

基于双金属 Y/Zr-UiO-67 的介孔氧化钇-氧化锆 固溶体制备及其离子电导

陈 平 刘树成 徐 娇 邱俊杰 戴恩高 刘 毅*

(贵州大学物理学院, 贵阳 550025)

摘要: 采用溶剂热法, 将不同物质的量的 Y^{3+} 离子掺入金属有机框架 UiO-67 的次级结构单元(SBUs), 得到具有 Zr(IV)-O 及 Y(III)-O 混合次级结构单元的双金属有机框架 Y/Zr-UiO-67。以此金属有机框架结构作为模板通过两步煅烧法制备介孔钇掺杂氧化锆。结果表明, 这种金属有机框架结构衍生的氧化钇-氧化锆固溶体有高的比表面积和氧离子电导率。

关键词: 多孔材料; 钇掺杂氧化锆; 金属有机框架

中图分类号: O614.32*2; O614.41*2

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2018)05-0843-07

DOI: 10.11862/CJIC.2018.121

Mesoporous Yttria Doped Zirconia Solid Solutions Derived from Bimetallic Y/Zr-UiO-67 and Its Ion Conduction

CHEN Ping LIU Shu-Cheng XU Jiao QIU Jun-Jie DAI En-Gao LIU Yi*

(School of Physical Sciences, Guizhou University, Guiyang 550025, China)

Abstract: Different amounts of Y^{3+} ions have been incorporated into the secondary building units (SBUs) of UiO-67 frameworks during solvothermal crystallization. The SBUs containing integral Zr(IV)-O and Y(III)-O clusters are formed in this bimetallic Y/Zr-UiO-67. Mesoporous yttria doped zirconia is synthesized by two-step calcination treatment using the bimetallic MOFs as a template. This kind of MOFs derived solid solutions has a high BET surface and enhanced oxygen ion conductivity.

Keywords: porous materials; yttria doped zirconia; metal-organic frameworks

0 引 言

钇掺杂氧化锆是一种很有前途的氧离子导体, 由于其在氧传感器、催化作用和固体氧化物燃料电池电解质等多种领域的巨大应用潜力, 得到了广泛的研究^[1-3]。近年来, 纳米多孔钇掺杂氧化锆因为其特殊的纳米和多孔特性而被广泛关注^[4-8]。因其较小的晶粒尺寸和较高的比表面有助于降低气敏元件的响应时间, 提高催化活性。对于固体电解质而言, 多孔性加大了材料三相界面处的传质和电荷迁移速率,

从而提高燃料电池的工作效率。通常, 纳米多孔氧化锆固溶体可以采用模板法制备。硬模板法采用多孔硅、多孔铝等无机材料作为模板, 软模板法采用表面活性剂模板分子作为模板。硬模板法存在模板去除过程中多孔结构容易坍塌的缺点, 而软模板法存在价格昂贵、制备成本高等缺点。另外, 采用传统的湿法化学合成方法, 钇元素在氧化锆溶液中的溶解较难精确控制。

金属有机框架材料(MOFs), 是由金属元素和有机配体配位形成的一类新型的多孔材料, 以其独特

收稿日期: 2017-12-20。收修改稿日期: 2018-01-31。

国家自然科学基金(No.21261006)资助项目。

*通信联系人。E-mail: yliu9@gzu.edu.cn

的物理化学性质和广阔的应用前景获得了广泛关注^[9-12]。由于 MOFs 材料具有丰富的拓扑结构、高比表面积、多孔性及自带碳源和金属源等特点,其已被实践证明是制备各种纳米多孔结构的优良模板和前体,通过简单的热解法可以得到具有多孔结构的碳纳米材料和金属氧化物纳米结构^[10-12]。最近,多金属混合配位的金属有机框架,因具有混合的金属配位单元而展现出丰富的拓扑结构,引起了人们的广泛关注^[13-15]。一系列的金属离子如 Ti^{3+} , V^{2+} , V^{3+} , Cr^{2+} , Cr^{3+} , Mn^{2+} 和 Fe^{2+} 等通过直接制备或后合成修饰法插入 MIL 和 UiO 等系列有机框架材料中,形成双金属和多金属配位框架化合物^[16-17]。一般 MOFs 中的次级构筑单元只含有单种金属,而多种金属共存的 SBUs 不仅可以提高 MOFs 结构的复杂性,同时也可拓展多种金属离子带给金属有机框架材料的独特性能和应用^[18-20]。

