

MgO-ZrO₂ 共沉淀体系的结构表征及单层分散现象*

管洪波 梁健 朱月香 赵璧英 谢有畅

(北京大学化学与分子工程学院, 物理化学研究所, 分子动态与稳态结构国家重点实验室, 北京 100871)

摘要 用共沉淀法制备了一系列 MgO-ZrO₂ 复合氧化物, 用 XRD、XPS、BET、DTA、EXAFS 和 TEM 等进行了表征. 结果表明, 500 °C 与 600 °C 下焙烧得到的 MgO-ZrO₂ 复合氧化物, 在 ZrO₂ 高含量一端, MgO 倾向于固溶到 ZrO₂ 中, 最大固溶量可达到 1:1(摩尔比); 固溶达到饱和后, MgO 开始在固溶体表面分散, 并析出单独的 MgO 晶粒; 在 MgO 高含量端, 少量的 ZrO₂ 以分散态存在于 MgO 的表面, 并使其表面性质发生较明显的变化. 这些结果表明, 在共沉淀法制备的 MgO-ZrO₂ 样品中, 在一定相对含量范围内, 会出现一种组分在另一种组分或由两种组分形成的固溶体上的单层分散现象.

关键词: ZrO₂, MgO, 二元氧化物, 单层分散, 共沉淀, 固溶体

中图分类号: O647

MgO-ZrO₂ 复合氧化物在固体碱^[1]、耐火材料^[2-3]等方面都有着重要的应用. 同时作为一种重要的纳米陶瓷材料得到了广泛的研究. 通过掺杂 MgO, 使 ZrO₂ 在室温下能保持立方相或四方相, 完全不呈现或仅部分呈现单斜晶相, 即所谓完全稳定化 ZrO₂ (FSZ)或部分稳定化 ZrO₂(PFZ), 从而消除了 ZrO₂ 相变导致的陶瓷破裂. 然而, 可能是由于制备方法和条件的差异, 现有报导中对以共沉淀法制备的 MgO-ZrO₂ 体系中 MgO 固溶度的认识存在诸多矛盾^[4-7]. Readey^[4]认为, 当 $x_{\text{MgO}}=8.4\%$ (摩尔分数, 下同)时, MgO 全部固溶到 ZrO₂ 中, 其亚稳相是四方(t)相; Livage^[6]认为, 当 $x_{\text{MgO}}\leq 30\%$ 时, MgO 全部固溶到 ZrO₂ 中, 其亚稳相是立方(c)相, 而当 $x_{\text{MgO}}>30\%$ 时, 其亚稳相是 c+MgO, 即固溶度为 30%. 现有工作对该体系物相的研究多在 MgO 含量较低的区间, 而且没有注意到表面分散相的存在. 本文对共沉淀法制备的 MgO-ZrO₂ 体系在整个比例范围内的物相变化进行研究, 得到了摩尔比为 1:1 的镁锆固溶体, 并着重关注了表面分散相及其对整个物相变化及某些物理化学性质的影响. 梁健、谢有畅等^[8]在对 ZrO₂-Al₂O₃ 复合氧化物物相的研究中首次注意到在一定比例范围内, 体系的两种组分间可互为载体和分散组分, 并提出了相互单层分散的概念. 本文通过对 MgO-ZrO₂ 体系的研究和更细致的结构表征证

实了这一现象具有一定的普遍性, 而且对二组分体系的一些性质具有不可忽视的影响.

