

## 氧化锆( $\text{ZrO}_2$ )的热、化学性质与应用

欧阳静, 周正, 伦惠林, 谢亚玲, 杨华明

(中南大学资源加工与生物工程学院 无机材料系, 湖南 长沙 410083)



欧阳静

**摘要:** 重点分析了 $\text{ZrO}_2$ 的热性质、化学稳定性和其理论基础。 $\text{ZrO}_2$ 的导热系数极低, 可用于热障涂层, 介绍了热障涂层的结构和制备方法, 说明了 $\text{ZrO}_2$ 作为热障涂层材料的优异特性。分析了 $\text{ZrO}_2$ 的表面能与表面酸性强度, 表面酸位来源、固体超强酸的原理、性质、制备方法和应用领域。 $\text{ZrO}_2$ 的化学稳定性好, 可作为催化剂材料基体,  $\text{ZrO}_2$ 基催化材料分类为纯 $\text{ZrO}_2$ 催化剂、负载型催化剂和复合型催化剂, 列举了 $\text{ZrO}_2$ 基固体超强酸的反应方程式,  $\text{ZrO}_2$ 复合型催化剂具有更好的催化性能, 论述了以 $\text{CeO}_2$ - $\text{ZrO}_2$ 固溶体作为三效催化剂的机理和进展。相关方法和原理可为 $\text{ZrO}_2$ 的热学性质研究提供系统的理论知识, 将有助于理解和应用 $\text{ZrO}_2$ 的催化原理和表面性质。

**关键词:**  $\text{ZrO}_2$ ; 热导率; 热障涂层; 化学稳定性; 表面能; 化学酸位

中图分类号: TQ134.1<sup>+</sup>2 文献标识码: A 文章编号: 1674-3962(2014)06-0365-11

## Thermal and Chemical Properties of Zirconia( $\text{ZrO}_2$ ) and Their Applications

OUYANG Jing, ZHOU Zheng, LUN Huilin, XIE Yaling, YANG Huaming

(Department of Inorganic Materials, School of Minerals Processing & Bioengineering,  
Central South University, Changsha 410083, China)

**Abstract:** Thermal properties, chemical stability of  $\text{ZrO}_2$  and their mechanisms are reviewed. The ultra-low thermal conducting coefficient of  $\text{ZrO}_2$  is the key for its application in thermal barrier coatings, the structure and synthesis methodology are introduced, and advantages of  $\text{ZrO}_2$  based thermal barrier coatings are described. The surface energy, acidic positions and their originations in  $\text{ZrO}_2$ , the principle, nature, preparation and application areas of  $\text{ZrO}_2$  based super-acids are analyzed. The fairly good chemical stability of  $\text{ZrO}_2$  is the basic for catalytic application.  $\text{ZrO}_2$  based catalysts can be classified into pure  $\text{ZrO}_2$ , loaded and composite ones. The composites-based  $\text{ZrO}_2$  has better catalytic performance and some typical catalytic reactions are also listed. Mechanisms and research progress of  $\text{CeO}_2$ - $\text{ZrO}_2$  solid solutions as three way catalysts are also introduced. This review provides the systematic knowledge of thermal and catalytic applications of  $\text{ZrO}_2$ , which can help understanding their mechanisms and surface properties.

**Key words:**  $\text{ZrO}_2$ ; thermal conductivity; thermal barrier coating; chemical stability; surface energy; acidic position

### 1 前言

$\text{ZrO}_2$ 的受热变化、晶体特征的转变等性质是已经得到广泛认同的基本常识, 其结构转变所产生的大的体积

效应经过长期而大量的研究已得到有效解决, 以往有关 $\text{ZrO}_2$ 的高温应用主要是陶瓷坩埚、高温结构部件等, 而最新的有关 $\text{ZrO}_2$ 在受热环境中的应用则主要集中在高性能涡轮发动机叶片上的热障涂层、高温陶瓷发动机等的部件上。有关 $\text{ZrO}_2$ 的化学性质, 从Zr元素的发现起就开始了大量的研究, 相关的研究成果也为Zr的提取、各种Zr盐和化合物的合成提供了技术支撑。Zr是一种相对较“懒惰”的元素, 对Zr的研究刚开始就遇到了各种困难, 但经过化学家的大量努力, 终于把Zr元素从自然界中提取并分离出来, 这个过程延续了约150年, 随后才大规模开展了 $\text{ZrO}_2$ 的制备与性质研究等工作<sup>[1]</sup>。

收稿日期: 2013-09-29

基金项目: 国家自然科学基金(51304242); 高等学校博士学科点专项科研基金(20130162120011, 20120162110079); 湖南省科技计划项目(2013GK3013); 中南大学贵重仪器设备开放共享基金(2013034)

第一作者及通讯作者: 欧阳静, 男, 1980年生, 博士, 讲师,  
Email: jingouyang@csu.edu.cn

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.2014.06.08

本篇介绍并归纳了  $\text{ZrO}_2$  的有关热学性质、化学性质的普遍特点和新的研究发现,介绍相关原理和制备方法,并试理出其中的发展趋势,供相关科技研究、工程技术人员作参考与讨论。重点介绍了  $\text{ZrO}_2$  在催化领域的重要应用,这也是  $\text{ZrO}_2$  除光学性质外作为功能材料应用的典型途径。

## 2 $\text{ZrO}_2$ 的热学性质与应用

各种离子掺杂的  $\text{ZrO}_2$  陶瓷在烧结后的热膨胀系数在  $9 \sim 10 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$  之间,与钢的膨胀系数相似,热导率均只有  $1 \sim 2 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ,相比于  $\text{BeO}$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  等非常小,故  $\text{ZrO}_2$  是优良的用于热障涂层的材料。

热障涂层(TBC)是利用陶瓷材料热导率低、抗氧化、耐热冲击等特性制备的热绝缘陶瓷层,它能够阻止外部环境的热量向基体金属传递,提高基体的工作温度。涂层由金属缓冲层或称金属粘结层和陶瓷表面涂层组成。陶瓷层是借助于这一中间的抗氧化作用的合金粘结层而与基体连结的。这一中间过渡层减少了界面应力,避免了陶瓷层的过早剥落。陶瓷层主要用来隔热,必须满足热导率低、抗热震性能好的指标,所以要求陶瓷层材料具有熔点高、高温下相稳定、热导率低、热反射率高等物理化学特性,同时要考虑其热膨胀系数与基体材料匹配<sup>[2]</sup>。

以燃气涡轮机叶片为例,这种叶片面临着苛刻的服役环境,当今主要的燃气涡轮机生产厂商提供的数据显示:作为普通用途的燃气涡轮机叶片的使用温度在  $960 \sim 1100 \text{ }^\circ\text{C}$ ;军用飞机中的燃气轮机燃气温度高达  $1600 \text{ }^\circ\text{C}$ ;至于商用飞机的燃气轮机燃气温度也高达  $1500 \text{ }^\circ\text{C}$ 。然而用于生产涡轮叶片的镍基超强耐热合金的最高工作温度只有  $1100 \text{ }^\circ\text{C}$ 。随着燃气轮机燃气温度的提高,相对于开发新型高温耐热合金材料来讲,致力于燃气轮机涡轮叶片保护成本要低得多。应用于燃气轮机的涡轮叶片表面,以起到隔热作用来提高燃气轮机使用温度,进而提高燃气轮机效率,并延长涡轮叶片的使用寿命是热障涂层的最重要应用之一<sup>[3]</sup>。

热障涂层的研究工作早在 20 世纪 50 年代末就已开始,当时发动机热端部件采用等离子喷涂保护,最初是应用在 X-15 火箭喷嘴及燃气涡轮发动机的燃烧室部件。20 世纪 70 年代中期,等离子喷涂热障涂层首次成功地在试验性发动机上通过了地面试验,这标志着热障涂层的制备和应用进入了一个新的时代。20 世纪 80 年代,热障涂层应用范围不再局限于航天航空领域,在轮船、汽车、能源等领域的热端部件上也有广泛的应用与研究。后来,美国宇航局(NASA)通过对几种氧化物

类陶瓷作对比,发现  $\text{ZrO}_2$  的综合性能最好。近年来,电子束物理气相沉积(EB-PVD)方法逐渐用于制备热障涂层,由于会形成致密的柱状晶结构,制备的热障涂层具有很大的应变容限和更高的结合强度,大大提高了热障涂层的抗热冲击能力<sup>[4-5]</sup>。近年来又开发了等离子体喷射沉积并辅助激光重熔技术,开发的热障涂层,性能也有一定的优越性<sup>[6-7]</sup>。

