

Ce_{1-x}Gd_xO_{2-δ} 固溶体中缺陷物种的拉曼光谱研究

李 岚¹ 胡庚申¹ 陈 芳² 罗孟飞^{*1}

(¹ 浙江师范大学物理化学研究所, 浙江省固体表面反应化学重点实验室, 金华 321004)

(² 浙江大学催化研究所, 杭州 321008)

摘要: 采用溶胶-凝胶法制备一系列 Ce_{1-x}Gd_xO_{2-δ} 固溶体。利用紫外(325 nm)和可见(514 nm)Raman 光谱, X 射线粉末衍射(XRD), 透射电子显微镜(TEM)和紫外可见漫反射光谱(UV-Vis DRS), 考察了 Ce_{1-x}Gd_xO_{2-δ} 固溶体的缺陷物种的分布以及 Gd 含量对缺陷浓度的影响。结果表明: Ce_{1-x}Gd_xO_{2-δ} 固溶体中存在氧空位(~560 cm⁻¹)和 GdO₈ 型缺陷结构(~600 cm⁻¹)。根据样品对 Raman 激发光的吸收, 紫外 Raman 光谱反映样品的表层信息, 可见 Raman 光谱反映样品的整体信息。Ce_{1-x}Gd_xO_{2-δ} 固溶体表层氧空位(ν_o)和 GdO₈ 型缺陷物种的浓度(ν_β)均高于固溶体体相, 这归因于缺陷物种的表面富集。然而, 相比于 GdO₈ 型缺陷物种, 体相中氧空位浓度增加较表层中的更显著。

关键词: Raman 光谱; Ce_{1-x}Gd_xO_{2-δ} 固溶体; 缺陷物种

中图分类号: O643.3 文献标识码: A 文章编号: 1001-4861(2012)01-0020-05

Defect Sites in the Ce_{1-x}Gd_xO_{2-δ} Solid Solutions by Raman Spectroscopy

LI Lan¹ HU Geng-Shen¹ CHEN Fang² LUO Meng-Fei^{*1}

(¹Key Laboratory of the Ministry of Education for Advanced Catalysis Materials,

Institute of Physical Chemistry, Zhejiang Normal University, Jinhua, Zhejiang 321004, China)

(²Institute of Catalysis, Zhejiang University, Hangzhou 321008, China)

Abstract: A series of Ce_{1-x}Gd_xO_{2-δ} solid solutions were prepared using a sol-gel method, Raman spectroscopy with 325 and 514 nm excitation wavelengths, X-ray diffraction (XRD), transmission electron microscopy images (TEM) and UV-Vis diffuse reflectance spectra (UV-Vis DRS) were used to analyze the distributions of defect sites in Ce_{1-x}Gd_xO_{2-δ} solid solutions and the effect of Gd content on their concentration. There were two defect sites of oxygen vacancies and GdO₈-type complex corresponding to the Raman peaks at 560 cm⁻¹ and 600 cm⁻¹, respectively. The UV Raman spectroscopy could provide the surface information, while the Visible Raman spectroscopy could get the whole information of the sample. The concentration of oxygen vacancies and GdO₈-type complex were higher on the surface than in the bulk due to the surface enrichment. However, comparing with the concentration of GdO₈-type complex, the increase in the concentration of oxygen vacancies in the bulk was more obvious than that of in the surface.

Key words: Raman spectroscopy; Ce_{1-x}Gd_xO_{2-δ} solid solutions; defect sites

CeO₂ 晶体是一种具有萤石(CaF₂)型晶体结构的氧化物。在 CeO₂ 晶胞中, Ce⁴⁺按面心立方点阵排列, O²⁻占据所有的四面体位置。完整的 CeO₂ 晶体中, 每

个 Ce⁴⁺被 8 个 O²⁻包围, 而每个 O²⁻则与最近的 4 个 Ce⁴⁺配位。但是, 这种理想的晶体是不存在的, 实际上晶体中都会存在一定的缺陷。当 CeO₂ 中掺杂其

收稿日期: 2011-07-13。收修改稿日期: 2011-08-14。

国家自然科学基金(No.20703039)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: mengfeiluo@zjnu.cn