1 实验部分

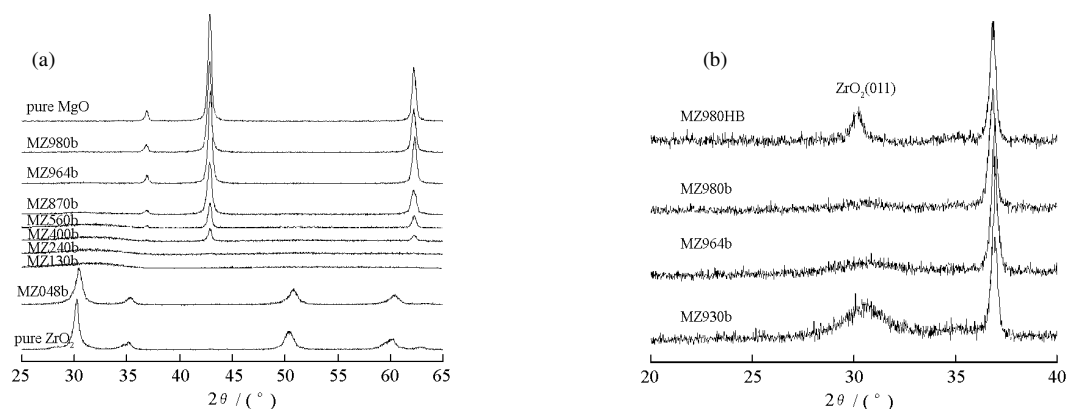
1.1 样品制备

一定配比的 ZrO(NO₃)₂·2H₂O(AR)和 Mg(NO₃)₂·6H₂O(AR)混合溶液同 12 mol·L⁻¹ 的氨水双股并流共沉淀, 溶液最终 pH 值大约为 10~11, 室温下搅拌陈化 1 h. 所得前体经过滤、洗涤, 在 110 °C 烘箱中烘干后, 分别在 500 °C、600 °C 的马弗炉中焙烧 12 h 和 4 h. 以 MZ240b 为例, 样品编号中“MZ”代表镁锆, “240”代表 $w(\text{MgO})=24\%$ (质量分数), “a”为焙烧前样品, “b”代表焙烧后样品, MZ240b 为 500 °C 下焙烧, MZ240b2 为 600 °C 下焙烧所得样品.

1.2 仪器

X 射线粉末衍射(XRD): Rigaku D/max 2000; 差热-热重分析(TG-DTA): Thermal Analysis SDT-2960; X 射线光电子能谱(XPS): Kratos Axis Ultra X; 透射电镜(TEM): Hitachi JEM-200CX, 加速电压 160 kV. 比表面积(BET): Micromeritics ASAP 2010C; EXAFS 谱在中科院高能物理所北京同步辐射 XAFS 站上收集, 数据处理采用中科院物理所编写的 DOS 版 EXAFS 数据处理程序.

2005-01-21 收到初稿, 2005-03-25 收到修改稿. 联系人: 朱月香(E-mail: zhuyx@pku.edu.cn; Tel: 010-62751703). *国家重点基础研究(G2000077503)及国家自然科学基金(20273003)资助项目

图 1 MgO-ZrO₂ 体系 500 °C 焙烧样品的 XRD 图Fig.1 XRD patterns of MgO-ZrO₂ calcined at 500 °C表 1 不同组成样品中 ZrO₂ 的 d_{011} 值(600 °C 焙烧样品)Table 1 ZrO₂ d_{011} of MgO-ZrO₂ calcined at 600 °C

Sample	x_{MgO} (%)	ZrO ₂ (011) 2θ / (°)	d_{011} nm	Sample	x_{MgO} (%)	ZrO ₂ (011) 2θ / (°)	d_{011} nm
MZ000b	0	30.24	0.2953	MZ170b	38.5	30.74	0.2906
MZ048b	13.4	30.42	0.2936	MZ200b	43.3	30.74	0.2906
MZ070b	18.8	30.52	0.2927	MZ240b	49.1	30.80	0.2901
MZ130b	31.4	30.66	0.2914	MZ280b	54.3	30.80	0.2901

