

doi:10.3969/j.issn.1672-4348.2020.06.005

RuO₂-CeO₂ 复合氧化物相分离现象与本质的分析

王欣^{1,2,3}, 王虎^{1,3}, 唐中帜², 周扬杰², 唐电^{1,2}

(1.福州大学 材料科学与工程学院,福建 福州 350108;
2.福州大学 材料研究所,福建 福州 350108;
3.中国科学院功能纳米结构设计与组装重点实验室,福建 福州 350002)

摘要:采用基于密度泛函(DFT)第一性原理的计算方法,获得金红石和萤石相Ru_(1-x)Ce_xO₂固溶体的能量和结构数据,分析了固溶体的分离能、混合吉布斯自由能和热力学状态图,指出在常规热分解温度(723 K)下,固溶体存在 spinodal 分解为RuO₂+CeO₂的倾向,并对723 K热分解制备高、中、低Ru含量的Ru_(1-x)Ce_xO₂样品进行了XRD分析,发现Ru_(1-x)Ce_xO₂更倾向于遵循 quasia-spinodal 机制分解为RuO_{2R}+CeO_{2F}。文章从体系自由能的角度初步讨论了Ru_(1-x)Ce_xO₂发生 quasia-spinodal 的反应机制。

关键词:第一性原理;Ru_(1-x)Ce_xO₂;相互作用系数;spinodal 分解曲线
中图分类号: TQ460.64 **文献标志码:** A **文章编号:** 1672-4348(2020)06-0535-08

Analysis on phase-decomposition in RuO₂-CeO₂ complex oxides and its nature

WANG Xin^{1,2,3}, WANG Hu^{1,3}, TANG Zhongzhi², ZHOU Yangjie², TANG Dian^{1,2}
(1.College of Material Science and Engineering, Fuzhou University, Fuzhou 350108, China;
2.Institute of Materials Research, Fuzhou University, Fuzhou 350108, China;
3.Key Laboratory of Design and Assembly of Functional Nanostructures, Fujian Institute of Research on the Structure of Matter, Chinese Academy of Science, Fuzhou 350002, China)

Abstract: Total energies and lattice structures of rutile and fluorite solid solution Ru_(1-x)Ce_xO₂ were calculated by DFT first principles scalculation method. The separating energies, mixing free energies and thermodynamic phase-diagrams of Ru_(1-x)Ce_xO₂ were investigated. It was indicated that the Ru_(1-x)Ce_xO₂ separates spinodally into RuO₂ and CeO₂ at 723 K. The XRD examination was verified that Ru_(1-x)Ce_xO₂ inclines to decompose quasia-spinodally into RuO_{2R}+CeO_{2F}, using high, medium and low-concentration ruthenium (1-x) RuO₂-xCeO₂ samples, which were prepared at 723 K by thermal decomposition method. The mechanism of quasia-spinodal reaction of Ru_(1-x)Ce_xO₂ was discussed preliminarily based on the system free-energy.

Keywords: first principle; Ru_(1-x)Ce_xO₂; interaction coefficient; spinodal decomposition curve

金红石 RuO₂是最重要的活性氧化物之一,但昂贵的价格限制了其推广应用。研究发现,掺杂其它非贵金属氧化物,在降低材料成本的同时能获得更高活性。其中复合 RuO₂-CeO₂ 催化剂可追溯至 1988 年:Imamura 等^[1]制备的 RuO₂-CeO₂ 在分解甲醛和甲酸等含氧化合物时活性很高。此后 RuO₂-CeO₂的应用日益广泛^[2-3]。

就 RuO₂-CeO₂而言,组织与结构极大影响其

催化效能^[2-5]。特别在制备 $\text{RuO}_2\text{-CeO}_2$ 过程中, 固溶体 $\text{Ru}_{(1-x)}\text{Ce}_x\text{O}_2$ 易分解为 $(1-x)\text{RuO}_2 + (x)\text{CeO}_2$ ^[3-5] 单体而致活性降低。因此了解与掌握 $\text{RuO}_2\text{-CeO}_2$ 相分离本质和规律尤显必要。本团队采用第一性原理计算结合热力学分析的方法, 获得多个含 Ru 氧化物体系^[4,6,7] 固溶体的结构和能量的数据, 预测了含 Ru 氧化物的 spinodal 分解。基于研究中还观察到含 Ru 氧化物的 quasi-spinodal 现象^[4,7], 本文拟在已有工作基础上, 着重分析金红石和萤石固溶体 $\text{Ru}_{(1-x)}\text{Ce}_x\text{O}_2$ 的分解能、热力学状态图与界面能, 并对 723 K 热分解制备的 3 种组成的(分别记为高 Ru、中 Ru 和低 Ru) $(1-x)\text{RuO}_2\text{-(}x\text{)CeO}_2$ 样品进行相分析, 尝试讨论 $\text{RuO}_2\text{-CeO}_2$ 的 quasi-spinodal 的分解机制。

1 计算与实验

1.1 材料计算方法

分别计算了金红石 (P42/mnm) 和萤石结构 ($\text{Fm}/3\text{m}$) 的 $\text{Ru}_{(1-x)}\text{Ce}_x\text{O}_2$, 其中 x 分别为 0, 0.125, 0.25, 0.375, 0.5, 0.625, 0.75, 0.875, 1。采用 VASP 程序软件包进行基于密度泛函理论 (DFT) 的第一性原理计算。对金红石和萤石分别建立了 $2\times 2\times 1$ 超胞, 见图 1。交换关联势采用 LDA 近似。平面波截断能选取 520 eV。采用 $6\times 6\times 6$ 的 Monkhoort-Pack 特殊点对布里渊区行取样。电子弛豫的能量收敛标准为 5×10^{-3} eV/atom。计算在实空间中进行, 采用 Blöchl 四面体方法精确计算系统总能。为得到稳定的计算结果, 选择对称元素最多的组态进行几何结构优化, 并通过 Murnaghan 状态方程确定平衡状态的能量数据和折合点阵参数。采用热力学方法, 进一步计算金红石和萤石相 $\text{Ru}_{(1-x)}\text{Ce}_x\text{O}_2$ 的混合焓和混合自由能, 详细过程参见文献[6-7]。

