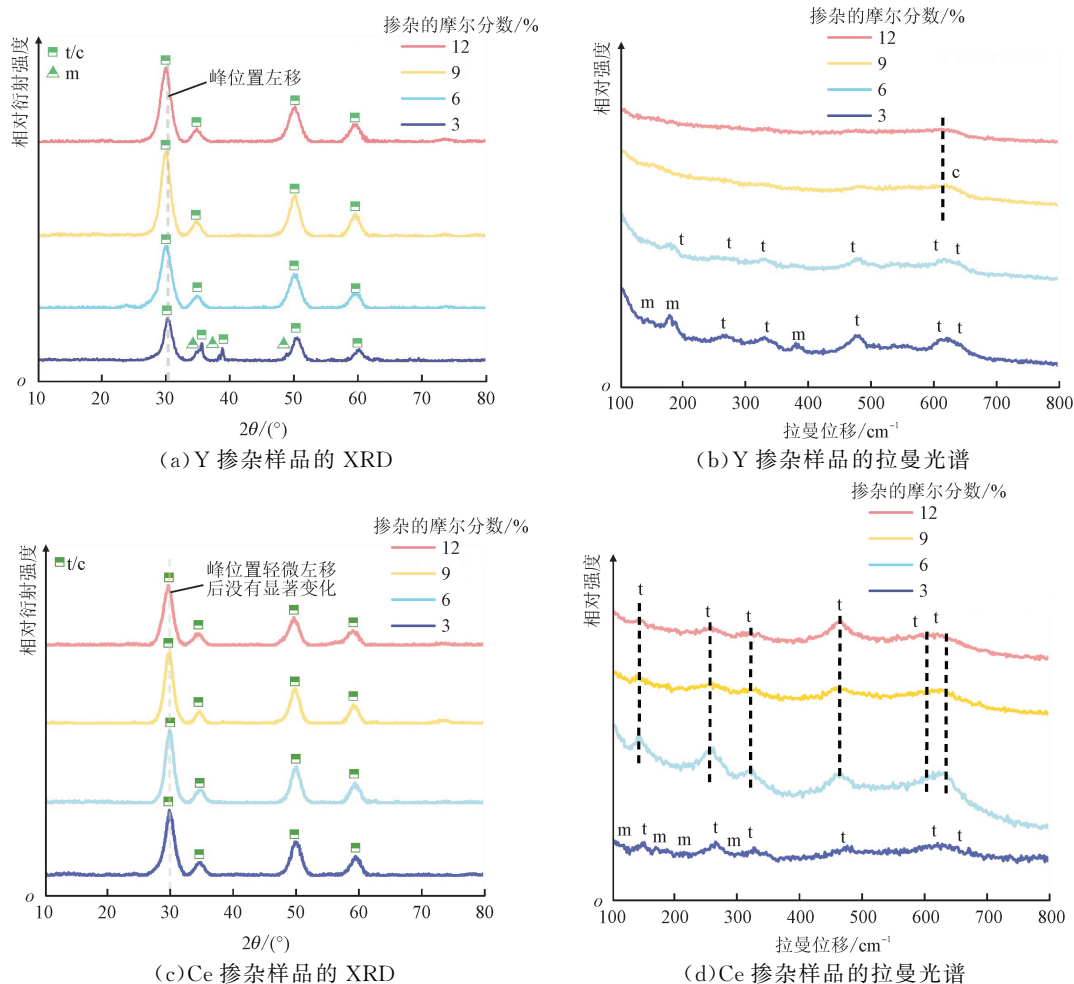
1.2 样品表征

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。

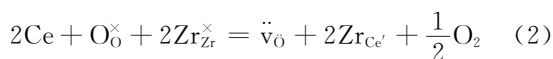
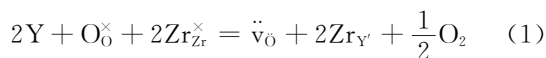
1.3 计算方法

