

稀土离子半径对稀土锆酸盐的组织结构和电学性能的影响

夏校良^{1,2}, 刘占国¹, 欧阳家虎¹, 靳玉俊¹

(1. 哈尔滨工业大学 特种陶瓷研究所, 黑龙江 哈尔滨 150080)

(2. 中国科学院青岛生物能源与过程研究所, 山东 青岛 266101)

摘 要: 采用 X 射线衍射、高分辨透射电镜、选区电子衍射、拉曼光谱以及阻抗谱等手段研究了稀土锆酸盐 ($A_2Zr_2O_7$) 材料的晶体结构和电学性能, 发现稀土锆酸盐 $A_2Zr_2O_7$ 的有序度随稀土阳离子半径的减小逐渐降低。 $Sm_2Zr_2O_7$ 和 $Eu_2Zr_2O_7$ 陶瓷为有序的烧绿石相, 而 $Gd_2Zr_2O_7$ 和 $Dy_2Zr_2O_7$ 为无序的缺陷型萤石相。与其它几种稀土锆酸盐的电导率相比, 有序度相对较低的烧绿石相 $Eu_2Zr_2O_7$ 具有最大的晶粒电导率 ($1.03 \times 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$, 1173 K)。

关键词: 烧绿石; 缺陷型萤石; 有序度; 组织结构; 电导率

中图分类号: TB321

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2016)08-2003-06

稀土锆酸盐 ($A_2Zr_2O_7$) 材料具有其独特的晶体结构、优良的离子导电性能、相对较低的传导温度、高熔点、高化学稳定性、低热导率、高热膨胀系数、高催化活性和高辐射稳定性等一系列优点, 使其在高温固体电解质材料、高温热障陶瓷涂层材料、甲烷催化剂材料以及核废料中固定锕系元素的主体等诸多方面具有广泛的应用前景^[1]。在一定条件下, 稀土锆酸盐的晶体结构主要由阳离子半径比值决定, 形成烧绿石相或者缺陷型萤石相。稀土锆酸盐材料的有序-无序转变实际上就是有序的烧绿石相与无序的缺陷型萤石相之间的相转变, 近年来成为材料学界研究的热点问题。对于部分稀土锆酸盐材料 (比如 $Sm_2Zr_2O_7$ 、 $Gd_2Zr_2O_7$) 而言, 温度改变会导致材料发生有序-无序转变^[2]。另外, 研究发现压力变化也会导致材料的有序-无序转变以及非晶化^[3-5]。除了温度和压力改变会导致材料发生相变之外, 成分改变也会导致有序-无序转变。当 A 位与 Zr 位阳离子之间的半径相差较大时, 则形成有序的烧绿石相; 当半径相差较小时, 则形成无序的缺陷型萤石相^[6, 7]。关于高压以及高电子激发离子辐射稀土锆酸盐导致发生结构的有序-无序转变研究较多, 然而, 在目前的研究中, 对常温常压下转变过程的研究还不够系统, 另外, 关于这些材料的微区结构研究甚少。众所周知, 材料的性能和组织结构密切相关, 由于稀土阳离子价态相同, 因此氧空位浓度保持不变, 因此

稀土离子半径不同导致晶体结构会有所不同。通过系统研究不同阳离子半径的稀土锆酸盐的晶体结构和导电性能, 弄清楚晶体结构对电学性能的影响非常重要。本实验主要采用 X 射线衍射、透射电镜、拉曼光谱和交流阻抗谱对稀土锆酸盐陶瓷的组织结构和电学性能进行系统研究。

