

[Article]

www.chem.pku.edu.cn/whxb

柠檬酸溶胶-凝胶法制备的 $Ce_{1-x}Zr_xO_2$: 结构及其氧移动性

叶青 王瑞璞 徐柏庆*

(清华大学化学系, 有机光电子与分子工程教育部重点实验室, 分子催化与定向转化研究室, 北京 100084)

摘要 采用 XRF、XRD、Raman、XPS、 H_2 -TPR 以及与氟离子刻蚀相结合的 XPS 等表征技术对柠檬酸溶胶-凝胶法制备的 $Ce_{1-x}Zr_xO_2$ ($0 \leq x \leq 1$) 样品的结构及其氧移动性进行了研究. 结果表明, $Ce_{1-x}Zr_xO_2$ 样品的晶型结构对其氧的移动性有明显影响. 当 $x \leq 0.15$ 时, $Ce_{1-x}Zr_xO_2$ 以立方 CeO_2 相 $Ce-Zr-O$ 固溶体存在, 随着 Zr 含量的逐渐增加, CeO_2 晶胞体积减小、氧空位浓度增加, 氧移动性逐渐增强; 当 $x > 0.15$ 时, 形成四方 ZrO_2 相和立方 CeO_2 相 $Ce-Zr-O$ 固溶体的混合物, 随着 Zr 含量的逐渐增加, 四方 ZrO_2 相的含量增加、氧空位浓度减小, 氧移动性逐渐减弱. 因此, $Ce_{0.85}Zr_{0.15}O_2$ 样品具有最高的氧移动性.

关键词: $Ce_{1-x}Zr_xO_2$, 溶胶-凝胶法, 氧移动性, 氧空位, CeO_2 基固溶体

中图分类号: O643

Structure and Oxygen Mobility of $Ce_{1-x}Zr_xO_2$ Prepared by Citric Acid Sol-gel Method

YE, Qing WANG, Rui-Pu XU, Bo-Qing*

(Innovative Catalysis Program, Key Laboratory of Organic Optoelectronics & Molecular Engineering, Department of Chemistry, Tsinghua University, Beijing 100084, P. R. China)

Abstract The structure and oxygen mobility of $Ce_{1-x}Zr_xO_2$ ($0 \leq x \leq 1$) samples prepared by citric acid sol-gel method were characterized by XRF, XRD, Raman, XPS, Ar^+ etching-XPS and H_2 -TPR. The data showed that the crystalline structure of $Ce_{1-x}Zr_xO_2$ can significantly affect the oxygen mobility. When $x \leq 0.15$, the samples were found to exist as cubic $Ce-Zr-O$ solid solutions. An increase in x resulted in a shrinking of the crystal unit volume, an increasing in the number of oxygen vacancies, and an increasing in the oxygen mobility as well. When $x > 0.15$, $Ce_{1-x}Zr_xO_2$ existed in a mixed phases of tetragonal and cubic $Ce-Zr-O$ solid solutions; the percentage of tetragonal phase increased, oxygen vacancies decreased and oxygen mobility reduced with increasing x in these samples. Therefore, this present work shows that oxygen mobility in the $Ce_{0.85}Zr_{0.15}O_2$ sample is the highest.

Keywords: $Ce_{1-x}Zr_xO_2$, Sol-gel method, Oxygen mobility, Oxygen vacancy, CeO_2 -based solid solution

自 20 世纪 90 年代以来, CeO_2 被广泛应用于各种催化剂体系中, 其作用主要集中在: (1) 促进贵金属的分散性和稳定性^[1]; (2) 通过 Ce^{4+}/Ce^{3+} 变换 $2CeO_2 = Ce_2O_3 + 1/2O_2$ (氧化气氛中为 CeO_2 , 还原气氛中为 Ce_2O_3)^[2], 表现出优良的储氧能力(OSC), 有助于消除汽车尾气中的 NO_x 、CO 和碳氢化合物(HC). 因此, CeO_2