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 nm×0.2 nm×0.2 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 Zr⁴⁺ 替换为目标掺杂元素,即可得到掺杂纳米氧化锆的结构。在密度泛函理论(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 点(倒易空间中的波矢,用于对电子波矢进行采样)网格的采样密度参数为 4×4×4。收敛标准为:每原子体系能量变化小于 1.0×10⁻⁵ 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 1.0×10⁻⁵ eV,展宽宽度能量为 0.05 eV。

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 ZrO₂,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 ZrO₂ 为完全稳定的四方相,摩尔分数为 9%~12% 的掺杂 ZrO₂ 为完全稳定的立方相。对于 Ce 掺杂的 ZrO₂,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 ZrO₂ 均为完全稳定的四方相。

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

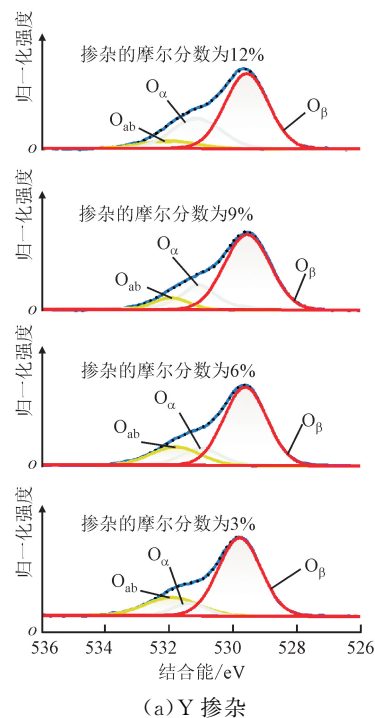
Y^{3+} 和 Ce^{3+} 离子半径远大于 Zr^{4+} , 通常发生取代掺杂反应。 Y^{3+} 和 Ce^{3+} 掺杂氧化锆产生氧空位的反应式为



式中: $\text{Zr}_{\text{Zr}}^\times$ 表示 Zr^{4+} 在 ZrO_2 晶格中; $\text{O}_0^\times$ 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; $\ddot{\text{v}}_0$ 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(氧空位占全部探测氧原子的原子百分比), 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 能够很好地稳定四

方相和立方相的主要原因。对于 Ce 的掺杂, 摩尔分



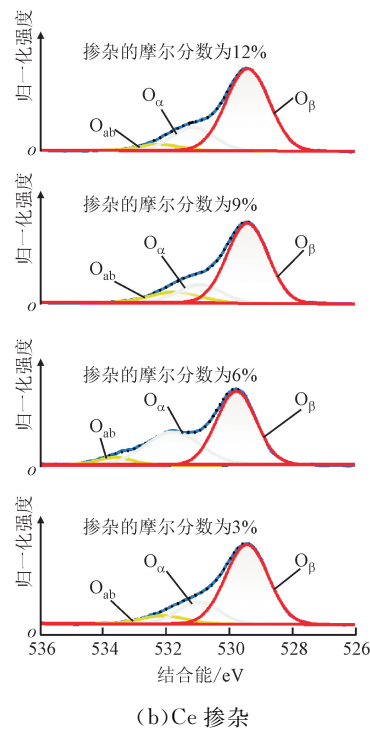


图 4 O 的 1 s 轨道 XPS 图像
Fig. 4 XPS spectrum of the 1 s orbital of O

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。

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

Ce⁴⁺ 和 Ce³⁺ 物种共存于掺杂样品中,以 3 价状态存在的铈离子会产生高氧空位浓度,并具有增加稳定性的效果,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 Ce³⁺/Ce⁴⁺ 的比例在减小,如图 5 所示,Ce 的 3d 轨道上光电子发射光谱相对复杂,由许多重叠的特征峰合并组成。其中,特征峰位置是根据参考文献^[23]进行标注。对于 Ce(IV)状态,每个自旋轨道分量由 3 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 子能级分轨道上的特征峰。标记为 u' 和 v' 的子带表示对应于 Ce(III)自旋轨道的特征峰。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。