1 实 验

把 Sm_2O_3 、 Eu_2O_3 、 Gd_2O_3 、 Dy_2O_3 分别和 ZrO_2 按照标准化学计量比均匀混合 24 h, 在 20 MPa 下冷压制成坯体, 保压 2 min, 然后在 280 MPa 下冷等静压成型, 保压 5 min, 最后在空气炉中 1973 K 下无压烧结 10 h。烧结陶瓷的物相结构分析采用日本理学电机 D/MAX-rB 型的 X 射线衍射仪上进行, 采用 Cu-K α 靶辐射, 加速电压为 40 kV, 电流为 40 mA, 扫描速率为 $4^\circ/\text{min}$, 铜滤波片, 波长为 0.154 nm。为了观察晶界和晶粒内部的精细结构, 对微区进行透射电镜观察。本试验使用的透射电镜型号为 FEI 公司的 Tecnai F30, 电子枪加速电压为 300 kV。本试验中使用的拉曼光谱仪是法国 Horiba Jobin Yvon 公司的 HR800 拉曼系统。采用氦离子激光器激发的波长 458 nm, 激光束照射到试样表面的功率约为 5 mW, 光斑直径约为 1~2 μm , 信号采集时间 20 s。电学性能测试在英国 Solartron 公司的 SI-1260 阻抗分析仪上进行。测试频率范围为 0.1 Hz~8

收稿日期: 2015-08-10

基金项目: 山东省自然科学基金 (ZR2012EMQ011); 国家自然科学基金 (51272054, 51321061)

作者简介: 夏校良, 男, 1983 年生, 博士, 助理研究员, 中国科学院青岛生物能源与过程研究所, 节能膜技术中心, 山东 青岛 266101, E-mail: xi Xiaoliang@126.com

MHz, 交流幅值为 50 mV, 温度范围为 873~1173 K。

2 结果与分析

2.1 X 射线衍射 (XRD) 分析

图1为制备的 $A_2Zr_2O_7$ 陶瓷的X射线衍射图谱。从图中可以看出 $Dy_2Zr_2O_7$ 和 $Gd_2Zr_2O_7$ 陶瓷缺陷型萤石相,因为在 2θ 角为 $14^\circ(111)$ 、 $28^\circ(311)$ 、 $37^\circ(331)$ 、 $45^\circ(511)$ 和 $51^\circ(531)$ 附近没有观察到对应于烧绿石相的超晶格衍射峰^[8]。而对于 $Sm_2Zr_2O_7$ 与 $Eu_2Zr_2O_7$ 陶瓷,在这些衍射角附近均出现了微弱的衍射峰,而这恰恰是烧绿石相区别于缺陷型萤石相的超晶格衍射峰,因此 $Sm_2Zr_2O_7$ 与 $Eu_2Zr_2O_7$ 陶瓷为烧绿石相。根据文献[8]报道,当阳离子半径比值 $r(A^{3+})/r(Zr^{4+})$ 在1.46~1.78范围内,将形成烧绿石相,比如 $Sm_2Zr_2O_7$ [$r(Sm^{3+})/r(Zr^{4+})=1.50$];然而当阳离子半径比小于1.46时,会形成缺陷型萤石相,比如 $Y_2Zr_2O_7$ [$r(Y^{3+})/r(Zr^{4+})=1.42$]。对于 $Sm_2Zr_2O_7$ 与 $Eu_2Zr_2O_7$ 陶瓷,由于A位与Zr位阳离子半径比大于1.46,通过A与Zr位离子的有序排列降低体系的能量,因此形成烧绿石相; $Gd_2Zr_2O_7$ 处在烧绿石相与缺陷型萤石相的相边界处,同时存在烧绿石相与缺陷型萤石相^[2]。当温度低于1803 K时,将形成缺陷型萤石相,而当温度升高到1803 K时, $Gd_2Zr_2O_7$ 由烧绿石相向缺陷型萤石相转变。由于试验采用的烧结温度为1973 K,比 $Gd_2Zr_2O_7$ 的相变温度高,所以 $Gd_2Zr_2O_7$ 应为缺陷型萤石相,这与图1中XRD检测结果一致;而对于 $Dy_2Zr_2O_7$ 陶瓷,阳离子半径比值为1.42, A与Zr位阳离子无序排列降低体系能量,因而形成缺陷型萤石相。

