

# ZrO<sub>2</sub> 的表面性质

赵 沁 王新平 蔡天锡\*

(大连理工大学化工学院精细化工国家重点实验室 辽宁大连 116012)

**摘 要** 本文就 ZrO<sub>2</sub> 表面的还原性、ZrO<sub>2</sub> 中 Zr<sup>3+</sup> 中心和 F-中心的形成及其在不同气体介质中的稳定性、ZrO<sub>2</sub> 表面的氢吸附作用作了较详细的综述。

**关键词** ZrO<sub>2</sub> 表面性质 Zr<sup>3+</sup> 中心 F-中心 H<sub>2</sub> 的化学吸附

## The Surface Properties of ZrO<sub>2</sub>

Zhao Qin, Wang Xinping, Cai Tianxi

(State Key Laboratory of Fine Chemicals, Dalian University Technology Dalian 116012)

**Abstract** This article gives a detailed review on the surface properties of ZrO<sub>2</sub>, including the surface reduction of the ZrO<sub>2</sub>, the formation of Zr<sup>3+</sup>-center and F-center, the stability of Zr<sup>3+</sup> in different atmosphere and the chemisorption of H<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>-O<sub>2</sub> on the surface of ZrO<sub>2</sub>.

**Key words** ZrO<sub>2</sub> surface, Zr<sup>3+</sup>-center, F-center, Chemsorption of H<sub>2</sub>

ZrO<sub>2</sub> 作为氧化学传感材料、氧离子固体电解质燃料电池主体基质、固体超强酸主体基质、催化剂载体表面修饰物 and 高温催化燃烧载体具有广泛的应用。ZrO<sub>2</sub> 的诸多重要应用几乎都和其本身性质相关,因而 ZrO<sub>2</sub> 的表面性质,尤其是高温环境和活泼的化学环境下的表面性质,成为科学家们关注的焦点。本文就 ZrO<sub>2</sub> 表面的还原性、Zr<sup>3+</sup> 中心和 F-中心以及 ZrO<sub>2</sub> 表面的氢吸附性质等几方面作了较详细的总结。

### 1 ZrO<sub>2</sub> 表面的还原性

ZrO<sub>2</sub> 在 H<sub>2</sub> 和许多其它还原性介质中都能稳定存在而不被还原<sup>[1]</sup>,但其表面的情况却大不相同。ZrO<sub>2</sub> 在 1170K 以下表面不能被 H<sub>2</sub> 直接还原而能在较低温度下被活化氢原子所还原。

Axelsson 等<sup>[2]</sup>以俄歇电子能谱(AES)和低能电子损失谱(EELS)为主要研究手段,详细考察了 H<sub>2</sub> 和活化 H 原子在不同温度对多晶 ZrO<sub>2</sub> 表面的影响。研究表明,纯的多晶 ZrO<sub>2</sub> 表面在压力为 120kPa 的纯 H<sub>2</sub> 中于 1170K 加热 30min,其 AES 谱和 EELS 谱都没有明显变化。这表明 ZrO<sub>2</sub> 在 H<sub>2</sub> 中即使加热至 1170K 其表面仍是非常稳定的,最外层的单原子层也不能够被还原。

但是,ZrO<sub>2</sub> 的表面暴露于活化 H 原子时情况则完全不同。研究者发现,当将 W 箔片平行放于 ZrO<sub>2</sub> 前 5mm 处,并将 W 箔片加热到 1170K,然后通过  $6.67 \times 10^{-4}$  Pa 的 H<sub>2</sub> 时,ZrO<sub>2</sub> 样品的二次低能电子的 AES 谱和 EELS 谱均发生了明显的变化。此外,他们还发现,当体系的温度

赵 沁 女,24 岁,硕士生,现从事多相催化研究。 \*联系人  
国家自然科学基金资助项目(2997704)  
2001-06-25 收稿,2001-07-23 修回

达 1020K 附近时, 体系中有  $\text{H}_2\text{O}$  脱出, 认为部分  $\text{H}_2$  分子碰撞在 W 的表面而裂解成原子 H, 再到达  $\text{ZrO}_2$  表面, 从而使  $\text{ZrO}_2$  表面还原。 $\text{H}_2$  与 H 原子对  $\text{ZrO}_2$  表面还原情况的显著不同, 其主要原因可能是  $\text{H}_2$  在未还原  $\text{ZrO}_2$  表面裂解所需能垒阻碍了反应的进行。

