

非晶和纳米 $\text{ZrO}_2 \cdot \text{Y}_2\text{O}_3(15\%)$ 的 X 射线衍射 与扩展 X 射线吸收精细结构研究*

戚泽明¹⁾ 施朝淑^{1,2)} 王 正²⁾ 魏亚光¹⁾ 谢亚宁³⁾ 胡天斗³⁾ 李福利⁴⁾

¹⁾ 中国科学技术大学国家同步辐射实验室, 合肥 230029)

²⁾ 中国科学技术大学物理系, 合肥 230026)

³⁾ 中国科学院高能物理研究所, 北京 100039)

⁴⁾ 首都师范大学物理系, 北京 100037)

(2000 年 10 月 15 日收到, 2001 年 1 月 12 日收到修改稿)

利用粉末 X 射线衍射和扩展 X 射线吸收精细结构(EXAFS)技术对用化学共沉淀法制备的非晶和纳米 $\text{ZrO}_2 \cdot 15\% \text{Y}_2\text{O}_3$ 体系进行了研究. 粉末 X 射线衍射结果表明, 300℃ 温度处理的样品呈非晶态, 500℃ 时样品已经晶化, 形成单一立方相的纳米结构. EXAFS 分析显示, 在从非晶态向纳米结构晶化的过程中, 最近邻的 Zr-O 配位层的配位数和键长没有发生明显的改变, 说明 300℃ 时已经形成和 900℃ 相同的最近邻局域结构. 而对于 Zr-Zr(Y)配位层, 随着晶粒尺寸的减小, 配位数明显降低, 键长显著缩短, 具有比 Zr-O 配位层更大的无序. 这些结果表明晶粒尺寸的变化对于较远配位层的影响要比对最近邻的影响大得多.

关键词: EXAFS, 晶化, 配位数, 键长

PACC: 6110, 6143, 6146

1 引 言

ZrO_2 具有良好的力学、热学、光学和电学性质, 在催化剂、氧气敏感传感器、高温固态燃料电池、化学惰性表面材料、耐火材料等方面都有广泛的应用^[1-4].

纯 ZrO_2 有多种不同的晶相, 这些晶相在一定的条件下会发生转变. 在常压和较低温度下, 稳定的相是单斜相, 它在 1170℃ 可以转变为四方相. 而四方相在 2370℃ 又可以转变为立方相. 这些高温相具有很好的力学和离子性质, 有广泛应用前景. 为了在常温下得到这些高温相, 可以通过掺入低价阳离子, 例如 Mg^{2+} , Ca^{2+} , Y^{3+} 和稀土离子, 这些阳离子进入 ZrO_2 晶格, 替代 Zr^{4+} 形成 ZrO_2 和这些离子的固溶体, 将其稳定在常温状态. 人们对于 ZrO_2 系统这些性能的发现和研究主要集中在晶态 ZrO_2 系统, 然而近来纳米 ZrO_2 系统表现出许多优良性质^[5, 6], 如低的热导率, 低的制备温度, 更好的力学性质等, 越来

越引起人们的重视. 人们已经发展了多种制备纳米 ZrO_2 的方法, 与晶态 ZrO_2 系统相比表现出不同的相结构, 不同方法制备的纳米 ZrO_2 的初始相也不相同, 但是关于这方面的研究还不多. 因此, 更准确地表征非晶态和纳米尺寸 ZrO_2 系统的结构, 特别是从非晶态向纳米结构晶化过程中结构的变化对于研究其性质, 改善其制备有重要意义.

本文利用化学共沉淀法制备非晶和纳米 15% Y_2O_3 稳定的 ZrO_2 , 利用粉末 X 射线衍射(XRD)和扩展 X 射线吸收精细结构(EXAFS)技术来表征其结构. Li 等人^[7-9]曾利用 XAFS 技术对 ZrO_2 系统进行了深入细致的研究, 但他们的研究对象集中在晶态 ZrO_2 系统. Bokhimi 等人^[10]利用 XRD 方法对用水解法合成的(0—10)% mol Y_2O_3 浓度的 ZrO_2 系统的晶化过程进行了研究. EXAFS 技术是研究非晶态和有序系统结构的有力工具, 但由于标准的 EXAFS 方程对于无序度较大的系统不再适合, 为了获得更准确的结果, 在数据分析中采取累积量展开的方法, 对于掺入的 Y 离子对结构的影响, 以及 $\text{ZrO}_2 \cdot \text{Y}_2\text{O}_3$ 从非

晶态向纳米尺寸晶化过程中局域结构的变化情况进行了研究.