2.2 透射电镜 (TEM) 观察

为了观察陶瓷的微观结构,采用透射电镜进行观察。图2为 $A_2Zr_2O_7$ 陶瓷的透射电镜形貌以及相应的[111]晶带轴选区电子衍射花样。从图中可见,4种陶

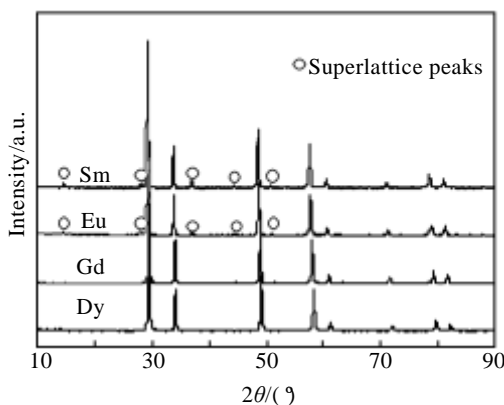


图1 $A_2Zr_2O_7$ 陶瓷的 X 射线衍射图谱

Fig.1 XRD patterns of $A_2Zr_2O_7$ ceramics

瓷材料的晶界十分清晰,在晶界处没有第二相存在。从图2a和2b可以看出只有一套衍射斑点,它符合这样的条件: $h+k=4n$, $k+l=4n$ 与 $h+l=4n(n=0, 1, 2, 3, \dots)$ ^[9],这套明亮的衍射斑点来自于萤石亚单胞,没有出现超晶格衍射斑点,说明 $Dy_2Zr_2O_7$ 和 $Gd_2Zr_2O_7$ 陶瓷都为无序的缺陷型萤石相。从图2c和2d可以看出不同晶带轴选区电子衍射花样包括2套衍射强度的斑点。一套斑点是来自萤石亚单胞;另外在 $h+k+l=2n+1(n=0, 1, 2, 3, \dots)$ 的禁止反射处出现了亮度稍弱的衍射斑点^[9],这主要是由于阳离子与阴离子的有序排列使得原本消光的位置产生了微弱的超点阵衍射,因此 $Eu_2Zr_2O_7$ 与 $Sm_2Zr_2O_7$ 陶瓷均为有序的烧绿石相,这和前面的XRD结果一致。

2.3 高分辨透射电镜 (HRTEM) 观察

为了更进一步的观察晶粒内的精细结构,接下来采用高分辨透射电镜进行观察。图3是 $Dy_2Zr_2O_7$ 与 $Sm_2Zr_2O_7$ 陶瓷的高分辨透射电镜照片及相应的傅立叶转换图像。

从图3a给出的HRTEM照片可以看出,原子基本呈现出一维的有序排布,相应的傅立叶转换图像如图3a所示,FFT中没有超晶格衍射斑点, $Dy_2Zr_2O_7$ 为典型的无序缺陷型萤石相。当然这里无序的缺陷型萤石相是结晶良好的晶体相,只不过由于阳离子半径差异降低导致二者相对无序排列。从图3b的HRTEM照片可以看出,原子有序排布,相应的傅里叶转换图像如图3b所示, $Sm_2Zr_2O_7$ 陶瓷中存在超晶格衍射斑点,应该为典型的烧绿石相。

2.4 Raman 光谱分析

由于XRD对阳离子亚点阵的无序度更敏感,因此能反映物质的长程结构信息。而拉曼光谱反映的是与氧离子有关的晶格振动,因而可以辨别有序的烧绿石相与无序的缺陷型萤石相^[10],因此对 $A_2Zr_2O_7$ 陶瓷进行了拉曼光谱分析。

烧绿石相 $A_2B_2O_7$ 属于Fd-3m空间群,其结构表示为 $A_2B_2O_6O'$,其中O、O'分别表示为48f与8a位置的氧离子,基于阴、阳离子位置的对称性,根据群理论分析得出烧绿石相具有6个拉曼活性的模式为^[11, 12]:

$$\Gamma(\text{Raman}) = A_{1g} + E_g + 4F_{2g} \quad (1)$$

式(1)中所有的振动模式都为光学支模式。A与B阳离子处在倒易中心,因此对拉曼活性振动模式没有贡献,6个拉曼活性模式都与氧原子的运动有关,其中有一个 F_{2g} 模式是由8a处的氧(O')亚点阵振动引起的,其余的模式 $A_{1g}+E_g+3F_{2g}$ 归因于48f位置的氧(O)亚点阵振动。立方的萤石相 AO_2 属于Fm-3m空间群,通过群理论分析可知,由于所有的氧是等价的,因此萤石型