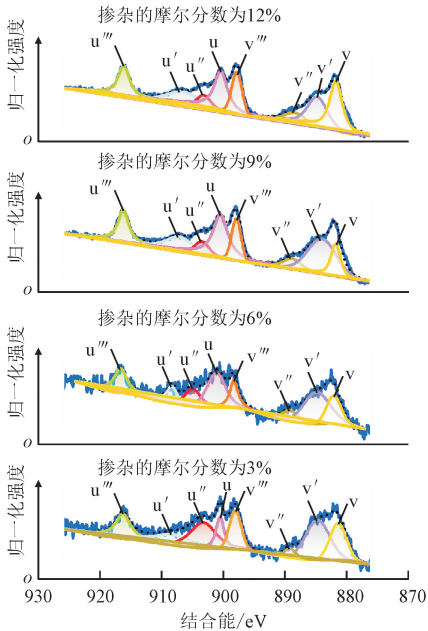
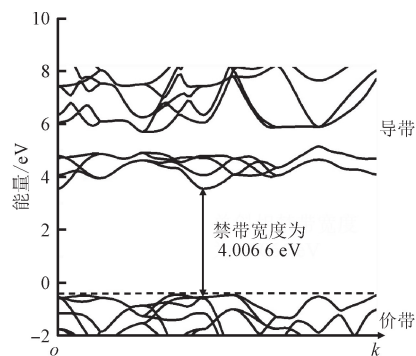


图 5 Ce 的 3d 轨道 XPS 图像
Fig. 5 XPS spectrum of the 3d orbital of Ce

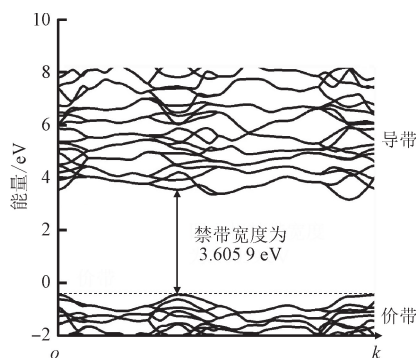
2.2 掺杂计算结果分析

2.2.1 电子结构分析

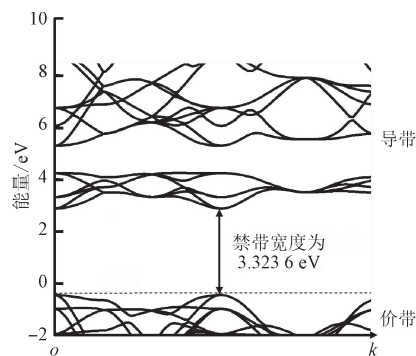
纳米氧化锆的 3 种晶型纯相和 Ce、Y 掺杂后的相使用 GGA 方法进行计算。采用 GGA 计算时,虽然由于忽略了高能级电子尤其是 d 轨道、f 轨道电子之间的强关联作用,导致过渡金属氧化物的带隙、结合能等物理量的计算值会低于其实验值,但是也可预测能带的占用情况。通常,基态深能级能带数据对材料的宏观性能影响相对较小,因此将费米能级作为 0 点。取 0 点附近的能带和态密度数据,做出纳米氧化锆 3 种晶型的能带结构和态密度图,结果如图 6 所示。横坐标 k 为倒易空间中的波矢。由图可知,3 种晶型的纯相均为间接带隙。另外,相比于四方相和立方相,单斜相自由度多、键长不统一,且因结构复杂导致的费米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。