1.2 材料制备与相分析

以唐山银河化工厂的 RuCl_3 ($\omega_{\text{Ru}} = 36.9\%$) 和阿尔法埃莎 (Alfa Aesar) 公司的 CeCl_3 (纯度为 98%) 为原料。按 Ru : Ce 摩尔比为 8 : 2、5 : 5 和 2 : 8 称取药品, 溶于无水乙醇溶剂, 超声振荡使之充分溶解且均匀分散后, 静置 12 h。用移液管将涂液均匀涂覆在 1.5 mm 厚的洁净工业纯钛 (TA2) 表面, 经红外光干燥, 在 723 K 箱式炉中氧化 10 min, 出炉空冷, 继续涂覆, 重复上述操作, 直至涂料用尽后退火 1 h。所获样品分别为 $\text{Ru}_{0.8}$

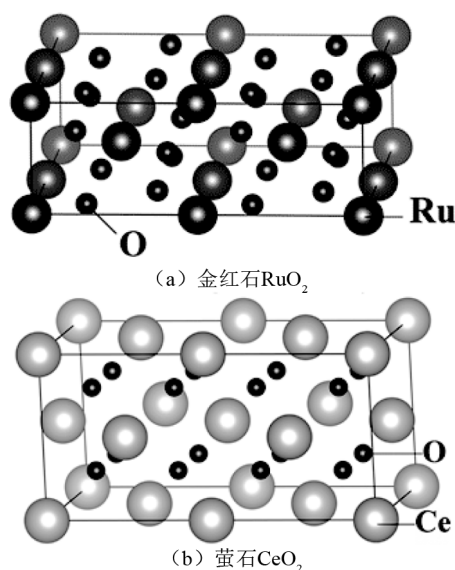


图 1 $2\times 2\times 1$ 超胞结构

Fig.1 Structure of $2\times 2\times 1$ super-cell

$\text{Ce}_{0.2}\text{O}_2$ 、 $\text{Ru}_{0.5}\text{Ce}_{0.5}\text{O}_2$ 和 $\text{Ru}_{0.2}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_2$ (简记为 RC82、RC55 和 RC28), 相分析采用 Philips.Xpert-MPDX 衍射仪, 测试条件为: Co 靶 ($\text{K}\alpha_1$), Fe 滤波, 加速电压 40 kV, 靶电流 100 mA, 步长 0.02° , 扫描速率 $2^\circ/\text{min}$ 。

2 结果分析

2.1 $\text{Ru}_{(1-x)}\text{Ce}_x\text{O}_2$ 、 RuO_2 和 CeO_2 的结构

离子晶体 $\text{Ru}_{(1-x)}\text{Ce}_x\text{O}_2$ 是由 Ru^{4+} 和 Ce^{4+} 相互取代而形成的置换固溶体。通过结构优化和 Murnaghan 状态方程拟合, 可获得平衡状态下不同 x 的金红石和萤石 $\text{Ru}_{(1-x)}\text{Ce}_x\text{O}_2$ 的单胞体积 V_0 。可以看出, 金红石和萤石相的 V_0 虽均随 Ce/Ru 代位含量 x 的增加而增大, 但与置换固溶体遵循的 Vegard 定律有偏离, 相比之下, 金红石相偏离程度较大, 见图 2。

鉴于固溶体通常无公认和准确的晶体参数数据, 为了考察计算结果的可信度, 查询了 RuO_2 和 CeO_2 相关文献的计算数据, 并与本文结果进行对比。本次计算金红石 RuO_2 点阵参数 a (0.443 1 nm)、 c (0.308 1 nm), 与文献[8]相对误差分别为 0.40%、1.8%; 与文献[9]的相对误差则分别为 0.045%、0.29%。萤石 RuO_2 点阵参数 a (0.443 1 nm), 与文献[10]的相对误差 0.042%, 与文献[11]的相对误差为 2.1%。萤石 CeO_2 的点阵参数 a (0.539 8 nm), 与文献[12]相对误差仅为

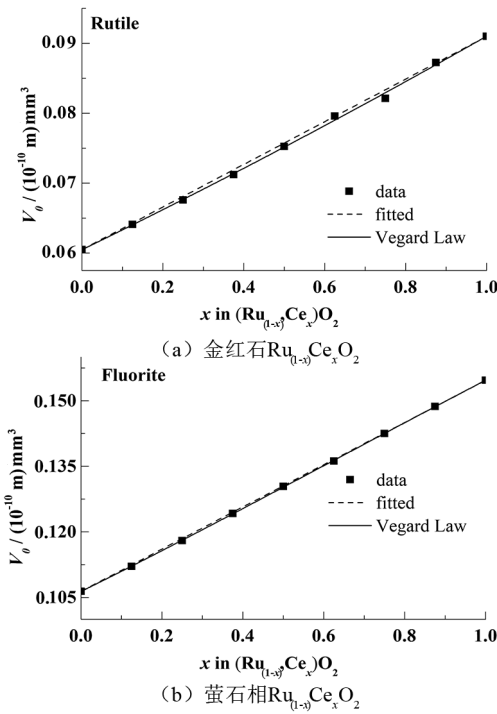


图 2 Ru_(1-x)Ce_xO₂ 单胞体积 V₀ 与组成 x 的关系曲线

Fig.2 Dependence of unit cell volume V₀ on composition x for Ru_(1-x)Ce_xO₂

0.33%,与文献[13]的相对误差仅为 0.15%。金红石 CeO₂ 的点阵参数 a (0.502 5 nm)、 c (0.359 8 nm),除本次计算结果外未有报导。此外,金红石 RuO₂ 点阵参数 a 、 c 与标准卡片(JCPDS 40-1290)间相对误差分别仅为 1.5%、0.84%。萤石 CeO₂ 的点阵参数 a (0.539 8 nm) 与标准卡片(JCPDS 43-1002)间的相对误差仅为 0.22%。由此可认为,本文基于 DFT 的第一性原理对 Ru_(1-x)Ce_xO₂ 进行计算,方法可行、数据可信。