最早用于 TBC 的陶瓷层材料是  $\text{MgO}$  或  $\text{CaO}$  完全稳定的  $\text{ZrO}_2$ (MSZ 或 CSZ),但随后人们发现,在热循环中  $\text{MgO}$  或  $\text{CaO}$  会从固溶体中析出,降低了对  $\text{ZrO}_2$  相的稳定作用,使涂层的热循环寿命大为降低。经过进一步的发展,逐渐改为  $\text{Y}_2\text{O}_3$  稳定的  $\text{ZrO}_2$ ,其中以  $6\% \sim 8\% \text{ Y}_2\text{O}_3$  部分稳定的  $\text{ZrO}_2$ (6%~8% YSZ)热循环寿命最长,而且有更好的抵抗  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  和  $\text{V}_2\text{O}_5$  腐蚀的能力,成为目前陶瓷层材料的最佳选择。含  $6\% \sim 8\% \text{ Y}_2\text{O}_3$  的  $\text{ZrO}_2$ ,即部分稳定  $\text{ZrO}_2$ (PSZ)作为陶瓷层材料具有许多优异的特性<sup>[5]</sup>:①高熔点( $2700 \sim 2850 \text{ }^\circ\text{C}$ );②低热导率( $0.9 \sim 1.5 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ );③适当的热膨胀系数( $8.5 \sim 13.0 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ ),与基体合金( $14 \sim 17 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ )接近;④良好的抗热冲击性能, $\text{ZrO}_2$  涂层具有高孔隙率和应变容限性,能够缓解热循环带来的热应力;⑤耐高温氧化;⑥优良的高温化学稳定性;⑦优异的综合机械性能,具有较高的抗弯强度和断裂韧性。

上述  $6\% \sim 8\% \text{ YSZ}$  具有最高的抗热冲击性能,这是由于:①加热过程中部分稳定的  $\text{ZrO}_2$  中单斜相会转变为四方相并伴随体积收缩,而四方相则随温度的升高而膨胀,体积内的收缩与膨胀相互抵消一部分,从而降低热应力,产生了良好的抗热震性;② $\text{Y}_2\text{O}_3$  部分稳定  $\text{ZrO}_2$  在加热、冷却过程中发生微量相变,吸收了能量,降低了裂纹扩展的能力,加上以 EB-PVD 法制造的热障涂层内部本身具有的垂直微裂纹、孔洞等缺陷,降低了热障涂层材料的弹性模量,并通过自由膨胀和收缩来缓解释放中间的应力<sup>[8]</sup>。其中的垂直微裂纹是采用 EB-PVD 方法制备的热障涂层的最大的特点,即整个涂层由垂直于基体表面的柱状晶组成,柱状晶与基体之间是冶金结合,在金属和陶瓷涂层的结合部,YSZ 晶粒呈等轴晶状;陶瓷涂层中的 YSZ 晶粒成柱状排列并且沿  $\langle 100 \rangle$  方向生长,如图 1 所示<sup>[9-10]</sup>。在热障涂层受热循环过程中,相邻柱状晶之间可以分开,陶瓷涂层在基体上完全膨胀或收缩而无裂纹产生。从而大大提高了涂层的应变容限,缓解了由于基体和陶瓷层热膨胀系数差异而造成的热应力,进而大幅度提高了热障涂层抗热疲劳性能。

近年来也发现 YSZ 用于 TBC 也有一些本质的不足,

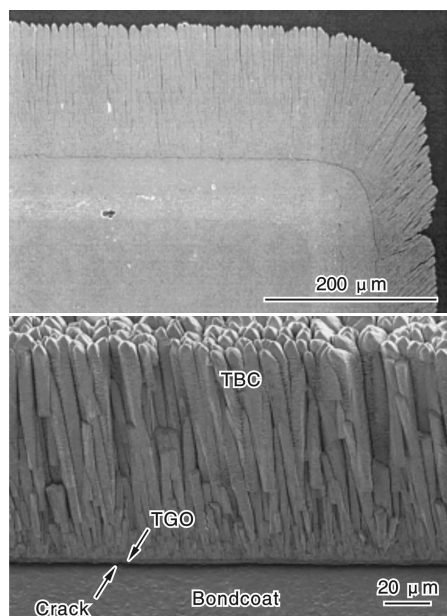


图1 以EB-PVD法制备的TBC层的宏观和微观结构  
Fig. 1 The macro and micro structure of the TBC layers prepared by EB-PVD method

主要是高温条件下YSZ的隔热性能有待于进一步提高: 其长期工作温度不能超过 $1\,250\,^{\circ}\text{C}$ , 因为超过此温度后, YSZ烧结加剧, 柱状晶内微孔大大减少, 而且出现由非平衡四方相 $t'$ 到四方相与立方相( $t+c$ ), 然后到单斜相 $m$ 的转变, 在相变的过程中伴随有约3.5%的体积膨胀, 容易使涂层产生裂纹<sup>[11]</sup>。为了提高YSZ的相稳定性, 近来有人用 $\text{Ta}_2\text{O}_5$ 、 $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 和 $\text{Y}_2\text{O}_3$ 一起稳定四方相、立方相或两者的混合物, 或在 $\text{Y}_2\text{O}_3$ 中添加化学性质与 $\text{ZrO}_2$ 十分相似的 $\text{HfO}_2$ 来稳定 $\text{ZrO}_2$ , 这些材料在某些方面具有较好的应用前景, 但和目前的YSZ相比, 还未发现性能上有质的提高<sup>[12-13]</sup>。由于这些不足, YSZ热障涂层在高于 $1\,250\,^{\circ}\text{C}$ 的环境中使用寿命大大缩短, 因此必须研究开发新型的热障涂层陶瓷材料。

为寻找适合更高温度的热障涂层材料, 国内外学者在采用 $\text{Y}_2\text{O}_3$ 部分稳定的 $\text{ZrO}_2$ 基础上, 对 $\text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3) + \text{HfO}_2$ 、 $\text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3) + \text{CeO}_2$ 、 $\text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3) + \text{SiO}_2$ 、 $\text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3) + \text{Sc}_2\text{O}_3$ 、 $\text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3) + \text{La}_2\text{O}_3$ 等材料的性能进行了研究, 取得了较大进展, 结果表明加入多种氧化物特别是 $\text{CeO}_2$ 的热障涂层具有更好的热循环性能<sup>[14]</sup>。Cao X<sup>[15]</sup>等在YSZ中添加 $\text{CeO}_2$ 提高了涂层的耐腐蚀性能、断裂韧性, 热导率也有所降低; 同时,  $\text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3) + \text{CeO}_2$ 组织几乎没有伴有体积变化的 $t-m$ 转变; 加入 $\text{CeO}_2$ 后在合金粘附层处产生的热应力小, 并且涂层的热膨胀系数比 $\text{ZrO}_2 - \text{Y}_2\text{O}_3$ 的膨胀系数明显增大, 从而明显提高了涂层的高温热循环性能<sup>[16]</sup>。Dai H等

人<sup>[17]</sup>在YSZ中掺杂50% (摩尔分数) 的 $\text{La}_2\text{O}_3 + \text{ZrO}_2$ , 对不同厚度( $150\,\mu\text{m}$ 、 $200\,\mu\text{m}$ )的涂层在 $1\,250\,^{\circ}\text{C} \pm 30\,^{\circ}\text{C}$ 条件下进行了热循环试验, 结果表明这种涂层的热导率为 $1.56\,\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ , 而无掺杂涂层的热导率为 $2.5\,\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ , 同时热循环寿命也高于未掺杂涂层; Mastsumoto M<sup>[18]</sup>研究发现, 掺杂1% (摩尔分数) 的 $\text{La}_2\text{O}_3$ 能有效降低 $\text{ZrO}_2$ 压实粉末的致密度, 同时可以使涂层具有抗烧蚀能力, 从而经过高温后仍具有很低的热导率。NASA近来发展了 $\text{HfO}_2 - \text{Y}_2\text{O}_3$ 热障涂层, 并在实验室中成功地得到等离子喷涂的 $\text{HfO}_2 - \text{Y}_2\text{O}_3$ 热障涂层。Stecura S研究了8%  $\text{Yb}_2\text{O}_3$ 稳定的 $\text{ZrO}_2$ , 发现在同等条件下涂层的寿命比YSZ提高近30%<sup>[14]</sup>。

其实, 某些锆酸盐的热导率比YSZ更低, 因此, 已有人用其作为替代YSZ的陶瓷顶层材料进行了研究。烧绿石结构的稀土锆酸盐是最近研究的很有前途的TBC材料, 其中 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 在熔点以上( $2\,300\,^{\circ}\text{C}$ )是相稳定的, 而且比YSZ热导率更低, 但是它的热胀系数相对较低、涂层韧性较差, 目前这种涂层的热循环寿命还不如YSZ涂层。研究发现用 $\text{CeO}_2$ 代替 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 中的 $\text{ZrO}_2$ 使涂层的热膨胀系数能有所提高, 热循环寿命也大为延长, 可以与8YSZ相媲美, 甚至更好。在由固相反应合成的 $\text{La}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2 - \text{CeO}_2$ 复合氧化物中, 增加 $\text{CeO}_2$ 含量可以提高热膨胀系数和降低热导率<sup>[19]</sup>。

