文章编号：1001-3555(2008)03-0249-05

固-固化学法制备 $Ce_{0.75}Zr_{0.25}O_2$ 氧化物固溶体及其表征

郑育英，黄慧民，李　军，邓爱华
（广东工业大学　轻工化工学院，广东 广州 510006）

摘　要：以碳酸铈、氯氧锆和草酸为原料，采用机械力活化固-固化学法制得前驱物，前驱物经热分解获得了相应的目标产物 $Ce_{0.75}Zr_{0.25}O_2$ 氧化物固溶体. 对前驱体进行了热重-差热(TG-DTA)测试，分析了在球磨及煅烧过程中可能发生的化学反应. 采用 X-射线衍射(XRD)，透射电镜(TEM) 和光电子能谱(XPS)等对产物进行了表征，实验结果表明：产物为单一的立方晶系固溶体，没有单独的氧化锆或氧化铈存在，粉体分散性好，呈圆球状，分布均匀，平均粒径为 15.8 nm，比表面积达 85.4 m^2/g. 对机械力活化固相化学反应的机制进行了研究.

关　键　词：$Ce_{0.75}Zr_{0.25}O_2$；固溶体；固相化学反应；机械力
中图分类号：O643.32　　**文献标识码：**A

铈锆固熔体是一类新型的催化材料[1~3]. $Ce_{1-x}Zr_xO_2$ 的制备方法[4, 5]主要有：沉淀法、氧化物高温焙烧法、氧化物高能球磨法、水热法、溶胶-凝胶法、化学削锉法(chemical filing)以及络合法等. 不同的制备方法对 $Ce_{1-x}Zr_xO_2$ 的比表面积、晶相和氧化还原性能有很大的影响，这些方法各有优缺点. 从国内外现有的研究成果来看，在制备铈锆氧化物固溶体时，应进一步解决的问题有：(1)提高固溶体的比表面积和贮氧能力；(2)提高固溶体的热稳定性和抗 SO_2 中毒能力；(3)简化制备工艺，降低成本，以便于工业化应用. 本研究采用的机械力活化中低温固-固化学反应制备 $Ce_{1-x}Zr_xO_2$ 固溶体的方法，具有无需使用溶剂、无废液排放、工艺过程简单、能耗低等优点，属于对环境友好的“绿色化学”工艺，使用这一方法制备 $Ce_{1-x}Zr_xO_2$ 固溶体，在国内外尚未见报导.

1 实　　验

1.1 $Ce_{0.75}Zr_{0.25}O_2$ 粉体的制备

按比例 $n(ZrOCl_2 \cdot 8H_2O) : n(Ce_2(CO_3)_3) : n(C_2H_2O_4 \cdot 2H_2O) = 0.25 : 0.375 : 0.375$ 称取碳酸铈和氯氧锆及草酸，混合均匀. 在球料比为 10∶1，填充度为 70%，转速为 150 r/min 的条件下，球磨 2 h，得到白色复合草酸盐前驱物(在球磨 1.5 h 时加入 5% Tween-60)；前驱物在 600 ℃下煅烧 3 h，得到系列淡黄色铈锆氧化物固溶体. 其工艺流程见图 1.

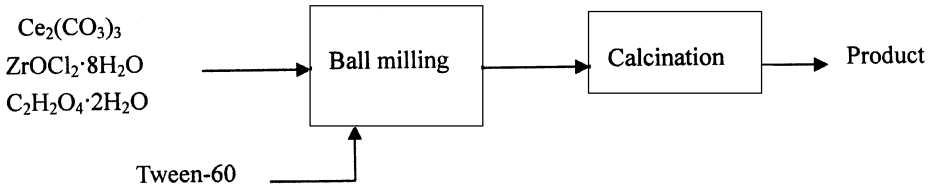

图 1 制备工艺过程
Fig. 1 Process chart of preparation

1.2 物性测试

1.2.1 采用德国 SPA409PC 型差热-热重分析仪. 热重-差热分析(TG-DTA)在空气气氛中进行，空气流量为 30 mL/min，升温速率 5 ℃/min，从室温升至 950 ℃.