2.2 Ru_(1-x)Ce_xO₂ 固溶体分解能

处理含活性组元 Ru 的离子晶体,通常可采用亚晶格模型,即固溶体 Ru_(1-x)Ce_xO₂ 由组元 (1-x) RuO₂ 和 xCeO₂ 二元氧化物复合而成。相应地,固溶体 Ru_(1-x)Ce_xO₂ 脱溶分解为组元 (1-x) RuO₂ 和 xCeO₂。

温度 0 K 时 Ru_(1-x)Ce_xO₂ 的分解能 $\Delta H^{m,R}(x,0)$ 和 $\Delta H^{m,F}(x,0)$ (R:代表 Rutile 相; F:代表 Fluorite 相,下同) 可通过公式(1)和(2)计算,并用多项式予以拟合^[6,7,14]。

$$\Delta H^{m,R}(x,0) =$$

$$E_{0,Ru(1-x)Ce_xO_2}^R - x E_{0,CeO_2}^R - (1-x) E_{0,RuO_2}^R =$$

$$54.76x - 20.10x^2 - 54.70x^3 + 20.03x^4 \quad (1)$$

$$\Delta H^{m,F}(x,0) =$$

$$E_{0,Ru(1-x)Ce_xO_2}^F - x E_{0,CeO_2}^F - (1-x) E_{0,RuO_2}^F =$$

$$79.76x - 55.67x^2 - 47.92x^3 + 23.83x^4 \quad (2)$$

其中, $E_{0,Ru(1-x)Ce_xO_2}^R$, E_{0,CeO_2}^R , E_{0,RuO_2}^R , $E_{0,Ru(1-x)Ce_xO_2}^F$, E_{0,CeO_2}^F , E_{0,RuO_2}^F 为相应相结构氧化物总能由第一性原理计算得到。温度至 T K 时 Ru_(1-x)Ce_xO₂ 的分解能 $\Delta H^{m,R}(x,T)$ 与 $\Delta H^{m,F}(x,T)$ 可由式(3)和(4)获得。

$$\Delta H^{m,R}(x,T) = \Delta H^{m,R}(x,0) +$$

$$RT[(1-x)\ln(1-x) + x\ln x] \quad (3)$$

$$\Delta H^{m,F}(x,T) = \Delta H^{m,F}(x,0) +$$

$$RT[(1-x)\ln(1-x) + x\ln x] \quad (4)$$

其中, T 为热力学温度(K), R 为气体常数。

由此,得到 0 K 和 723 K 时金红石和萤石相固溶体分解能 $\Delta H^m(x,T)$ 与成分 x 的关系曲线(图 3)。由图 3 可知, $\Delta H^{m,R}(723 \text{ K})$ 和 $\Delta H^{m,F}(723 \text{ K})$ 在 x 为 0~1 内均为正值,表明金红石和萤石相固溶体具备发生相分离、生成组元 RuO₂ 和 CeO₂ 的驱动力,这从理论上解释了二元 RuO₂-CeO₂ 体系常见相分离的实验现象。

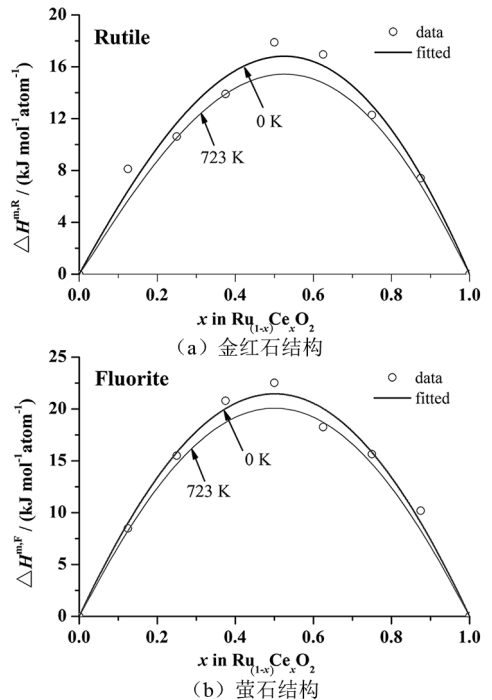


图 3 Ru_(1-x)Ce_xO₂ 的分解能及其拟合曲线

Fig.3 Decomposed enthalpy and fitted curves of Ru_(1-x)Ce_xO₂

2.3 $\text{RuO}_2\text{-CeO}_2$ 二元体系的热力学状态图

从热力学角度出发,判断固溶体 $\text{Ru}_{(1-x)}\text{Ce}_x\text{O}_2$ 的稳定性及 $\text{Ru}_{(1-x)}\text{Ce}_x\text{O}_2$ 分解时遵循形核-长大还是 spinodal 机制,需温度 T K 时, $\text{Ru}_{(1-x)}\text{Ce}_x\text{O}_2$ 的 $\Delta H^m(x, T) - x$ 曲线的一阶导数,并由 $\partial\Delta H^m(x, T)/\partial x = 0$ 的边界条件,得到固溶 (binodal) 曲线;由 $\Delta H^m(x, T) - x$ 的二阶导和 $\partial^2\Delta H^m(x, T)/\partial x^2 = 0$, 获 spinodal 分解曲线。结果见图 4。由图 4 可判断固溶体 $\text{Ru}_{(1-x)}\text{Ce}_x\text{O}_2$ 热力学状态,即状态点位于 binodal 曲线上方时, $\text{Ru}_{(1-x)}\text{Ce}_x\text{O}_2$ 固溶体为稳定相;位于 binodal 曲线和 spinodal 分解曲线之间的,则固溶体 $\text{Ru}_{(1-x)}\text{Ce}_x\text{O}_2$ 通过形核-长大的方式发生相分离;而位于 spinodal 分解线下方区域时,固溶体 $\text{Ru}_{(1-x)}\text{Ce}_x\text{O}_2$ 则失稳且自发经 spinodal 分解机制,生成 RuO_2 和 CeO_2 。