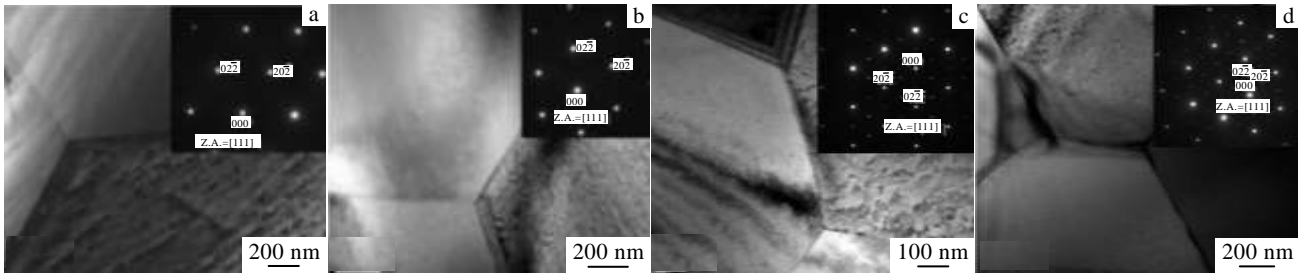


图 2 $A_2Zr_2O_7$ 陶瓷的 TEM 形貌与 [111] 晶带轴电子衍射花样

Fig.2 TEM images and the corresponding [111] zone axis selected area electron diffraction patterns of $A_2Zr_2O_7$ ceramics: (a) $Dy_2Zr_2O_7$, (b) $Gd_2Zr_2O_7$, (c) $Eu_2Zr_2O_7$, and (d) $Sm_2Zr_2O_7$

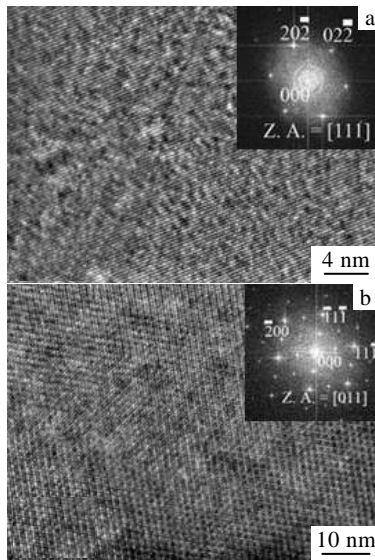


图 3 $Dy_2Zr_2O_7$ 与 $Sm_2Zr_2O_7$ 陶瓷的 HRTEM 照片与傅里叶转换图像

Fig.3 HRTEM micrographs and corresponding FFT transformed images of $Dy_2Zr_2O_7$ (a) and $Sm_2Zr_2O_7$ (b) ceramics

相只有一种拉曼活性振动模式 F_{2g} 与 8c 位置的氧有关^[10]。在波数为 200~800 cm^{-1} 范围内，典型的烧绿石相主要有 4 个活性拉曼峰^[12]，如图 4 所示。波数在 305 cm^{-1} 附近的拉曼最强峰为 E_g 振动模式，对应于 O-A-O 弯曲振动。波数在 395 cm^{-1} 附近的拉曼峰为 $F_{2g}(1)$ 振动模式，对应于 Zr-O 拉伸振动。波数在 525 cm^{-1} 附近的拉曼峰为 A_{1g} 振动模式，对应于 A-O 拉伸振动。波数在 605 cm^{-1} 附近的为 $F_{2g}(2)$ 振动模式，对应于 A-O 的拉伸振动，为烧绿石相与萤石相共有^[12]。