1.2.2 采用 Y4Q-500 型 X 射线全自动衍射仪进行

收稿日期：2007-07-08；**修回日期：**2007-11-06.
基金项目：广东省自然科学基金团队项目(04205301)；广东省重大工业攻关(2004A10701005).
作者简介：郑育英，女，生于 1974 年，博士.
1) 通讯联系人，Tel：020-33623153；E-mail：zyyzhengyuying@163.com.

XRD 测试[6]. 测试条件：管压 40 kV、管流 30 mA、铜靶、波长 0.1541 nm、在 20°～70°范围扫描、扫描速度 0.2°·s^{-1}. 运用谢乐(Scherrer)公式 d = Kλ/(Bcosθ) 计算的平均晶粒大小. 式中 λ 为 X 射线波长；θ 为所选晶粒衍射峰的布拉格衍射角度；K 为常数，一般取 0.89；B 为峰的半高宽.

1.2.3 采用日本电子公司的 JEM-100CXII 型透射电镜进行 TEM 测试，观察形貌和颗粒大小情况. 工作电压 200 kV，点分辨率 0.4 nm. 样品预先经无水乙醇超声波分散 40 min 后.

1.2.4 样品经 150 ℃真空干燥至恒重，采用 -196 ℃吸附氮气的方法在 Micromeritics 公司生产的 ASAP2010M 吸附仪自动测定样品的比表面积.

1.2.5 用 Phys Electron 公司的 Quantum-2000 型 Scanning ESCA Microprobe 谱仪进行 X 射线光电子能谱(XPS)测试，测定固体表面的电子结构和表面组成的化学成份. 测试条件：Al K-Alpha 源，高压 15 kV，功率 25W，全谱扫描时通能为 70.0 eV，单扫描时通能为 20.0 eV，扫描次数 10 次，以表面污染碳 C1s 结合能(284.6 eV)为内标进行校正.

1.2.6 催化剂的性能评价 采用 GC 9790 型气相色谱仪和 FGA-4100 型五组分汽车排气分析仪在线检测混合气各组分的含量. 模拟排气组成(体积分数)约为：φ(CO) = 1.5%，φ(H_2) = 0.5%，φ{CH[V(C_3H_8)：V(C_3H_6) = 1：1]} = 0.1%，φ(NO) = 0.1%，φ(O_2) = 1.37，He 为平衡气，空速 SV 为 40000 h^{-1}条件下进行，实验在空燃比 A/F = 14.6 条件下进行，程序升温，升温速率 10 ℃/min，测定 NO、CH 、CO 在不同温度下的出口体积分数. 转化率的计算公式为：

$$X = \frac{\sigma_0 - \sigma_1}{\sigma_0} \times 100\% \quad (1)$$

X：表示转化率；σ_0：表示某气体起始时的体积分数；σ_1：表示某气体在反应温度下出口的的体积分数.

2 实验结果及讨论

2.1 固溶方式的确定

从表 1 可知：随着 x 的逐渐增大，晶胞体积逐渐减小，体积的变化率逐渐增大. Zr^{4+} 在 CeO_2 晶格中，有 2 种可能的掺杂形式：一种是 Zr^{4+} 以间隙离子的形式填充在晶格中；另一种是以置换的形式取代晶格中的铈离子. 在第 1 种情况下，只要有一个间隙的 Zr^{4+} 出现，就有一个 Ce^{4+} 空位同时产生. 在这种情况下，晶胞的体积应该增大，这与实验事实显然不符. 在第 2 种情况下，由于 Zr^{4+} 的半径为 0.079 nm，Ce^{4+} 的半径为 0.092 nm，随着锆离子取代量的不断增加，将导致晶格的不断收缩，这与实验结果是相吻合的. 因此，合成的 $Ce_{1-x}Zr_XO_2$ 固溶体中，Zr^{4+} 逐渐取代了 Ce^{4+} 的格位.