上述理论计算可解释文献[2,3,5]观察的相分离现象。为进一步验证计算的正确性,本文通过常规制备条件获得了 723 K 热分解温度下的相应样品(见实验部分)。图 4 表明,723 K 时,binodal 曲线与纵坐标间无清晰间隙,即此时富 Ru (或富 Ce) 的金红石与萤石固溶体 $\text{Ru}_{(1-x)}\text{Ce}_x\text{O}_2$ 已由形核-长大方式发生分解,生成 RuO_2 和 CeO_2 单体;而 Ru 与 Ce 的摩尔比 $x_{\text{Ru}}:x_{\text{Ce}}$ 为 0.07~0.98 的金红石和 0.06~0.98 的萤石 $\text{Ru}_{(1-x)}\text{Ce}_x\text{O}_2$ 固溶体,均为热力学不稳相,自发通过 spinodal 分解机制,生成 RuO_2 和 CeO_2 。由此推断,常规制备条件获得的 $\text{Ru}_{(1-x)}\text{Ce}_x\text{O}_{2\text{R}}$ 和 $\text{Ru}_{(1-x)}\text{Ce}_x\text{O}_{2\text{F}}$ 母相,绝大部分符合自发由 spinodal 分解发生相分离的热力学判据。因此,本文选择的 RC82、RC55 和 RC28 三种成分样品,其中固溶体的分解应遵循 spinodal 机制。

2.4 $\text{Ru}_{(1-x)}\text{Ce}_x\text{O}_2$ 固溶体分解的界面能

进一步细致分析 spinodal 相变,还需考虑界面能:新相出现增加的界面能是 spinodal 相变的阻力。按固态相变理论^[15],混合界面能 $G^{\text{m,interface}}$ 是组成 x 的函数,还与应变能 σ 和比表面 S 有关,用(5)式表达为:

$$G^{\text{m,interface}}(x) = \frac{1}{4} \sigma \cdot S \cdot x \cdot (1-x) \quad (5)$$

应变能 σ 与两相错配度 ε 有关^[10]:

$$\sigma = 2G \cdot \frac{1+\nu}{1-\nu} \cdot d \cdot \varepsilon^2 \quad (6)$$

式中, G 为剪切模量,由弹性模量 E 获得: $G = E / 2(1+\nu)$ 。由于 E 是组织不敏感参数,故取 $x =$

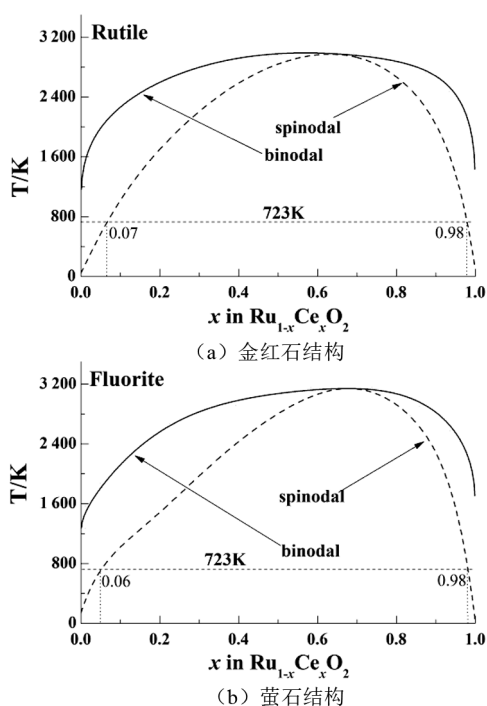


图 4 $\text{Ru}_{(1-x)}\text{Ce}_x\text{O}_2$ 的 binodal 曲线和 spinodal 分解曲线

Fig.4 binodal and spinodal curves of $\text{Ru}_{(1-x)}\text{Ce}_x\text{O}_2$

0.5 固溶体 $\text{Ru}_{0.5}\text{Ce}_{0.5}\text{O}_2$ 的 E^{R} 和 E^{F} 分别为 240.2 和 278.1 GPa^[13]; ν 为泊松比,取 0.3; d 为晶粒尺度,723 K 制备含 Ru 氧化物涂层,其晶粒尺度 d 约 45 nm,由此计算^[2] S^{R} 和 S^{F} 分别为 2 452 和 3 285 m^2/mol ; ε 由(7)式^[2,15,16]计算。

$$\varepsilon = \frac{a_{\text{CeO}_2} - a_{\text{RuO}_2}}{a_{\text{RuO}_2}} \quad (7)$$

a_{CeO_2} 和 a_{RuO_2} 分别为 RuO_2 和 CeO_2 晶格常数。 $\text{Ru}_{(1-x)}\text{Ce}_x\text{O}_{2\text{R}}$ 与 $\text{Ru}_{(1-x)}\text{Ce}_x\text{O}_{2\text{F}}$ 分解时的错配度 ε^{R} 和 ε^{F} ,根据由金红石 a_{RuO_2} , a_{CeO_2} 和萤石 a_{RuO_2} , a_{CeO_2} 得出。

因此,可以计算 $\text{Ru}_{(1-x)}\text{Ce}_x\text{O}_{2\text{R}}$ 和 $\text{Ru}_{(1-x)}\text{Ce}_x\text{O}_{2\text{F}}$ spinodal 分解的界面能 $G^{\text{m,interface,R}}(x)$ 和 $G^{\text{m,interface,F}}(x)$,表述如式(8)、(9),见图 5。

$$G^{\text{m,interface,R}}(x) = 4.47x(1-x) \quad (8)$$

$$G^{\text{m,interface,F}}(x) = 3.68x(1-x) \quad (9)$$

图 5 表明 $\text{Ru}_{(1-x)}\text{Ce}_x\text{O}_{2\text{R}}$ 和 $\text{Ru}_{(1-x)}\text{Ce}_x\text{O}_{2\text{F}}$ spinodal 分解界面能 $G^{\text{m,interface,R}}(x)$ 位于 $G^{\text{m,interface,F}}(x)$ 曲线上方,即 $\text{Ru}_{1-x}\text{Ce}_x\text{O}_2$ 经 spinodal 分解为金红石 RuO_2 和 CeO_2 ,比分解为相应的萤石相所需的界面能略大,相变阻力也略大。且界面能在 $x = 0.5$ 时最大,分别为 1.12 和 0.92 kJ/

mol · atom,远低于相应固溶体分解能 ($\Delta H^{m,R}(x, 0)$ 约 17 kJ/mol · atom 和 $\Delta H^{m,F}(x, 0)$ 约 22 kJ/mol · atom)。因此可知,金红石与萤石 Ru_(1-x)Ce_xO₂的 spinodal 分解过程相比,萤石固溶体更易分解。这一结果与实验观察^[4,17]相吻合。也验证了 723 K 热分解制备的(1-x)RuO₂-xCeO₂复合氧化物中,金红石相 RC82 的晶粒生长速度明显低于萤石相 RC28,且退火后金红石 RuO₂的发育程度明显不及萤石相 CeO₂(见图 6)。