2 表征结果

2.1 XRD 测定结果

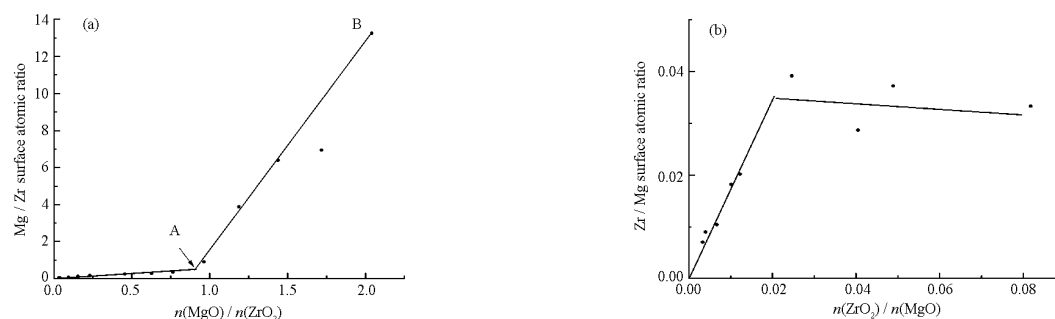
图 1 给出了 500 °C 下焙烧 12 h 所得样品的 XRD 衍射图, 其中图 1(a) 为整个比例范围内样品的 XRD 衍射图, 图 1(b) 为 MgO 高含量端部分样品及对比样品 MZ980HB (以 ZrO₂ 和 MgO 按比例均匀混合研磨制得) 的 XRD 衍射图. 500 °C 焙烧的 ZrO₂ 仅有少量单斜相出现. 然而随着少量 MgO 的掺入, ZrO₂ 的单斜相衍射峰即消失, 这和文献报导的少量 MgO 固溶在 ZrO₂ 晶格中能稳定其四方相的结论一致^[9]. 另外, 还应指出两点: 1) 随着 MgO 含量的逐渐增加, 在 ZrO₂(t) 位置的衍射峰逐步宽化; 2) 当 MgO 含量增加到镁锆摩尔比为 1:1 (MZ240b) 后, MgO 的

晶相衍射峰才开始出现. 600 °C 焙烧 4 h 的样品晶化程度有明显提高, 但物相的整体变化趋势不变(图略).

表 1 给出了 600 °C 下焙烧样品的晶格参数测定结果. 由于峰的宽化, 测定精度受到一定影响, 然而仍可以清楚地看到, 在 $n(\text{Mg})/n(\text{Zr}) \leq 1$ 时, ZrO₂ 的 d_{011} 值随着镁含量的增加而逐渐减小, 表明 MgO 可大量地溶入 ZrO₂ 中形成锆镁固溶体, 最大固溶量可达 1:1.

在 MgO 高含量端, 一开始也不出现明显的 ZrO₂ 晶相衍射峰(见图 1(b)), 但测定结果显示, MgO 的峰位并未因 ZrO₂ 的掺入而发生变化, 表明 ZrO₂ 不能固溶到 MgO 的体相中.

2.2 XPS 测定结果

图 2 MgO-ZrO₂ 复合氧化物体系 XPS 定量分析结果 (500 °C 焙烧后的样品)Fig.2 Results of XPS analysis of MgO-ZrO₂ calcined at 500 °C

a) Mg/Zr surface atomic ratio versus total Mg/Zr molar ratio in the ZrO₂ high-content end;

b) Zr/Mg surface atomic ratio versus total Zr/Mg molar ratio in the MgO high-content end

表 2 Mg-ZrO₂ 复合氧化物 Zr 3d_{5/2} 光电子结合能的测定结果(500 °C焙烧样品)Table 2 $E_{Zr\ 3d_{5/2}}$ of the Mg-ZrO₂ calcined at 500 °C

Sample	$n(\text{MgO}) / n(\text{ZrO}_2)$	$E_{Zr\ 3d_{5/2}} / \text{eV}$	Sample	$n(\text{MgO}) / n(\text{ZrO}_2)$	$E_{Zr\ 3d_{5/2}} / \text{eV}$
ZrO ₂	—	182.2	MZ320b	1.4:1	181.3
MZ048b	0.15:1	182.0	MZ400b	2.0:1	181.2
MZ200b	0.76:1	181.8	MZ560b	2.5:1	181.1
MZ240b	0.97:1	181.7	MZ870b	20:1	181.2
MZ280b	1.2:1	181.4	MZ964b	82:1	181.2