图 4 为 $A_2Zr_2O_7$ 陶瓷的拉曼光谱。从图中可以看出，随着稀土阳离子半径的减小，所有振动峰的波数位置变化很小，这可能是由于与氧离子运动相关。一

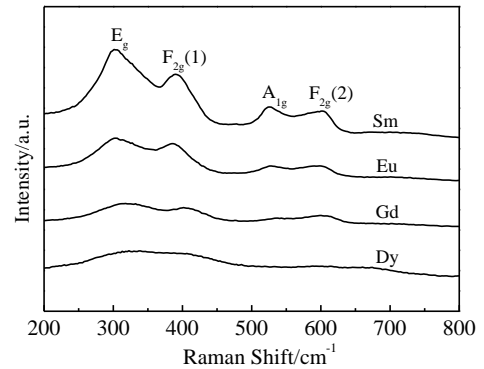


图 4 $A_2Zr_2O_7$ 陶瓷的拉曼光谱

Fig.4 Raman spectra of $A_2Zr_2O_7$ ceramics

个显著变化就是随着氧离子半径尺寸的减小，烧绿石相的特征峰强度逐渐降低，但峰形都变宽，峰形宽化不是晶粒尺寸小造成的，从 TEM 形貌看出晶粒尺寸都在微米级别。因此峰形的宽化主要是由于结构的无序度增大引起的。拉曼光谱的峰形尖锐说明结合键一致性好，结构有序化程度高，而峰形宽则说明存在无序状态^[13]。随着 A 与 Zr 位阳离子半径差异降低，导致阳离子与阴离子也无序，使拉曼的峰形宽化。可见， $Gd_2Zr_2O_7$ 陶瓷的拉曼峰出现明显宽化，说明此时发生了结构的突变，即发生了有序无序的结构转变，这与图 1 中 XRD 和图 2 中的 TEM 分析结果相吻合。

2.5 电学性能

不同离子半径的稀土锆酸盐陶瓷在 673 K 下的交流阻抗谱如图 5 所示。可以看出，对于 $Dy_2Zr_2O_7$ 与 $Gd_2Zr_2O_7$ 缺陷型萤石相陶瓷来说，在 673 K 时的阻抗谱由 1 个半圆弧曲线组成，如图 5a 和 5b 所示，经分析可知对应于晶体中的晶粒阻抗，说明该类稀土锆酸盐陶瓷的电传导主要由晶粒传导控制，晶界传导不明显，可忽略不计。而对于 $Eu_2Zr_2O_7$ 与 $Sm_2Zr_2O_7$ 烧绿石相陶瓷而言，阻抗谱由两个相互连接的半圆弧曲线

组成, 如图 5c 和 5d 所示。根据图中所示的等效电路进行拟合可知, 对应的 2 个圆弧曲线分别对应于晶体中的晶粒阻抗和晶界阻抗, 表明此类陶瓷中电传导由晶粒与晶界共同控制。

稀土锆酸盐离子导体的电导率与温度之间符合经典的 Arrhenius 关系式^[14]:

$$\sigma T = \sigma_0 \exp(-E/k_B T) \quad (2)$$

式(2)中 σ 是电导率, σ_0 是指前因子(随氧离子空位浓度的增加而增大), E 是电导活化能, k_B 为 Boltzmann 常数, T 为绝对温度。

图 6 为空气气氛下测量的 $A_2Zr_2O_7$ (A=Sm, Eu, Gd

和 Dy) 体系的晶粒电导率的 Arrhenius 曲线。可见, 电导率对温度的依赖关系可以用公式(2)描述, 不同稀土离子半径的稀土锆酸盐体系的晶粒电导率随温度的升高逐渐增大, 这说明该体系陶瓷的离子扩散属于热激活的过程。另外, 很明显, 在整个测试温度范围内, 烧绿石相的稀土锆酸盐的电导率要比缺陷型萤石相的电导率高。对晶粒电导率进行线性拟合, 计算出不同未掺杂稀土锆酸盐体系对应的晶粒电导活化能和指前因子, 结果如表 1 所示。