(a) 纯单斜相的能带结构



(b) 纯四方相的能带结构

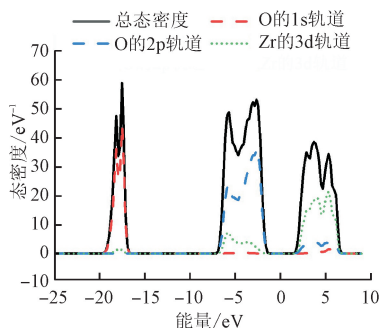


(c) 纯立方相的能带结构

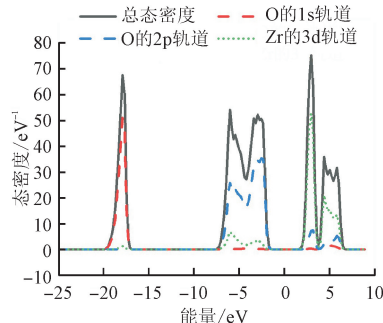
图 6 纯纳米氧化锆的能带结构

Fig. 6 Band structure of undoped nano-zirconia

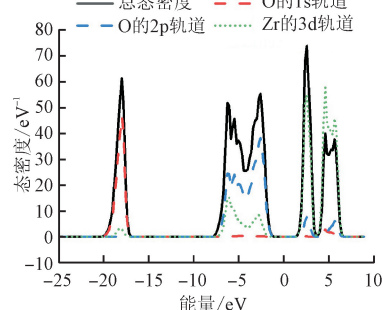
不同晶型的总态密度和分波态密度图可表示电子间的相互作用,图 7 为纯纳米氧化锆的态密度。



(a) 纯单斜相的态密度



(b) 纯四方相的态密度



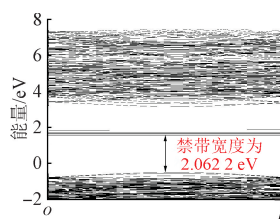
(c) 纯立方相的态密度

图 7 纯氧化锆的态密度

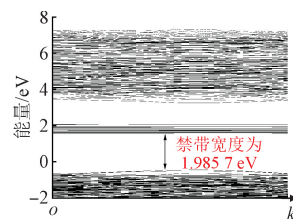
Fig. 7 Density of states of undoped zirconia

—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 8 为 Ce 掺杂单斜相、四方相、立方相纳米氧化锆的能带结构。图中的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。