本文中,我们利用 Y^{3+} 和 Zr^{4+} 离子与联苯二甲酸有机配体共配位的 UiO-67 作为模板制备多孔钇掺杂氧化锆。UiO 型 MOFs 材料由含 Zr 的正八面体 $[\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4]$ 氧簇节点和羧基链接构成,以其优异的热稳定性和化学稳定性而著称^[21-26]。在 UiO-67 中,无机八面体 Zr_6 单元通过联苯二甲酸(BPDC)配体同相邻的 12 个金属次级单元 SBUs 相连形成面心立方(fcc)结构($a=2.71\text{ nm}$)。将不同物质的量的 Y^{3+} 掺入 UiO-67 框架结构的次级构筑单元,这样 SBU 就包含了 Zr-O 和 Y-O 簇。在惰性气氛中热分解,MOFs 模板转化为 $\text{Zr}(\text{Y})\text{@C}$ 复合材料。最后,在空气中烧结,原位生成多孔氧化钇-氧化锆固溶体。图 1 为合成

示意图。

1 实验部分

1.1 样品制备

Y/Zr-UiO-67 有机框架采用溶剂热法制备。将 4,4'-联苯二甲酸、氯化锆和氯化钇加入 30 mL 二甲基甲酰胺(DMF)混合搅拌,放在聚四氟乙烯衬里的反应釜中(100 mL),加热至 120 °C 恒温 48 h,自然冷却,反应物用 DMF 清洗,过滤烘干。不同钇掺杂量的 Y/Zr-UiO-67 有机框架前体分别用 UiO-67-1 和 UiO-67-2 标识。将生成物分别在氩气和空气气氛中进行两步热处理(700 °C),得到钇掺杂氧化锆。用 ICP 元素分析法对材料的化学成分进行了分析,对不同钇掺杂量的钇掺杂氧化锆材料分别用 YDZ-1 (物质的量之比 $n_{\text{Y}}/n_{\text{Zr}}=1.32\%$)和 YDZ-2(物质的量之比 $n_{\text{Y}}/n_{\text{Zr}}=2.86\%$)标识。

1.2 结构表征

粉末 X 射线衍射(PXRD)采用 PANalytical X'Pert Powde X 射线粉末衍射仪进行测试 (工作电压 40 kV,工作电流 40 mA),辐射源为 $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda=0.154\text{ nm}$),扫描范围 $0^\circ\sim 80^\circ$ 。采用 3H-2000PS1(BeiShiDe)仪器测定在 77 K 下的 N_2 吸附-脱附等温线。使用 FEI Tecnai G2 F20 透射电子显微镜(加速电压 200 kV)观察材料微观新貌(TEM)。X 射线光电子能谱(XPS)用 Thermo Escalab 250Xi(分辨率 0.43 eV)测试。

1.3 交流阻抗谱测量

用 ZL5 型智能 LCR 测试仪测量交流阻抗谱,测量频率 $10\sim 10^5\text{ Hz}$ 。在 900 MPa 的压力下用单轴压片机将粉末压成实片,两面镀银浆,银丝引出,在管式炉内 400~500 °C 的温度范围内进行测量,每个测试温度保持 15 min 后进行数据测量。电导率用公式(1)计算:

$$\sigma = \frac{L}{SR} \quad (1)$$

公式中的 L 和 S 分别是样品的厚度(cm)和横截面积(cm^2), $R(\text{k}\Omega)$ 直接从阻抗图中得到。

2 结果与讨论

从合成的 Y/Zr-UiO-67 的粉末 X 射线衍射(PXRD)图(图 2a)可以看出,其衍射峰与 UiO-67 一致,表明 Y 的掺杂配位并未改变 UiO-67 的晶体结构。图 2b 显示了钇掺杂的氧化锆的 XRD 图,其晶相主要由萤石型四方晶系组成,含有少量单斜相,并且