2 实 验

2.1 样品制备

$\text{ZrO}_2 \cdot 15\% \text{Y}_2\text{O}_3$ 样品通过化学共沉淀法制备. 首先在氧氯锆酐 ($\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$) 溶液中加入一定量的 YCl_3 溶液, 再滴加氢氧化钠 (NaOH) 溶液, 并剧烈搅拌直到溶液 pH 值 = 13, 反应生成水和氧化锆凝胶沉淀. 水和凝胶经过 10 次以上的去离子水清洗, 除去 Na^+ 和 Cl^- , 使沉淀上层清液的 pH 值接近 7, 然后在 80°C 下温度烘烤 72 h, 再经研磨得到粉末. 这些粉末在箱式炉内用 300°C , 500°C , 900°C 温度分别灼烧 5 h, 得到具有不同晶粒尺寸的 $\text{ZrO}_2 \cdot 15\% \text{Y}_2\text{O}_3$.

2.2 粉末 XRD

XRD 实验在 Mac Science 18AHF 转靶 (铜靶 $K\alpha$ 线) 衍射仪上进行, 管压为 40kV, 管流为 100mA. 2θ 角扫描范围从 20° 到 80° , 步长为 0.04.

2.3 EXAFS

EXAFS 实验在北京正负电子对撞机同步辐射实验室的 4W1B 光束线 XAFS 实验站上进行. X 射线能量通过 Si (111) 双晶单色器选出. 不同温度处理的样品的 Zr K 吸收边的吸收谱在室温下用透射方式测得 (测量中通过调节样品厚度, 使 $\Delta\mu t \approx 1$).

3 数据分析及结果

3.1 粉末 XRD

图 1 示出 $\text{ZrO}_2 \cdot 15\% \text{Y}_2\text{O}_3$ 样品经 300°C , 500°C , 900°C 温度处理后的 XRD 谱. 从图 1 可以看出, 300°C 处理的样品处于非晶态, 500°C 时已经基本晶化. 随着处理温度进一步升高, 衍射峰变锐, 晶粒逐渐变大. 图中 500°C 和 900°C 处理后的样品 (111) 衍射峰半高宽分别为 1.34° 和 0.8° , 根据 Scherrer 公式的计算, 晶粒大小分别为 6 和 10 nm. 可以看出, 经过不同温度的处理, 形成不同尺寸的纳米结构 $\text{ZrO}_2 \cdot \text{Y}_2\text{O}_3$. 因为立方相和四方相的区别在于: 四方相有 (012) 反射面而立方相没有, 立方相的 (002),

(113) 和 (004) 衍射峰在四方相中分别分裂成两个峰 (002) (110) (013) (121) (004) (220). 这些现象在衍射峰较宽时会导致衍射峰不对称并随着衍射峰变锐而更加明显, 但在测得的衍射谱中并没有发现明显的不对称和分裂, 也没有发现 (012) 反射, 即此时只有立方相存在, 没有单斜相或四方相出现, 说明掺入 15% Y_2O_3 的 ZrO_2 稳定于立方相. 本文的 EXAFS 结果也证明了这一点.

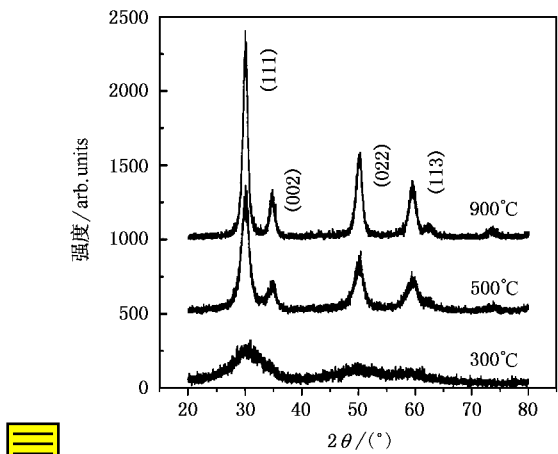


图 1 不同温度处理的 XRD 谱

3.2 EXAFS

EXAFS 是用来研究材料结构无序的有力工具. Eisenberger 等人^[11]指出, 当所研究的系统无序度较大时, 其分布函数已不能用对称的 Gaussian 函数来表示. 标准的 EXAFS 方程为

$$\chi(k) = \sum_j \frac{N_j S_0^2(k)}{k R_j^2} F_j(k) \exp(-2\sigma_j^2 k^2) \cdot \exp(-2R_j/\lambda) \sin[2kR_j + \phi_j(k)] \quad (1)$$