(a) 摩尔分数为 3% 的 Ce 掺杂单斜相



(b) 摩尔分数为 6% 的 Ce 掺杂单斜相

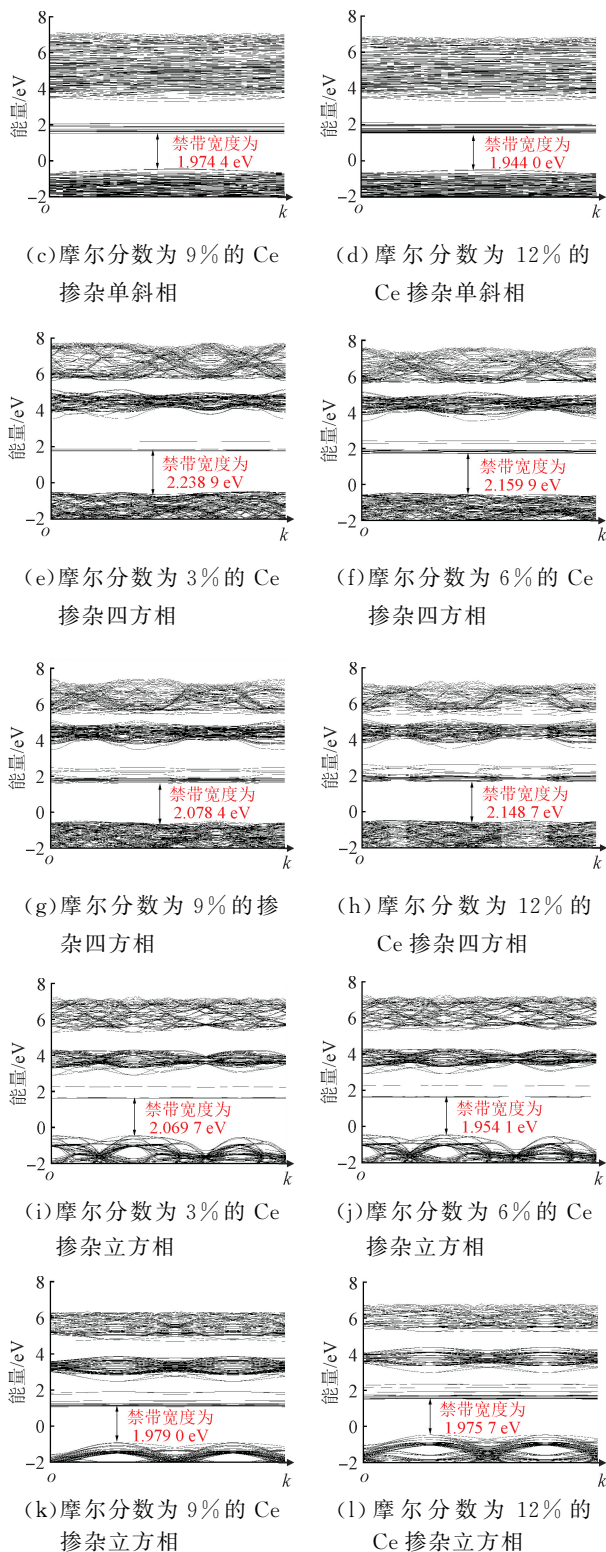


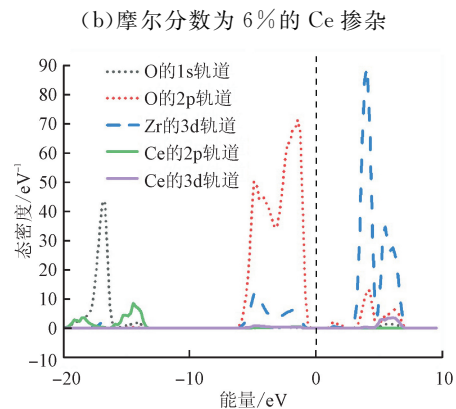
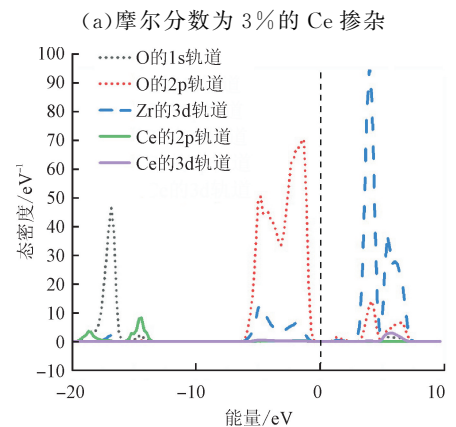
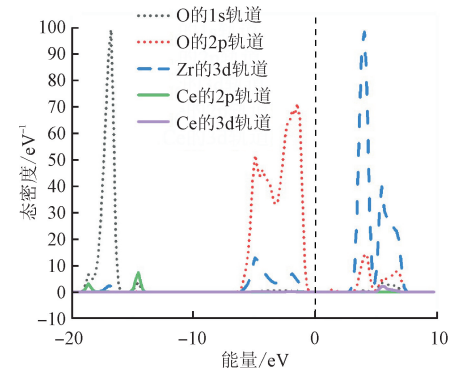
图 8 Ce 掺杂单斜相、四方相、立方相纳米氧化锆的能带结构

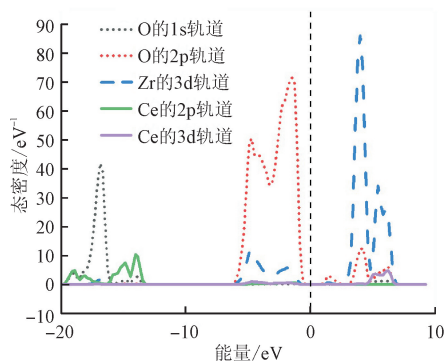
Fig. 8 Band structures of Ce-doped nano-zirconia in monoclinic, tetragonal, and cubic phases

由图 8 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。

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,图中虚线表示的是费米能级。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。





(d) 摩尔分数为 12% 的 Ce 掺杂

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,图中虚线表示的是费米能级。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。