他离子形成固溶体时, 由于掺杂离子进入 CeO_2 晶胞, 取代正常结点上的原子或进入晶格的间隙, 导致 CeO_2 晶胞发生畸变, 生成大量的缺陷结构。掺杂离子半径的差异会导致晶格氧从体相到表层迁移的活化能发生变化^[1], 掺杂离子价态的差异会促进体相氧的氧化还原, 导致较高的储放氧能力, 从而提高催化剂的活性和抗烧结能力^[2-4]。当 Gd 进入 CeO_2 晶胞形成 $\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{2-\delta}$ 固溶体时, 由于 Gd^{3+} 与 Ce^{4+} 的半径不同形成了 GdO_8 型缺陷物种; Gd^{3+} 与 Ce^{4+} 的价态不同形成了氧缺陷^[5-6]。正是由于这些缺陷物种的产生, 才使得 $\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{2-\delta}$ 固溶体在固体燃料电池和催化领域有着广泛的应用。 Ce 基固溶体在 600~800 $^{\circ}\text{C}$ 具有比 Y_2O_3 稳定的 ZrO_2 高近一个数量级的电导率^[7], 而掺杂 Gd 或 Sm 的 CeO_2 是最有希望成为中低温燃料电池的固体电解质材料^[8-10]。因此, 研究掺杂 Gd 的 CeO_2 基固溶体中的缺陷结构以及浓度的变化对于理解其催化和导电性能有着重要的意义。

Raman 光谱是分析 Ce 基固溶体中缺陷浓度十分有效的工具^[11]。在前期工作中^[5], 我们用紫外-可见 Raman 光谱对 $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ 固溶体进行了详细的研究, 将 600 cm^{-1} 处产生的 Raman 振动峰归属于 GdO_8 型缺陷物种, 将 560 cm^{-1} 处产生的 Raman 振动峰归属为氧缺陷^[6]; 并分析了这些缺陷物种(GdO_8 型缺陷物种和氧缺陷)在表面和体相的分布情况, 以及焙烧温度对其浓度的影响。考虑到掺杂量是影响 $\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{2-\delta}$ 固溶体性能的重要因素。因此, 本文采用紫外和可见 Raman 光谱, 详细研究了 Gd 含量对 $\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{2-\delta}$ 固溶体的氧缺陷和 GdO_8 型缺陷物种浓度的影响, 以及其缺陷物种在 $\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{2-\delta}$ 固溶体表层和体相的分布情况。

1 实验部分

1.1 $\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{2-\delta}$ 固溶体的制备

采用溶胶-凝胶法制备了一系列 $\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{2-\delta}$ 固溶体(x 表示 Gd^{3+} 的物质的量分数)。 Gd_2O_3 是由北京方正稀土科技研究所提供, 纯度 99.99%。将一定比例的 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和与金属离子 2 倍物质的量的柠檬酸分别用去离子水溶解后混合均匀, 然后逐渐滴加入 $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3$ (Gd_2O_3 用最少量的浓 HNO_3 溶解), 将溶液在搅拌下加热(90 $^{\circ}\text{C}$)形成湿凝胶后 120 $^{\circ}\text{C}$ 下烘干 10 h, 最后在 1000 $^{\circ}\text{C}$ 下焙烧 4 h(升温速率: 10 $^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$), 得到 $\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{2-\delta}$ 样品。

1.2 仪器和方法

样品的晶体结构采用飞利浦公司 PW3040/60 型 X 射线衍射仪, $\text{Cu K}\alpha$ 辐射($\lambda=0.15406 \text{ nm}$), 管电压为 40 kV, 管电流为 40 mA, 扫描范围为 $20^{\circ}\sim 90^{\circ}$ 。样品的晶胞参数通过 Rietveld 方法计算得到, 样品的晶粒大小是采用 Jade 6.5 软件通过全谱拟合后计算得到。

Raman 光谱是在 Renishaw RM1000 显微共聚焦拉曼光谱仪上测定, 选用的激发波长是 325 nm (He-Cd 激光器)和 514 nm (Ar^{+} 激光器), 光谱分辨率为 1 cm^{-1} , 样品实际接收激光强度 3 mW。常规 Raman 实验是将样品研细压片后, 置于常温、常压下直接测量得到的。