其中 $F_j(k)$ 和 $\phi_j(k)$ 分别为第 j 种原子的散射振幅和相移, N_j 和 R_j 分别为原子配位数和间距, σ_j^2 为平均平方偏差 (Debye-Waller 因子). 光电子波矢 k 和光电子能量有如下关系:

$$k = \sqrt{8\pi^2 m(E - E_0)/h^2} \quad (2)$$

(2) 式将不再适用, 利用它来分析会导致配位数减小, 键长缩短等错误结果. 更一般的 EXAFS 方程应为

$$\chi(k) = \sum_j \frac{N_j S_0^2(k)}{k R_j^2} F_j(k) \int_0^\infty \frac{g(r)}{r^2} \cdot \exp(-2r/\lambda) \sin[2kR_j + \phi_j(k)] dr \quad (3)$$

其中 $g(r)$ 为原子在某层的径向分布函数, S_0 为由

多体效应引起的振幅衰减因子.

人们发展了各种方法来构造原子配位分布函数,例如:利用特定的函数,或用累积量展开来表征非 Gaussian 项的贡献^[12],这些方法在处理无序度较大的系统时取得了有意义的结果^[13-15].累积量展开是一种与模型无关的方法,适合处理中等无序的系统.它利用了关系式

$$\ln \int P(r, \lambda) \exp[i2kr] dr = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(2ik)^n}{n!} C_n, \quad (4)$$

其中 C_n 为累积量展开系数, $P(r, \lambda)$ 为有效分布函数,定义为

$$P(r, \lambda) = \int_0^{\infty} \frac{g(r)}{r^2} \exp(-2r/\lambda), \quad (5)$$

截止到第四项, EXAFS 方程可表示为

$$\chi(k) = \sum_j \frac{N_j S_0^2(k) F_j(k)}{k R_j^2} \exp\left(-2k^2 \sigma^2 + \frac{2}{3} C_4 k^4\right) \cdot \exp(-2R_j/\lambda) \sin\left[2kR_j + \phi_j(k) - \frac{4}{3} C_3 k^3\right]. \quad (6)$$

由于本文研究的系统是纳米结构和非晶态,通常的 EXAFS 分析未能得到好的拟合结果,因此我们利用累积量展开的方法来处理.

数据分析利用 UWXAFS 软件包^[16]进行.实验数据经过吸收边前、边后背底扣除和归一化,得到的 EXAFS 信号如图 2 所示.很明显,非晶样品呈现出更简单的结构.随着样品处理温度的升高,更多的精细

结构呈现出来. Fourier 变换后得到的径向结构函数如图 3 所示,从图 3 可以看出,所有样品都有两个明显的峰,位于 0.2 nm 左右的第一个峰来源于第一配位层氧原子的贡献,位于 0.35 nm 的第二个峰来源于次近邻 Zr-Zr(Y)配位层的贡献,更远的配位层由于弱的散射而不可见.对于不同温度处理的样品, Zr-O 配位峰的强度基本相同,说明从非晶态到晶态的晶化过程中, Zr-O 配位层没有明显变化,具有相类似的结构.而对于 Zr-Zr(Y)配位峰,在非晶态时强度很低,随着处理温度的升高,样品晶化,强度越来越大,而且峰位发生明显变化,说明晶化过程对 Zr-Zr(Y)层的局域结构影响较大.定量的分析结果(如表 1 所示),可以更清楚地说明.

Zr-O 峰和 Zr-Zr(Y)峰利用 Hamming 窗口分离出来经 Fourier 反变换到 k 空间,结果如图 4 中实线所示,可以看出,对于 Zr-O 层,不同温度处理的样品具有相同的振荡频率和强度,显示它们具有相同的结构.而对于 Zr-Zr(Y)层,非晶态的样品明显比晶化的样品频率和强度都要低,这预示着非晶态具有更小的键长和更大的无序.定量分析也得到同样的结果.利用(6)式进行非线性最小二乘法拟合,其中配位数 N , 原子间距 R , Debye-Waller 因子以及累积量展开的第三项作为拟合参数,第四项对拟合的结果没有明显影响,因此利用累积量展开的第三项就已经满足现有的研究体系.理论散射振幅和相移通过 FEFF 软件包^[17]算出.拟合结果示于图 4 和表 1.