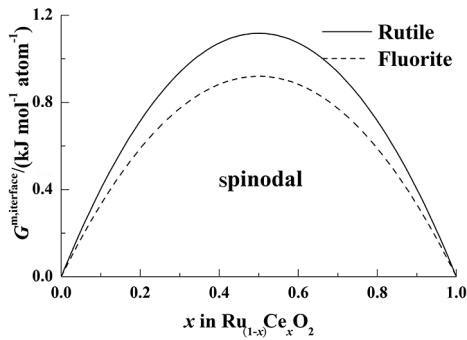


图 5 金红石与萤石结构 Ru_(1-x)Ce_xO₂ spinodal 分解界面能
Fig.5 Interface enthalpy of rutile and fluorite Ru_(1-x)Ce_xO₂ in Spinodal decomposition

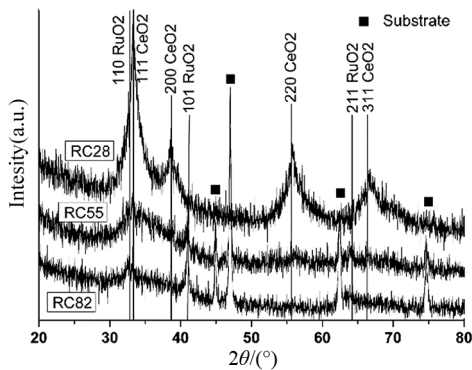


图 6 不同成分配比的 Ti/RuO₂-CeO₂ 电极样品经 723 K 烧结后的 XRD 图谱

Fig.6 XRD patterns of Ti/RuO₂-CeO₂ prepared at 723 K with different composition ratios

2.5 723 K 热分解样品的相分析

制备了 3 种具代表性(RC82、RC55 和 RC28)的样品,以考察常规热分解温度(723 K)下固溶体的变化情况。图 6 为样品 XRD 图谱。因涂层较薄,XRD 中均存在 Ti 基体衍射峰,以此为内标,可确定并修正涂层中其他物相特征峰。

对比标准卡片(JCPDS 40-1290 和 JCPDS 43-1002),XRD 谱线衍射峰分别与金红石 RuO₂

(110)、(101)和(211)晶面以及萤石 CeO₂的(111)、(200)、(220)和(311)晶面对应(见图 6)。Ru 与 Ce 含量相当的 RC55,样品涂层内仅见单体金红石 RuO₂和萤石 CeO₂。富 Ru 的 RC82,涂层中主要为金红石 RuO₂,但存在 CeO₂萤石相。富 Ce 的 RC28,萤石 CeO₂为主要组成相,但可见金红石 RuO₂衍射峰。XRD 结果说明,成分各异的 RC55、RC28 和 RC82,尽管固溶体相分离驱动力大小不一,但因 3 样品的成分点均在固溶体 Ru_(1-x)Ce_xO₂的热力学不稳区内,其分解产物均为 RuO_{2R}和 CeO_{2F}。

针对 XRD 结果,首先 RuO₂-CeO₂体系与满足 Hume-Rothery 定律、可形成无限固溶体的 RuO₂-SnO₂体系不同,RuO_{2R}与 CeO_{2F}结构差异明显、不满足 Hume-Rothery 定律,彼此互溶差^[2,3,5],Ru_(1-x)Ce_xO₂固溶体的热力学状态不稳定,发生 spinodal 分解的倾向明显、反应速度快。而 RuO₂-SnO₂体系的 spinodal 分解虽也普遍存在^[6],但相对易观测到固溶体-经 773 K×1 h 退火 Ru_{0.45}Sn_{0.55}O₂分解为固溶 Sn⁴⁺的 RuO₂基固溶体和固溶 Ru⁴⁺的 SnO₂基固溶体。这也直接导致鲜见报道 Ru_(1-x)Ce_xO₂固溶体的实验文献。

其次 RuO₂-SnO₂的 spinodal 分解过程中无晶型的转变,即新/母相均为金红石,相变属于标准 spinodal 过程^[6]。在不同于 RuO₂-SnO₂的 RuO₂-CeO₂中,RC82、RC55 和 RC28 经 723 K+1 h 退火后,产物为不同晶型的 RuO_{2R}和 CeO_{2F},即无论母相原始成分为高 Ru、中 Ru 还是低 Ru, Ru_(1-x)Ce_xO₂固溶体的分解产物都是 RuO_{2R}和 CeO_{2F},这虽具备 spinodal 相变亚稳态母相分解成两个稳定态新相的热力学特征,但不符合常规 spinodal 相变由母相分解为相同结构新相的要求,据此认为 Ru_(1-x)Ce_xO₂的相变应属于 quasi-spinodal 分解^[4]。

3 Quasi-spinodal 分解的讨论与分析

3.1 Quasi-spinodal 分解

最早的 Spinodal 概念,由 van de Waals 于 1850 年提出。至 1967 年 Cahn 在美国金属学会年会的“Spinodal decomposition”主题报告后,国际固态相变会议上均辟有专题。2010 年,徐祖耀院士^[18]虽对 spinodal 分解做了综述,但未提及曾零星报导^[19-20]的 quasi-spinodal 分解。Ru_(1-x)Ce_xO₂ quasi-spinodal 分解具备常规 spinodal 反应“失稳

分解”的重要特征,但分解产物彼此结构不同。纳米材料存在 quasi-spinodal 分解产物结构不同的情况,如金红石分解为萤石^[4]、fcc 分解出 β -相^[15]以及 hcp 分解出 fcc^[2]。quasi-spinodal 分解不仅出现在 Ru-Ce-O 中^[4], Ru-Zr-O 体系也如此^[7]。本文尝试从热力学、界面能(结构匹配)和分解机制几方面,对 $\text{Ru}_{(1-x)}\text{Ce}_x\text{O}_2$ 的 quasi-spinodal 做出初步推断。