成为 CO 氧化^[3], 水煤气变换(WGS)和三效催化转化技术中的有效添加剂. 但由于 CeO_2 本身的热稳定性较差, 容易烧结, 使其储氧性能受损^[4], 限制了 CeO_2 的应用效果, 因此提高其热稳定性和储氧能力具有重要的意义. 人们发现在 CeO_2 中添加过渡金属和非金属^[5-6], 如: Al^{3+} , Si^{4+} , Ti^{4+} , Zr^{4+} , 可以改善 CeO_2 的热稳

Received: June 15, 2005; Revised: July 12, 2005. *Correspondent, E-mail: bqxu@mail. tsinghua. edu. cn; Tel&Fax: 010-62792122.

国家自然科学基金(20125310, 20590360)资助项目

定性和储氧能力,其中以 $Ce_{1-x}Zr_xO_2$ 为最好.而且 $Ce_{1-x}Zr_xO_2$ 本身对 CO 、 CH_4 和 C_2H_6 的催化氧化具有较好的活性^[7-11].有关 CeO_2-ZrO_2 的氧化还原性和储氧能力(OSC)的报道很多^[12-13],但对其氧移动性研究较少,而氧化物的氧移动性对催化氧化反应和抑制催化剂失活起着重要的作用.例如:Ce部分取代La形成具有高氧移动性的缺陷结构 $La_{1-x}Ce_xCoO_3$,可明显提高甲烷催化燃烧反应活性^[14].有高氧移动性的 $Ph/Pr-Ce$ 对 N_2O 分解反应的活性明显高于 Rh/CeO_2 ^[15]. $Ce_{1-x}Zr_xO_2$ 的制备方法有很多,如:高能球磨法、共沉淀法、溶胶-凝胶法和水热法等^[16-17],其中溶胶-凝胶法能制得高均匀性样品.本研究采用柠檬酸溶胶-凝胶技术制备了系列 $Ce_{1-x}Zr_xO_2$ 样品,研究了它们的组成、结构和氧移动性的关系.

1 实验部分

将不同比例的 $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ (分析纯,北京新华化学试剂厂)和 $ZrO(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ (分析纯,北京刘李店化工厂)溶液加入到等摩尔的柠檬酸(分析纯,北京益利精细化学品有限公司)溶液中,得混合液.将混合液在 $95 \sim 100^\circ C$ 搅拌下蒸发至透明凝胶,将凝胶在 $120^\circ C$ 烘干,然后再在 $800^\circ C$ 焙烧 5 h,得到不同组成 $Ce_{1-x}Zr_xO_2$ 样品.

采用日本岛津生产的 XRF-1700 型 X 荧光分析仪测定样品组成,用 Rh 靶作为激发源,40 kV、70 mA,质量比为 1:1 纯 CeO_2 和 ZrO_2 为标定物,结果(表 1)表明测得组成与投料组成相一致;XRD 测试在 Bruker 公司 D8 型 X 射线粉末衍射仪上进行,Cu K_α 射线, Ni 滤光源,光源波长为 $\lambda = 0.15418$ nm,扫描速率为 $0.02^\circ \cdot s^{-1}$,管压 40 kV,管流 30 mA. Raman 光谱测定在 Renishaw 的 RM2000 型共焦显微拉曼仪上进行,He-Ne 激光(623.8 nm),扫描范围为 $50 \sim$

1000 cm^{-1} ,扫描步长为 1 cm^{-1} ;X射线光电子能谱(XPS)在 AEM PH15300 型 X 射线光电子能谱仪上进行,Al K_α 靶,分辨率大于 0.1 eV,利用污染碳(C 1s, $E_B = 284.6$ eV)为内标校正能量标尺, 1.33×10^{-7} Pa.样品在测量前预先在 $650^\circ C$ 用 CO_2 处理 20 min; Ar 离子刻蚀-XPS(Ar⁺刻蚀-XPS),在 Leybold-Heraeus-Shenyang SKL-12 生产的 VG CLAM4 能谱仪上完成.样品测试采用 Al K_α (1486.5 eV),仪器腔内压强 1.07×10^{-7} Pa.采用 AG21Ar⁺离子枪对样品做大束斑刻蚀,加速电压 2~3 kV,工作电流 20 μA .