样品的形貌和颗粒大小采用日本 JEOL 公司 JEM2100F 型透射显微镜(TEM)观测, 加速电压 120 kV。紫外-可见漫反射实验是在 Nicolet Evolution 500 分光光度计上进行, 装配一个积分球。谱图采集范围为 200~900 nm, 并且以 BaSO_4 为参比。

2 结果与讨论

2.1 晶相和形貌分析

图 1 是 $\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{2-\delta}$ ($x=0.05, 0.1, 0.2$) 和纯 CeO_2 样品的 XRD 图, 并列出了 XRD 拟合所得到的样品的晶胞参数(a)和晶粒大小(D)。在图 1 中, 只观察到单组分 CeO_2 的特征衍射峰(PDF No.81-0792), 没有观察到 Gd 物种的衍射峰。从图 1 可以看出, 随着 Gd 含量从 0.05 增加到 0.2, $\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{2-\delta}$ 样品的晶胞参数逐渐增大, 大于纯 CeO_2 (0.541 1 nm)。这是因为 Gd^{3+} 的半径(0.105 nm)大于 Ce^{4+} (0.096 nm), 当 Gd^{3+} 取

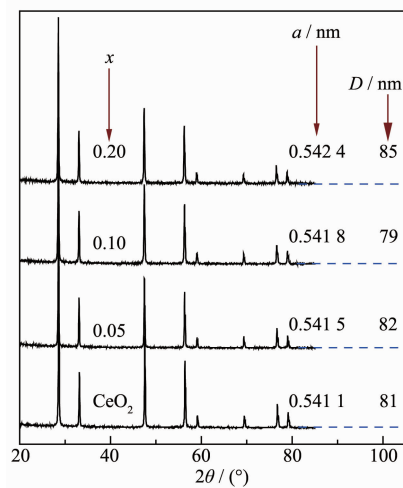


图 1 $\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{2-\delta}$ 和纯 CeO_2 样品的 XRD 图

Fig.1 XRD patterns of $\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{2-\delta}$ with CeO_2 samples

代 Ce^{4+} 形成固溶体时导致晶格膨胀, 这说明具有萤石结构的 $\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{2-\delta}$ 固溶体的形成。此外, Gd 含量的增加对样品的晶粒尺寸影响不大 (79~85 nm), 这与 TEM 所观察到的晶粒大小 (80~90 nm) 是一致的 (如图 2)。

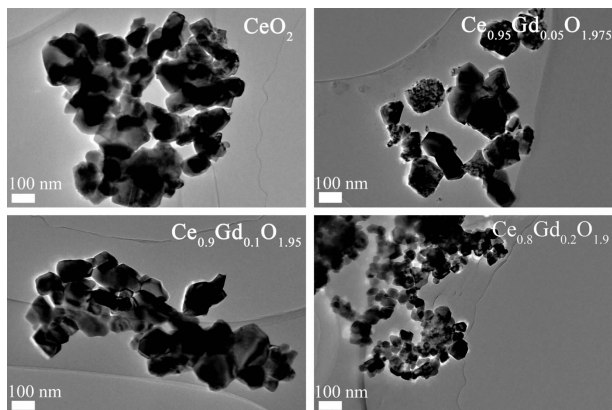


图 2 $\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{2-\delta}$ 和 CeO_2 样品的 TEM 图像

Fig.2 TEM images of $\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{2-\delta}$ with pure CeO_2 samples

2.2 UV-Vis DRS 表征

图 3 是 $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ 和 CeO_2 样品的紫外-可见漫反射谱图。由图可知 $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ 固溶体和 CeO_2 的吸光度较为接近, 均在紫外光区 (如 325 nm) 的吸收很强, 而在可见光区 (如 514 nm) 的吸收较弱。这说明掺杂 Gd 对样品的吸光度影响较小。