3.2 Quasi-spinodal 反应的分离能

从热力学角度出发,固溶体 $\text{Ru}_{(1-x)}\text{Ce}_x\text{O}_{2\text{R}}$ 的分解有两种选择,第一为常规 spinodal 分解,即生成 $(1-x)\text{RuO}_{2\text{R}} + (x)\text{CeO}_{2\text{R}}$,反应分离能见式(1);第二则为 quasi-spinodal 分解,相变产物为 $(1-x)\text{RuO}_{2\text{R}} + (x)\text{CeO}_{2\text{F}}$,由于形成自由能 $\text{CeO}_{2\text{F}}$ 比 $\text{CeO}_{2\text{R}}$ 低约 $5.10\text{ kJ/mol} \cdot \text{atom}$ ^[4],则该反应分离能 $\Delta H^{\text{R} \rightarrow \text{R}+\text{F}}$ 则可表述为式(10)。同样,萤石固溶体 $\text{Ru}_{(1-x)}\text{Ce}_x\text{O}_{2\text{F}}$ 的 quasi-spinodal 反应分离能,因 $\text{RuO}_{2\text{F}}$ 比 $\text{RuO}_{2\text{R}}$ 的形成自由能高约 $8.20\text{ kJ/mol} \cdot \text{atom}$ ^[4],则可表述为式(11)。

$$\Delta H_0^{\text{m}, \text{R} \rightarrow \text{R}+\text{F}}(x) =$$

$$E_{0, \text{Ru}_{(1-x)}\text{Ce}_x\text{O}_2}^{\text{R}} - xE_{0, \text{CeO}_2}^{\text{F}} - (1-x)E_{0, \text{RuO}_2}^{\text{R}} =$$

$$49.66x - 20.10x^2 - 54.70x^3 + 20.03x^4 \quad (10)$$

$$\Delta H_0^{\text{m}, \text{F} \rightarrow \text{R}+\text{F}}(x) =$$

$$E_{0, \text{Ru}_{(1-x)}\text{Ce}_x\text{O}_2}^{\text{F}} - xE_{0, \text{CeO}_2}^{\text{F}} - (1-x)E_{0, \text{RuO}_2}^{\text{R}} =$$

$$87.96x - 55.67x^2 - 47.92x^3 + 23.83x^4 - 8.20 \quad (11)$$

图 7 为 723 K 下 $\text{Ru}_{(1-x)}\text{Ce}_x\text{O}_{2\text{R}}$ 和 $\text{Ru}_{(1-x)}\text{Ce}_x\text{O}_{2\text{F}}$ 发生 quasi-spinodal 的分解能 $\Delta H^{\text{m}, \text{R} \rightarrow \text{R}+\text{F}}(x, 0)$ 和 $\Delta H^{\text{m}, \text{F} \rightarrow \text{R}+\text{F}}(x, 0)$ 曲线。可以发现,曲线在 $x_{\text{Ce}} = 0.06 \sim 0.98$ 内符合 $\partial^2 \Delta H^{\text{m}}(x, T) / \partial x^2 \leq 0$ 判据^[18],即此分解机制应属理论上的 spinodal 分解。图 7 中斜线为 $(1-x)\text{RuO}_2^{\text{R}} + (x)\text{CeO}_2^{\text{F}}$ 混合物自由能,成分 x 的固溶体至斜线的垂直距离为 quasi-spinodal 反应驱动力。比较发现固溶体发生 quasi-spinodal 的驱动力均大于相应的 spinodal 反应。这一情况有一定普适性,即固溶体选择反应驱动力更大的 quasi-spinodal 机制发生分解,通常分解产物相对更稳定。

3.3 Quasi-spinodal 分解的结构匹配与界面能

一般认为 spinodal 分解的结构条件是母相与新相结构相同,且有一定的共格匹配以降低界面能,相变无需形核而进行。同样,quasi-spinodal 分解也需要共格匹配。以下仍采用反映共格匹配程度的错配

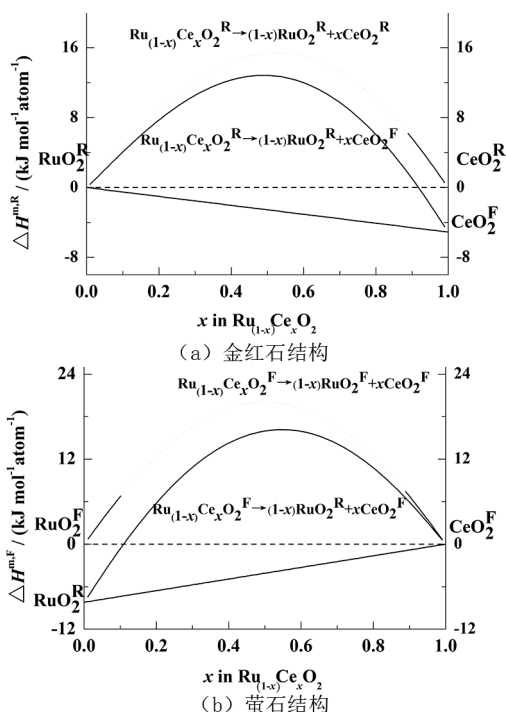


图 7 $\text{Ru}_{(1-x)}\text{Ce}_x\text{O}_2$ 的 spinodal 和 quasi-spinodal 分解
Fig.7 Spinodal and quasi-spinodal decomposition of $\text{Ru}_{(1-x)}\text{Ce}_x\text{O}_2$