表 3 MgO-ZrO₂ 的比表面积测定结果(500 °C焙烧样品)Table 3 BET specific surface areas of the MgO-ZrO₂ calcined at 500 °C

Sample	$x_{\text{MgO}} (\%)$	$S_{\text{BET}} / \text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	Sample	$x_{\text{MgO}} (\%)$	$S_{\text{BET}} / \text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$
pure ZrO ₂	0	84	MZ280b	54.3	20
MZ048b	13.4	93	MZ320b	59.0	46
MZ070b	18.8	82	MZ400b	67.1	48
MZ130b	31.3	58	MZ930b	97.6	48
MZ170b	38.5	33	MZ964b	98.8	49
MZ200b	43.3	19	MZ988b	99.6	45
MZ240b	49.1	15	pure MgO	100	42

图 2 是 XPS 强度比测定结果. 在锆高含量端(图 2(a)), 摩尔比接近 1:1 的 A 点以前样品表面的镁锆原子比低于样品成分中的镁锆原子比, 并且信号比上升缓慢. 而在 A 点之后, 即 MgO 在 ZrO₂ 中固溶饱和之后的 AB 段, 镁锆信号比迅速增加. 与此相反, 在镁高含量端, 随着 ZrO₂ 含量的增加, 样品表面锆镁原子比经历了一个“迅速增加→趋于平缓”的过程(图 2(b)).

表 2 给出了部分样品的 Zr 3d_{5/2} 谱峰位置. 可见随着 MgO 的掺入, 峰位向低能量端移动了 1 eV, 而且这种下降趋势在 $n(\text{Mg})/n(\text{Zr})$ 达 1:1 之后还在继续, 直至 $n(\text{Mg})/n(\text{Zr}) \approx 2$ 时才趋于稳定.

2.3 BET 测定结果

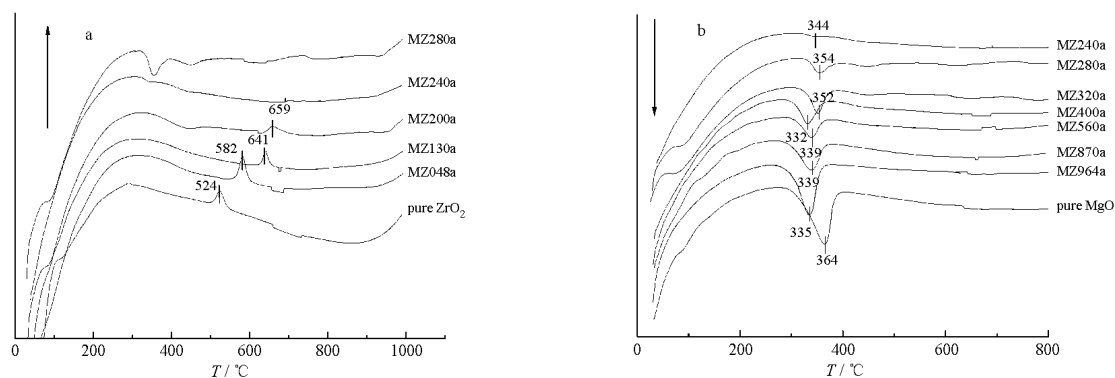
表 3 为比表面积测定结果. 纯 ZrO₂ 的比表面积

为 $84 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 由于镁锆固溶体的生成, 比表面积总的趋势是随 MgO 固溶量的增加而降低, 固溶饱和时降至最低点, 为 $15 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. 值得注意的是, 固溶饱和后, 样品比表面积又迅速增加, MZ320b 的比表面积是固溶饱和时样品 MZ240b 的 3 倍. 而在镁高含量端, 少量 ZrO₂ 的掺入也使比表面积略有增加.