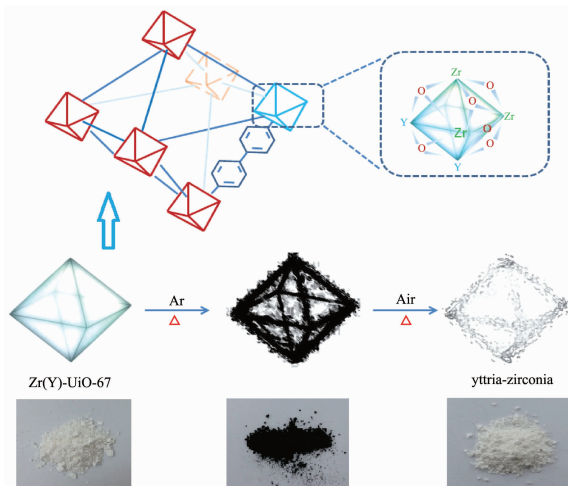


图 1 多孔钇掺杂氧化锆的制备合成路线

Fig.1 Synthetic scheme for the preparation of porous yttria doped zirconia

单斜相随氧化钇含量的增加而减少。这说明 Y 部分地掺杂到 ZrO_2 晶格中,因为未掺杂氧化锆纳米晶生长时,通常得到的是纯单斜相。ICP 的测量表明,2 个样品 YDZ-1 和 YDZ-2 中 Y 原子的固溶度 (n_Y/n_Z) 分别为 1.32% 和 2.86%。

图 3 为样品的 TEM 图像。由图 3 可见,Y/Zr-UiO-67 前体模板呈分散性较好的八面体晶体形貌,粒径在 150~300 nm 范围。其形貌与未掺杂的 UiO-67 形貌一样,说明 Y 的掺杂配位并未改变母体 MOF 的晶体结构,而是形成了 Y-Zr 共配位的 MOF 框架结构,这与 XRD 测试结果相一致。将 Y/Zr-UiO-67 前体模板二次热解后得到的钇掺杂氧化锆材料呈现出与 MOFs 前驱体相似的八面体形态,意味着固溶体生成物很好地保持了 UiO-67 前体的形态,且分散性较好。钇掺杂氧化锆采用 2 步煅烧合成:第一

步在惰性气氛中煅烧处理,有机链接体热分解形成无定型碳;第二步在空气中煅烧处理,此时无定型碳可以起缓冲作用,防止颗粒团聚。同时,当碳在空气中挥发时 MOFs 前驱体的形貌得以保留,孔隙分布均匀。

图 3e 为 Y/Zr-UiO-67 有机框架前体的 EDS 能谱图,从图中可以看出 O、Zr 和 Y 元素在样品颗粒中均匀分布,表明有机框架中混合金属配位的形成。同时,钇掺杂氧化锆的 EDS 能谱图也表明了 Y 在颗粒中的均匀固溶(图 3f)。图 4 显示了氧化钇-氧化锆固溶体纳米颗粒的高分辨率透射电镜(HRTEM)图像,两样品均显示出了明显的晶格结构,其晶格间距为 0.294 和 0.508 nm,对应于 $t\text{-ZrO}_2$ 的(011)和(001)晶面。从电镜照片可以清楚地观察到样品的介孔结构(用黄色箭头标出)。

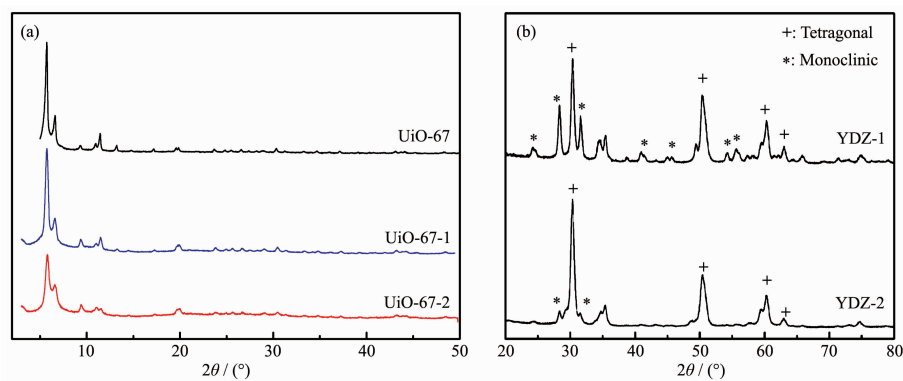
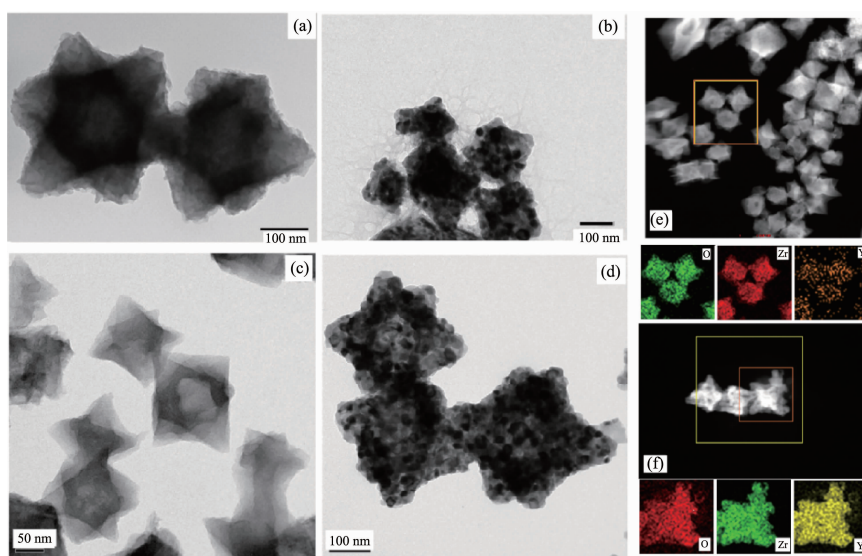