### 3 $\text{ZrO}_2$ 的化学性质

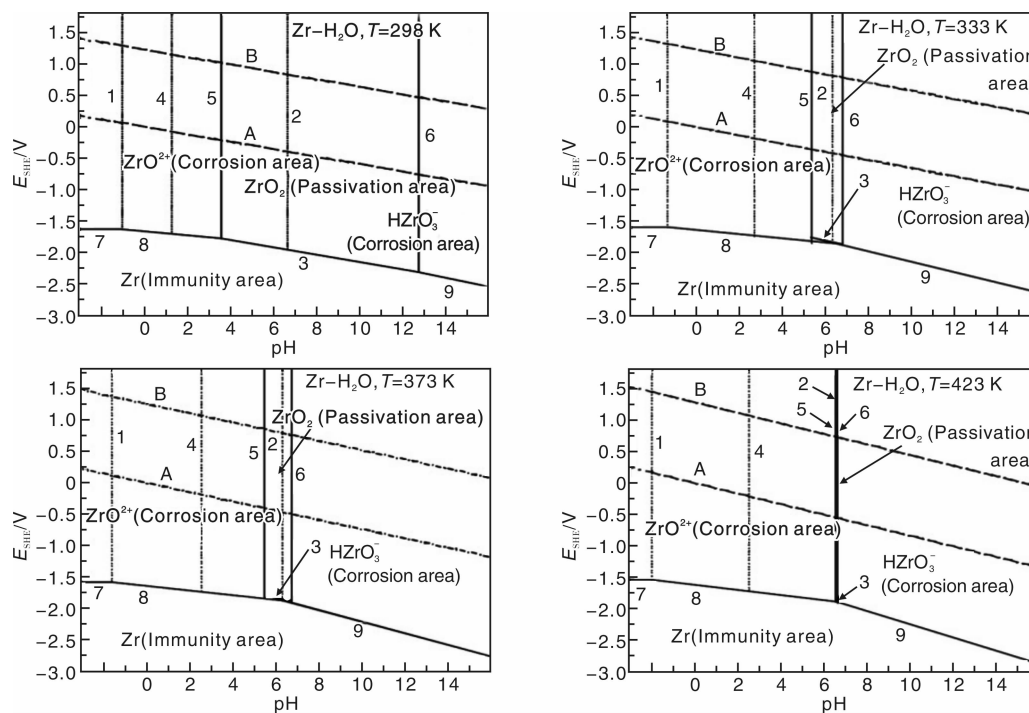
#### 3.1 $\text{ZrO}_2$ 的溶解与化学稳定性

$\text{ZrO}_2$ 的化学稳定性非常高,  $2\,000\,^{\circ}\text{C}$ 以下与多种熔融金属、硅酸盐、玻璃等都不起反应, 不溶于苛性碱、碳酸盐及其熔融液体, 也不溶于盐酸、稀硫酸、硝酸等无机酸, 但溶于氢氟酸和热浓硫酸。

陈小文等<sup>[20]</sup>通过广泛查找热力学数据并借助各种经验公式进行热力学计算, 绘制了不同温度条件下 $\text{Zr} - \text{H}_2\text{O}$ 系的电位-pH平衡图, 如图2所示。由图可见, 在 $\text{Zr} - \text{H}_2\text{O}$ 系中, 在溶液呈明显的酸性或碱性区域为腐蚀区。Zr元素在强酸性腐蚀区, 主要以 $\text{ZrO}^{2+}$ 的形式存在; 而在碱性腐蚀区域, 则以 $\text{HZrO}_3^-$ 的形式存在, 而在近中性即pH为7左右的区域为Zr元素钝化区, 以 $\text{ZrO}_2$ 的形式存在, 且随着体系温度的升高, 钝化区域有向pH=7逼近的趋势, 由此可以预示pH约为7是水热反应体系中的最佳pH值范围。

#### 3.2 $\text{ZrO}_2$ 的表面性质

$\text{ZrO}_2$ 中 $\text{Zr-O}$ 键结合非常强, 其单键离解能高达 $760.8\,\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ <sup>[21]</sup>, 是所有元素中除C-O (包括单键、双键和三键, 其离解能均高于 $1\,000\,\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ )、Si-O

图 2 在 298 K, 333 K, 373 K 和 423 K 下 Zr-H<sub>2</sub>O 系电位-pH 平衡图Fig. 2 The E-pH diagrams of Zr-H<sub>2</sub>O system at 298 K, 333 K, 373 K and 423 K表 1 根据第一原理计算的 3 种不同晶型 ZrO<sub>2</sub> 中不同晶面在 0 K 时的表面能值, 并与 ZnO 的相应晶面对比Table 1 Surface energies calculated by the first-principles for different ZrO<sub>2</sub> phases at T = 0 K, the corresponding values for ZnO are also included for the purpose of contrast

Structure	Facets	Surface energy/mJ · m <sup>-2</sup>		Structure	Facets	Surface energy/mJ · m <sup>-2</sup>	
		Before relax	Relaxed			Before relax	Relaxed
c-ZrO <sub>2</sub>	(100)	3 058	*	m-ZrO <sub>2</sub>	(001)	2 432	1 804
	(110)	2 288	*		(010)	3 504	2 464
	(111)	1 193	*		(100)	2 283	1 833
t-ZrO <sub>2</sub>	(001)	1 961	1 577		(110)	2 249	1 642
	(100)	3 286	1 684		(101)	2 729	1 968
	(110)	2 327	1 532		(011)	2 307	1 730
	(101)	2 322	1 694		(-101)	2 022	1 512
	(111)	1 315	1 239		(111)	1 862	1 537
ZnO	(100)	1 120	-		(-111)	1 602	1 246
Ref. [23]	(110)	1 060	-				
	(001) Zn layer	2 250	-				

Note: \* denotes the value doesn't exist, if relaxation take, the structure will transform from c-phase to t-phase. - denotes the value was not calculated

(798.8 kJ · mol<sup>-1</sup>)、Ce-O (795.13 kJ · mol<sup>-1</sup>)、Hf-O (791.8 kJ · mol<sup>-1</sup>)、Ta-O (805.13 kJ · mol<sup>-1</sup>)、Th-O (854.13 kJ · mol<sup>-1</sup>) 和 U-O (761.17 kJ · mol<sup>-1</sup>) 之外离解能最高的一种键, 故由这种键结合产生的物质硬度高、熔点高、化学稳定性好。而且由于其特别高的键能, 其表面悬空键能也非常高, 新生表面的表面能也较高, 一般需要吸附小分子或重新团聚来平衡其极高的表面能。这也可以解释为什么 ZrO<sub>2</sub> 很难合成出具有完整单晶形貌的粉体。Christensen A 等<sup>[22]</sup> 由第一性原理计算得到的 3 种不同晶型 ZrO<sub>2</sub> 的不同晶面的表面能见表 1,

表 1 中还列出了 Na S H 等<sup>[23]</sup> 以理论计算得到的 ZnO 的表面能作为对比。由表可见 ZrO<sub>2</sub> 的表面能较 ZnO 高很多, 且单斜相的表面能较四方相和立方相更高。

但是 ZrO<sub>2</sub> 在催化、表面化学等领域却是非常活泼的物质, 它是唯一一种表面既有酸性中心又具有碱性中心的物质。其表面酸性中心既有 Brönsted (B) 酸位, 也有 Lewis (L) 酸位。其中 B 酸位是较靠近外层的, 而 L 酸位是靠近内层的。B 酸位的出现是表面的 Zr<sup>4+</sup> 由于晶格断裂而产生悬空键, 这一悬空键需要被补偿中和, 从而能够吸附空气中的羟基 (-OH) 而产生表面 Zr-O-H,

这一结构中, 由于  $\text{Zr-O}$  键很强, 吸附后就很难再从表面直接移除, 当有碱性的分子接触时将优先提供质子, 从而显示出 B 酸位的性质。同时如果表面是与水分子相互作用, 水分子除离解出一个羟基, 还有一个质子, 这一质子也可与  $\text{ZrO}_2$  表面附近的 O 结合, 产生一个能释放质子的 B 酸位, 如图 3 所示。而表面的 L 酸性位置, 则来源于未吸附羟基的  $\text{Zr}^{4+}$ , 这种离子在悬空键未被补偿的情况下先与碱性分子接触, 由于  $\text{Zr}^{4+}$  的强的静电力, 将表现出强的接收或形成孤对电子的能力, 从而表现出 L 酸位性质。所以  $\text{ZrO}_2$  在经过潮湿气氛后, 表面的酸位将以 B 酸位为主, 而如果未经过湿气氛即测试表面的酸位, 将主要以 L 酸位为主, 而且 B 酸的位置将更靠近  $\text{ZrO}_2$  的外表面。 $\text{ZrO}_2$  表面的碱性位置则来源于表面的  $\text{O}^{2-}$  离子, 其本质同样是表面未形成完整晶格的悬空键在 O 的表面将表现出碱性, 这一碱性是由于  $\text{O}^{2-}$  能够接受酸性分子的质子, 而呈 B 碱位置。但一般来说,  $\text{ZrO}_2$  表面的酸性要强于碱性。对表面酸性的检测可用在表面吸附碱性的吡啶、 $\text{NH}_3$  分子后用红外光谱来检测, 而对碱性的检测可用在表面吸附酸性的  $\text{CO}_2$  分子后检测<sup>[24]</sup>。