2.4 DTA 测定结果

对焙烧前的样品的差热分析结果见图 3. 以纯 ZrO(OH)₂ 为原料的 ZrO₂ 的晶化放热峰为 524 °C, 随着 MgO 不断固溶到 ZrO₂ 晶格中, 此晶化放热峰峰位向高温侧移动, 而在固溶饱和后, ZrO(OH)₂ 的晶化放热峰消失, 同时 Mg(OH)₂ 脱水峰开始出现.

值得注意的是, 不掺杂锆的 Mg(OH)₂ 脱水峰为 364 °C; 少量锆的掺入使 Mg(OH)₂ 脱水峰下降了近

图 3 不同组成 MgO-ZrO₂ 样品前体的 DTA 曲线Fig.3 DTA curves of precursors of MgO-ZrO₂

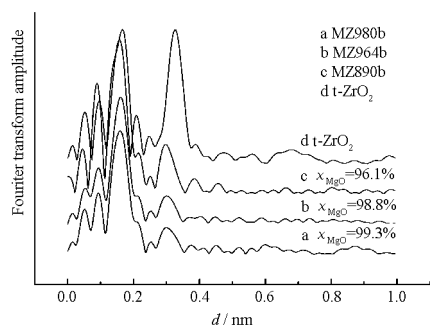


图4 MgO-ZrO₂ 锆原子 K 边 EXAFS 径向分布函数 (500 °C 焙烧后的样品)

Fig.4 Zr K-edge RDFs for the MgO-ZrO₂ calcined at 500 °C

30 °C, 并且在锆摩尔分数继续增加至 33% 之前始终保持在 335 °C 左右.

2.5 EXAFS 测定结果

图 4 是 500 °C 焙烧 MgO 高含量一端样品的锆原子 K 边 EXAFS 径向分布函数. 可见与纯四方相 ZrO₂ 相比, 样品的第二配位壳层 Zr-Zr 配位峰的峰高大大降低.

2.6 TEM 分析结果

图 5 是镁锆固溶体达到固溶饱和时的 TEM 图像, 呈现为高度密集的二次粒子. 图 6 是固溶饱和后样品的 TEM 图像, 呈现为较小的晶粒.

3 讨论

3.1 镁锆固溶体的生成

Mg²⁺ 半径较小, 较易进入 ZrO₂ 体相而形成固溶体, 相反 Zr⁴⁺ 则相对不易进入 MgO 的体相中^[10]. 虽然已有的报导多在较高温度下焙烧, 我们在 500 °C 及 600 °C 下焙烧样品所得到的结果也与此相一致.

镁锆固溶体晶格参数和 Zr 3d_{5/2} 结合能的变化再次证明了 MgO-ZrO₂ 体系在 Mg/Zr ≤ 1 时确实形

成了镁锆固溶体.

从 XPS 结果可以看到在固溶阶段样品表面的镁锆摩尔比增加极为缓慢, 即仅有一小部分 Mg²⁺ 能被 XPS 检测到, 表相镁浓度明显低于体相.

镁锆固溶体的生成影响了样品的物化性质. Mg²⁺ 进入 ZrO₂ 体相, 随着 MgO 固溶量的增加, 镁锆固溶体的晶化温度向高温侧移动, 说明晶化变得更困难, 这与 XRD 中衍射峰逐渐宽化相一致.

纯 ZrO₂ 样品的比表面为 84 m²·g⁻¹, 随着固溶度的增加, 总的趋势是样品的比表面大幅度下降, 在 MgO 最大固溶量左右, 样品 MZ240b 的比表面降至 15 m²·g⁻¹, 这与 TEM 图像呈现高度密集态相符.

以上种种结果相互印证表明 MgO 可大量溶入 ZrO₂, 直至镁锆摩尔比达到 1:1.