H_2 -TPR 测试在自制的程序升温还原装置上进行,热导池检测,样品用量 50 mg,样品在 Ar 气中 $600^\circ C$ 预处理 2 h,以脱除表面吸附的碳酸根^[18],降至室温后,切换流速为 20 $mL \cdot min^{-1}$ 的 5% H_2/N_2 混合气,以 $15^\circ C \cdot min^{-1}$ 的速率升温至 $950^\circ C$,然后保持恒温 30 min.

2 结果与讨论

2.1 $Ce_{1-x}Zr_xO_2$ 的结构特点

通常在温度低于 $1400^\circ C$ 时, $Ce_{1-x}Zr_xO_2$ 可以立方相、四方相、单斜相以及 t 、 t' 、 t'' 亚稳相形式存在.由于阳离子(Ce^{4+} 和 Zr^{4+})的扩散速率远小于氧离子(O^{2-})的扩散速率^[19],文献中有关 $Ce_{1-x}Zr_xO_2$ 样品晶相组成的数据差别较大.我们采用 XRD、Raman 和 Ar⁺刻蚀-XPS 对 $Ce_{1-x}Zr_xO_2$ 的晶相结构进行了表征.

2.1.1 X-ray diffraction (XRD)

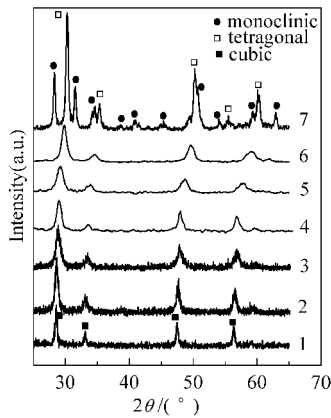
图 1 和表 1 为 XRD 结果.可以看出, $x \leq 0.15$ 时,只出现立方 CeO_2 相(PDF34-0394),相应的 CeO_2 相衍射峰从 $x=0$ 时的 $2\theta \approx 28.6^\circ$, 47.68° 位移至 $x=0.15$ 时的 $2\theta \approx 29^\circ$, 48° ,晶胞参数“ a ”从 0.5427 nm 减少到 0.5391 nm,这是由于离子半径小于 Ce^{4+} (0.094 nm)的 Zr^{4+} (0.086 nm)^[20] 进入 CeO_2 晶格中,使

表 1 $Ce_{1-x}Zr_xO_2$ 样品的组成、比表面积、O 1s-XPS 和还原特点

Table 1 Composition, surface area, O 1s-XPS and H_2 -TPR data of $Ce_{1-x}Zr_xO_2$ samples

Sample	x^*	$S_{BET}/(m^2 \cdot g^{-1})$	a/nm	O 1s-XPS **			TPR
				A_1	A_2	A_2/A_1	$Y(\%)^{***}$
ZrO_2	0.99	2.63	—	26141	12612	0.48	—
$Ce_{0.2}Zr_{0.8}O_2$	0.80	3.00	0.5176	27416	23040	0.84	97.2
$Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_2$	0.51	17.1	0.5289	—	—	—	43.8
$Ce_{0.75}Zr_{0.25}O_2$	0.25	32.1	0.5426	28620	30014	1.05	70.7
$Ce_{0.85}Zr_{0.15}O_2$	0.16	34.3	0.5391	31823	36266	1.14	74.9
$Ce_{0.95}Zr_{0.05}O_2$	0.06	23.1	0.5418	28446	28686	1.01	66.6
CeO_2	0.00	8.90	0.5427	30850	21943	0.71	37.4

* x in $Ce_{1-x}Zr_xO_2$ measured by XRF; ** A_1 and A_2 denote the XPS peak area shown in Fig.4; *** reduction percentage of $CeO_2(\%)$