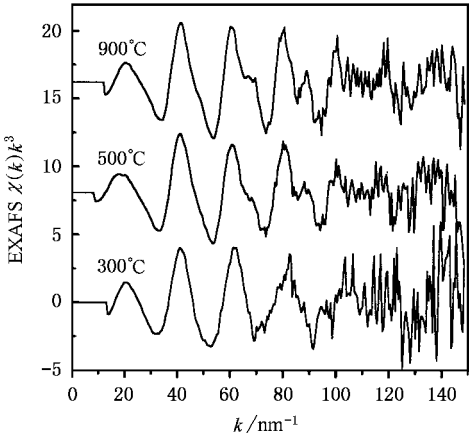


图 2 不同温度处理的 Zr K 吸收边 EXAFS 函数

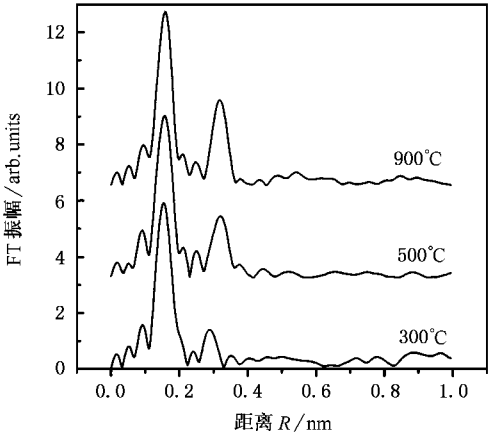
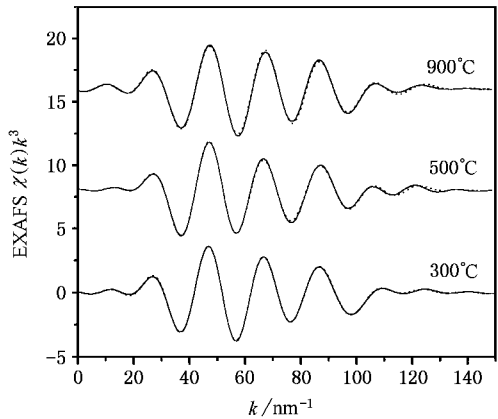


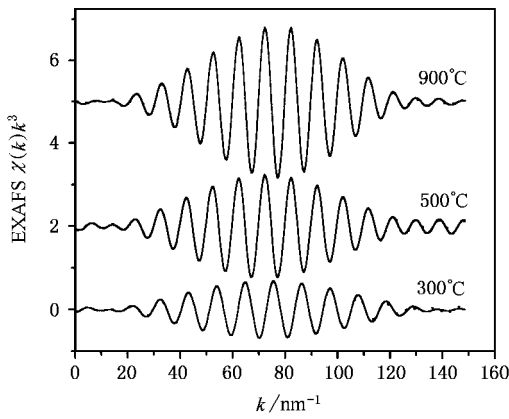
图 3 Zr K 吸收边 EXAFS 的 Fourier 变换

表 1 不同温度处理样品的 EXAFS 拟合结果

处理温度/℃	Zr-O/nm	配位数	$\sigma^2/10^{-2}\text{nm}^2$	$C_3/10^{-3}\text{nm}^3$	Zr-Zr/nm	配位数	$\sigma^2/10^{-2}\text{nm}^2$	$C_3/10^{-3}\text{nm}^3$
900	0.225	6	0.0073	0.001676	0.360	11.5	0.0152	-0.000094
500	0.226	6	0.0082	0.001910	0.355	9	0.0156	-0.000677
300	0.228	6	0.0080	0.002264	0.334	4.8	0.0160	-0.000751