他们也研究了  $\text{H}_2\text{O}$  对  $\text{ZrO}_2$  的表面的作用, 其结论为<sup>[2]</sup>,  $\text{H}_2\text{O}$  在  $\text{ZrO}_2$  表面裂解成羟基, 生成相应的氢氧化物。这种氢氧化物在  $\text{H}_2$  中是不稳定的, 从而使  $\text{ZrO}_2$  的表面易被  $\text{H}_2$  还原。

$\text{ZrO}_2$  表面除用活化 H 原子外, 在 700K 以上超高真空条件下也可以被还原。

Deibert 等<sup>[3]</sup>对  $\text{ZrO}_2$  表面还原这一问题进行了进一步研究。他们以 AES 为测试手段, 研究了  $\text{ZrO}_2$  在超高真空 (UHV) 的条件下, 不同温度处理时  $\text{ZrO}_2$  的变化。研究者发现, 当  $\text{ZrO}_2$  样品被加热到 700K 时, 表面有明显的 O 原子脱除。如图 1 所示,  $\text{ZrO}_2$  样品在  $1.33 \times 10^{-4}\text{Pa}$ , 700~1000K 升温过程中,  $\text{ZrO}_2$  样品的氧原子大量失去,  $n(\text{O}):n(\text{Zr})$  比由 2 迅速降低至 1.2 左右, 温度达到 1100K 时  $n(\text{O}):n(\text{Zr})$  比降至 1.1。由此可知  $\text{ZrO}_2$  表面被还原。

为研究超高真空条件下  $\text{ZrO}_2$  的还原发生于样品的表面还是体相, 研究者考察了在 UHV 中, 高温下停留时间对  $\text{ZrO}_2$  的氧脱除量的影响。他们发现, 将  $\text{ZrO}_2$  样品在 900K 的停留时间从 5min 延长至 1h,  $\text{ZrO}_2$  表面  $n(\text{O}):n(\text{Zr})$  并没有出现明显变化, 由此认为在该条件下没有明显的亚层氧向表面的迁移发生。即在超高真空条件下  $\text{ZrO}_2$  的还原也仅发生在样品的表面而未深入样品的内部。

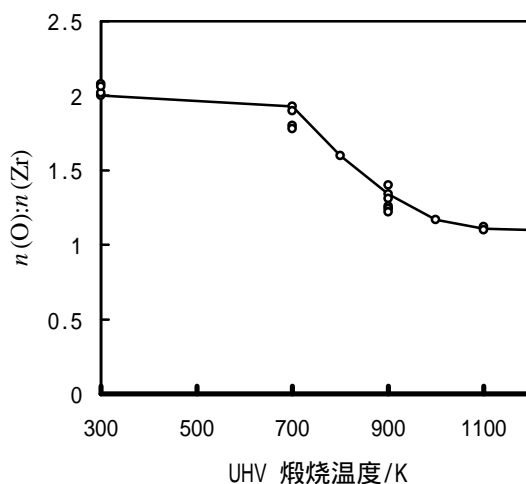


图 1 UHV 条件下温度对  $\text{ZrO}_2$  表面 O/Zr 的变化图

Jackson 在  $\text{ZrO}_2$  作为 CO 加氢还原催化剂<sup>[4]</sup>的研究中认为, 在 853~893K 之间的反应温度范围内,  $\text{ZrO}_2$  表面在  $\text{CO}/\text{H}_2$  中可被部分还原而形成活性位。Deibert 认为, 缺氧环境是引起  $\text{ZrO}_2$  表面还原的关键原因。Deibert 等<sup>[3]</sup>与 Jackson 等<sup>[4]</sup>实验条件相似之处都在于  $\text{O}_2$  的分压非常小, 因而他们的实验结果是一致的。但前述 Axelsson 等<sup>[2]</sup> $\text{ZrO}_2$  在  $\text{H}_2$  中的研究结果与这一看法尚有矛盾, 因为  $\text{H}_2$  中  $\text{O}_2$  的分压也非常小。

Jacob 等<sup>[5]</sup>以 CO 作为  $\text{Zr}^{4+}$ 和  $\text{Zr}^{3+}$ 吸附探针分子的 IR 技术研究了在  $\text{H}_2$  中 700℃加热处理和 在  $\text{O}_2$  中 700℃加热后  $\text{ZrO}_2$  的表面情况发现在  $\text{O}_2$  和  $\text{H}_2$  中 700℃加热处理后, 在室温下经吸附 CO, 虽然都可观察到  $\text{CO}/\text{Zr}^{3+}$ 吸收峰, 但在  $\text{H}_2$  中 700℃加热后的吸收峰略大。这一结果, 支持了 Deibert