度,获得 quasi-spinodal 分解界面能数据^[2,15,16]。

固溶体 $\text{Ru}_{(1-x)}\text{Ce}_x\text{O}_{2\text{R}}$ 经 quasi-spinodal 分解,产物为 $\text{RuO}_{2\text{R}}$ 和 $\text{CeO}_{2\text{F}}$,分别为体心正方(P42/mnm)和面心立方(Fm/3m)结构,见图 1。两种结构有相同的阴阳离子比,在一定条件下可以转换:1996 年 Haines 等^[21]发现高压时 $\text{RuO}_{2\text{R}}$ 转变为 $\text{RuO}_{2\text{F}}$,转变通过 $\{101\}^{\text{R}} \parallel \{100\}^{\text{F}}, [111]^{\text{R}} \parallel [110]^{\text{F}}$ 的切变得以实现,即金红石密排面 $\{101\}^{\text{R}}$ 和萤石相的 $\{100\}^{\text{F}}$ 相关联,实现 quasi-spinodal 分解所需的共格匹配。如此,可利用金红石与萤石密排方向上的阳离子间距差异衡量两相共格程度,即通过以下公式来获得两相的错配度。

$$\varepsilon = \frac{d_{\text{CeO}_2} - d_{\text{RuO}_2}}{d_{\text{RuO}_2}} \quad (12)$$

其中, d_{CeO_2} 和 d_{RuO_2} 分别为金红石和萤石相密排方向 $[111]^{\text{R}}, [110]^{\text{F}}$ 阳离子间距,可由固溶体的具体晶格参数计算得到。并由界面能计算公式(5)获得算出相应界面能,见式(13)和(14)。

$$G^{\text{m}, \text{interface}, \text{R} \rightarrow \text{R}+\text{F}}(x) = 8.23x(1-x) \quad (13)$$

$$G^{\text{m}, \text{interface}, \text{F} \rightarrow \text{R}+\text{F}}(x) = 7.02x(1-x) \quad (14)$$

通过比较可以发现,quasi-spinodal 较 spinodal

分解的界面能分别提高至 1.8 与 1.9 倍, 更证实了 quasi-spinodal 分解因生成新相结构的不同, 反应需要克服更高的界面能。

3.4 Quasi-spinodal 分解的自由能和相变过程

通过上述针对 quasi-spinodal 反应分离能和界面能的计算, 可得固溶体 Ru_(1-x)Ce_xO₂ 发生 quasi-spinodal 分解的总自由能, 见式 (15) 和 (16)。

$$\Delta G_T^{m,R \rightarrow R+F}(x) = \Delta H_T^{m,R \rightarrow R+F}(x) - G_T^{m,interface,R \rightarrow R+F}(x) =$$
$$41.43x - 11.87x^2 - 54.70x^3 + 20.03x^4 +$$
$$RT[x \ln x + (1-x) \ln(1-x)] \quad (15)$$

$$\Delta G_T^{m,F \rightarrow R+F}(x) = \Delta H_T^{m,F \rightarrow R+F}(x) - G_T^{m,interface,F \rightarrow R+F}(x) =$$
$$89.04x - 48.65x^2 - 47.92x^3 + 23.83x^4 -$$
$$8.20 + RT[x \ln x + (1-x) \ln(1-x)] \quad (16)$$

以 723 K 时的 Ru_{0.5}Ce_{0.5}O_{2R} 或 Ru_{0.5}Ce_{0.5}O_{2F} 为例 (见图 8), quasi-spinodal 分解充分生成 (0.5) RuO₂^R + (0.5) CeO₂^F。相应反应总自由能, 由式 (15) 和 (16) 计算可知分别为 -18.5 和 -25.2 kJ/mol · atom。而常规 spinodal 分解时则分别为 -15.9 和 -21.1 kJ/mol · atom, 即固溶体 Ru_{0.5}Ce_{0.5}O₂ 发生 quasi-spinodal 反应, 比常规 spinodal 分解体系能量降低更多 (降幅分别为 -2.6^R 和 -4.1^F kJ/mol · atom), 也说明无论母相 Ru_{0.5}Ce_{0.5}O₂ 是何结构, 分解产物更可能是 quasi-spinodal 的 RuO₂^R + CeO₂^F 混合体。这也从热力学角度, 解释了实验观察产物为 RuO_{2R} 和 CeO_{2F} 的原因。

对于 quasi-spinodal 分解的相变过程, 可以认为, 样品的热分解煅烧, 使得 Ru_(1-x)Ce_xO₂^R (或 Ru_(1-x)Ce_xO₂^F) 的固溶体内, 因浓度起伏而局域出现 RuO₂^R + CeO₂^F 以保持与母相成分一致, 二者通过 {101}^R || {100}^F、[111]^R || [110]^F 产生共格匹配, 并借自由能的降低而自发连续生长至晶格失配, 形成 RuO₂^R 和 CeO₂^F 团簇区; 随样品的持续煅烧, 相邻母相区域也依此发生 quasi-spinodal 分解, 至各 RuO₂^R 和 CeO₂^F 团簇区彼此衔接, 生成由 RuO₂^R 和 CeO₂^F 构成具一定波长的调幅结构, 如 Li 等^[13] 观察到的 RuO₂^R + CeO₂^F 的非晶结构。其后样品退火, 同类 RuO₂^R 和 CeO₂^F 团簇区彼此融合充分生长, 最终获得由稳定端际氧化物 RuO₂^R 和 CeO₂^F 构成的晶态组织, 即无论样品体成分是高 Ru、中 Ru 还是低 Ru, 分解产物均为 quasi-spinodal 的 RuO₂^R 和 CeO₂^F。

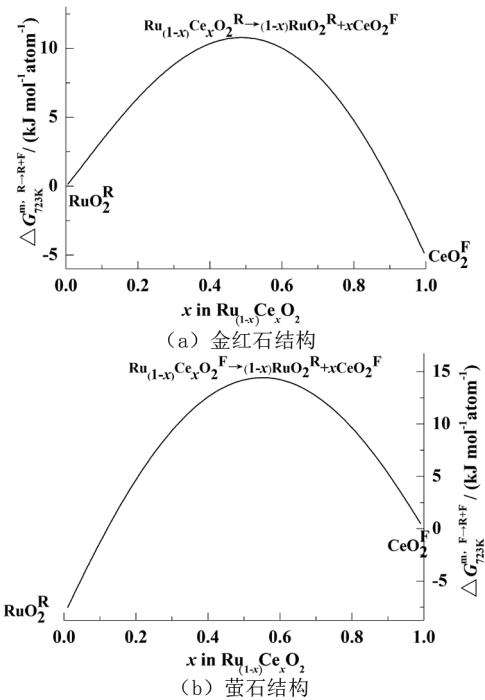


图 8 Ru_(1-x)Ce_xO₂ 的 quasi-spinodal 分解曲线
Fig.8 Quasi-spinodal curves of Ru_(1-x)Ce_xO₂