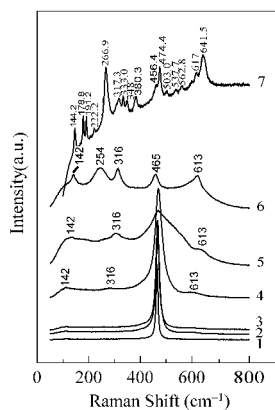
图1 $Ce_{1-x}Zr_xO_2$ 样品的 X 射线衍射图Fig.1 XRD patterns of $Ce_{1-x}Zr_xO_2$ samples

- (1) $x=0$; (2) $x=0.05$; (3) $x=0.15$; (4) $x=0.25$; (5) $x=0.5$;
(6) $x=0.8$; (7) $x=1$

CeO_2 晶胞收缩所致,表明此时形成了具有立方 CeO_2 相结构的Ce-Zr-O固溶体.这与Roitti等^[21]的研究结果相一致.当样品中 $x > 0.15$ 时,衍射峰呈现不对称性,对峰形解叠表明在这些样品中同时存在四方 ZrO_2 相和立方 CeO_2 相, CeO_2 相的衍射峰从 $x=0.25$ 时的 $2\theta \approx 29^\circ$, 47.8° 移至 $x=0.8$ 时的 $2\theta \approx 29.8^\circ$, 49.6° ,晶格参数“ a ”从 0.5426 nm 减少到 0.5176 nm .表明此时的立方 CeO_2 相实际上也是Ce-Zr-O固溶体相.因此, $x > 0.15$ 时,样品为四方 ZrO_2 相和立方 CeO_2 相Ce-Zr-O固溶体的混合物.纯 $ZrO_2(x=1)$ 以四方相和单斜相(28.1° 和 31.3°)混合相存在.

2.1.2 Raman 和 Ar^+ 刻蚀-XPS

XRD 技术对高分散和低浓度组分敏感性较低,难以测定 $Ce_{1-x}Zr_xO_2$ 结构中可能存在的 t' 、 t'' 和 ν' 亚稳相^[22].考虑到Raman技术对于M—O伸缩有较好的敏

图2 $Ce_{1-x}Zr_xO_2$ 样品的 Raman 谱图Fig.2 Raman spectra of $Ce_{1-x}Zr_xO_2$ samples

- (1) $x=0$; (2) $x=0.05$; (3) $x=0.15$; (4) $x=0.25$; (5) $x=0.5$;
(6) $x=0.8$; (7) $x=1$

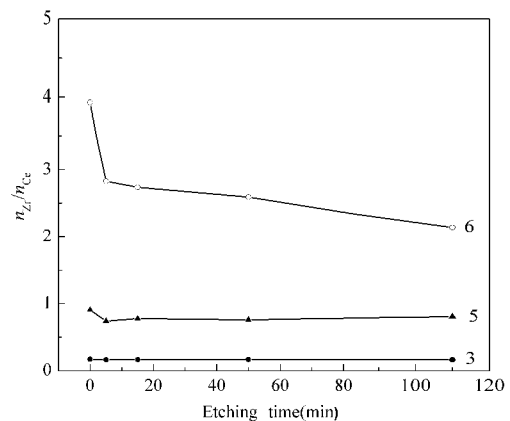
感性^[23],我们对 $Ce_{1-x}Zr_xO_2$ 样品的结构采用 Raman 技术进行了表征,结果见图 2.可以看出,当 $x \leq 0.15$ 时,只在 465 cm^{-1} 处显示了 F_{2g} 立方结构特征峰($Fm3m$ 空间点群)^[24];而在 $x > 0.15$ 时,不仅有 465 cm^{-1} 处的立方结构特征峰,而且在 142 、 254 、 316 、 455 、 590 和 613 cm^{-1} 处出现了与 $A_{1g}+2B_{1g}+3E_g$ 振动有关的四方 ZrO_2 相的Raman 特征峰(空间点群 $P42/nmc$)^[25].图中未出现 t' 、 t'' 和 ν' 亚稳相^[19].纯 $ZrO_2(x=1)$ 中只存在四方相(146 、 266 、 317 、 333 、 456 、 474 、 641 cm^{-1})和单斜相(178 、 191 、 222 、 348 、 503 、 537 、 562 、 617 cm^{-1}),不存在立方相,这与XRD和 $Ce_{1-x}Zr_xO_2$ 相图^[22]结果相一致.