等高温缺氧环境是引起  $\text{ZrO}_2$  表面还原的这一观点。

可以认为,  $\text{ZrO}_2$  不能被  $\text{H}_2$  作为还原剂所还原。 $\text{ZrO}_2$  表面在高温下可否被还原并不在于介质是否具有还原性, 而在于高温缺氧环境。这一观点, 已被更多的学者所接受。Morterra 等<sup>[6]</sup>用 ESR 检测手段和 CO 探针 IR 实验技术都检测到  $\text{ZrO}_2$  经高温高真空处理后  $\text{Zr}^{3+}$  的增加。

## 2 $\text{ZrO}_2$ 表面 $\text{Zr}^{3+}$ 中心和 F-中心的确认

$\text{ZrO}_2$  表面在 UHV 条件下经高温真空活化可以被还原, 还原后的 Zr 以  $\text{Zr}^{3+}$  的形式存在。 $\text{Zr}^{3+}$  的确认常用电子顺磁共振 (ESR) 和 CO 作为吸附探针分子的红外光谱法。

Torralvo 等<sup>[7]</sup>以 ESR 测定不同条件制备的  $\text{ZrO}_2$  样品, 其  $g$  因子为:  $g_{\perp}=1.981$ ,  $g_{\parallel}=1.956$  的信号归属为  $\text{Zr}^{3+}$  所产生的信号。Morterra 等<sup>[6]</sup>在 1070K、870K 的高温下真空活化  $\text{ZrO}_2$  后, 测得的  $\text{Zr}^{3+}$  顺磁中心的信号  $g$  因子为:  $g_{\perp}=1.975$ , 1.978,  $g_{\parallel}=1.953$ , 其中  $g_{\perp}=1.975$  信号对应  $\text{H}_2\text{O}$  配位的  $\text{Zr}^{3+}$ 。刘惠文等<sup>[8]</sup>将纳米级  $\text{ZrO}_2$  在空气中不同温度煅烧后检测其 ESR 谱的  $\text{Zr}^{3+}$   $g$  因子为  $g_{\perp}=1.974$ ,  $g_{\parallel}=1.961$ 。Spielbaner 等<sup>[9]</sup>与 Chen 等<sup>[10]</sup>在硫酸化的  $\text{ZrO}_2$  上测得  $g$  因子为 1.98 的顺磁信号, 将其归属于  $\text{Zr}^{3+}$ 。

Morterra 等<sup>[6]</sup>以 CO 作为吸附探针分子, 研究了 CO 在  $\text{ZrO}_2$  表面的吸附红外光谱。将波数为 2220~2150 $\text{cm}^{-1}$  范围内吸收峰归属于 CO/ $\text{Zr}^{4+}$  吸收引起, 而中心在 2112 $\text{cm}^{-1}$  的 IR 吸收峰对应 CO/ $\text{Zr}^{3+}$  吸附。Jacobst 等<sup>[5]</sup>在 700 $^{\circ}\text{C}$  不同气体中处理  $\text{ZrO}_2$  样品后, 检测 CO 在其表面吸附的红外光谱, 引用 Morterra 的结果, 也认为中心位于 2220 $\text{cm}^{-1}$  波数处的吸收峰可归属于 CO/ $\text{Zr}^{4+}$ , 而中心位于 2110 $\text{cm}^{-1}$  波数处的吸收峰归属为 CO/ $\text{Zr}^{3+}$ 。

$\text{ZrO}_2$  在真空、氢气等缺氧的环境中加热时,  $\text{O}^{2-}$  以  $\text{O}_2$  的形式脱除, 产生阴离子空位, 并伴随电子产生。这些电子可能被附近的  $\text{Zr}^{4+}$  俘获, 使其还原成  $\text{Zr}^{3+}$ ; 也可能形成 F-中心即一个电子进入阴离子空位, 被一个氧空位中捕获。很多结果已经表明,  $\text{ZrO}_2$  中含有 F-中心。