3.2 MgO 在镁锆固溶体上的分散

XPS 表明 MgO 在 ZrO₂ 体相中达到饱和后, 样品表面镁锆摩尔比迅速上升. 此时, XRD 图中相应地开始出现 MgO 晶相峰. 图 2(a) 中从 A 到 B 样品的镁锆摩尔比增加了一倍, 而表面镁锆摩尔比却增加了近 25 倍. 这难以用 MgO 晶相量的增加来解释. 应当指出的是, 我们在研究中还发现, MgO 微晶易附着在镁锆固溶体表面, MgO 晶相对锆镁固溶体的包裹可能也是造成样品表面镁锆信号比迅速上升的一个原因. 我们认为多余的 MgO 在镁锆固溶体的表面形成了分散态可能是 AB 段迅速上升的另一个原因^[11]. 下面我们对这两种可能性做出讨论.

固溶饱和后, 样品比表面积迅速增加, 样品 MZ320b 的比表面积 (46 m²·g⁻¹) 是样品 MZ240b 的比表面积 (15 m²·g⁻¹) 的 3 倍. 如果假定样品 MZ320b 是由固溶饱和的样品 MZ240b 和纯 MgO 组成, 那么其比表面应是两者按质量分数 (w) 的加和, 为 S₁ + S₂ = 18 m²·g⁻¹, 这远低于 MZ320b 的比表面. 赵璧

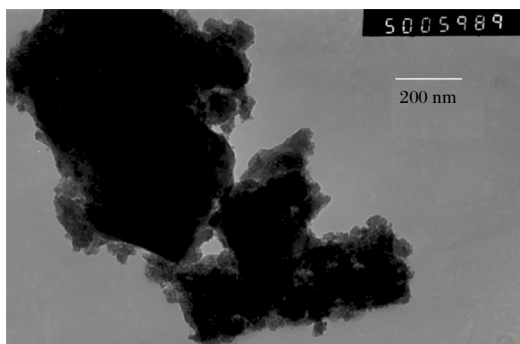


图 5 MZ240b 的 TEM 图像
Fig.5 TEM image of MZ240b

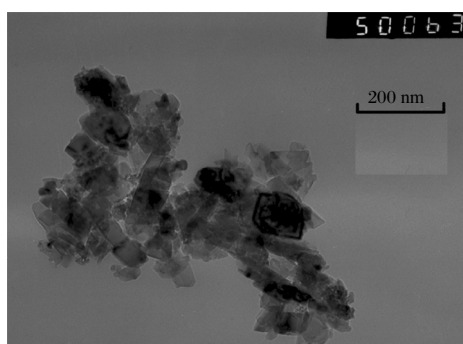


图 6 MZ400b2 的 TEM 图像
Fig.6 TEM image of MZ400b2

英等人^[1,12-13]的研究表明,载体上单层分散上活性组分再高温焙烧,可以获得比较大的比表面.所以我们认为固溶饱和后析出的部分 MgO 在 MgO-ZrO₂ 固溶体表面存在单层分散是使 MgO 表面浓度快速提高及样品比表面迅速增大的重要原因.从图 6 可以看出, MgO 在固溶体表面的单层分散,使得样品 MZ400b2 呈现为较小的晶粒.

Zr 3d_{5/2} 结合能的变化也与此观点相一致.由于 Zr—O—Mg 键的生成, Zr 3d_{5/2} 结合能向低端移动了 1 eV,值得注意的是这种移动在固溶饱和后并未停止,而是在 Mg/Zr 摩尔比达到 2 之前一直保持着同样的下降趋势,这是 MgO 晶粒在 MgO-ZrO₂ 固溶体上包覆所不能解释的,只能解释为 MgO 分散在固溶体的表面形成了 Zr—O—Mg 键.

3.3 ZrO₂ 在 MgO 表面单层分散

XRD 研究表明,在 MgO 含量高的一端, $w(\text{ZrO}_2)$ 小于 3.6% 时,样品中 ZrO₂(011)衍射峰基本消失,而机械混合制得的对比样品 MZ980HB 中此衍射峰明显的高于相同组成的样品 MZ980b.同时 XPS 测定结果也表明对比样品表面锆镁原子要明显低于样品 MZ980b,这说明样品 MZ980b 中 ZrO₂ 很可能是在 MgO 上形成了单层分散.