图 2 MOF 前驱体 (a) 和钇掺杂氧化锆 (b) 的 XRD 图

Fig.2 XRD patterns of MOF precursors (a) and yttria doped zirconia (b)



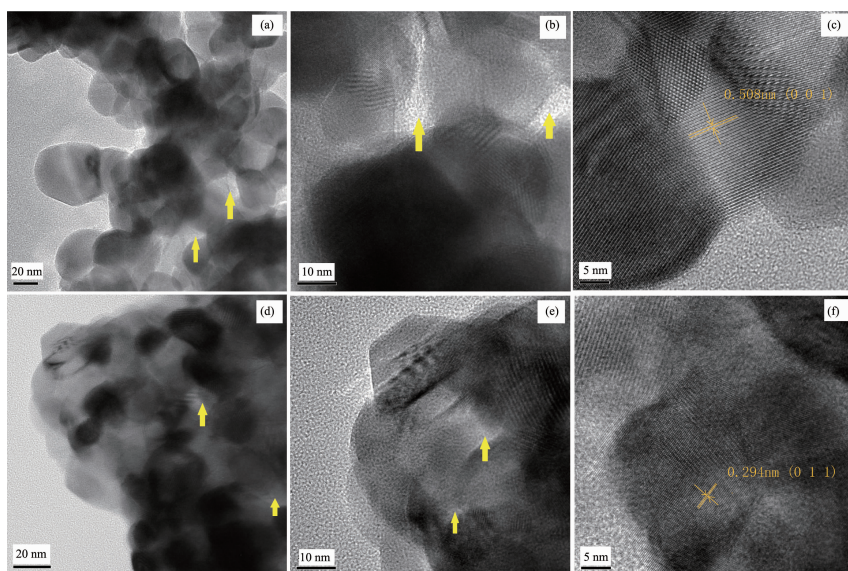
(a) UiO-67-1; (b) YDZ-1; (c) UiO-67-2; (d) YDZ-2; EDS mapping of (e) UiO-67-2; (f) YDZ-2

图 3 样品的 TEM 照片

Fig.3 TEM images of the samples

图 5 是使用 X 射线光电子能谱(XPS)研究材料元素的化学状态和内壳层电子的性质。测试结果显

示, 结合能 284.6 eV 处的是 sp^2 杂化的 $C1s$ 峰 ($C=C$)。531.8 eV 处为 $O1s$ 峰, 182.7 和 158.0 eV 处的峰