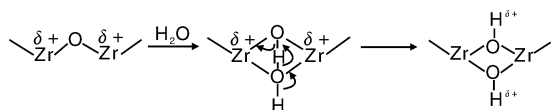


图3  $\text{ZrO}_2$  表面 Brønsted 酸位的产生原理示意图, 其中  $\delta$  表示酸位位置

Fig. 3 Brønsted acid sites on surface of  $\text{ZrO}_2$ ,  $\delta$  stands for the acidic sites

从不同晶型的  $\text{ZrO}_2$  表面性质研究结果来看, 单斜结构的  $\text{ZrO}_2$  表面酸性和碱性均强于 t 和 c 结构的。这是由于 m -  $\text{ZrO}_2$  中的  $\text{Zr}^{4+}$  是 7 配位的, 比 t 和 c 相中的  $\text{Zr}^{4+}$  的配位数少一个, 故而其中的  $\text{Zr}^{4+}$  有更多的电荷数和更高的电荷密度, 对  $\text{O}^{2-}$  的静电力更强, 从而表现出更强的 B 酸和 L 酸性性质。同样由于 7 配位的事实, m -  $\text{ZrO}_2$  同样有更强的接收孤对电子的能力, 从而表现出比其他两种晶型更强的碱性。

### 3.3 $\text{ZrO}_2$ 的催化性质

利用  $\text{ZrO}_2$  的双重性质, 即可用它来制备高效的催化剂。现有的文献分析来看,  $\text{ZrO}_2$  催化剂有直接作为催化剂的, 更多的是以它为基质负载其它的催化中心来合成高效催化剂, 广泛应用于石油加氢催化、异构重整、裂解、烷化、酰化、醚化、环化、浓缩等领域<sup>[25]</sup>。而纳米材料的兴起也为  $\text{ZrO}_2$  基高效催化剂的开发与研究提供了新的思路, 结合催化材料的特点和纳米材料的

高比表面积、高活性等性质, 可以预计, 将催化剂载体和活性中心制成纳米材料后将可使用更少的催化剂或活性中心, 获得更高的催化效率, 取得更好的催化结果。以下分别综述  $\text{ZrO}_2$  基(纳米)催化剂的类别和特点, 并略举例进行说明。

#### 3.3.1 纯 $\text{ZrO}_2$ 催化剂

$\text{ZrO}_2$  的化学稳定性好, 在催化领域它既可以单独作为催化剂使用, 也可以以载体或助剂的角色出现。纳米  $\text{ZrO}_2$  由于粒子尺寸小, 而使其比表面积大大增加, 作为催化剂及其载体, 可使催化性能大大提高。 $\text{ZrO}_2$  单独作为催化剂即具有较强的酸性及高的热稳定性, 可用于选择催化、烯烃加氢、缩合反应等<sup>[26]</sup>。Maehashi 等发现  $\text{ZrO}_2$  是性能优良的异构合成催化剂, 能够选择性地催化合成异丁烯。李映伟等<sup>[27]</sup>研究了纳米  $\text{ZrO}_2$  催化一氧化碳加氢合成异丁烯的反应, 认为纳米  $\text{ZrO}_2$  的制备方法对  $\text{ZrO}_2$  的物理性质和催化性能有较大的影响。用超临界流体干燥并在流动  $\text{N}_2$  气氛中焙烧制得的  $\text{ZrO}_2$  催化剂, 对异丁烯具有较高的选择性。当加入  $\text{Al}_2\text{O}_3$  和 KOH 助剂时, 表现出非常优良的助剂效应, 在大幅度提高催化剂对 i -  $\text{C}_4$  烃选择性的同时, 仍然保持了同样高的催化活性。刘欣梅等<sup>[28]</sup>提出了一种独特的固态反应 - 结构导向合成技术, 成功地解决了纳米介孔  $\text{ZrO}_2$  的合成, 得到了纳米尺度均一、介孔结构丰富的新型材料, 这种纳米介孔  $\text{ZrO}_2$  显示出了优越的吸附与催化性能。Watanabe M<sup>[29]</sup>研究了在超临界水中, 以  $\text{ZrO}_2$  作催化剂催化生物体中的葡萄糖和纤维素加氢的反应。在同样条件下, 对比了只加碱金属, 不加催化剂的实验。结果表明, 用  $\text{ZrO}_2$  作催化剂时加氢产量增加了 2 倍。Liu X M 等<sup>[30]</sup>将纳米  $\text{ZrO}_2$  催化剂应用于  $\text{CO}_2$  加氧生成甲醇的反应, 实验结果表明,  $\text{CO}_2$  表现出很高的转化率, 使用纳米  $\text{ZrO}_2$  为催化剂制备甲醇, 同时也表现出很高的选择性。

#### 3.3.2 $\text{ZrO}_2$ 负载型催化剂

这种催化剂的设计目的是将催化活性中心负载于  $\text{ZrO}_2$  粉体、介孔孔道、陶瓷的表面, 用于适应于催化目标的负载型催化剂。一般情况下, 催化剂载体在催化反应中一般有下列几方面作用<sup>[31]</sup>: ①增大有效表面积和提供合适的孔结构; ②提高催化剂的机械强度, 包括耐磨性、硬度、抗压强度和耐冲击性等; ③提高催化剂的热稳定性; ④提供催化反应的活性中心; ⑤与活性组分作用形成新的化合物; ⑥增加催化剂的抗毒性能, 降低对毒物的敏感性; ⑦节省活性组分用量, 降低成本。由此可见,  $\text{ZrO}_2$  的高热稳定性、高化学稳定性等特点完全可以满足作为载体的要求, 并可利用  $\text{ZrO}_2$  独特的

酸碱性质优势, 加快反应的进行。现有的研究结果也显示以  $\text{ZrO}_2$  为基础的负载型催化剂具有很多独特的优势。

### 3.3.2.1 $\text{ZrO}_2$ 基固体超强酸

$\text{ZrO}_2$  负载  $\text{SO}_4^{2-}$  而形成的固体超强酸 (Solid Super Acid, SSA) 因为其极其重要的化工应用价值, 有必要单独列出进行综述。所谓固体超强酸, 就是酸性较 100% 纯硫酸还要强的酸。超强酸由于酸性强, 不腐蚀设备, 易于与产物分离等特点, 近来受到广泛重视。现在, 多数超强酸被作为催化剂用于精细合成, 为产品合成提供酸性环境<sup>[32]</sup>。目前关于 SSA 的研究非常热门, 近 10 年来有关的 SSA 的文章也较多。SSA 具有极高的酸强度, 其 Hammett 酸强度值为  $-16.04 < H_0 < -14.520$ , 相当于 100% 液体硫酸 ( $H_0 = -11.99$ ) 的 10 000 倍, 是固体酸中酸强度最高的酸型催化剂<sup>[25]</sup>。SSA 克服了液体酸的缺点, 具有容易与液相反应体系分离、不腐蚀设备、后处理简单、很少污染环境、选择性高、催化剂易与反应体系分离、催化过程中节约水资源、不产生环境污染、催化剂可再生和重复实用等优点, 可在较高温度范围内使用, 扩大了热力学上可能进行的酸催化反应的应用范围。在增塑剂 (DOA、DOP 等多个产品)、润滑油 (三羟甲基丙烷油酸酯、季戊四醇油酸酯等多个产品)、生物柴油、石油裂解、杂环合成 (四氢呋喃、二氧六环、烷基吡嗪、烷基吡啶等多个产品) 等领域取得了成功<sup>[33]</sup>。

SSA 的制备一般是先将  $\text{ZrO}_2$  等具有稳定化学性质的氧化物合成, 然后将硫酸浸渍处理所得浆料干燥后, 再在约 500 °C 焙烧处理, 即得 SSA 粉体。这种粉体的酸性来自于表面的大量的 B 酸位和 L 酸位。焙烧处理完成后,  $\text{SO}_4^{2-}$  将以 [S-O] 四面体的形式与  $\text{ZrO}_2$  表面的 O 和 Zr 进行配位, 关于配位方式有不下于 5 种的模型<sup>[25]</sup>, 但基本的规则都是 S 通过桥氧与一个或两个 Zr 联接, 其中的 Zr-O 键可能既有共价性质也有离子键性质, 这种与桥氧相联的 Zr 的电子云有弱极化, 可再接收孤对电子而产生 L 酸位; 同时, 表面的未补偿的  $\text{Zr}^{4+}$  离子也有多余的单电子可接收孤对电子产生 L 酸位; 而表面上与 Zr 相联的 S 由于还与至少两个 O 以共价键配位, 这两个 O 都可与水分子中的 H 结合产生强的 B 酸位。虽然各种模型各不相同, 但由于上述的多种酸来源形成了  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$  表面在催化过程中的超强酸性质。Yadav G D 等<sup>[34]</sup> 以  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$  对叔丁醇催化脱水生产异丁烯, 再寡聚化异丁烯生产二甲醚。Srinivasan R 等<sup>[35]</sup> 研究辛醇脱水生成辛烯的反应发现,  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$  对这一反应有非常高的选择性。 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$  也可以用来催化甲醇脱水生产乙烷。但是甲醇以及生成的水与表面 S 的接触有可能