(a) Zr-O 配位层的 EXAFS 函数



(b) Zr-Zr(Y) 配位层的 EXAFS 函数

图 4 不同配位层 EXAFS 函数的拟合结果

4 讨 论

4.1 Zr-O 配位层

从表 1 可以看出,对于非晶和不同尺寸的纳米 $\text{ZrO}_2 \cdot 15\% \text{Y}_2\text{O}_3$ Zr-O 层配位数都是 6, Li 等人^[7-9]对于结晶完好的 $\text{ZrO}_2 \cdot \text{Y}_2\text{O}_3$ 系统研究表明,当掺入的 Y_2O_3 从 3mol% 增加到 15mol% 和 20mol% 时, Zr-O 配位数从 8 降到 7,而 Komyoji 等人^[18]对稀土稳定的立方 ZrO_2 的研究显示 Zr-O 配位数进一步减少到 6. 这个结果显示,非晶和纳米态将进一步减少 Zr-O 层的配位数.正如 Ho^[19]所强调 Zr-O 键的基本特性是它的强共价性,萤石型的 8 配位结构不再适合,结果是在单斜 ZrO_2 中发现的 Zr-O 层的 7 配位结构.而对于立方 ZrO_2 ,则需要由掺杂引入氧空位. Zr-O 键长随晶化和晶粒尺寸的增大而略微缩短,但变化不是很明显.这说明非晶态时 Zr 原子周围 O 原子的局域结构已经基本形成.正如前面所说,Debye-Waller 因子反应了由热无序和纯随机静态无序引起的 Gaussian 项贡献,而 C_3 项则反应原子分布函数的非对称程度.从拟合的结果可以看出,对于经不同温度处理的样品的 Debye-Waller 因子很接近,说明各个样品中由热无序和纯随机静态无序引起的无序相差不大.而 C_3 项随处理温度的降低而逐渐变大,其正的值显示分布函数在高 R 端缓慢下降,这表明随晶粒尺寸减小,原子分布函数的非对称性越强,即偏离 Gaussian 项越明显.

4.2 Zr-Zr(Y) 配位层

对于 Zr-Zr(Y) 配位层, 300℃ 处理的非晶态样

品,配位数只有 4.8,随处理温度的升高、晶粒尺寸的增大, Zr-Zr(Y) 配位数显著增大.经 900℃ 处理的样品的配位数达到 11.5,与结晶学的结果相近,说明此时 Zr-Zr(Y) 层已基本形成与晶态一致的局域结构.配位数随晶粒尺寸减小而降低是因为:位于晶粒表面的 Zr 离子的 Zr-Zr(Y) 配位较小,而位于晶粒内部的 Zr 离子 Zr-Zr(Y) 配位应保持与体材料相同的配位数,EXAFS 获得的是这两者的平均,因此当晶粒尺寸较小时,晶粒的表面积相对体积变大,整体的配位数减小,且 Zr(Y) 离子更多地分布在纳米晶粒表面.这说明晶粒尺寸效应对较远配位层的影响要比最近邻配位层明显得多.对于 Zr-Zr(Y) 键长,在非晶态时明显缩短,随晶粒尺寸的增大而逐渐增大.键长的这种明显内缩可能是由于键长的非 Gaussian 分布引起的,我们关于累积量展开第三项 C_3 的拟合结果说明了这一点,对于非晶态 C_3 项明显变大,即其偏离 Gaussian 项越明显.与 Zr-O 配位层相比, Zr-Zr(Y) 配位层的 Debye-Waller 因子要大得多,说明 Zr-Zr(Y) 层的无序度比第一近邻的 Zr-O 层大得多.

5 结 论

利用 XRD 和 EXAFS 技术对化学共沉淀法制备的 $\text{ZrO}_2 \cdot 15\% \text{Y}_2\text{O}_3$ 样品进行了研究. XRD 结果表明,低于 300℃ 温度处理的样品呈非晶态,高于 500℃ 处理的样品具有单一立方相的纳米结构,晶粒尺寸随处理温度的升高而增大. EXAFS 的分析结果表明,对于非晶和不同晶粒尺寸的纳米样品, Zr-O 配位层的配位数和键长没有明显变化,说明在 300℃ 时,在

Zr⁴⁺ 最近邻已经形成和 900℃时相同的局域结构.而对于 Zr-Z(Y)配位层,配位数和键长随晶粒尺寸的减小而显著减小和缩短.配位数的这种减小是因为大量的 Zr(Y)离子分布在纳米晶粒的表面. Debye-

Waller 因子和累积量第三项的分析结果显示 Zr-Zr(Y)配位层的无序度要比 Zr-O 配位层大得多,两配位层原子都呈不同程度的非对称分布.

[1] S. Jiang , W. A. Shulze , G. C. Stange , *J. Mater. Chem.* , **12** (1997) , 2374.

[2] G. Lu , N. Niura *et al.* , *J. Mater. Chem.* , **7**(1997) , 1445.