表 1 不同原料比例下所得产物 $Ce_{1-x}Zr_xO_2$ 的组成和晶胞体积

Table 1 Composition and of crystal volume of $Ce_{1-x}Zr_xO_2$ at different raw material ratio

Mole ratios of raw material $ZrOCl \cdot 8H_2O$: $Ce_2(CO_3)_3$: $C_2H_2O_4 \cdot 2H_2O$	Products 体积(nm^3)
0.25: 0.375: 0.375	$Ce_{0.75}Zr_{0.25}O_2$ 0.15141
0.32: 0.34: 0.48	$Ce_{0.68}Zr_{0.32}O_2$ 0.14595
0.5: 0.25: 0.75	$Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_2$ 0.1431
0.68: 0.16: 1.02	$Ce_{0.32}Zr_{0.68}O_2$ 0.14198
0.75: 0.125: 1.125	$Ce_{0.25}Zr_{0.75}O_2$ 0.14012

2.2 前驱物的 TG-DTA 分析

选取铈锆氧化物固溶体的前驱体作为测试物，得到结果如图 2 所示. 从图 2 可得出：第一阶段，在 116 ℃附近为前驱物失去表面水份阶段；第二阶段，在 170 ℃左右有一个放热峰，相应 TG 曲线上有一级失重台阶，这为草酸盐失去结晶水及过量草酸分解的峰，失重率大约为 22%；第三阶段，从 240 ℃左右开始为复合草酸盐的热分解阶段，到 500 ℃时已基本分解完全，其失重率为 25.2%，其第三阶段理论失重率为27.7%，两者基本相符，如

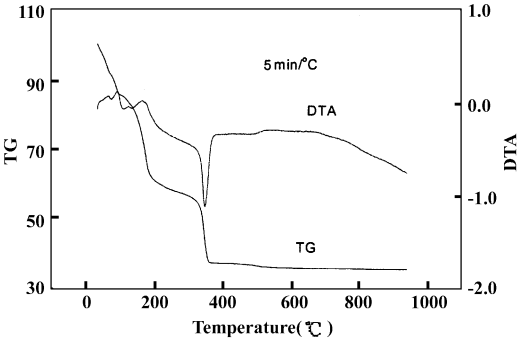

图 2 前驱物的 TG-DTA 曲线图

Fig. 2 TG—DTA curve of the precurse

果是生成草酸铈的话，则在第三阶段，其理论失重率为 43%．根据以上分析，可以认为热分解阶段所发生的反应如下：

$$ZrOC_2O_4 \cdot 2H_2O + O_2 \rightarrow ZrO_2 + 2CO_2\uparrow + 2H_2O \quad (2)$$

$$2Ce_2(CO_3)_3 + O_2 \rightarrow 4CeO_2 + 6CO_2\uparrow \quad (3)$$

$$(1-x)CeO_2 + x\,ZrO_2 \rightarrow Ce_{1-x}Zr_xO_2 \quad (4)$$

其中，式(2)和(3)为热分解反应；方程式(4)则为生成固溶体 $Ce_xZr_{1-x}O_2$ 的化学计量式，在这过程中没有重量损失．因此，可以确定在球磨过程中 $Ce_2(CO_3)_3$ 与 $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ 不发生化学反应，$ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ 和 $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ 发生化学反应有 $ZrOC_2O_4 \cdot 2H_2O$ 生成．