造成催化剂的稳定性降低。其它更多的关于  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$  对石油化工行业催化的巨大意义可见相关的综述, 典型的超强酸的催化作用的效果见表 2<sup>[25]</sup>。

表 2 不同固体超强酸催化邻苯二甲与 2-乙基醇酯化反应的效果对比 (单酯: 2-乙基醇 = 1: 1; 温度 195 °C; 催化剂用量  $w = 1.2\%$ )

Table 2 Contrast of catalytic results of different SSA for esterification of phthalic anhydride with 2-ethylhexanol (Monoester: 2-ethylhexanol = 1: 1; temperature: 195 °C; catalyst loading: 1.2%, mass fraction)

Catalysts	Time (minimal) / h	Transforming rate / %
No catalyst	240	37
S - $\text{ZrO}_2$	240	93
P - $\text{ZrO}_2$	240	89
B - $\text{ZrO}_2$	240	89
DTP/SiO <sub>2</sub>	180	75
$\text{ZrO}_2$	240	80
S - $\text{Fe}_2\text{O}_3$	180	35
DTP/ $\text{Al}_2\text{O}_3$	120	65

如将  $\text{ZrO}_2$  负载于分子筛上, 然后用硫酸处理以制备具有高比表面积和一定孔结构的催化剂, 可合成具有中孔结构的  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ 。季山等人<sup>[36]</sup> 将分子筛的多孔性、结构规整性以及高比表面积与  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$  的强酸性结合起来, 制得了具有  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ -ZSM-11 分子筛结构特征的超强酸催化剂。在  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$  基础上改性引入 MCM-41, 合成了  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2/\text{MCM-41}$  固体超强酸, 表面上含有比改性前更多的 B 酸和 L 酸中心, 将其用于固定床反应器中, 合成甲基叔丁基醚和正戊烷异构化反应, 具有极好的反应选择性。同时将分子筛和稀土引入, 制备改性的  $\text{ZrO}_2\text{-DY}_2\text{O}_3/\text{SO}_4^{2-}\text{-HZSM-5}$  固体超强酸催化剂, 其中的  $\text{ZrO}_2$  以四方晶体存在, 具有较大的比表面积和较强的表面酸性, 用于进行酯化反应时有较好的催化反应活性<sup>[37]</sup>。

### 3.3.2.2 其它 $\text{ZrO}_2$ 负载催化剂

程时标等<sup>[38]</sup> 采用具有酸碱双功能特性的  $\text{ZrO}_2$  作催化剂载体, 以  $\text{B}_2\text{O}_3$  作催化剂, 进行了气相 Beckmann 重排反应研究。试验结果表明, 该催化剂有很高催化活性 (97.7%) 和己内酰胺选择性 (97.0%)。以  $\text{ZrO}_2$  作为载体的催化剂的催化活性优于以  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{TiO}_2$  和  $\text{MgO}$  等作载体的。他们认为这与  $\text{ZrO}_2$  载体本身具有独特的酸碱双功能特性有密切关系。Lindström B 等<sup>[39]</sup> 将  $\text{ZrO}_2$  负载 Cu 应用于合成甲醛的反应中, 同时把 Zr 催化剂与 Cr 催化剂相比较, 在低于 240 °C 下, 含 Cr 和 Zr 的催化剂对  $\text{CO}_2$  选择性几乎相同, 基本上在 90% ~ 95%,

但随着温度升高, 含 Zr 的  $\text{CO}_2$  选择性仍然高于 90%, 而含 Cr 的选择性低至 77%。不管催化剂中含铜率高或低, 含 Zr 的催化剂都对  $\text{CO}_2$  有高的选择性。

以纳米  $\text{ZrO}_2$  为载体, 铜为活性组分, 常被用于  $\text{CO}/\text{H}_2$  及  $\text{CO}_2/\text{H}_2$  合成醇反应, 与其他载体 ( $\text{ZnO}$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2$  和  $\text{TiO}_2$ ) 相比, 均呈现出较好的活性和很高的选择性, 特别是对  $\text{CO}_2/\text{H}_2$  反应的效果更佳<sup>[40]</sup>。合成气制甲醇是强放热反应, 工业上采用  $\text{Cu}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  作为催化剂, 反应温度较高, 合成气必须循环使用, 造成能耗高。而用  $\text{ZrO}_2$  作载体的催化剂则可避免这些缺点, 在反应中  $\text{ZrO}_2$  使 Cu 和 ZnO 高度分散, 稳定低价态的反应活性中心, 阻止活性组分的迁移和聚集, 从而提高催化剂的稳定性, 延长催化剂的寿命<sup>[41]</sup>。

Garcia E A 等<sup>[41]</sup>在 423 K ~ 503 K 时将 Fe, Mn 加入硫酸锆里, 通过脉冲反应考察对丁烷的转化率的影响, 分析了 Mn 对 Fe 在氧化锆上的分散性的影响。在含 2% Fe 的试样中, 丁烷异构化活性在 Mn 含量超过 0.65% 时随 Fe/Mn 摩尔比下降而下降。

Gilerrero S 等<sup>[42]</sup>考察了高比表面积  $\text{ZrO}_2$  负载 Pd 催化剂对甲烷氧化反应的影响。通过氯化氧锆和 NaOH 的沉淀反应制备的  $\text{ZrO}_2$  比表面积高达  $224 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ , 其在高温下相对稳定。与通过氢氧化铵沉淀氯化氧锆得到的  $\text{ZrO}_2$  相比, 其负载 Pd 催化剂对甲烷燃烧表现出更高的转换效率。同时发现, 将商业氢氧化锆通过 NaOH 回流处理, 得到的  $\text{ZrO}_2$  加热到 700 °C 时, 仍具有稳定的高比面积 ( $157 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ), 与其它任何方法制备的  $\text{ZrO}_2$  相比, 其负载的 Pd 催化剂呈现出最好的分散性和最高的催化活性<sup>[43]</sup>。

### 3.3.3 $\text{ZrO}_2$ 复合型催化剂

与单一的氧化物相比, 复合氧化物通常具有更大的比表面积、更好的热稳定性和机械强度以及更强的表面酸碱性, 故对于许多催化剂, 以复合氧化物作载体往往比以单一氧化物作载体具有更好的催化性能<sup>[44]</sup>。比如  $\text{TiO}_2$  在低温 (400 °C) 活化时具有一定的酸性, 但在高温活化时这些酸性位就会消失。在高温下,  $\text{Ti}^{4+}$  会被还原成  $\text{Ti}^{3+}$ , 从而产生了供电子的 L 碱位。 $\text{TiO}_2 - \text{ZrO}_2$  的表面酸碱性均大于纯  $\text{TiO}_2$  和纯  $\text{ZrO}_2$  的, 且随 Ti/Zr 摩尔比的变化而改变, 多数研究结果表明, 当 Ti/Zr = 1 时,  $\text{TiO}_2 - \text{ZrO}_2$  复合催化剂表面的酸度和碱度均达到最大值。

#### 3.3.3.1 $\text{CeO}_2 - \text{ZrO}_2$ 固溶体催化剂

$\text{ZrO}_2$  与氧化铈 ( $\text{CeO}_2$ ) 复合或固溶形成的  $\text{CeO}_2 - \text{ZrO}_2$  (CZ) 固溶体材料是一种在环保领域具有极其重要应用价值的三效催化剂 (TWC), 主要应用于汽车尾气

催化分解净化领域。所谓的 TWC 是基于在  $\text{CeO}_2$  基材料中具有可逆氧化-还原性能优越的  $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$  离子对, 通过这一离子对的反应, 汽车尾气中有害的  $\text{NO}_x$ 、 $\text{CO}_y$  和  $\text{CH}_x$  可以在不需要额外提供新的空气、氧气或提高空燃比的条件下被催化转化为对环境危害很小的  $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2$  和  $\text{H}_2\text{O}$ <sup>[45]</sup>。考虑到  $\text{CeO}_2$  基催化材料在作为 TWC 应用的时候都有较高的环境温度 (一般尾气的出缸温度会高于 700 °C), 这些催化材料的热稳定性、化学稳定性以及结构稳定性是决定它们的催化性能的关键因素。近 10 年的研究发现, 如果将  $\text{Zr}^{4+}$  引入  $\text{CeO}_2$  晶格, 将可以大大增加后者在高温时的结构稳定性并提高 TWC 的催化性能<sup>[46]</sup>, 而掺入  $\text{ZrO}_2$  后形成的  $\text{ZrO}_2 - \text{CeO}_2$  固溶体 (CZ) 已被大量研究<sup>[47]</sup>。结果发现: CZ 催化剂比  $\text{CeO}_2$  有更低的开始反应温度、更高的离子移动率、更大的氧储存容量 (Oxygen Storage Capacity, OSC) 和放氧能力<sup>[48]</sup>, 即使只加入 5% 的  $\text{ZrO}_2$ , 释氧性能也显著提高<sup>[49]</sup>。这些优势来源于在 CZ 固溶体中, 氧有更高的晶格移动能力, 而这能力则来源于 CZ 固溶体的晶格有一定的变形, 使得氧离子比在纯  $\text{CeO}_2$  中更容易从晶格中脱出参与反应, 不仅在表面的氧离子、而且在晶体内部的氧离子也可以参与氧化还原反应。而在纯  $\text{CeO}_2$  中, 通过同位素跟踪技术证明只有表面的氧离子才参与反应<sup>[50]</sup>。