Torralvo 等<sup>[7]</sup>在不同条件下制备的  $\text{ZrO}_2$  上, 检测其 ESR 谱得到  $g$  因子为  $g_{\perp}=2.004$ ,  $g_{\parallel}=2.002$  的顺磁信号, 将其归属为 F-中心。Liu 等<sup>[8]</sup>研究空气中不同温度煅烧的  $\text{ZrO}_2$  时, 也将在较低温度煅烧所得  $\text{ZrO}_2$  样品的 ESR 谱检测到的  $g$  因子为  $g=2.003$  的信号归属为 F-中心的顺磁信号。

关于  $\text{ZrO}_2$  表面  $\text{Zr}^{3+}$  中心和 F-中心的确认, 上述两种方法研究者都没有不同看法。

除 ESR 和 IR 方法以外, XPS 方法也可用于 Zr 氧化物形态的确认。 $\text{ZrO}_2$  中 Zr 的  $3d_{5/2}$  和  $3d_{3/2}$  的电子结合能分别为 182.3eV、184.7eV<sup>[11]</sup>。Satoh 等<sup>[12]</sup>研究表明沉积于 W 表面的薄层 Zr 的  $3d_{5/2}$  的电子结合能为 179.8eV,  $3d_{3/2}$  的电子结合能为 181.6eV, 在  $1.3 \times 10^{-5}\text{Pa}$   $\text{O}_2$  中 1500K 加热氧化 2min 后 Zr 的  $3d_{5/2}$  与  $3d_{3/2}$  的电子结合能分别变为 183.4eV、185.6eV, Satoh 等认为此时 Zr 已经转变为  $\text{ZrO}_2$ 。然后, 再在 UHV 中 2100K 瞬时加热后得到  $3d_{5/2}$  和  $3d_{3/2}$  的电子结合能分别为 180.2eV 和 182.8eV Zr 的氧化物。因此认为, 此氧化物中 Zr 的电子结合能位于 Zr 与  $\text{ZrO}_2$  之间, 所以应该是一种介于 Zr(0) 和  $\text{Zr}(\text{IV})\text{O}_2$  间 Zr—O 的化合物。Wong 等<sup>[13]</sup>研究 Au 表面的  $\text{ZrO}_2$  膜时也发现,  $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{ZrO}_x$  ( $0 < x < 2$ )、Zr-Au 合金中 Zr 的  $3d_{5/2}$  的电子结合能分别为 182.9eV、181.4eV、180.1eV。

## 3 $\text{Zr}^{3+}$ 中心和 F-中心在 $\text{ZrO}_2$ 中的存在位置

尽管  $\text{ZrO}_2$  中含有 F-中心和  $\text{Zr}^{3+}$  这一事实, 早已为实验所证实, 但 F-中心和  $\text{Zr}^{3+}$  究竟处于  $\text{ZrO}_2$  的表面还是体相尚未取得一致的认识。

Torralvo 等<sup>[7]</sup>依据室温下 F-中心和  $Zr^{3+}$ 可稳定存在于空气中而不受  $O_2$  影响这一实验现象, 认为  $Zr^{3+}$ 和 F-中心均应处于  $ZrO_2$  的体相之中。Liu 等<sup>[8]</sup>发现, 纳米级  $ZrO_2$  在空气中不同温度下煅烧后, 在较低温度煅烧所得高表面  $ZrO_2$  中 F-中心信号较强,  $Zr^{3+}$ 信号较弱, 而在较高温度煅烧所得低表面  $ZrO_2$  中 F-中心信号较弱,  $Zr^{3+}$ 信号较强, 如图 2 所示。当煅烧温度高于  $900^\circ\text{C}$  时, 样品的 F-中心信号消失; 而当煅烧温度低于  $500^\circ\text{C}$  时, 样品的  $Zr^{3+}$ 信号变得很弱。据此, Liu 认为, F-中心应处于  $ZrO_2$  的表面, 而  $Zr^{3+}$ 处于  $ZrO_2$  体相之中。

虽然 Torralvo 等<sup>[7]</sup>和 Liu 等<sup>[8]</sup>均认为  $Zr^{3+}$ 处于体相之中, 但 Morterra 等<sup>[6]</sup>明确提出,  $Zr^{3+}$ 应位于  $ZrO_2$  表面配位不饱和处。他们的 ESR 研究和 CO 探针分子吸附红外光谱结果均表明,  $ZrO_2$  上  $Zr^{3+}$ 顺磁中心的产生和消除在室温下是完全可逆的。