XPS 测定结果表明,开始时样品表面的锆镁信号比迅速增加,并且样品表面的锆镁原子比要高于样品体相锆镁原子比,也证明了这一观点.

值得注意的是,极少量的 ZrO₂ 在 MgO 表面的分散不但影响了样品表面成分,而且对样品的其它性能也有影响.如实验制得的纯 MgO 比表面积为 42 m²·g⁻¹,仅仅掺杂了 1.2%ZrO₂(摩尔分数)的样品 MZ964b 的比表面积即上升为 49 m²·g⁻¹.又如纯 MgO 的氢氧化物前体脱水峰温为 364 °C,而掺杂了 1.2%ZrO(OH)₂(摩尔分数)的样品 MZ964a 脱水峰温竟下降了近 30 °C.由于基于 ZrO₂ 上的表面羟基应该比 MgO 上的更容易脱除,所以我们认为脱水峰温的降低,也是 ZrO₂ 在 MgO 表面分散的又一证据.

EXAFS(扩展 X 射线吸收精细结构)可以直接反映原子的近邻配位结构,因此它的结果可以作为单层分散态存在的直接证据之一^[14-17].大多数单层分散态体系,处于分散态金属的径向分布函数(RDF)中的第二配位壳层金属-金属(M-M)配位峰,与纯组分相比,峰高大大降低甚至近于消失.从图 4 中我们可以看到,样品的第二配位壳层 Zr-Zr 配位峰,与纯四方相 ZrO₂ 相比,峰高大大降低.上面的讨论已排除

ZrO₂ 进入 MgO 体相的可能性,因此这一结果也为 ZrO₂ 在 MgO 表面以分散态存在提供了又一佐证.

4 结论

镁锆摩尔比小于 1 时, MgO 进入 ZrO₂ 体相形成镁锆固溶体;当 MgO 在 ZrO₂ 中固溶达到饱和后,多余的 MgO 不但以独立的晶相出现,而且在固溶体表面单层分散;在 MgO 高含量一端, ZrO₂ 同样可在 MgO 的表面单层分散,但分散量较小.以上 MgO-ZrO₂ 体系的研究及本组已报导的 Al₂O₃-ZrO₂ 的研究表明,在用共沉淀法制备的二氧化物中,一种组分会在另一种组分或两者形成的固溶体上单层分散,这种分散会对其物理化学性质产生不同程度的影响.

致谢 在本工作完成过程中,北京大学化学与分子工程学院的吴念祖教授在 XPS 测试方面给予了大力的支持,北京大学杨鹏程博士在 EXAFS 数据处理方面给予了热心的帮助,特致谢忱.

References

- Jiang, D. E.; Pan, G. C.; Zhao, B. Y.; Ran, G. P.; Xie, Y. C.; Min, E. *Appl. Catal. A: General*, **2000**, **201**: 169
- Gerhard, P.; Reiner, F. P. *Ber. Dt. Keram. Ges.*, **1978**, **55**(11): 494
- Li, J.; Yang, B.; Wang, J. X.; Zhong, X. C. *Refractories*, **1996**, **30** (2): 69 [李君, 杨彬, 王金相, 钟香崇. 耐火材料(*Naihuo Cailiao*), **1996**, **30**(2): 69]
- Readey, M. J.; Lee, R. R.; Halloran, J. W.; Heuer, A. H. *J. Am. Ceram. Soc.*, **1990**, **73**(6): 1499
- Brett, N. H.; Gonzalez, M.; Bouillit, J.; Niepce, J. C. *J. Mater. Sci.*, **1984**, **19**(4): 1349
- Livage, J.; Doi, K.; Mazieres, C. *J. Am. Ceram. Soc.*, **1968**, **51**(6): 349
- Rong, T. J.; Huang, X. X.; Guo, J. K.; Wang, S. W. *J. Inorg. Mater.*, **2003**, **18**(1): 238
- Liang, J.; Huang, H. Z.; Xie, Y. C. *Acta Phys.-Chim. Sin.*, **2003**, **19** (1): 30 [梁健, 黄惠忠, 谢有畅. 物理化学学报(*Wuli Huaxue Xuebao*), **2003**, **19**(1): 30]
- Balmer, M. L.; Lange, F. F.; Levi, C. G. *J. Am. Ceram. Soc.*, **1992**, **75**: 946
- Etsell, T. H.; Flengas, S. N. *Chem. Rev.*, **1970**, **70**: 339
- Xie, Y. C.; Tang, Y. Q. *Adv. Catal.*, **1990**, **37**: 1