由表 1 可见, 烧绿石相的晶粒电导率对应的电导活化能与指前因子都要比缺陷型萤石相的小, 都随着

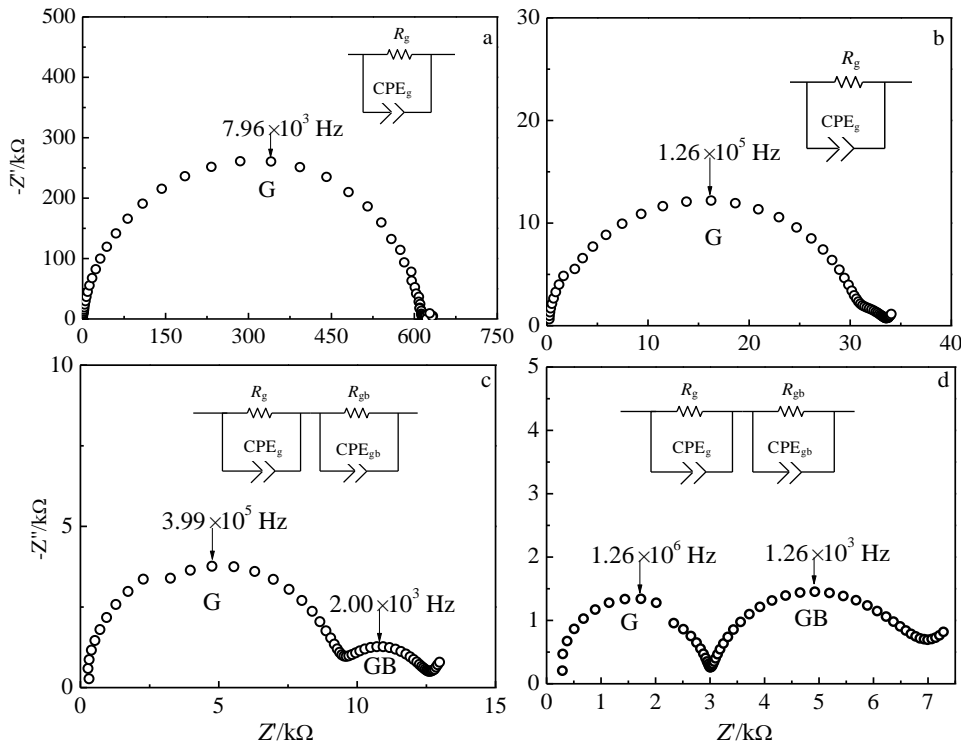


图 5 稀土锆酸盐陶瓷在 673 K 温度下的交流阻抗谱

Fig.5 Impedance plots of rare-earth zirconate ceramics at 673 K: (a) $Dy_2Zr_2O_7$, (b) $Gd_2Zr_2O_7$, (c) $Eu_2Zr_2O_7$, and (d) $Sm_2Zr_2O_7$

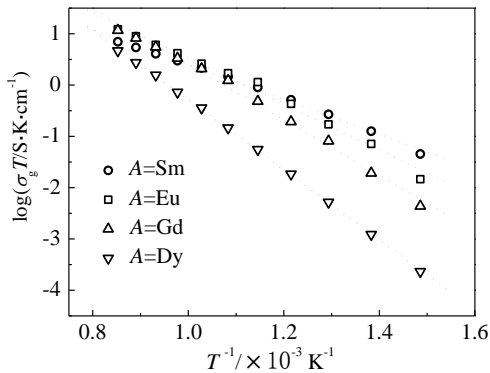


图 6 空气气氛下 $A_2Zr_2O_7$ 的晶粒电导率 Arrhenius 曲线

Fig.6 Arrhenius plots of the grain conductivity for $A_2Zr_2O_7$ ceramics in air

表 1 不同稀土锆酸盐陶瓷的晶粒电导活化能和指前因子
Table 1 Activation energy and pre-exponential factor of the grain conductivity for different rare-earth zirconate ceramics