为进一步验证以上结果,对 $Ce_{1-x}Zr_xO_2$ 进行了 Ar^+ 刻蚀-XPS 分析,结果见图 3.由图 3 可以看出,对于 $Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_2$,随着刻蚀时间增加, n_{Zr}/n_{Ce} 比值迅速减少,然后基本保持稳定,表明此样品的表面“浅层”部分 ZrO_2 较多,而深层部分 n_{Zr}/n_{Ce} 比变化较小表明形成了均匀的Ce-Zr-O固溶体.对于 $Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_2$, n_{Zr}/n_{Ce} 比只是在开始部分缓慢减少,然后保持稳定,表明此时 ZrO_2 较少,样品主要以 Ce-Zr-O 固溶体形式存在.对于 $Ce_{0.85}Zr_{0.15}O_2$, n_{Zr}/n_{Ce} 比例随着刻蚀时间增加保持不变,表明 Ce 和 Zr 分布均匀,它们完全形成了 Ce-Zr-O 固溶体,这与 XRD 和 Raman 的结果相一致.

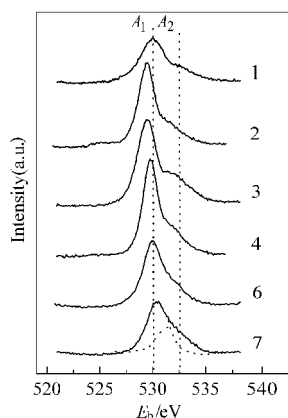
2.2 $Ce_{1-x}Zr_xO_2$ 的氧移动性

2.2.1 O 1s-XPS

由于氧在 CeO_2 中的扩散是空位机理^[26],所以氧空位与氧的移动性密切相关,而氧空位可以通过O 1s-XPS检测.图4为 $Ce_{1-x}Zr_xO_2$ 的O 1s-XPS谱图,由图可见,O 1s-XPS由双峰组成,结合能较低的峰($E_b=529.5$

图3 不同样品的 n_{Zr}/n_{Ce} 比随 Ar^+ 刻蚀时间的变化情况Fig.3 Curves of n_{Zr}/n_{Ce} vs Ar^+ -etching time of $Ce_{1-x}Zr_xO_2$ samples

- (3) $x=0.15$; (5) $x=0.5$; (6) $x=0.8$

图4 $\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$ 样品的 O 1s-XPS 谱图Fig.4 O 1s-XPS spectra of $\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$ samples

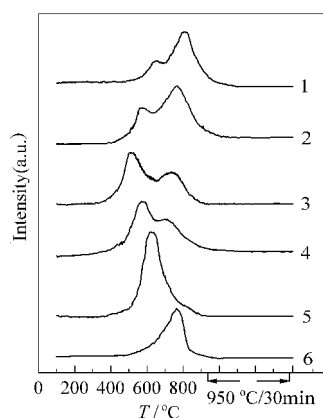
- (1) $x=0$; (2) $x=0.05$; (3) $x=0.15$; (4) $x=0.25$; (6) $x=0.8$;
(7) $x=1$