[3] C. Leon , M. L. Lucia , J. Santamaria , *Phys. Rev.* , **B55**(1997) , 882.

[4] S. P. S. Dadwal , *Solid State Ionic* , **70&71**(1994) 83.

[5] R. Birringer , H. Hahn , B. H. Kear *et al.* , *Cannon Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* , **351**(1994) , 207.

[6] R. Birringer , H. Gleiter , H. P. Klein , P. Marquardt , *Phys. Lett.* , **102A**(1984) 356.

[7] P. Li , I. W. Chen , J. E. P. Hahn , *Phys. Rev.* , **B48**(1993) , 10063 .

[8] P. Li , I. W. Chen , J. E. P. Hahn , *Phys. Rev.* , **B48**(1993) , 10074.

[9] P. Li , I. W. Chen , J. E. P. Hahn , *Phys. Rev.* , **B48**(1993) , 10082.

[10] X. Bokhimis , A. Morales , A. Garcia-Ruiz *et al.* , *J. Solid State Chem.* , **142**(1999) , 409.

[11] P. Eisenberger , G. S. Brown , *Solid State Commun.* , **29**(1979) , 481.

[12] X-Ray Absorption : Principle , Application , Techniques of XAFS , SEXAFS and XANES , ed. by D. C. Koningsberger , R. Prins (John Wiley and Sons , Inc. , 1988).

[13] G. Dalba , P. Fornasini , F. Rocca , *Phys. Rev.* , **B47**(1993) , 8502.

[14] A. Filippini , A. Di Cicco , *Phys. Rev.* , **B51**(1995) , 12322.

[15] J. W. Sun *et al.* , *Acta Physica Sinica* , **49**(2000) , 1988(in Chinese] 孙剑威等 *物理学报* **49**(2000) , 1988].

[16] E. A. Stern , M. Newville , B. Ravel , Y. Yacoby , *Physica* , **B208&209**(1995) , 117.

[17] S. I. Zabinsky , J. J. Rehr , A. Ankudinov *et al.* , *Phys. Rev.* , **B52**(1995) 2995.

[18] D. Komyoni , A. Yoshiasa , T. Moriga *et al.* , *Solid State Ion.* , **50** (1992) , 291 .

[19] S. M. Ho , *Mater. Sci. Eng.* , **54**(1982) 32.

AMORPHOUS AND NANOCRYSTALLINE $\text{ZrO}_2 \cdot \text{Y}_2\text{O}_3$ (15%) STUDIED
BY EXTENDED X-RAY ABSORPTION FINE STRUCTURE *

QI ZE-MING¹⁾ SHI CHAO-SHU^{1 2)} WANG ZHENG²⁾ WEI YA-GUANG¹⁾ XIE YA-NING³⁾ HU TIAN-DOU³⁾ LI FU-LI⁴⁾

¹⁾ (National Laboratory of Synchrotron Radiation , University of Science and Technology of China , Hefei 230029 ,China)

²⁾ (Department of Physics , University of Science and Technology of China , Hefei 230026 ,China)

³⁾ (Institute of High Energy Physics , Chinese Academy of Sciences , Beijing 100039 ,China)

⁴⁾ (Department of Physics , Capital Normal University , Beijing 100037 ,China)

(Received 15 October 2000 ; revised manuscript received 12 January 2001)

ABSTRACT

Chemical coprecipitated amorphous and nanocrystalline $\text{ZrO}_2 \cdot \text{Y}_2\text{O}_3$ (15%) was studied by Powder X-ray diffraction(XRD) and extended X-ray absorption fine structure(EXAFS). XRD result shows that the sample is an amorphous phase annealed below 300℃ ; and it crystallizes into cubic nanocrystalline zirconia at 500℃ . EXAFS analysis indicates that the coordination number and bond length of Zr-O shell has not changed when transforming from amorphous into nanocrystalline. This suggests that at 300℃ , it has formed the same nearest-neighbor local structure as at 900℃ . For Zr-Zr(Y) shell , with the reducing of grain size , the coordination number decreases obviously : the bond length is shorter and the disorder becomes larger. This result suggests that the grain size effect is much stronger for more distant coordination shell(Zr-Zr) than for the first nearest-neighbor shell(Zr-O).

Keywords : EXAFS , crystallize , coordination number , bond length

PACC : 6110 , 6143 , 6146

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China(Grant No. 19974025).