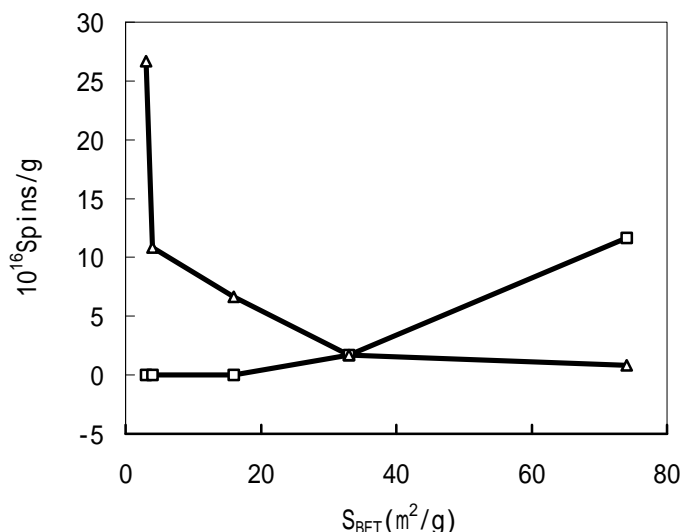


图 2  $Zr^{3+}$ 和 F-中心 ESR 信号强度随比表面积的变化

由前所述,  $Zr^{3+}$ 的产生是表面氧脱除的结果。最初产生的  $Zr^{3+}$ 是在表面上的, 但在高温条件下因自由电子和  $O^{2-}$ 的移动, 可能对 F-中心和  $Zr^{3+}$ 的位置有很大的影响, 也许这是迄今 F-中心和  $Zr^{3+}$ 所处位置尚未取得一致的认识的原因。

#### 4 不同气体介质与 $Zr^{3+}$ 中心的作用

常温下,  $ZrO_2$  表面  $Zr^{3+}$ 中心在多种气体介质中都是相当稳定的。但在高温下  $ZrO_2$  表面  $Zr^{3+}$ 中心能与  $O_2$  或含氧分子气体在一定程度上发生较强作用。

Morterra 将具有 ESR 活性  $Zr^{3+}$ 中心的  $ZrO_2$  在室温接触  $O_2$ , 发现  $Zr^{3+}$ 信号几乎完全消失, 而继之抽空  $O_2$  后,  $Zr^{3+}$ 的强度完全可以恢复<sup>[6]</sup>。这表明  $Zr^{3+}$ 中心对于  $O_2$  是相当稳定的。 $Zr^{3+}$ 信号的消失可能来源于  $O_2$  在  $ZrO_2$  表面配位不饱和  $Zr^{3+}$ 中心上的配位。

水蒸气和  $CO_2$  在较高温度下与  $Zr^{3+}$ 都有较强作用, 使  $Zr^{3+}$ 被氧化。Morterra 测得,  $ZrO_2$  的  $Zr^{3+}$ 在 473K 与  $H_2O$  蒸汽接触 0.5h,  $ZrO_2$  的  $Zr^{3+}$ 信号即显著减小。研究者认为可能在该温度下  $H_2O$  蒸汽将  $ZrO_2$  表面  $Zr^{3+}$ 氧化成了  $Zr^{4+}$ 。

$CO_2$  与  $Zr^{3+}$ 的作用可能存在另外的机制。在常温下  $CO_2$  与  $Zr^{3+}$ 即有强相互作用。Morterra 等

[6]发现从室温到 600K,  $\text{CO}_2$  与  $\text{Zr}^{3+}$  都有不同程度的作用。在室温下,  $\text{CO}_2$  与  $\text{ZrO}_2$  表面接触后, 即使将  $\text{CO}_2$  抽空, 其 CO 作为吸附探针分子的红外光谱上相应  $\text{CO}/\text{Zr}^{3+}$  的吸收峰也明显降低; 在 600K 下,  $\text{ZrO}_2$  表面与  $\text{CO}_2$  接触后, 已完全观察不到  $\text{CO}/\text{Zr}^{3+}$  的吸收峰, 认为  $\text{CO}_2$  以  $\text{CO}_3^{2-}$  的形式吸附对  $\text{Zr}^{3+}$  中心有明显的淬灭作用。

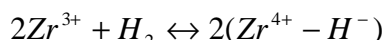
## 5 $\text{ZrO}_2$ 上 $\text{H}_2$ 的吸附性质