(a~c) YDZ-1; (d~f) YDZ-2

图 4 钇掺杂氧化锆的高分辨 TEM 照片

Fig.4 HRTEM images of yttria doped zirconia

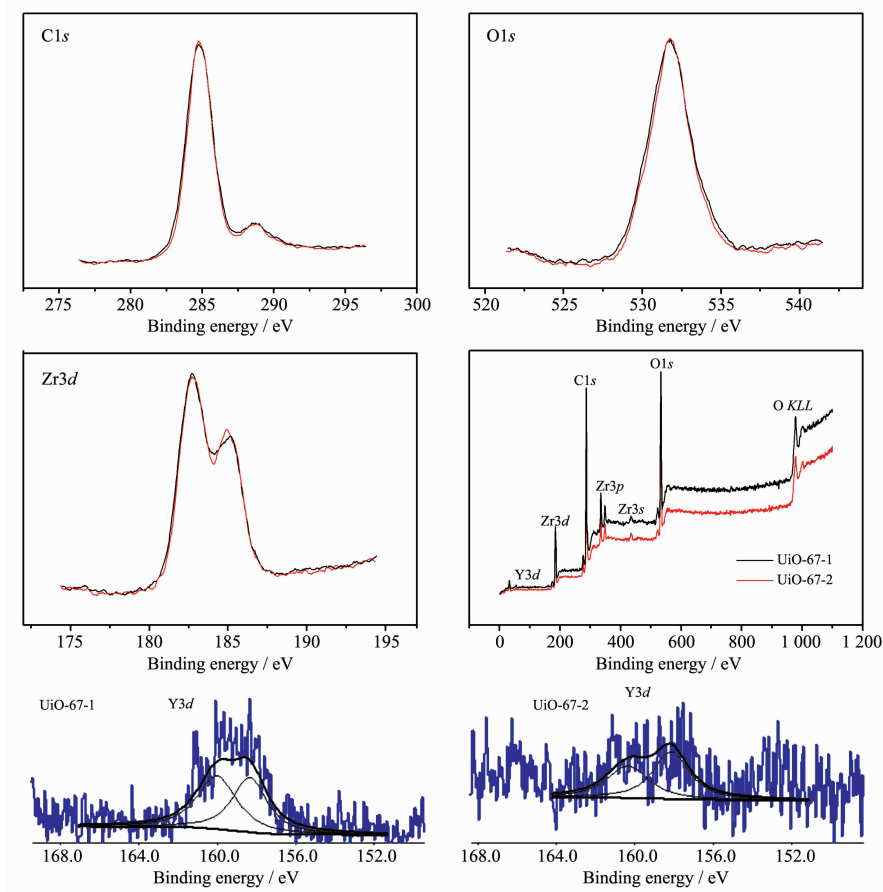


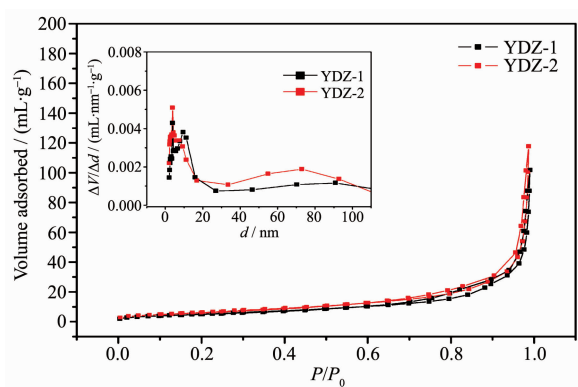
图 5 MOF 前体的光电子能谱

Fig.5 XPS of MOF precursors

分别对应 Zr3d 和 Y3d。

钇掺杂氧化锆的 N_2 吸附-脱附等温线和吸附孔径分布(BJH 模型)如图 6 所示。样品表现出 IV 型等温线,这是介孔吸附的典型特征。所制备的 YDZ-1 和 YDZ-2 的 BET 比表面积分别为 19 和 $23 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$,图 6 中的插图为样品的孔径分布,可以看出样品具有从微孔到中孔及介孔的分布。YDZ-1 和 YDZ-2 孔隙的平均直径分别为 33.5 和 31.9 nm。