eV)为表面晶格氧,结合能较高的峰($E_b=532.3$ eV)为吸附氧(吸附水的 $-\text{OH}^{[27]}$ 和 CO_3^{2-} 的 $\text{C}-\text{O}^{[27]}$).因为 $\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$ 样品在测量前已用 CO_2 在 650°C 处理,所以应该没有吸附水的XPS信号.表1给出了由高斯解析得到的晶格氧(A_1)和吸附氧(A_2)的XPS面积结果. Palmqvist等^[28]认为吸附氧的XPS峰源于氧空位捕获的碳酸根物种,通过比较吸附氧的XPS峰强度可以比较氧空位的量.当 $x \leq 0.15$ 时, $\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$ 以立方结构存在,随 x 逐渐减小,吸附氧峰面积 A_2 (或 A_2/A_1 比值)逐渐降低,即氧空位浓度降低;当 $x > 0.15$ 时, $\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$ 以立方和四方相的混合物存在,随着 x 减少,吸附氧面积 A_2 或(A_2/A_1)增加,即氧空位增多.因此, $\text{Ce}_{0.85}\text{Zr}_{0.15}\text{O}_2$ 样品具有最高的吸附氧峰面积 A_2 (或最高的 A_2/A_1 比值),表明其氧空位最多.

2.2.2 H_2 -TPR

图5为 $\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$ 的 H_2 -TPR结果.纯 ZrO_2 ($x=1$)本身没有还原峰(图中未显示),纯 CeO_2 ($x=0$)的TPR谱线上出现了 $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ 两个还原峰,峰温分别为 550 和 880°C ;其中的低温峰归属为表层 $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ 的还原,高温峰归属为体相 $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ 的还原^[3].有趣的是,TPR上出现的还原峰数目与样品中Zr浓度密切相关,当 $x < 0.5$ 时,在 $548\sim 640^\circ\text{C}$ 和 $741\sim 850^\circ\text{C}$ 存在两个还原峰; $x \geq 0.5$ 时,只存在一个低温还原峰,表明此时表面和体相中的 Ce^{4+} 同时被还原.样品中 Ce^{4+} 还原程度随Zr浓度增加而增加,从纯 CeO_2 的 37.4% 增加到 $\text{Ce}_{0.2}\text{Zr}_{0.8}\text{O}_2$ 的 97.2% .

TPR谱线上的还原峰温度的高低表征了样品中氧的移动性,还原峰温越低说明氧的移动性越高.

图5 $\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$ 样品的 TPR 谱图Fig.5 TPR profiles of $\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$ samples

- (1) $x=0$; (2) $x=0.05$; (3) $x=0.15$; (4) $x=0.25$; (5) $x=0.5$;
(6) $x=0.8$. $950^\circ\text{C}/30\text{min}$ on the abscissa indicates that the temperature was kept constant at 950°C for 30 min.

$\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$ 低温还原峰温(LT)和高温还原峰温(HT)与Zr浓度和样品结构密切相关.立方相固溶体结构的 $\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$ 样品($x \leq 0.15$)随着Zr浓度增加,LT和HT均向低温方向移动,并在以 $x=0.15$ 时移动最大,即氧移动性随 x 增加而增大.对于四方和立方相混合的 $\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$ 样品($x > 0.15$)随Zr浓度增加,LT逐渐向HT靠拢,并最终变为一个高温峰,清楚地表明氧的移动性随 x 增大而降低.因此,在本研究中 $\text{Ce}_{0.85}\text{Zr}_{0.15}\text{O}_2$ 表现出最低的LT和HT,即具有最高氧移动性.

对于立方结构 $\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$,随着Zr含量的增加,氧移动性增强,这可能是因为离子半径较小的 Zr^{4+} 部分取代 Ce^{4+} ,缩小了 CeO_2 的晶胞体积,产生了缺陷,使氧空位增加(图4)的结果,由于氧在立方 CeO_2 中的扩散符合空位机理^[26],所以随着Zr含量的逐渐增加,氧离子迁移能减少,有利于氧的移动. Balducci等^[29]的理论模型结果表明,在立方相结构的 $\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$ 中, Zr^{4+} 的存在能有效地降低氧移动的活化能,且随着 Zr^{4+} 的增多活化能呈线性下降.对于混合晶相结构的 $\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$,氧移动性则是随Zr含量的增加而减弱. Fair研究了B-Si体系^[30]和Power等研究了多晶相 $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 体系^[31],认为对于多晶混合型化合物,由于颗粒边界存在多相异性,氧在边界的扩散是氧移动的控制步骤,所以对于混合晶型结构的 $\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$,随着四方结构成分的增加,多相异性增加,氧移动的活化能增加,而且另一方面,在混合晶相的 $\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$ 样品体系中,氧空位浓度随Zr含量增加而减少(图4),也