由于样品对不同波长光的吸收不同, 那么采用不同波长的激发光源获得的 Raman 光谱所信息也不同^[12]。当使用紫外光 (325 nm) 作为激发光时, 样品

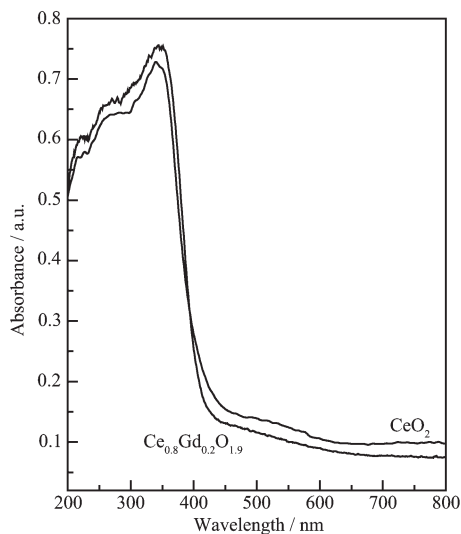


图 3 CeO_2 和 $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ 样品的紫外-可见漫反射谱图

Fig.3 UV-Vis diffuse reflectance spectra of CeO_2 and $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ sample

对紫外光有很强的吸收, 只有样品表层的光能够逃逸出来, 其它的入射光和散射光都会被样品吸收掉, Raman 光谱反应的就是样品表层信息; 当使用可见光 (514 nm) 作为激发光时, 样品对可见光吸收较少, 样品内层的散射光也能够逃逸出来, Raman 光谱反应的就是样品的整体信息^[13]。

2.3 Raman 光谱表征

Raman 光谱一直被认为是研究材料缺陷非常有利的工具^[11]。然而, 一种激发波长的激光器可能不能准确反映样品的结构信息。可见拉曼光谱的信号主要来自于样品的整体 (表层和体相), 而紫外拉曼光谱是表面灵敏的技术^[14]。因此, 采用紫外 (325 nm) 和可见 (514 nm) Raman 光谱能同时获得样品表面和整体信息。

图 4 是 $\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{2-\delta}$ 固溶体在 325 nm 和 514 nm 激发光下的 Raman 图谱。图中均能观察到 α 、 β 和 γ 3 个 Raman 振动峰: γ 峰 ($\sim 460 \text{ cm}^{-1}$) 归属为具有萤石结构的 CeO_2 的 F_{2g} 特征 Raman 振动峰^[15]; 而 α ($\sim 560 \text{ cm}^{-1}$) 和 β (600 cm^{-1}) 峰为缺陷物种产生的 Raman 峰。 α 峰归属为氧缺位的 Raman 振动峰, 是由于 Gd^{3+} 和 Ce^{4+} 价态不同, 为了保持电中性晶格氧脱出而形成的缺陷结构; β 峰归属为具有 O_h 对称的 GdO_8 型缺陷的 Raman 振动峰^[6], 是由于 Gd^{3+} 和 Ce^{4+} 的半径不同, 当 Gd^{3+} 取代 Ce^{4+} 形成固溶体时所形成的一种晶格畸变^[5]。此外, 紫外 Raman 谱图缺陷物种的 Raman 振动峰 (α 和 β 峰) 明显强于 F_{2g} 的 Raman 振动峰 (γ 峰); 而可见 Raman 谱图的 F_{2g} 的 Raman 振动峰明显强于缺陷物种的 Raman 振动峰。随着

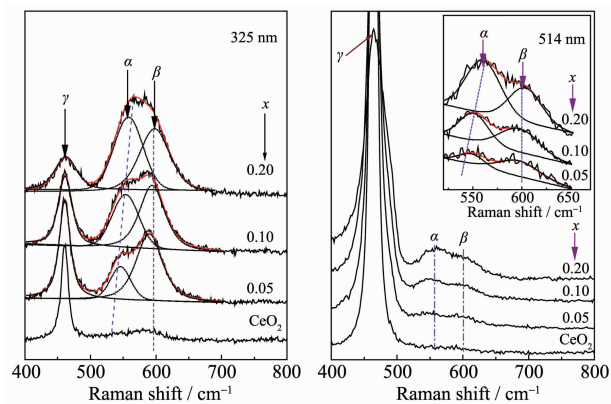


图 4 325 和 514 nm 激发光下 $\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{2-\delta}$ 和纯 CeO_2 样品的 Raman 光谱

Fig.4 Raman spectra of $\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{2-\delta}$ and pure CeO_2 samples with 325 and 514 nm excitation laser lines