图 7 为采用交流阻抗谱技术研究钇掺杂氧化锆



Inset: pore size distributions of yttria doped zirconia

图 6 钇掺杂氧化锆的 N_2 吸附-脱附等温线

Fig.6 N_2 adsorption-desorption isotherms of yttria doped zirconia

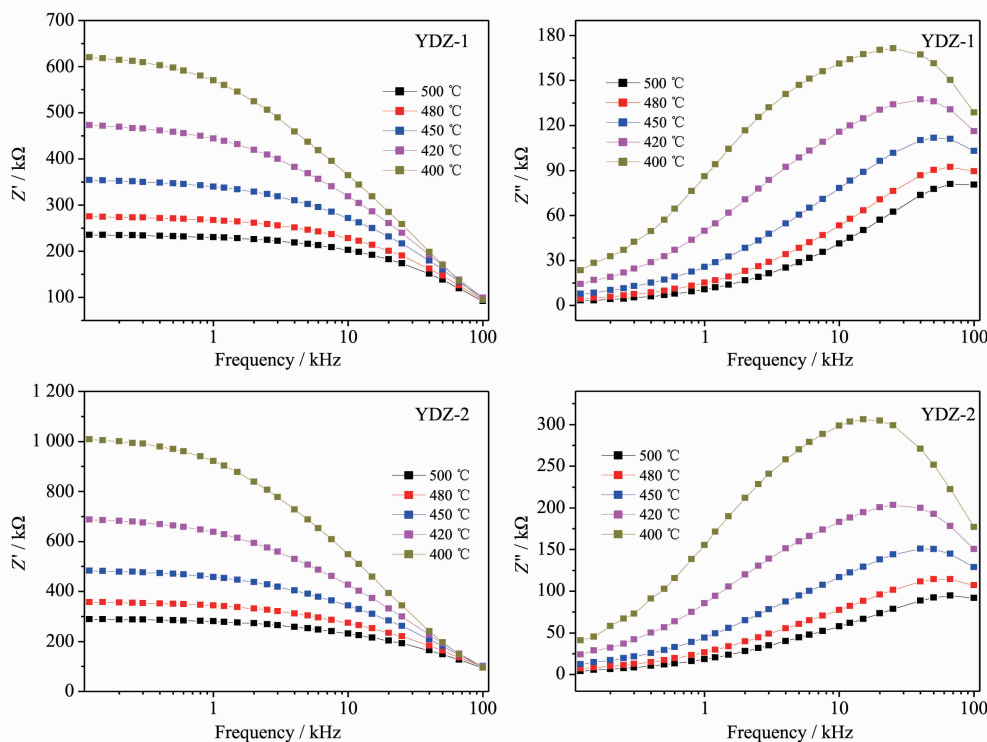


图 7 钇掺杂氧化锆阻抗实部(Z')和虚部(Z'')频率变化关系

Fig.7 Frequency dependent variation of real (Z') and imaginary (Z'') part of impedance of yttria doped zirconia

的阻抗特性。表示了通过粉体素坯压制的钇氧化锆在不同温度下交流阻抗实部(Z')和虚部(Z'')随频率的变化关系。从图可以看出,2 个样品的实部 Z' 均表现出台阶状的频率依赖关系,即在低频处达到较大值且随频率的变化缓慢,然后随频率的增加而急剧减小,随着温度的增加,平台区域的范围逐渐增加。这种台阶状的变化特征可归因于材料中氧空位的弛豫现象。 Z'' 随着频率的变化呈现出明显的峰值,且峰位置随着温度的增加向高频方向移动,同时峰值降低,这是氧离子弛豫的重要的证据。

采用交流阻抗谱技术研究钇掺杂氧化锆的离子导电特性。 Y^{3+} 溶解进氧化锆晶格替代 Zr^{4+} 生成氧空位,氧离子通过在空位间的跳跃迁移实现离子导电。氧空位的浓度由钇掺杂浓度决定。直接将制备出的钇掺杂氧化锆粉末素坯压制,得到圆柱形片,不经烧结直接进行交流阻抗谱测量。如图 8 所示,复阻抗谱表现出典型的离子导电机型半圆。图 9 是 400 °C 时钇掺杂氧化锆样品(YDZ-1)的等效电路,是由一个恒定的相位元件(Q)代替电容来表示系统的非理想行为,根据 RQ 等效电路拟合得到的晶粒电阻(R_g)和晶界电阻(R_{gb}),总电阻为晶粒电阻和晶界电阻之和。图中 2 个特征半圆分别代表晶粒和晶界,特征半圆与横轴的交点即为电阻。在 500 °C,两样品的总离子电导率