2.3 产物的 XRD 分析

从图 3 产物的XRD谱图可知：产物是立方相

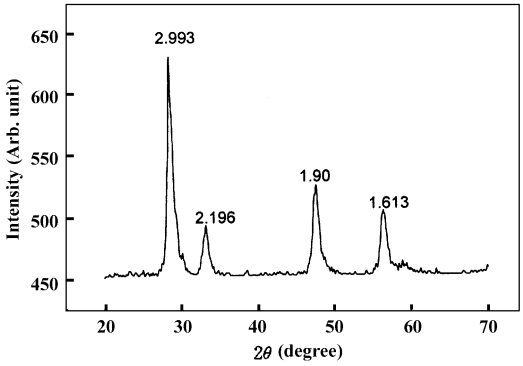

图 3 产物的 XRD 谱图

Fig. 3 The XRD pattern of products

固溶体，没有杂质峰出现，其谱图与 JCPDS 粉末衍射文件卡片 28-271 基本相同．产物的平均晶粒大小为 14.46 nm，结晶度为 95.3%．

2.4 XPS 分析

图 4 分别为产物的 XPS Zr3d 谱、Ce3d 谱和 O1s 谱，表 2是氧化物中各元素的标准结合能．对

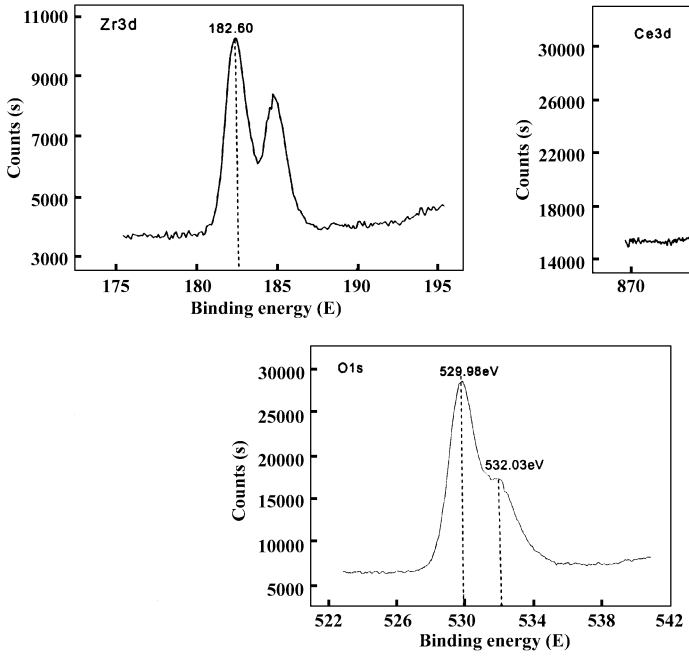

图 4 产物中 Zr3d，Ce3d and O1s 的 XPS 谱图

Fig. 4 XPS Zr3d，Ce3d and O1s spectra

图 4 的各 XPS 峰进行了 Gauss 拟合，拟合后的结合能在图上已标出．与标准数据相比较[7]，由于样品所测得的 Ce3d 结合能 882.42 eV 和 900.85 eV 与表 2 中 +4价铈与锆形成的氧化物固溶体的标准结

表 2 氧化物中各元素的标准结合能[4]

Table 2 Standard binding energy of elements in oxide

Elements	Spectral line	Foumula	Energy (eV)
Zr	3d5/2	ZrO_2	183.1
Zr	3d3/2	ZrO_2	185.5
Zr	3d3/2	$ZrO_2/(CeO_x + Y_2O_3 + ZrO_2)$	182.6
Ce	3d5/2	$Ce_2O_3/(CeO_x + Y_2O_3 + ZrO_2)$	885.6
Ce	3d3/2	$Ce_2O_3/(CeO_x + Y_2O_3 + ZrO_2)$	903.7
Ce	3d5/2	$CeO_2/(CeO_x + Y_2O_3 + ZrO_2)$	882.4
Ce	3d3/2	$CeO_2/(CeO_x + Y_2O_3 + ZrO_2)$	900.9
Ce	3d5/2	CeO_2	881.8
Ce	3d3/2	CeO_2	916.7
Ce	3d5/2	Ce_2O_3	880.7
O	1s	$CeO_2/(CeOx + Y_2O_3 + ZrO_2)$	530.0
O	1s	$Ce_2O_3/(CeOx + Y_2O_3 + ZrO_2)$	532.0
O	1s	Ce_2O_3	530.3
O	1s	CeO_2	529.0