为了进一步优化 CZ 材料的催化性能, 很多文献已报道了使用不同制备方法合成的不同成分的 CZ 固溶体, 各种检测手段也用于检测产物的结构和催化性能, 并研究催化机理, 常用 XRD 与 Raman 光谱表征 CZ 的结构, 而常用程序升温还原 (TPR)、程序控温脱附 (TPD) 和傅利叶变换红外光谱来检测 CZ 的催化活性<sup>[51]</sup>。通过上述的检测手段和系统的研究, 现在已基本认同的是 CZ 材料的制备方法以及后续的处理手段均可以显著地影响材料的结构与性能。还有一些研究则注重建立一种 CZ 的结构与性能的关系, 但是这一工作是较麻烦的, 因为 CZ 的结构虽与  $\text{ZrO}_2$  的结构类似, 但是更复杂。如一个 CZ 材料样品中可能会同时存在 m 相、c 相、t 相和 t' 相, 甚至还可能出现另一种亚稳态四方结构的 t'' 相<sup>[52]</sup>, 如  $\text{CeO}_2 - \text{ZrO}_2$  的二元系统相图上 (图 4a) 虚线所示<sup>[53]</sup>。图 4b 是早在 1966 年发表的  $\text{CeO}_{1.5} - \text{ZrO}_2$  的二元系统相图, 即还原后的纯  $\text{Ce}_2\text{O}_3$  与  $\text{ZrO}_2$  的二元相图<sup>[53]</sup>。图 4b 中显示, A 型纯  $\text{Ce}_2\text{O}_3$  为六方的结构。在  $\text{CeO}_{1.5}$  含量为 5% ~ 44% 范围内, 在高温下可形成连续的富 Zr 的立方相固溶体, 但是低温下将发生分解, 分解后的相组成将随原料配比有变化。而在  $\text{CeO}_{1.5}$  含量为 44% ~ 55% 范围内, 有一个 P 相, 即烧绿石相, 在  $\text{CeO}_{1.5}$  含量为 81% ~

86% 范围内有一个  $C_2$  相, 即两者形成的富 Ce 的立方相固溶体。最新研究结果还显示, 在 CZ 样品被深度还原的时候可能会出现一种还原度更低的烧绿石结构 (P-II), 而这种烧绿石结构在重新缓慢氧化的时候还有可能获得一种称为 k 相的 CZ 物质, 但可能由于当时的研究水平有限, 并没有在图 4b 中绘出后两种结构<sup>[54]</sup>。Monte R D 等<sup>[55]</sup>系统地综述了 CZ 材料的结构与性能, 列出了不同 Ce 含量的样品的还原深度, 并提出了一种在还原过程中的结构变化过程模型。而其另一篇综述报道了 CZ 样品在热处理过程中的原位 XRD 图谱, 说明了在热处理过程中, CZ 样品会有一定的晶格收缩<sup>[56]</sup>。

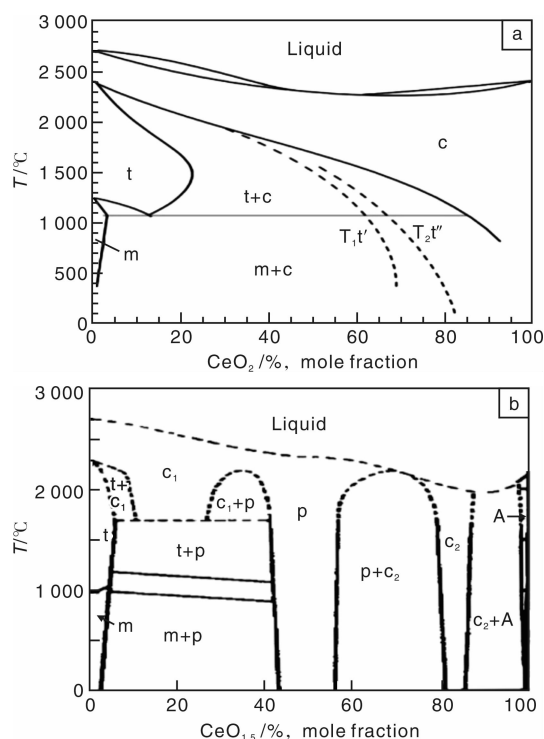


图 4 (a)  $CeO_2 - ZrO_2$  和 (b)  $CeO_{1.5} - ZrO_2$  的二元系统相图

Fig. 4 Phase diagrams of the (a)  $CeO_2 - ZrO_2$  and (b)  $CeO_{1.5} - ZrO_2$  systems

通常测定被还原后的结构需要结合 XRD 谱以及对谱进行 Rietveld 结构精修<sup>[58]</sup>, 从已报道的结果来看, 研究人员主要研究纯的 CZ 固溶体或纯的烧绿石材料 (即被完全还原后的 CZ 材料), 几乎没有报道过从立方 (或四方) 相向烧绿石结构的转变过程和中间状态。关于氧离子在交换过程中的重复能力到底如何还有待验证, 只有 Reddy 等人<sup>[58]</sup>报道了在还原过程中的可逆质量变化, 但是基本的结构和条件参数变化不明确。

作者所在课题组<sup>[59]</sup>以溶剂热法制备了一系列成分逐渐变化的  $CeO_2 - ZrO_2$  固溶体和混合氧化物粉体, 采用

典型的和自行设计的检测方法对所获材料进行了氧化-还原性质表征。根据 TPR 和 OSC 检测结果, 认为  $CeO_2 : ZrO_2 = 1:1$  是较合适作为与氧储存有关材料, 并对这一样品进行了大量的检测和分析, 结果发现, CZ 具有完全可逆的氧吸附-脱附能力, 说明 CZ 有关材料可以用于氧储存、氧缓冲和三效催化等。经严格还原后,  $Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_2$  样品的 OSC 在所有样品中有最大值, 达到  $0.44 \text{ mol } O_2/\text{mol Ce}$ , 而相关的机理分析得出, 达到这一 OSC 值的前提就是将 CZ 固溶体还原成具有烧绿石 (P-II) 结构的材料。

虽然 CZ 用于 TWC 的机理已基本清晰, 但一些细节的原理还有待研究, 如催化反应过程中的机理、催化剂的结构转变及其机理尚有争议, 如何更好地提升催化剂的性能等还有待开发。在环保要求越来越高、然而汽车数量却在持续指数增加的今天, 开发尾气催化净化的材料将具有广阔前景。

### 3.3.3.2 其它类型的 $ZrO_2$ 复合材料

Sun W 等<sup>[60]</sup>采用反相微乳液法制备了  $WO_3/ZrO_2$  纳米催化剂, 将其应用于固定床的反应, 并与使用溶胶-凝胶法制备的催化剂进行对比, 结果表明: 反相微乳液法制得的催化剂有更高的反应活性和酸性。Tajima M 等<sup>[61]</sup>研究了  $TiO_2 - ZrO_2$  负载的不同金属 (V, M, Mo, Fe, Mn, Co 和 Ni) 氧化物催化剂对 CFC113 分解反应的催化性能。结果表明,  $WO_3/TiO_2 - ZrO_2$  催化剂具有最高的活性及稳定性, 在  $350^\circ\text{C}$  时 CFC113 的转化率可达 90%, 而且反应 70 h 转化率基本无变化。活性提高的原因主要是负载氧化钨后催化剂的酸性得到增强。但 CFC113 在  $WO_3/TiO_2 - ZrO_2$  催化剂上会生成与  $CO_2$  等量的 CO, 若加入一定量的  $Pt/TiO_2 - ZrO_2$  催化剂, 则可大大降低反应产物中 CO 的产率 ( $< 5\%$ ), 且在反应 150 h 内 CFC113 的转化率可始终保持在 95%。Maity S K 等<sup>[62]</sup>将  $Mo/TiO_2 - ZrO_2$  催化剂用于噻吩加氢脱硫和四氢呋喃加氢脱氧反应, 其催化活性均明显大于  $Mo/TiO_2$  和  $Mo/ZrO_2$ , 并且当载体中的  $Zr/Ti = 65/35$  时, 两个反应的活性均达到最大值。氧化锡 ( $SnO_2$ ) 是优良的气敏材料, 将  $SnO_2$  掺杂在  $ZrO_2$  基体上可以制作气体探测器。Selim M S<sup>[63]</sup>将制得的  $SnO_2 - ZrO_2$  薄膜用于  $H_2S$  气体探测, 响应时间小于 10 s, 灵敏度大于 99%, 恢复时间小于 5 min。