$\text{H}_2$  在  $\text{ZrO}_2$  的上的吸附有两种形态: 分子吸附和解离吸附。

Kondo 等<sup>[14]</sup>以红外光谱测试手段在 103K 观察到  $\text{H}_2$  以分子形式在  $\text{ZrO}_2$  表面上中心位分别在  $4054\text{cm}^{-1}$ ,  $4031\text{cm}^{-1}$  和  $3996\text{cm}^{-1}$  的三个吸附峰。当逐渐升温时, 121K 在  $4054\text{cm}^{-1}$  处的吸收峰消失, 145K 时  $3996\text{cm}^{-1}$  峰消失, 而到 153K 时只有  $4031\text{cm}^{-1}$  峰存在, 如图 3 所示。Kondo 由此提出  $\text{H}_2$  以分子形态在  $\text{ZrO}_2$  表面的三个不同位置吸附并不相互影响。这三种吸附物种的稳定性顺序为:  $4031\text{cm}^{-1} > 3996\text{cm}^{-1} > 4054\text{cm}^{-1}$ 。他们进一步发现, 当在 113K 使  $\text{ZrO}_2$  吸附氢后升温至 273K, 再将温度降低至 113K 时, 只有  $4027\text{cm}^{-1}$  峰强降低很多 (如图 4 所示)。由此认为,  $\text{H}_2$  在  $4027\text{cm}^{-1}$  处的吸附物种转化为  $\text{ZrH}$  和  $\text{OH}$  吸附形态并阻碍原位置上氢的吸附。Kondo 由红外光谱法估算, 在  $\text{ZrO}_2$  表面上, 可形成  $4027\text{cm}^{-1}$  吸附 H 的 Zr 点位不大于表面暴露的 Zr 原子数的 1/1000。

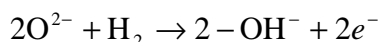
室温下  $\text{H}_2$  即可在  $\text{ZrO}_2$  表面裂解吸附而形成 Zr 的氢化物和 OH。Kondo 等<sup>[15]</sup>于室温观察到  $\text{H}_2$  在  $\text{ZrO}_2$  表面有  $3772\text{cm}^{-1}$ 、 $3668\text{cm}^{-1}$  和  $1562\text{cm}^{-1}$  三个 IR 吸附峰。由氘同位素吸附的 IR 位移确认,  $3772\text{cm}^{-1}$ 、 $3668\text{cm}^{-1}$  为两种 OH 峰, 而  $1562\text{cm}^{-1}$  为  $\text{ZrH}$  的 IR 吸收。继之, Jacob 等<sup>[5]</sup>报道, 在室温下, 除形成  $3668\text{cm}^{-1}$  的 OH 峰外,  $\text{H}_2$  在  $\text{ZrO}_2$  表面可形成两种 Zr 的氢化物,  $1565\text{cm}^{-1}$  对应单氢化物 ( $\text{Zr}-\text{H}$ ),  $1360\text{cm}^{-1}$  对应桥氢化物 ( $\text{Zr}-\text{H}-\text{Zr}$ )。

关于 Zr 的氢化物的形成, 上述研究所得结论的共同之处是, 在室温下 Zr 氢化物即可形成, 其形成都是可逆的 (室温抽空可使其消失), 吸附位与  $\text{Zr}^{3+}$  有关。Kondo 等认为该吸附位为活化的 Zr-O 对, 而 Jacob 等认为该吸附位为活化后所形成的  $\text{Zr}^{3+}$ 。尚存在的矛盾之处为: Kondo 等认为,  $\text{H}_2$  异裂吸附生成  $\text{H}^+$  型化合物; Jacob 等认为  $\text{ZrH}$  和  $\text{Zr}_2\text{H}$  是  $\text{H}_2$  在  $\text{Zr}^{3+}$  上发生可逆的均裂形成的, 其形成过程可表示为:



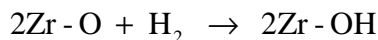
此外, Kondo 等还认为, 温度接近 223K 时,  $\text{H}_2$  发生均裂产生  $\text{ZrH}_2$ , 其红外吸收峰位为  $1540\text{cm}^{-1}$ , 该吸附物种可在 178K 以下稳定存在<sup>[14]</sup>。