合能相近，而 Ce3d 结合能 884.98 eV 和 903.68 eV 与 +3 价铈与锆形成的氧化物固溶体的标准结合能也非常接近，因此，可以确定产物中的铈以 +3 和 +4 两种价态并存；样品中 Zr3d 结合能为 182.60 与 Zr3d($ZrO_2/(CeO_x + Y_2O_3 + ZrO_2)$)的标准结合能相同；通过图 4 知道，O1s 电子的结合能有两个，分别为 529.98 eV 和 532.03 eV，它们分别对应的是固溶体中 +4 价和 +3 价铈 O1s 的结合能. 通过分析与比较知，没有单独的氧化物存在，证明了氧化锆与氧化铈形成了固溶体，与 XRD 测试结果相一致.

2.5 产物的 TEM 分析及比表面积

从TEM 图知，在加入非离子表面活性剂吐温 60 时，固相法制备的 $Ce_{0.75}Zr_{0.25}O_2$ 粉体颗粒大小均匀、分散性好，平均径粒较小，所得的产物粒径仅为 15.8 nm，比 XRD 的计算结果稍大，这是因为 TEM 计算的是颗粒大小，而一个颗粒可以由一个或几个晶粒构成，所以 TEM 的结果比 XRD 的计算结果大是正常的.

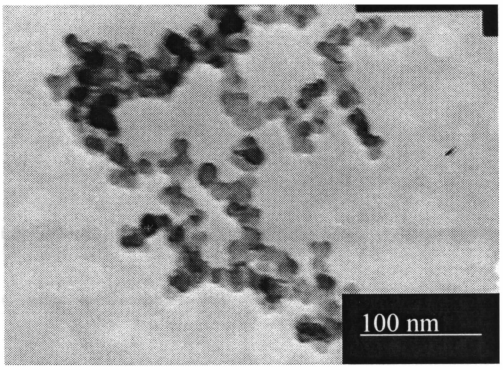

图 5 产物的 TEM 图

Fig. 5 TEM photograph of the sample

固相法制备的产物的比表面积 S_{BET} 为 85.4 m^2/g，共沉淀法制备的产物的比表面积 S_{BET} 为 81.9 m^2/g.

非离子表面活性剂吐温 60 不受球磨中生成的无机盐离子的影响，与水形成氢键，在粒子表面形成一层亲水保护膜，使颗粒间既有空间位阻，又具有静电效应，防止团聚体的出现，从而有效的控制了产物晶粒度的长大.

3 机理讨论

与液相反应一样，固相反应的发生起始于两个或两个以上的反应物分子的扩散接触，，接着发生化学作用，生成产物分子. 此时生成的产物分子分散在母体反应物中，只能当作一种杂质或缺陷的分散存在，只有当产物分子集积到一定大小，才能出现产物的晶核，从而完成成核过程，随着晶核的长大，达到一定的大小后出现产物的独立晶相. 当在两反应颗粒间所形成的产物层达到一定厚度后，进一步的反应将由一种或几种反应物通过产物层的扩散而得以进行.

在整个固相反应过程中，球磨产生的机械力的作用是不可忽视的. 固体粉末在机械力的作用下，晶粒尺寸减小，晶格畸变不断无定形化，使晶格松解，结构内部缺陷增多，不需要空位形成能，扩散

要求的总活化能降低，从而使扩散系数增大. 由于球与物料在碰撞过程中使得局部短暂反应点的温度升高，这使扩散系数和反应速率常数同时增大，有利于化学反应的进行. 对于含有结晶水的固-固化学反应来言，除了常规固-固化学反应外，可能还存在固-液、液-液等相的化学反应. 在制备 $Ce_{0.75}Zr_{0.25}O_2$ 固溶体前驱物的过程中，由于 $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ 和 $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ 含有大量的结晶水，因此当反应物经球磨后，粒子表面有大量的“微区反应”存在，这种微区反应相当于小范围内的固体与液体反应，同时可能还有液-液相化学反应存在. 反应体系在球磨过程中发生的化学反应如下.