## 4 结 语

随着热障涂层工作温度的不断提高, 如何获得性能更可靠、寿命更长的热障涂层将是研究人员所面临的巨大挑战; 选用更好的  $ZrO_2$  稳定剂和更好的隔热材料,



从材料、结构、工艺入手进一步提高 TBC 的抗热震性能和隔热效果, 将是未来 TBC 研究的重点; 而开发新的高性能 TBC 制备技术、优化现有的 EB-PVD、等离子体喷射沉积设备, 获得改善提高材料性能的工艺也是工程技术人员的一大课题。

$\text{ZrO}_2$  的化学性质与其应用是除陶瓷类应用外的另一大领域, 其独特的双重酸、碱性表面决定了其在催化领域的不可替代的地位,  $\text{ZrO}_2$  基催化材料具有重要的发展前景。开拓  $\text{ZrO}_2$  的新催化领域、研发新型复合催化材料等方面仍将有大量工作要做, 研讨  $\text{ZrO}_2$  在新型催化剂中的作用与地位、探究  $\text{ZrO}_2$  的结晶形态与化学性质的关系、结合第一原理计算催化机理、基于  $\text{ZrO}_2$  设计与制备新催化材料等领域具有广阔的发展前景, 也是有可能实现新的突破的领域, 需要广大科研工作者投入大量的精力开展研究。

#### 参考文献 References

- [1] Zirconia (锆) [EB/OL]. (2013-12-05) [2013-12-10] <http://www.chazidian.com/baike/904572/>.
- [2] Cao X Q, Vassen R, Stoeber D. Ceramic Materials for Thermal Barrier Coatings[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2004, 24(1): 1-10.
- [3] Lin Feng (林 锋), Jiang Xianliang (蒋显亮). 热障涂层的研究进展[J]. *Functional Materials* (功能材料), 2003, 34(3): 254-261.
- [4] Ding Zhangxing (丁彰雄). 热障涂层的研究动态及应用[J]. *China Surface Engineering* (中国表面工程), 1999, (2): 31-37.
- [5] Wang Liqiang (王利强), Yan Dianran (阎殿然), He Jining (何继宁), et al. 热障涂层研究状况及进展[J]. *The New Technology and New Process* (新技术新工艺), 2002, (3): 34-36.
- [6] Zhu C, Li P, Javed A, et al. An Investigation on The Microstructure and Oxidation Behavior of Laser Remelted Air Plasma Sprayed Thermal Barrier Coatings[J]. *Surface & Coatings Technology*, 2012, 206(18): 3 739-3 746.
- [7] Wang Y Z, Wu W, Hua J J, et al. Microstructure Characterization and Thermal Conductivity Analysis of Plasma Sprayed  $\text{ZrO}_2$  Coatings[J]. *J Inorg Mater*, 2012, 27(5): 550-554.
- [8] Song Xiwen (宋希文), Yu Haitao (于海涛), Niu Xiaoqing (牛晓庆), et al. 稀土掺杂  $\text{ZrO}_2$  基热障涂层陶瓷材料研究进展[J]. *Journal of Inner Mongolia University of Science and Technology* (内蒙古科技大学学报), 2009, 28(3): 287-292.
- [9] Wang H, Dinwiddie R B. Characterization of Thermal Barrier Coatings Using Thermal Methods[J]. *Adv Funct Mater*, 2001, 3(7): 465-468.
- [10] Schulz U, Leyens C, Fritscher K, et al. Some Recent Trends in Research and Technology of Advanced Thermal Barrier Coatings[J]. *Aerospace Science and Technology*, 2003, 7: 73-80.
- [11] Clarke D R. Materials Selection Guidelines for Low Thermal Conductivity Thermal Barrier Coatings[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2003, 163: 67-74.
- [12] Stöver D, Pracht G., Lehmann H, et al. New Material Concepts for The Next Generation of Plasma Sprayed Thermal Barrier Coatings[J]. *J Therm Spray Technol*, 2004, 13(1): 76-83.
- [13] Ji Xiaojian (纪小健), Li Hui (李 辉), Li Zhuixin (栗卓新), et al. 热障涂层的研究进展及其在燃气轮机的应用[J]. *Gas Turbine Technology* (燃气轮机技术), 2008, (21): 2.
- [15] Cao X, Vassen R, Fischer W, et al. Lanthanum-Cerium Oxide as A Thermal Barrier-Coating Material for High-Temperature Applications[J]. *Adv Mater*, 2003, 15(17): 1 438-1 442.
- [16] Lee C H, Kim H K, Choi H S. Phase Transformation and Bond Coat Oxidation Behavior of Plasma-Sprayed Zirconia Thermal Barrier Coating [J]. *Surf Coat Technol*, 2000, 124(1): 1-12.
- [17] Dai H, Zhong X, Li J, et al. Thermal Stability of Double-Ceramic-Layer Thermal Barrier Coatings with Various Coating Thickness[J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2006, 433(1-2): 1-7.
- [18] Matsumoto M, Aoyama K, Matsubara H, et al. Thermal Conductivity and Phase Stability of Plasma Sprayed  $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3$  Coatings [J]. *Surf Coat Technol*, 2005, 194(1): 31-35.
- [19] Liu Chunbo (刘纯波), Lin Feng (林 锋), Jiang Xianliang (蒋显亮). 热障涂层的研究现状与发展趋势[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals* (中国有色金属学报), 2007, 17(1): 1-13.
- [20] Chen Xiaowen (陈小文), Bai Xinde (白新德), Deng Pingye (邓平晔), et al. 升温条件下  $\text{Zr-H}_2\text{O}$  系电位-pH 平衡图[J]. *Rare Metal Materials and Engineering* (稀有金属材料与工程), 2004, (7): 43-46.
- [21] Dean J A. *Lange's Handbook of Chemistry* [M]. New York: McGraw-Hill, 1999.
- [22] Christensen A, Carter E A. First-Principles Study of The Surfaces of Zirconia[J]. *Phys Rev B*, 1998, 58(12): 8 050-8 064.
- [23] Na S H, Park C H. First-Principles Study of The Surface of Wurtzite ZnO and ZnS -Implications for Nanostructure Formation [J]. *Journal of The Korean Physical Society*, 2009, 54(2): 867-872.
- [24] Zhao Yubao (赵玉宝), Li Wei (李 伟), Zhao Minghui (张明慧), et al.  $\text{ZrO}_2$  晶相对 Mo 基纳米结构  $\text{ZrO}_2$  加氢脱硫催化剂活性的影响[J]. *Acta Petrolei Sinica (Petroleum Processing)* (石油学报) (石油加工), 2002, 18(5): 21-27.
- [25] Yadav G D, Nair J J. Sulfated Zirconia and Its Modified Versions as Promising Catalysts for Industrial Processes[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 1999, 33: 1-48.