关于 -OH 的形成, 这两个研究小组的看法也略有不同。Kondo 等认为,  $\text{ZrO}_2$  表面上的一 OH 峰有两种不同的形成途径: 一种是由  $\text{H}_2$  异裂吸附伴随  $\text{ZrH}$  的形成而产生。另一种则是由  $\text{H}_2$  在  $\text{ZrO}_2$  表面均裂吸附而产生的:



由此构成  $\text{ZrO}_2$  表面上 IR 测定出现两种不同峰位的一 OH。

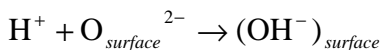
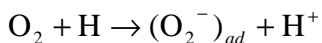
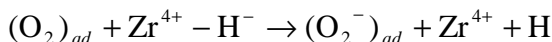
Jacob 也认为 OH 峰是  $\text{H}_2$  均裂而产生的, OH 的产生是由于  $\text{H}_2$  在  $\text{O}^{\bullet\bullet}$  上发生不可逆均裂形成的<sup>[5]</sup>:



### 6 ZrO<sub>2</sub> 表面上 H<sub>2</sub> 与 O<sub>2</sub> 混合吸附及反应

Jacob 研究了 ZrO<sub>2</sub> 表面形成氢化物以后与 O<sub>2</sub> 之间的作用<sup>[5]</sup>, 发现气相中的氧不参与生成 OH, 但在 1118cm<sup>-1</sup> 处所形成的 IR 吸收峰与气相中的 O<sub>2</sub> 密切相关。研究者将其归属于 O<sub>2</sub><sup>-</sup>。已有文献指出, CeO<sub>2</sub> 上 O<sub>2</sub><sup>-</sup> 的吸收峰为 1126cm<sup>-1</sup><sup>[16]</sup>。上述结果可得到该文献的支持。

此外, Jacob 提出, H<sub>2</sub> 与 O<sub>2</sub> 在 ZrO<sub>2</sub> 表面以 Langmuir-Hinshelwood 机理进行反应, ZrH 与 O<sub>2</sub> 之间的反应机理为:



总之, 迄今为止, 关于 ZrO<sub>2</sub> 的表面性质虽然已有了较多的研究, 并得出了很多的重要规律, 但在许多方面尚未形成统一的看法。人们仍然缺乏对 ZrO<sub>2</sub> 表面及 ZrO<sub>2</sub> 中 Zr<sup>3+</sup>结构的本质性认识。这些仍有待于深入研究, 以为 ZrO<sub>2</sub> 材料的进一步应用开发提供参考。

### 参考文献

- [1] 尾崎, 田丸谦二, 田部浩三 等. 催化剂手册. 北京: 化学工业出版社, 1982: 339.
- [2] Axelsson K O, Keck K E, Kasemo B. Appl. Surf. Sci., 1986, 254: 217~230.
- [3] Deibert M C, Kahraman R. Appl. Surf. Sci., 1989, 37: 327~336.
- [4] Jackson N B, Ekerdt J G. J. Catal., 1986, 101: 90~102.
- [5] Jacob K H, Knözinger E, Benfer S. J. Chem. Soc. Faraday Trans., 1994, 90(19): 2969~2975.
- [6] Morterra C, Giamello E, Orio L et al. J. Phys. Chem., 1990, 94(7): 3111~3116.
- [7] Torralvo M J, Alario M A. J. Catal., 1984, 86: 473~476.
- [8] Liu H, Feng L B, Zhang X S et al. J. Phys. Chem., 1995, 99: 332~334.
- [9] Spielbauer D, Mekheimer G A H, Bosch E et al. Catal. Lett., 1996, 36, 59~68.
- [10] Chen F R, Coudurier G, Joly J F et al. J. Catal. 1993, 143(2): 616~626.
- [11] Lin J, Chen H Y, Chen L et al. Appl. Surf. Sci., 1996, 103: 307~314.
- [12] Satoh H, Nakane H, Adachi H. Appl. Surf. Sci., 1996, 94/95: 247~252.
- [13] Wong P C, Li Y S, Zhou M Y et al. Appl. Surf. Sci., 1995, 89: 255~261.
- [14] Kondo J, Domen K, Maruya K et al. Chemical Physics Letters, 1992, 188(5,6): 443~445.
- [15] Kondo J, Sakata Y, Domen K et al. J. Chem. Soc. Faraday Trans., 1990, 86(2): 397~401.
- [16] Li C, Domen K, Maruya K I et al. J. Am. Chem. Soc., 1989, 111(20): 7683~7687.