导致了氧的移动性降低。

3 结论

(1) 采用柠檬酸溶胶-凝胶法制备的 $Ce_{1-x}Zr_xO_2$ 中, 当 $x \leq 0.15$ 时, Ce 和 Zr 形成立方 CeO_2 相 Ce-Zr-O 固溶体; 当 $x > 0.15$ 时, Ce 和 Zr 形成四方 ZrO_2 和立方 CeO_2 相 Ce-Zr-O 固溶体的混合物。

(2) $Ce_{1-x}Zr_xO_2$ 的 O 1s-XPS 和 H_2 -TPR 结果表明, $x \leq 0.15$ 时, 随着 Zr 含量的增加, 氧空位和氧移动性增加; $x > 0.15$ 时, 随着 Zr 含量增加, 氧空位和氧移动性降低。 $Ce_{0.85}Zr_{0.15}O_2$ 样品中的氧移动性为最高。

References

- Harrison, B.; Diwell, A. F.; Hallett, C. *Platinum Metals Rev.*, **1988**, **32**: 73.
- Yao, H. C.; Yu Yao, Y. F. *J. Catal.*, **1984**, **86**: 254.
- Oh, S. H.; Eickel, C. C. *J. Catal.*, **1988**, **112**: 543.
- Schmieg, S. J.; Belton, D. N. *Appl. Catal. B*, **1995**, **6**: 127
- Liu, Y.; Zhong, B.; Peng, S. Y.; Wu, D.; Fan, Y. Z.; Fan, W. H. *Acta Phys.-Chim. Sin.*, **1996**, **12**(3): 265 [刘源, 钟炳, 彭少逸, 吴东, 樊彦贞, 范文浩. 物理化学学报 (*Wuli Huaxue Xuebao*), **1996**, **12**(3): 265]
- Shangguan, R. C.; Ge, X.; Zhang, H. L. *Acta Phys.-Chim. Sin.*, **1999**, **15**(6): 568 [上官荣昌, 葛欣, 张惠良. 物理化学学报 (*Wuli Huaxue Xuebao*), **1999**, **15**(6): 568]
- Li, C. L.; Fu, Y. L.; Bian, G. Z. *Acta Phys.-Chim. Sin.*, **2003**, **19**: 902 [李春林, 伏羲路, 卞国柱. 物理化学学报 (*Wuli Huaxue Xuebao*), **2003**, **19**: 902]
- Chen, K. D.; Yan, Q. J. *Acta Phys.-Chim. Sin.*, **1996**, **12**: 990 [陈开东, 颜其洁. 物理化学学报 (*Wuli Huaxue Xuebao*), **1996**, **12**: 990]
- Zhang, J. J.; Liu, Y. J.; Li, N.; Lin, B. X. *Acta Phys.-Chim. Sin.*, **1999**, **15**: 15 [张继军, 刘英俊, 李能, 林炳雄. 物理化学学报 (*Wuli Huaxue Xuebao*), **1999**, **15**: 15]
- Li, C. L.; Fu, Y. L.; Tu, K. *Chinese Journal of Catalysis*, **2004**, **25** (6): 450 [李春林, 伏羲路, 屠兢. 催化学报 (*Cuihua Xuebao*), **2004**, **25**(6): 450]
- Wang, W. D.; Lin, P. Y.; Meng, M.; Hu, T. D.; Xie, Y. N.; Liu, T. *Journal of the Chinese Rare Earth Society*, **2002**, **20**(3): 265 [汪文栋, 林培琰, 孟明, 胡天斗, 谢亚宁, 刘涛. 中国稀土学报 (*Zhongguo Xitu Xuebao*), **2002**, **20**(3): 265]
- Xu, D. P.; Wang, Q. Y.; Zhang, G. M.; Li, L. P.; Su, W. H. *Chemical Journal of Chinese Universities*, **2001**, **22**(4): 524 [许大鹏, 王权泳, 张弓木, 李莉萍, 苏文辉. 高等学校化学学报 (*Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao*), **2001**, **22**(4): 524]
- Fornasiero, P.; Di Monte, R.; Ranga Rao, G.; Kaspar, J.; Meriani, S.; Trovarelli, A.; Graziani, M. *J. Catal.*, **1995**, **151**: 168