Gd 含量的增加, GdO_8 型缺陷物种的 Raman 峰(β 峰)位置基本不变, 而氧缺位的 Raman 峰(α 峰)位置逐渐向高波数偏移, Taniguchi 等^[6]将氧缺位的 Raman 峰向高波数偏移的原因归于随着 Gd 含量增加 $(2\text{Gd}_{\text{Ce}}':\text{V}_{\text{O}})^x$ 型氧缺位物种数目增加比 $(\text{Gd}_{\text{Ce}}':\text{V}_{\text{O}})$ 型氧缺位物种更显著。

通过比较 α β 和 γ 峰面积的变化, 考察氧缺位和 GdO_8 型缺陷物种浓度的变化规律。用 A_α 表示氧缺位的 Raman 峰面积, A_β 表示 GdO_8 缺陷物种的 Raman 峰的面积, A_γ 表示 CeO_2 的 F_{2g} Raman 振动峰的面积, $(A_\alpha+A_\beta+A_\gamma)$ 值表示 3 个 Raman 峰面积之和; $A_\alpha/(A_\alpha+A_\beta+A_\gamma)$ 值即 $\nu_\alpha(\%)$ 表示 $\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{2-\delta}$ 固溶体中氧缺位的浓度, $A_\beta/(A_\alpha+A_\beta+A_\gamma)$ 值即 $\nu_\beta(\%)$ 表示其 GdO_8 缺陷物种的浓度, A_α/A_β 的比值即 (ν_α/ν_β) 表示氧缺位与 GdO_8 型缺陷物种浓度的比值, 即氧缺位与 GdO_8 型缺陷物种的相对浓度。图 5 是 $\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{2-\delta}$ 固溶体中 ν_α , ν_β 和 ν_α/ν_β 值随 Gd 的变化图谱。

由图 5 可以看出, 在相同激发波长下, 随着 Gd 掺杂量的增加, ν_α 和 ν_β 值都是逐渐增加, 这表明缺陷浓度(氧缺位和 GdO_8 两种缺陷物种的浓度)均逐渐增加, 没有出现缺位间的缔合^[16]; 此外, 在同等掺杂量的情况下, 无论是 ν_α 还是 ν_β 值在 325 nm 激发波长下远大于 514 nm 下的, 这是因为 325 nm 激发下所获得的是样品的表层信息, 而 Gd 富集在其表面, 导致固溶体表面存在更多的缺陷物种(氧缺位和 GdO_8 物种)^[17]。其他元素掺杂(Pr、Tb、Nd 和 Y 等)的 CeO_2 基固溶体也发现掺杂元素表面富集的现象^[18-21]。然而, 不论是紫外还是可见 Raman 下, 随着 Gd 含量的增加 ν_α/ν_β 值均逐渐增加, 即不论是在体相还是在表层, 氧缺位浓度的增加较 GdO_8 缺陷物种明显, 这表明 Gd 含量的增加更加有利于氧缺位浓度的增加; 但是, 随 Gd 含量的增加, 可见 Raman

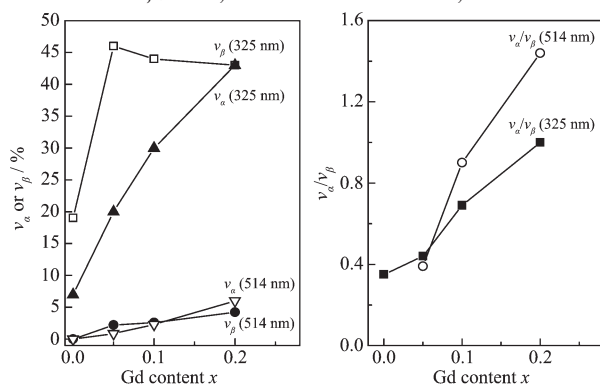


图 5 $\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{2-\delta}$ 固溶体的 ν_α , ν_β 和 ν_α/ν_β 值

Fig.5 ν_α , ν_β and ν_α/ν_β ratio of $\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{2-\delta}$ solid solution