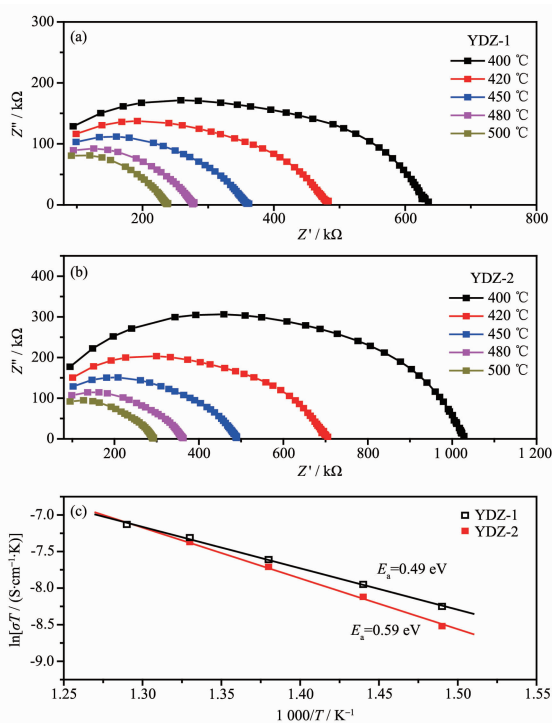


图 8 钇掺杂氧化锆 YDZ-1 (a)、YDZ-2 (b)的交流阻抗谱和 Arrhenius 图 (c)

Fig.8 AC impedance spectra of yttria doped zirconia YDZ-1 (a), YDZ-2 (b) and Arrhenius plot (c)

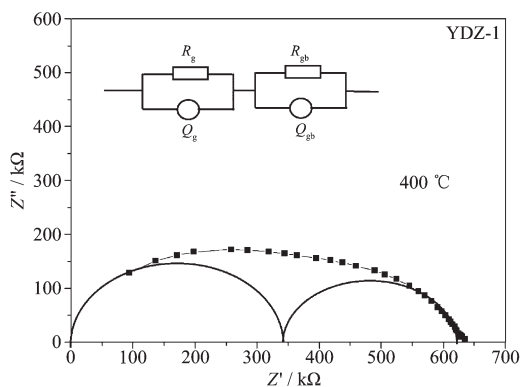


图 9 钇掺杂氧化锆 YDZ-1 的等效电路

Fig.9 Equivalent circuits of yttria doped zirconia YDZ-1

均达到了 $1 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$, 这个值十分接近高温烧结致密样品^[27]。不同温度下的电导率如表 1 所示。材料的电导率 σ 随温度的变化关系符合 Arrhenius 定律:

$$\sigma = \frac{\sigma_0}{T} \exp\left(-\frac{E_a}{KT}\right) \quad (2)$$

其中 σ_0 为电导常数, T 为温度, E_a 为离子迁移活化能, K 为玻尔兹曼常数。如图 8(c) 所示, $\ln(\sigma T)$ 与 $1000/T$ 之间呈线性关系, 材料的电导活化能则由 $\ln(\sigma T)-1000/T$ 直线的斜率确定^[28]。YDZ-1 和 YDZ-2

表 1 钇掺杂氧化锆材料的氧离子电导率

Table 1 Oxygen ion conductivity of yttria doped zirconia

$T / ^\circ\text{C}$	$\sigma / (\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1})$	
	YDZ-1	YDZ-2
400	0.387	0.295
420	0.511	0.429
450	0.685	0.619
480	0.891	0.839
500	1.04	1.04

的活化能通过测定分别为 0.49 和 0.59 eV。样品较高的电导率和较低的活化能表明 Y^{3+} 离子替代 Zr^{4+} 离子产生了氧空位, 氧空位的移动产生导电率; 同时, 氧空位的移动需要克服缺陷间的耦合, 样品具有较低的活化能表明氧空位的移动需要的能量较小, 表明固溶体中缺陷的相互耦合作用较低^[27]。在氧化钇-氧化锆固溶体中, 缺陷间相互作用有 2 种主要形式: 一种为偶极子缺陷耦合形式 ($\text{Y}_{\text{Zr}}'-\text{V}_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$), 另一种为三极子缺陷耦合形式 ($\text{Y}_{\text{Zr}}'-\text{V}_{\text{O}}^{\bullet\bullet}-\text{Y}_{\text{Zr}}'$)^[29]。缺陷耦合的浓度变化对活化能和电导率起着重要的作用^[27], 三极子缺陷耦合形式的解耦能较高, 而偶极子缺陷耦合形式解耦能较低。在本制备方法中, 在溶剂热结晶期间 Y^{3+} 与 Zr^{4+} 离子均与有机配体进行配位, 形成混合次级单元 SBUs。由于 Y^{3+} 和 Zr^{4+} 被限制在 SBUs 内, 产生的缺陷间耦合较小, 可有助于降低氧空位的迁移活化能。