$$ZrOCl_2 \cdot 8H_2O(s) + H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O(s) = ZrOC_2O_4 \cdot 2H_2O(s) + 2HCl + 8H_2O \quad (5)$$

$$ZrOCl_2 \cdot 8H_2O(s) + H_2C_2O_4(l) = ZrOC_2O_4 \cdot 2H_2O(s) + 2HCl + 6H_2O \quad (6)$$

$$ZrOCl_2(l) + H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O(s) = ZrOC_2O_4 \cdot 2H_2O(s) + 2HCl \quad (7)$$

$$ZrOCl_2(l) + H_2C_2O_4(l) = ZrOC_2O_4 \cdot 2H_2O(s) + 2HCl \quad (8)$$

4 结　论

采用机械力活化固-固化学法制备 $Ce_{0.75}Zr_{0.25}O_2$ 氧化物固溶体为单一的立方晶系固溶体，没有单独的氧化锆或氧化铈存在，粉体分散性好，呈圆球状，分布均匀，平均粒径为 15.8 nm，比表面积达 85.4 m^2/g.

对在球磨机械力作用下的固相化学反应的机理进行了探讨，针对本反应体系的原料特点提出了球磨过程及热分解过程中可能发生的化学反应.

参考文献：

[1] Xi Li-min(奚立民), Ke Zhong-lu(柯中炉). *J. Mol. Catal.* (China)(分子催化)[J], 2006, **20**(5): 419 ~ 423

[2] Wang Wei(王　伟), Wang Jian-bing(王建兵), Zhu Wan-peng(祝万鹏), *et al. J. Mol. Catal.* (China)(分子催化)[J], 2007, **21**(5): 401 ~ 405

[3] Hu Tao(胡　涛), Yang Jian(杨　建), Zhao Jun(赵军), *et al. J. Mol. Catal.* (China)(分子催化)[J], 2007, **21**(6): 510 ~ 514

[4] Zheng Yu-ying(郑育英), Huang Hui-min(黄慧民), (化工新型材料)[J], 2006, **34**(2): 31 ~ 33, 36

[5] Feng duan(冯　端), Shi Chang-xu(师昌绪), Liu Zhi-guo(刘志国). 材料科学与导论[M]. 北京：化学工业出版社, 2002. 457 ~ 475

[6] Yang Chuan-zheng(杨传铮), Xie Da-cai(谢达材), Chen Kui-zun(陈癸尊). 物相衍射分析[M]. 北京：冶金工业出版社, 1989

[7] Wagner C D, Naumkin A V, Anna Kraut-Vass, *et al.* NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy Database, http://srdata.nist.gov/xps/, 2006, **7**: 18

Preparation and Its Characterization of Nanometer $Ce_{0.75}Zr_{0.25}O_2$ by Solid-solid State Chemical Reaction Method

ZHENG Yu-ying, HUANG Hui-min, LI Jun, DENG Ai-hua

(*College of Light and Chemical Engineering*, *Guangdong University of Technology*, *Guangzhou* 510006, *China*)

Abstract: Nanometer $Ce_{0.75}Zr_{0.25}O_2$ solid solution was obtained by thermal decomposition of the precursor, which was prepared by solid-solid chemical reaction method with $Ce_2(CO)_3$, $ZrOCl_2\,8H_2O$ and $H_2C_2O_4\,2H_2O$ as raw materials under the action of mechanical power. The mechanism of reactions in the ball milling was researched. Through TG-DTA investigation of the precursor, the possibly chemical reactions during the synthesis process were determined. The characterizations of Nanometer $Ce_{0.75}Zr_{0.25}O_2$ solid solution by XRD, TEM, XPS and BET showed that it was single-cubic-phase, its particles were spherical shape with the average particles size 15.8 nm, and the specific surface area was 85.4 m^2/g.

Key words: $Ce_{0.75}Zr_{0.25}O_2$; Solid solution; Solid state chemical reaction; Mechanical power