4 结论

- 1) 通过采用第一性原理计算获得固溶体 Ru_(1-x)Ce_xO₂、RuO₂ 和 CeO₂ 的晶体结构与总能, RuO₂^R 和 CeO₂^F 点阵参数, 与标准卡片值的相对误差分别低于 1.5% 和 0.22%。
- 2) x 为 0~1 时, 固溶体 Ru_(1-x)Ce_xO₂ 的分解能均大于 0, 固溶体倾向分解。热力学状态图表明: x 为 0.07~0.98 的 Ru_(1-x)Ce_xO_{2R} 与 x 为 0.06~0.98 的 Ru_(1-x)Ce_xO_{2F} 均不稳定, 将自发进行 spinodal 分解, 生成端际 RuO₂ + CeO₂。
- 3) 723 K、1 h 退火的高、中和低 Ru 样品相组成表明, 原始成分显著不同的样品均分解为 RuO₂^R + CeO₂^F, 即固溶体 Ru_(1-x)Ce_xO₂ 经由非常规的 quasi-spinodal, 生成晶体结构彼此相异的端际氧化物单体。
- 4) 对 quasi-spinodal 反应自由能的计算发现, 与常规 spinodal 分解相比, 固溶体 Ru_(1-x)Ce_xO₂ 选择 quasi-spinodal 分解后, 系统能量更低。初步计算结果与 XRD 分析一致。

参考文献:

- [1] IMAMURA S, FUKUDA I, ISHIDA S. Wet oxidation catalyzed by ruthenium supported on cerium(IV) oxides[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 1988, 27(4):718-721.
- [2] ZHANG T, TANG D, SHAO Y, et al. Synthesis and characterization of nanoscale $\text{Ce}(x)\text{Ru}(1-x)\text{O}_2$ coatings with electrochemical activity[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2007, 90(3):989-992.
- [3] SHIBLI S, AMEEN SHA M. Development and characterization of electro active $\text{CeO}_2\text{-RuO}_2$ mixed oxide and its role in alkaline hydrogen evolution reaction[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2018, 749:250-261.
- [4] LI Y, WANG X, SHAO Y, et al. Stability and spinodal decomposition of the solid-solution phase in the ruthenium-cerium-oxide electro-catalyst[J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2015, 17(2):1156-1164.
- [5] SHIBLI S, RIYAS A, AMEEN SHA M, et al. Tuning of phosphorus content and electrocatalytic character of $\text{CeO}_2\text{-RuO}_2$ composite incorporated Ni-P coating for hydrogen evolution reaction[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2017, 696:595-603.
- [6] WANG X, DENG F, TANG Z, et al. The nature of phase separation in a Ru-Sn-O ternary oxide electrocatalyst[J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2013, 15(11):3977-3984.
- [7] ZHU J, WANG X, YI Z, et al. Stability of solid-solution phase and the nature of phase separation in Ru-Zr-O ternary oxide[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2012, 116(49):25832-25839.
- [8] MEHTOUGUI N, RACHED D, KHENATA R, et al. Structural, electronic and mechanical properties of RuO_2 from first-principles calculations[J]. Materials Science in Semiconductor Processing, 2012, 15(4):331-339.
- [9] BENYAHIA K, NABI Z, TADJER A, et al. Ab initio study of the structural and electronic properties of the complex structures of RuO_2 [J]. Physica B:Condensed Matter, 2003, 339(1):1-10.
- [10] TSE J, KLUG D, UEHARA K, et al. Elastic properties of potential superhard phases of RuO_2 [J]. Physical Review B, 2000, 61(15):10029.
- [11] SEKKAL W, ZAOU I A. Molecular dynamics simulation of superhard phases in RuO_2 [J]. Journal of Physics:Condensed Matter, 2001, 13(16):3699-3708.
- [12] FABRIS S, DE GIRONCOLI S, BARONI S, et al. Taming multiple valency with density functionals;a case study of defective ceria[J]. Physical Review B, 2005, 71(4):041102.
- [13] SKORODUMOVA N, AHUJA R, SIMAK S, et al. Electronic, bonding, and optical properties of CeO_2 and Ce_2O_3 from first principles[J]. Physical Review B, 2001, 64(11):115108.
- [14] WANG X, YIN Q, TANG Z, et al. The nature of phase separation in Ir-Sn-O ternary oxide electrocatalyst[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2013, 33(15-16):3045-3052.
- [15] ZHANG R, VEPREK S. Phase stabilities of self-organized nc-TiN/a-Si₃N₄ nanocomposites and of Ti_{1-x}Si_xNy solid solutions studied by ab initio calculation and thermodynamic modeling[J]. Thin Solid Films, 2008, 516(8):2264-2275.
- [16] PINARDI K, JAINU, JAIN S, et al. Critical thickness and strain relaxation in lattice mismatched II-VI semiconductor layers[J]. Journal of Applied Physics, 1998, 83(9):4724-4733.
- [17] 孙俊梅, 王欣, 魏宗平, 等. 烧结温度对 Ti/RuO₂-CeO₂ 超电容性能的影响[J]. 中国稀土学报, 2011, 29(6):718-723.
- [18] 徐祖耀. Spinodal 分解浅介[J]. 上海金属, 2010, 32(5):1-7.
- [19] XU T, BIN Y, DJOURELOV N, et al. Positron annihilation study of density fluctuations in amorphous poly(ethylene terephthalate) films in terms of quasispinodal decomposition[J]. Physical Review B, 2005, 71(7):075204.
- [20] LIU R, YAN F, YAN M. Surface grain nanocrystallization of Fe-Cr-Ni alloy steel by plasma thermochemical treatment[J]. Surface and Coatings Technology, 2019, 370:136-143.
- [21] HAINES J, LEGER J, SCHULTE O. Pa graphic modified fluorite-type structures in metal dioxides at high pressure[J]. Science, 1996, 271(5249):629-631.

(责任编辑:陈雯)