- 12 Zhao, B. Y.; Xu, X. P.; Ma, H. R.; Gao, J. M.; Wang, R. Q.; Sun, D. H.; Tang, Y. Q. *Acta Phys.-Chim. Sin.*, **1993**, *9*: 8 [赵璧英, 徐献平, 马华荣, 高金铭, 王荣秋, 孙东虹, 唐有祺. 物理化学学报 (*Wuli Huaxue Xuebao*), **1993**, *9*: 8]
- 13 Zhao, B. Y.; Xu, X. P.; Ma, H. R.; Sun, D. H.; Gao, J. M. *Catal. Lett.*, **1997**, *45*: 237
- 14 Cai, X. H.; Lu, Q. C.; Xie, Y. C.; Xu, X. P.; Tang, Y. Q.; Dong, J. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **1993**, *32*(2): 505
- 15 Shi, W. P.; Cai, X. H.; Wei, J. Y.; Ma, J.; Hu, T. D.; Wu, N. Z.; Xie, Y. C. *Surface Interface Analysis*, **2001**, *32*: 202
- 16 Cai, X. H.; Ren, Z. G.; Hu, T. D.; Xie, Y. C. *Surface Interface Analysis*, **2001**, *32*: 293
- 17 Jin, X. L.; Cai, X. H.; Ge, Z. H.; Xie, Y. C.; Tang, Y. Q. *Acta Phys.-Chim. Sin.*, **1989**, *5*(2): 206 [金祥林, 蔡小海, 葛志红, 谢有畅, 唐有祺. 物理化学学报 (*Wuli Huaxue Xuebao*), **1989**, *5*(2): 206]

Structure Characterization and Monolayer Dispersion Phenomenon of MgO-ZrO₂ Prepared by Co-precipitation*

GUAN, Hong-Bo LIANG, Jian ZHU, Yue-Xiang ZHAO, Bi-Ying XIE, You-Chang

(State Key Laboratory for Structural Chemistry of Unstable & Stable Species, Institute of Physical Chemistry, College of Chemistry and Molecular Engineering, Peking University, Beijing 100871)

Abstract A series of MgO-ZrO₂ composites with various compositions were prepared by co-precipitation with NH₄OH from mixed aqueous solution of nitrates and calcination at 500 °C and 600 °C respectively. The samples were characterized by XRD, XPS, BET, TEM, EXAFS and DTA measurements. The results exhibit that MgO tends to dissolve into the bulk phase of ZrO₂ to form solid solution as Mg/Zr molar ratio is lower than 1. After the dissolution reaches saturation, MgO starts to disperse onto the surface of the solid solution, and at the same time the separate crystalline phase of MgO appears. However, when the content of MgO is high, ZrO₂ does not dissolve into the bulk phase of MgO and not form the separate crystalline phase of ZrO₂, but disperses onto the surface of the crystallite of MgO. And the properties of the surfaces of the samples were obviously affected by the dispersion of ZrO₂. These results suggest that in the samples prepared by co-precipitation, one component can disperse as a monolayer onto the surface of the separate crystalline phase of the other component or the solid solutions composed of the two components in a certain content range. This phenomenon might exist in many binary oxide systems and deserves much more attention.

Keywords: ZrO₂, MgO, Binary oxide, Monolayer dispersion, Co-precipitation, Solid solution