Ceramics	E/eV	$\sigma_0/S K cm^{-1}$
$Sm_2Zr_2O_7$	0.69	2.62×10^3
$Eu_2Zr_2O_7$	0.92	1.51×10^5
$Gd_2Zr_2O_7$	1.12	1.25×10^6
$Dy_2Zr_2O_7$	1.13	2.07×10^6

稀土阳离子半径的减小而增大。晶粒电导活化能增大, 即氧空位长程迁移所需的电导活化能增大, 这不利于氧离子的迁移, 对电导率产生不利的影 响。而指前因子描述的是可移动氧离子数量, 随着稀土阳离子半径尺寸的减小而增加, 说明可移动氧空位数量在增多, 这将会增加电荷密度, 会对电导率产生有利的影响。

图 7 为稀土锆酸盐 $A_2Zr_2O_7$ 在不同温度下的晶粒电导率随阳离子半径比值的 变化关系。对于任一稀土锆酸盐, 晶粒电导率都随着温度的升高逐渐增大, 进一步证实该体系的离子传导是热激活过程。很明显, 在整个测试温度范围内, 随着阳离子半径比值的降低, 稀土锆酸盐的晶粒电导率首先逐渐增大, 然后又逐渐降低。在阳离子半径比值为 1.48 处取最大值, 即 $Eu_2Zr_2O_7$ 陶瓷取得最大的晶粒电导率 ($1.03 \times 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$, 1173 K)。

稀土锆酸盐陶瓷的结构有序度随稀土阳离子半径比值的减小逐渐降低, 当阳离子半径比值小于 1.46、且与 48f 位置氧运动有关的拉曼特征峰的峰形明显宽化时, 未掺杂稀土锆酸盐陶瓷表现为无序的缺陷型萤石相(比如 $Gd_2Zr_2O_7$), 随阳离子半径比值继续减小, 结构的无序度继续增大。晶体结构的转变必然会导致电导率发生变化, 如图 7 所示。可以看出, 晶粒电导率最大值出现在阳离子半径比值处在烧绿石相界内有序度相对较低的烧绿石相 $Eu_2Zr_2O_7$ 。因此, 稀土锆酸盐的晶粒电导率不仅与晶体结构有关, 而且与晶体结构中的有序化程度有关系。

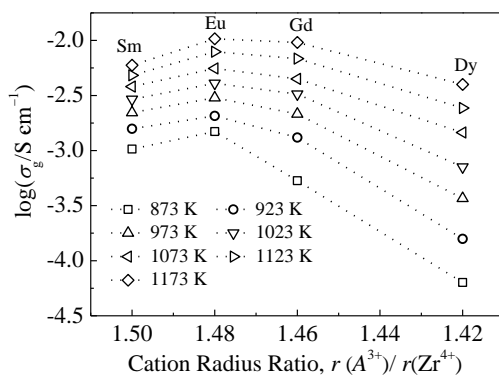


图 7 稀土锆酸盐 $A_2Zr_2O_7$ 的晶粒电导率随阳离子半径比值的 变化曲线

Fig.7 Grain conductivity as a function of the cation radius ratio for $A_2Zr_2O_7$ systems

3 结 论

1) 综合采用 XRD、HRTEM 与 Raman 光谱研究

了稀土锆酸盐陶瓷的晶体结构与有序无序转变, 发现稀土锆酸盐陶瓷 $A_2Zr_2O_7$ 的有序度随稀土阳离子半径的减小逐渐降低。

2) $Sm_2Zr_2O_7$ 和 $Eu_2Zr_2O_7$ 陶瓷为有序的烧绿石相, 而 $Gd_2Zr_2O_7$ 和 $Dy_2Zr_2O_7$ 陶瓷为无序的缺陷型萤石相。当阳离子半径比值大于 1.46、且与 48f 位置氧运动有关的拉曼特征峰的峰形尖锐时, 未掺杂稀土锆酸盐陶瓷表现为有序的烧绿石相; 当阳离子半径比值 $r(A^{3+})/r(Zr^{4+})$ 小于 1.46、且与 48f 位置氧运动有关的拉曼特征峰的峰形明显宽化时, 未掺杂稀土锆酸盐表现为无序的缺陷型萤石相。