- Kirchnerova, I.; Alifanti, M.; Delmon, B. C. *Appl. Catal. A*, **2002**, **231**: 65
- Imamura, S.; Tadani, J.; Saito, Y.; Okamoto, Y.; Jindai, H.; Kaito, C. *Appl. Catal. A*, **2000**, **201**: 121
- Feng, C. G.; Zhang, J. S.; Wang, Y. J. *Chinese Journal of the Ceramic Society*, **2004**, **32** (4): 502 [冯长根, 张江山, 王亚军. 硅酸盐学报 (*Guisuanyan Xuebao*), **2004**, **32**(4): 502]
- Luo, M. F.; Zhou, B.; Lin, R.; Chen, M.; Yuan, X. X.; Zheng, X. M. *Chinese Journal of Rare Earths*, **2000**, **18**(4): 275 [罗孟飞, 周碧, 林瑞, 陈敏, 袁贤鑫, 郑小明. 稀土化学学报 (*Xitu Huaxue Xuebao*), **2000**, **18**(4): 275]
- Laachir, A.; Perrichon, V.; Badri, A.; Lamotte, J.; Catherine, E.; Lavalley, J. C.; Fallah, J. El; Hilaire, L.; Normand, F. Le; Quemere, E.; Sauvion, G. N.; Touret, O. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **1991**, **87**: 1601
- Stubican, V. S.; Hellmann, J. R. Phase equilibria in some zirconia systems. Columbus: The American Ceramic Society, 1981: 25-36
- Shannon, R. D. *Acta Crystallogr. A*, **1976**, **32**: 751
- Roitti, S.; longo, V. *Ceramurgia Int.*, **1972**, **2**(2): 97
- McHale, A. E. *Phase Diagrams for Ceramists Annual*, 1991: 20
- Knozinger, H.; Mestl, G. *Top. Catal.*, **1999**, **8**: 45
- Lin, X. M.; Li, L. P.; Li, G. S.; Su, W. H., *Mater. Chem. Phys.*, **2001**, **69**: 236
- Lopez, E. F.; Escribano, V. S.; Panizza, M.; Carnasciali, M. M.; Busca, G. J. *Mater. Chem.*, **2001**, **11**: 1891
- Kofstad, P. Nonstoichiometry, diffusion, and electrical conductivity in binary oxides. New York: Wiley, 1972
- Moulder, J.; Stickle, W. F.; Sobol, P. E.; Bomben, K. D. Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy. 2nd. Eden Prairie: Perkin-Elmer Corporation, 1992
- Palmqvist, A. E. C.; Wirde, M.; Gelius U.; Muhammed, M. *NanoStructured Materials*, **1999**, **11**(8): 995
- Balducci, G.; Kaspar, J.; Fornasiero, P.; Graziani, M.; Islam, M. S.; Gale, J. D. *J. Phys. Chem. B*, **1997**, **101**(10): 1750
- Fair, R. B. *J. Electrochem. Soc.*, **1975**, **122**: 800
- Power, R. W.; Mitoff, S. P. Solid electrolytes general principles, characterization, materials, application. New York: Academic Press, 1978: Chap. 9