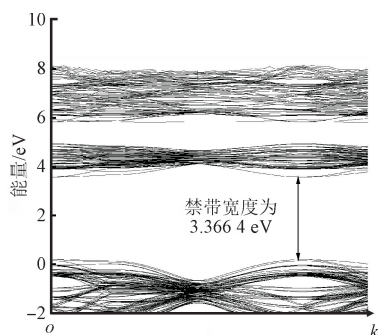
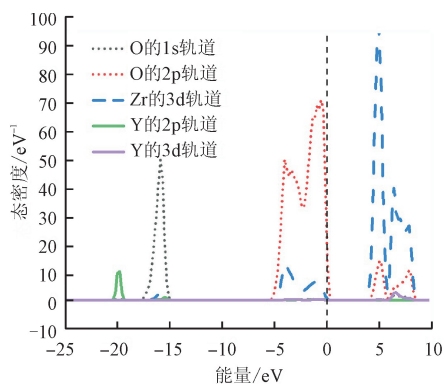
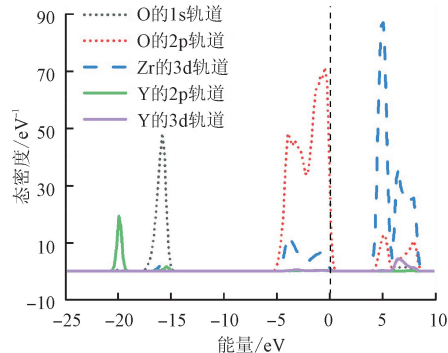


图 10 摩尔分数为 9% 的 Y 掺杂纳米氧化锆电子结构

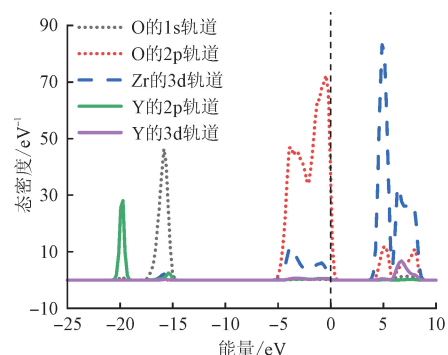
Fig. 10 Electronic structure of Y-doped nano-zirconia with a mole fraction of 9



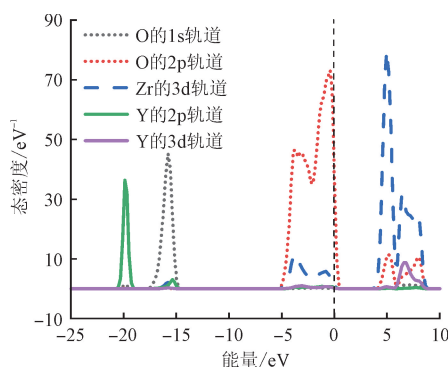
(a) 摩尔分数为 3% 的 Y 掺杂



(b) 摩尔分数为 6% 的 Y 掺杂



(c) 摩尔分数为 9% 的 Y 掺杂



(d) 摩尔分数为 12% 的 Y 掺杂

图 11 Y 掺杂纳米氧化锆的态密度

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

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。

对于 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)2 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。

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

Table 2 Crystallographic data of Ce-and Y-doped nano-zirconia

掺杂情况	晶型	$a/\text{\AA}$	$b/\text{\AA}$	$c/\text{\AA}$	晶胞体积/ $\text{\AA}^3$
	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而增加。同时, 随着掺杂浓度的进一步增加, 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: E_{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 $-1.602 \times 10^{-19} \text{ C}$; 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, 这意味着掺杂导致的结构转化变得容易。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, 这意味着此处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。