3 结 论

采用溶剂热法制备了 Y^{3+} 和 Zr^{4+} 共配位的双金属有机框架材料 Y/Zr-UiO-67, 通过碳化和氧化的分级热解过程制备了钇掺杂的多孔氧化锆固溶体, 采用 XRD、TEM、XPS、 N_2 吸附-脱附、TG 等手段研究了 MOFs 前体模板及氧化锆固溶体的微观结构, 采用交流阻抗谱技术研究了氧化锆固溶体生成物的氧离子导电性能, 研究结果显示, Y^{3+} 和 Zr^{4+} 与有机配体的共配位在 UiO-67 中形成混合次级结构单元, 在热解过程中, UiO-67 中无机团簇的 Zr^{4+} 被 Y^{3+} 取代形成氧空位获得离子导电性。

参考文献:

- [1] Pimenov A, Ullrich J, Lunkenheimer P, et al. *Solid State Ionics*, **1998**, **109**:111-118

- [2] Zhang T S, Chan S H, Wang W, et al. *Solid State Ionics*, **2009**,**180**:82-89
- [3] Perry N H, Mason T O. *Solid State Ionics*, **2010**,**181**:276-284
- [4] Mamak M, Coombs N, Ozin G. *Adv. Mater.*, **2000**,**12**:198-202
- [5] Sato K, Horiguchi K, Nishikawa T, et al. *Inorg. Chem.*, **2015**, **54**:7976-7984
- [6] Hung I M, Hung D T, Fung K Z, et al. *J. Porous Mater.*, **2006**, **13**:225-230
- [7] Chen F L, Liu M L. *J. Mater. Chem.*, **2000**,**10**:2603-2605
- [8] Mamak M, Coombs N, Ozin G. *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**,**122**: 8932-8939
- [9] Li H, Eddaoudi M, O'Keeffe M. *Nature*, **1999**,**402**:276-279
- [10] Mulfort K L, Hupp J T. *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**,**129**:9604-9605
- [11] Sareeya B, Satoshi H, Masakazu H, et al. *Nat. Mater.*, **2009**, **8**:831-836
- [12] Liu B, Shioyama H, Akita T. *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**,**130**: 5390-5391
- [13] Botas J A, Calleja G, Snchez M S, et al. *Langmuir*, **2010**,**26**: 5300-5303
- [14] Long J L, Shen K, Chen L, et al. *J. Mater. Chem. A*, **2016**, **4**:10254-10262
- [15] Wang T T, Li X X, Dai W, et al. *J. Mater. Chem. A*, **2015**, **3**:21044-21050
- [16] Kim M, Cahill J F, Fei H, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, **134**:18082-18088
- [17] Brozek C K, Dinc M. *J. Am. Chem. Soc.*, **2013**,**135**:12886-12891
- [18] YANG Dai-Sheng(杨代胜), XU Li-Hua(许丽华), CHEN Hui (陈会), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2015**, **31**(3):565-570
- [19] Fu H, Xu Z X, Zhang J. *Chem. Mater.*, **2015**,**27**:205-210
- [20] LI Zhi-Hua(李志华), LIU Hong(刘鸿), SONG Ling-Yong(宋凌勇), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2017**, **33**(2):237-242
- [21] Katz M J Z, Brown J, Colón Y J, et al. *Chem. Commun.*, **2013**,**49**:9449-9451
- [22] Siu P W, Brown Z J, Farha O K, et al. *Chem. Commun.*, **2013**,**49**:10920-10922
- [23] Cavka J H, Jakobsen S, Olsbye U, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**,**130**:13850-13851
- [24] Wu H, Chua Y S, Krungleviciute V, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2013**,**135**:10525
- [25] Kandiah M, Nilsen M H, Usseglio S, et al. *Chem. Mater.*, **2010**,**22**:6632-6640
- [26] Lau C H, Babarao R, Hill M R. *Chem. Commun.*, **2013**,**49**: 3634-3636
- [27] Khare J, Joshi M P, Satapathy S, et al. *Ceram. Int.*, **2014**,**40**: 14677-14685
- [28] LI Ying(李英), GONG Jiang-Hong(龚江宏), XIE Yu-Sheng (谢裕生), et al. *Journal of Inorganic Materials*(无机材料学报), **2002**,**17**(4):811-816
- [29] Haering C, Roosen A, Schichl H. *Solid State Ionics*, **2005**, **176**:253-259