光谱观察到的 ν_α/ν_β 值明显大于紫外 Raman 光谱下的 ν_α/ν_β 值, 即体相中氧缺位相比于 GdO_8 型缺陷物种的浓度较表层中的增加得更明显。这是因为相对于 GdO_8 型缺陷物种, 氧缺位具有较为有序的结构^[5,22], 从表层到体相有序性增加, 这就使得体相中的氧缺位的相对浓度比表层中的增加得更明显。

3 结 论

采用紫外(325 nm)和可见(514 nm)Raman 光谱表征了一系列 $\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{2-\delta}$ 固溶体, 同时观察到氧缺位(560 cm^{-1})和 GdO_8 型缺陷物种(600 cm^{-1})的 Raman 振动峰。Gd 含量的增加使得固溶体中氧缺位和 GdO_8 型复合物浓度均增加, 没有出现缺位缔和, 而且缺陷物种的浓度在表层均高于体相, 这归因于其表面富集; 但是, 相对于 GdO_8 型缺陷物种, 氧缺位的浓度在体相中增加得较表层更明显, 归因于氧缺位具有较为有序的结构。

参考文献:

- [1] Balducci G, Islam M S, Kašpar J, et al. *Chem. Mater.*, **2000**, **12**(3):677-681
- [2] Song Z X, Liu W, Nishiguchi H, et al. *Appl. Catal. A: General*, **2007**, **329**:86-92
- [3] McBride J R, Hass K C, Poindexter B D, et al. *J. Appl. Phys.*, **1994**, **76**(4):2435-2441
- [4] Gayen A, Priolkar K R, Sarode P R, et al. *Chem. Mater.*, **2004**, **16**(11):2317-2328
- [5] Li L, Chen F, Lu J Q, et al. *J. Phys. Chem. A*, **2011**, **115**(27):7972-7977
- [6] Taniguchi T, Watanabe T, Sugiyama N, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2009**, **113**(46):19789-19793
- [7] CUI Xue-Jun(崔学军), LI Guo-Jun(李国军), REN Rui-Ming(任瑞铭). *Ceram. Sci. Art(Taoci Kexue Yu Yishu)*, **2006**, **1**:9-12
- [8] Steele B C H. *Solid State Ionics*, **2000**, **129**(1/4):95-110
- [9] Hedinori Y, Koichi E, Hiromichi A. *Solid State Ionics*, **1989**, **36**(1/2):71-75
- [10] SONG Xi-Wen(宋希文), ZHAO Yong-Wang(赵永旺), ZHAO Wen-Guang(赵文广), et al. *Chin. Rare Earths(Xitu)*, **2004**, **25**(3):23-25
- [11] Keller B K, DeGrandpre M D, Palmer C P. *Sens. Actuators B*, **2007**, **125**(2):360-371
- [12] Luo M F, Yan Z L, Jin L Y, et al. *J. Phys. Chem. B*, **2006**, **110**(26):13068-13071
- [13] LI Lan(李岚), GUO Ming(郭明), PU Zhi-Ying(普志英),

- et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(*Wuji Huaxue Xuebao*), **2011**, **27**(5):840-844
- [14]LI Can(李灿), LI Mei-Jun(李美俊). *J. Mol. Catal. (China)*, **2003**,**17**(3):213-240
- [15]Weber W H, Hass K C, McBride J R. *J. Phys. Rev. B*, **2001**,**64**(24):245407
- [16]Ou D R, Mori T, Ye F, et al. *Appl. Phys. Lett.*, **2006**,**89**(17): 171911-1-171911-3
- [17]Guo M, Lu J Q, Wu Y N, et al. *Langmuir*, **2011**,**27**(7):3872-3877
- [18]Pu Z Y, Lu J Q, Luo M F, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2007**, **111**(50):18695-18702
- [19]Guo M, Lu J Q, Bi Q Y, et al. *Chem. Phys. Chem.*, **2010**,**11**(8):1693-1699
- [20]Borchert H, Frolova Y V, Kaichev V V, et al. *J. Phys. Chem. B*, **2005**,**109**(12):5728-5738
- [21]Rahaman M N, Zhou Y C. *J. Eur Ceram. Soc.*, **1995**,**15**(10): 939-950
- [22]Ye F, Mori T, Ou D R, et al. *Solid State Ionics*, **2008**,**179**(35/36):1962-1967