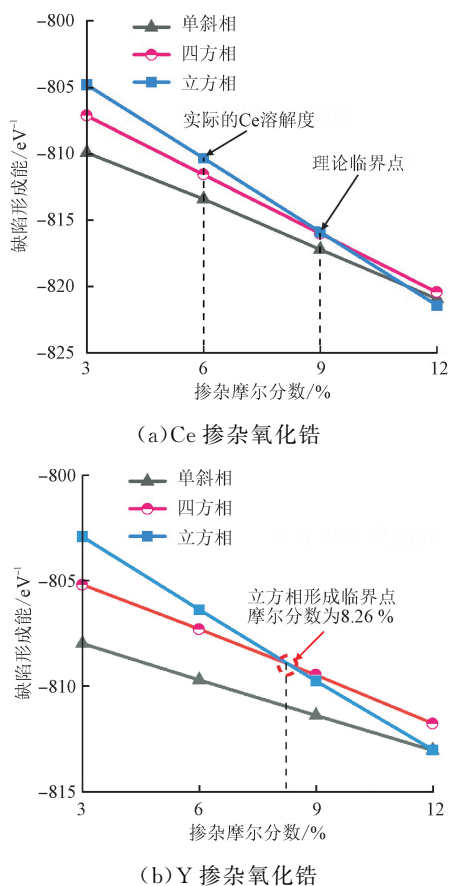


图 12 Ce 和 Y 掺杂氧化锆缺陷形成能变化

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,得到如下结论。

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值,超过限值后 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 掺杂浓度的增加而降低;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的降低,使掺杂导致的结构转化变得容易。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] 闫硕, 鲍崇高, 李世佳, 等. 光固化成型工艺制备跨尺度多孔结构氧化锆陶瓷 [J]. 硅酸盐学报, 2025, 53(9): 2696-2705.
- YAN Shuo, BAO Chonggao, LI Shijia, et al. Digital light processing of cross-scale porous zirconia ceramics [J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2025, 53(9): 2696-2705.
- [2] MAITI T K, MAJHI J, MAITI S K, 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]. 呼和浩特: 内蒙古工业大学, 2021.
- [4] CHEN Shaojiang, TENNAKON 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, MOUSSI J, DRURY J L, et al. Zirconia in biomedical applications [J]. Expert Review of Medical Devices, 2016, 13(10): 945-963.
- [6] MASOODIYEH F, KARIMI-SABET J, KHANCHI

- A R, 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 A V, et al. The tetragonal-monoclinic transformation in zirconia: lessons learned and future trends [J]. Journal of the American Ceramic Society, 2009, 92(9): 1901-1920.
- [8] JING P P, GONG Y L, 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] 曹贺辉. 稀土元素掺杂对氧化锆陶瓷力学性能的优化作用 [J]. 佛山陶瓷, 2025, 35(5): 29-31.
- CAO Hehui. Optimizing the mechanical properties of zirconia ceramics with rare earth elements [J]. Foshan Ceramics, 2025, 35(5): 29-31.
- [10] ALTOWYAN A S, KAYNAR U H, 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 Jiawen, SHI Xiumin, YI Mingyue, 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.
- YANG Lan, HU Yanjie. Coating cathode material $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ with Nano ZrO_2 prepared via flame spray pyrolysis [J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 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(7): 52-55.
- TAN Haixiang, WEI Shiqiang, QIN Wenzhong, et al. Preparation method and application of stabilized zirconia nanomaterials [J]. Popular Science & Technology, 2023, 25(7): 52-55.
- [15] LU Jinfeng, 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 Yishu, WANG Shuzhong, LI Yanhui, et al. Inorganic salts in sub-/supercritical water: part A behavior characteristics and mechanisms [J]. Desalination, 2020, 496: 114674.
- [17] DING Weijing, CHEN Yunan, GE Zhiwei, 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(4): 812-816.
- [19] 卢祺. 钕掺杂氧化钇稳定氧化锆彩色陶瓷的制备及其性能研究 [D]. 包头: 内蒙古科技大学, 2022.
- [20] TORRES D I, LLOPIS J. Infrared photoluminescence and Raman spectra in the $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ system [J]. Superlattices and Microstructures, 2009, 45(4/5): 482-488.
- [21] ZHU Wenliang, 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 Bin, LI Yao, SU Ke. Characterization of ceria-yttria stabilized zirconia plasma-sprayed coatings [J]. Applied Surface Science, 2009, 255(16): 7234-7237.
- [23] ZENG Zhaoyubo, LIU Yunzhong, QIAN Feng, 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] 曹峥. 掺杂氧化锆基陶瓷材料热物理性能和高温相稳定性的研究 [D]. 北京: 北京科技大学, 2023.
- [25] COTES S, GARGANO P H, FORTI M D, et al. Stabilization of charged substitutional ions in tetragonal zirconia [J]. Materials Today: Proceedings, 2022, 51 (Part 1): 488-495.

(编辑 刘懿莹 赵炜)