3) 与其它几种稀土锆酸盐的电导率相比, 有序度相对较低的烧绿石相 $Eu_2Zr_2O_7$ 陶瓷具有最大的晶粒电导率 ($1.03 \times 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$, 1173 K), 说明有序度最高的稀土锆酸盐不具有最高的电导率。

参考文献 References

- [1] Subramanian M, Aravamudan G, Subba R. *Prog Solid State Chem* [J], 1983, 15(2): 55
- [2] Michel D, Perez-y-Jobra M, Collongues R. *Mater Res Bull*[J], 1974, 9(11): 1457
- [3] Zhang F, Wang J, Lian J *et al. Phys Rev Lett*[J], 2008, 100(4): 045 503
- [4] Kumar N, Shekar N, Sahu P. *Solid State Commun*[J], 2008, 147(9-10): 357
- [5] Banerji A, Mandal B, Sairam T *et al. Solid State Commun*[J], 2011, 151(4): 321
- [6] Wuensch B, Eberman K. *JOM*[J], 2000, 52(7): 19
- [7] Xia X, Liu Z, Ouyang J. *J Power Sources*[J], 2011, 196(4): 1840
- [8] Subramanian M, Sleight A. *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths, Volume 16*[M]. Elsevier Science: Publishers B V, 1993: 225
- [9] Xu F, Yu J, Mou X *et al. Chem Phys Lett*[J], 2010, 492(4-6): 235
- [10] Glerup M, Nielsen O, Poulsen F. *J Solid State Chem*[J], 2001, 160(1): 25
- [11] Vandendorre M, Husson E, Chatry J. *J Raman Spectrosc*[J], 1983, 14(2): 63
- [12] Wan C, Qu Z, Du A *et al. J Am Ceram Soc*[J], 2011, 94(2): 592
- [13] Scheetz B, White W. *J Am Ceram Soc*[J], 1979, 62(9-10): 468
- [14] Goodenough J. *Nature*[J], 2000, 404(6780): 821

Effect of Rare-Earth Ionic Radius on Microstructure and Electrical Property of Rare-Earth Zirconate Ceramics

Xia Xiaoliang^{1,2}, Liu Zhanguo¹, Ouyang Jiahu¹, Jin Yujun¹

(1. Institute for Advanced Ceramics, Harbin Institute of Technology, Harbin 150080, China)

(2. Qingdao Institute of Bioenergy and Bioprocess Technology, Chinese Academy of Sciences, Qingdao 266101, China)

Abstract: The microstructure and electrical conductivity of $A_2Zr_2O_7$ ceramic have been investigated by X-ray diffraction (XRD), high resolution transmission electron microscopy (HRTEM) coupled with selected area electron diffraction (SAED), Raman spectroscopy and Impedance spectroscopy. The results show that the degree of structural order of rare-earth zirconates $A_2Zr_2O_7$ ceramics gradually decreases with reducing ionic radius of rare-earth cations. The $Sm_2Zr_2O_7$ and $Eu_2Zr_2O_7$ ceramics exhibit an ordered pyrochlore phase, while $Gd_2Zr_2O_7$ and $Dy_2Zr_2O_7$ ceramics have a disordered fluorite phase. Pyrochlore-type $Eu_2Zr_2O_7$ ceramic with a relatively low structural order degree shows the maximum grain conductivity of $1.03 \times 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ at 1173 K, as compared with that of other rare-earth zirconates.

Key words: pyrochlore; defective fluorite; degree of structural order; microstructure; electrical conductivity

Corresponding author: Ouyang Jiahu, Professor, Institute for Advanced Ceramics, School of Materials Science and Technology, Harbin Institute of Technology, Harbin 150080, P. R. China, Tel: 0086-451-86414291, E-mail: ouyangjh@hit.edu.cn