- [26] Rao Xiaoxiao(饶晓晓), Hu Shubing(胡树兵). 纳米  $\text{ZrO}_2$  应用现状及前景研究[J]. *Materials Review* (材料导报), 2007, 21(feature viii): 143–146.
- [27] Li Yangwei(李映伟), He Dehua(贺德华), Yuan Yubin(袁余斌), *et al.* 纳米二氧化锆催化剂上一氧化碳加氢合成异丁烯[J]. *Chinese Journal of Catalysis* (催化学报), 2002, 23(2): 185–190.
- [28] Liu Xinmei(刘欣梅), Yan Zifeng(阎子峰), Lu G Q. 介孔纳米二氧化锆的微观结构及其应用[J]. *Chinese Science Bulletin* (科学通报), 2004, 49(6): 522–527.
- [29] Watanabe M, Inomata H, Arai K. Catalytic Hydrogen Generation from Biomass (Glucose and Cellulose) with  $\text{ZrO}_2$  in Supercritical Water [J]. *Biomass Bioenergy*, 2002, 22(5): 405–410.
- [30] Liu X M, Lu G Q, Yan Z F. Nanocrystalline Zirconia as Catalyst Support in Methanol Synthesis [J]. *Appl Catal, A-Gen*, 2005, 279(1–2): 241–245.
- [31] Yang Shumei(杨淑梅), Deng Shuhua(邓淑华), Huang Huimin(黄惠民), *et al.* 二氧化锆负载催化剂的应用[J]. *Industrial Catalysis* (工业催化), 2003, 11(10): 39–43.
- [32] Liao Liewen(廖列文), Zhu Xuewen(朱学文), Zhang Mingyue(张明月), *et al.* 无机功能材料二氧化锆的应用及研究进展[J]. *Guangdong Chemical* (广东化工), 2001, (6): 2–4.
- [33] Armelao L, Eisenmenger-Sittner C, Groenewolt M, *et al.* Zirconium and Hafnium Oxoclusters as Molecular Building Blocks for Highly Dispersed  $\text{ZrO}_2$  or  $\text{HfO}_2$  Nanoparticles in Silica Thin Films[J]. *J Mater Chem*, 2005, 15(18): 1 838–1 848.
- [34] Yadav G D, Sengupta S. Friedel-Crafts Alkylation of Diphenyl Oxide with Benzyl Chloride over Sulphated Zirconia[J]. *Org Process Res Dev*, 2002, 6(3): 256–262.
- [35] Srinivasan R, Keogh R A, Davis B H. Sulfated Zirconia Catalysts: Are Brønsted Acid Sites The Source of The Activity? [J]. *Catal Lett*, 1996, 36(1–2): 51–57.
- [36] Ji Shan(季山), Liao Shijun(廖世军), Wang Lefu(王乐夫). 具有 ZSM-11 结构的分子筛型  $\text{SO}_4^{2-}/\text{Zr}$ -ZSM-11 超强酸的制备[J]. *Molecular Catalysis* (分子催化), 2001, (3): 17–20.
- [37] Baidu Encyclopaedia(百度百科). *Solid Super Acid* (固体超强酸) [EB/OL]. (2013–4–18) [2013–12–20]. <http://baike.baidu.com/view/408485.htm>.
- [38] Cheng Shibiao(程时标), Xu Boqing(徐柏庆), Wu Wei(吴巍). 制备方法对  $\text{B}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$  催化剂结构及其催化性能的影响[J]. *Acta Petrolei Sinica* (Petroleum Processing) (石油学报) (石油加工), 2002, 18(4): 1–8.
- [39] Lindström B, Pettersson L J. Hydrogen Generation by Steam Reforming of Methanol over Copper-Based Catalysts for Fuel Cell Applications[J]. *Int J Hydrogen Energy*, 2001, 26(9): 923–933.
- [40] Liu Lijuan(刘丽娟), Wang Jikui(王济奎). 纳米二氧化锆催化剂的制备与应用[J]. *Advances in Fine Petrochemical* (精细石油化工进展), 2005, 6(8): 46–48.
- [41] Cortright R D, Dumesic J A. *Low-Temperature Hydrocarbon Production from Oxygenated Hydrocarbons*; US, 20030220531 [P]. 2003.
- [42] Guerrero S, Araya P, Wolf E E. Methane Oxidation on Pd Supported on High Area Zirconia Catalysts[J]. *Appl Catal, A-Gen*, 2006, 298(1): 243–253.
- [43] Wang Guoying(王国营), Shao Zhongcai(邵忠财), Gao Jinglion(高景龙), *et al.* 纳米氧化锆在催化领域中的应用[J]. *Chemical Intermediates* (化工中间体), 2007, (11): 24–28.
- [44] Mao Dongsun(毛东森), Lu Guanzhong(卢冠忠), Chen Qingling(陈庆龄). 钛锆复合氧化物载体的制备、物化性质及在催化反应中的应用[J]. *Chinese Journal of Catalysis* (催化学报), 2004, 25(6): 501–510.
- [45] Fernandez-Garcia M, Martinez-Arias A, Iglesias-Juez A, *et al.* Structural Characteristics and Redox Behavior of  $\text{CeO}_2$ – $\text{ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  Supports[J]. *J Catal*, 2000, 194(2): 385–392.
- [46] Dimonte R, Fornasiero P, Desinan S, *et al.* Thermal Stabilization of  $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$  Oxygen Storage Promoters by Addition of  $\text{Al}_2\text{O}_3$ : Effect of Thermal Aging on Textural, Structural, and Morphological Properties[J]. *Chem Mater*, 2004, 16(22): 4 273–4 285.
- [47] Hernandez J C, Hungria A B, Perez-Omil, J A, *et al.* Structural Surface Investigations of Cerium-Zirconium Mixed Oxide Nanocrystals with Enhanced Reducibility[J]. *J Phys Chem C*, 2007, 111(26): 9 001–9 004.
- [48] Fernandez-Garcia M, Wang X, Belver C, *et al.* Ca Doping of Nanosize Ce-Zr And Ce-Tb Solid Solutions: Structural and Electronic Effects [J]. *Chem Mater*, 2005, 17(16): 4 181–4 193.
- [49] Abdollahzadeh-Ghom S, Zamani C, Andreu T, *et al.* Improvement of Oxygen Storage Capacity Using Mesoporous Ceria-Zirconia Solid Solutions[J]. *Appl Catal, B*, 2011, 108(1–2): 32–38.
- [50] Madier Y, Descorme C, Le Govic, A M, *et al.* Oxygen Mobility in  $\text{CeO}_2$  and  $\text{Ce}_x\text{Zr}_{(1-x)}\text{O}_2$  Compounds: Study by Co Transient Oxidation and  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$  Isotopic Exchange[J]. *J Phys Chem B*, 1999, 103(50): 10 999–11 006.
- [51] Atribak I, Such-Basanez I, Bueno-Lopez A, *et al.* Comparison of The Catalytic Activity of  $\text{MO}_2$  ( $\text{M} = \text{Ti}, \text{Zr}, \text{Ce}$ ) for Soot Oxidation Under  $\text{NO}_x/\text{O}_2$  [J]. *J Catal*, 2007, 250(1): 75–84.
- [52] Ahniyaz A, Watanabe T, Yoshimura M. Tetragonal Nanocrystals from The  $\text{Zr}_{0.5}\text{Ce}_{0.5}\text{O}_2$  Solid Solution by Hydrothermal Method[J]. *J Phys Chem B*, 2005, 109(13): 6 136–6 139.
- [53] Varez A, Garcia-Gonzalez E, Sanz J. Cation Miscibility in

- $\text{CeO}_2$ - $\text{ZrO}_2$  Oxides with Fluorite Structure. A Combined TEM, SAED and XRD Rietveld Analysis [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2006, 16: 4 249 – 4 256.
- [54] Yeste M P, Hernandez J C, Bernal S, *et al.* Redox Behavior of Thermally Aged Ceria-Zirconia Mixed Oxides. Role of Their Surface and Bulk Structural Properties [J]. *Chemistry of Materials*, 2006, 18(11): 2 750 – 2 757.
- [55] Monte R D, Kaspar J. Nanostructured  $\text{CeO}_2$ - $\text{ZrO}_2$  Mixed Oxides [J]. *J Mater Chem*, 2005, 15(6): 633 – 648.
- [56] Fernández-García M, MartíÑez-Arias A, Hanson J C, *et al.* Nanostructured Oxides in Chemistry: Characterization and Properties [J]. *Chem Rev*, 2004, 104: 4 063 – 4 104.
- [57] Omata T, Kishimoto H, Otsuka-Yao-Matsuo S, *et al.* Vibrational Spectroscopic and X-Ray Diffraction Studies of Cerium Zirconium Oxides with Ce/Zr Composition Ratio = 1 Prepared by Reduction and Successive Oxidation of  $\text{T}' - (\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5})\text{O}_2$  Phase [J]. *J Solid State Chem*, 1999, 147(2): 573 – 583.
- [58] Reddy B M, Lakshmanan P, Bharali P, *et al.* Influence of Alumina, Silica, and Titania Supports on The Structure and Oxidation Activity of  $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$  Nanocomposite Oxides [J]. *J Phys Chem C*, 2007, 111(28): 10 478 – 10 483.
- [59] Ouyang J, Yang H, Tang A. Investigation of The Oxygen Exchange Property and Oxygen Storage Capacity of  $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$  Nanocrystallites [J]. *J Phys Chem C*, 2009, 113(17): 6 921 – 6 928.
- [60] Sun W, Xu L, Chu Y, *et al.* Controllable Synthesis, Characterization and Catalytic Properties of  $\text{WO}_3/\text{ZrO}_2$  Mixed Oxides Nanoparticles [J]. *J Colloid Interface Sci*, 2003, 266(1): 99 – 106.
- [61] Tajima M, Niwa M, Fujii Y, *et al.* Decomposition of Chlorofluorocarbons on  $\text{W}/\text{TiO}_2$ - $\text{ZrO}_2$  [J]. *Appl Catal, B-Environ*, 1997, 14(1–2): 97 – 103.
- [62] Maity S K, Rana M S, Bej S K, *et al.*  $\text{TiO}_2$  –  $\text{ZrO}_2$  Mixed Oxide as A Support for Hydrotreating Catalyst [J]. *Catal Lett*, 2001, 72(1–2): 115 – 119.
- [63] Selim M S. Room Temperature Sensitivity of  $\text{SnO}_2$  –  $\text{ZrO}_2$  Sol-Gel Thin Films [J]. *Sens Actuators, A*, 2000, 84(1–2): 76 – 80.