

窗用透明太阳辐射屏蔽材料 理论与实验研究

CHUANGYONG TOUMING TAIYANG FUSHE PINGBI CAILIAO
LILUN YU SHIYAN YANJIU

肖立华 苏玉长 著



北京航空航天大学出版社
BEIHANG UNIVERSITY PRESS

窗用透明太阳辐射屏蔽材料 理论与实验研究

肖立华 苏玉长 著



北京航空航天大学出版社

内 容 简 介

本书是一本关于窗用透明太阳辐射屏蔽材料理论和实验研究的专著。全书内容分为8章。第1章概述迄今为止窗用透明太阳辐射屏蔽材料的研究成果,指出了有待进一步进行理论和实验研究的必要性;第2章主要介绍基于密度泛函理论的CASTEP软件;第3~6章从理论方面研究稀土 RB_6 、TiN、 VO_2 的磁、光、电等物理性质,在此基础上,成功预测了其不同类型薄膜的光学性能并探讨了 LaB_6 的可见光高透明和近红外强吸收的机理;第7章则着重研究纳米 LaB_6 分散液及 LaB_6 /PVB涂层的制备及其光学性能;第8章总结了相关研究成果。本书涵盖的内容对开发新型窗用透明太阳辐射屏蔽材料具有重要的参考价值和借鉴意义,旨在为新型窗用透明太阳辐射屏蔽材料的制备和应用研究开发提供理论和实验依据。

本书内容丰富,数据详实,结构严谨,可读性强,可作为材料科学与工程、凝聚体物理相关专业学生的参考用书,也可供从事航天航空用的红外隐身材料设计和开发的科技人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

窗用透明太阳辐射屏蔽材料理论与实验研究 / 肖立华, 苏玉长著. — 北京: 北京航空航天大学出版社, 2017.9

ISBN 978-7-5124-2500-2

I. ①窗… II. ①肖… ②苏… III. ①太阳辐射—辐射屏蔽—屏蔽材料—研究 IV. ①TB39

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2017)第 213771 号

版权所有,侵权必究。

窗用透明太阳辐射屏蔽材料理论与实验研究

肖立华 苏玉长 著

责任编辑 王 璞 苏永芝

*

北京航空航天大学出版社出版发行

北京市海淀区学院路 37 号(邮编 100191) <http://www.buaapress.com.cn>

发行部电话:(010)82317024 传真:(010)82328026

读者信箱:goodtextbook@126.com 邮购电话:(010)82316936

北京建宏印刷有限公司印装 各地书店经销

*

开本:710×1 000 1/16 印张:9 字数:192 千字

2018 年 4 月第 1 版 2018 年 4 月第 1 次印刷

ISBN 978-7-5124-2500-2 定价:39.00 元

前 言

节能减排已成为时代的主旋律,开发高性能窗用透明太阳辐射屏蔽材料备受人们青睐。窗用透明太阳辐射屏蔽材料必须具有可见光高透明和近红外强吸收/反射屏蔽的光学特性。从理论和实验两方面进行设计并研发新型窗用透明太阳辐射屏蔽节能材料已成为当今世界的重要研究课题。目前,研究者大都注重高透明太阳辐射屏蔽材料的制备、性能应用与开发的实验研究,而理论研究较少,非常有必要将理论和实验结合起来加快研究进程。因此,采用理论和实验相结合的方法研究高性能窗用透明太阳辐射屏蔽材料,在生产和科学研究中具有非常重要的意义。

本书的特色与创新之处如下:

1. 首次实现第一性原理计算与透光率公式完美结合,成功预测出太阳辐射屏蔽膜的理论透光率,颠覆了传统的“试错”研发模式,以数倍加速了高性能窗用透明太阳辐射屏蔽新材料的开发。

2. 开发的稀土六硼化镧纳米粉体平均粒径可达 20 nm 左右,不仅突破了目前国际上开发的平均粒径在 50 nm 左右的瓶颈,而且具有纯度高、粒径分布范围窄的特点,能实现千克级别的生产。

3. 采用阴离子表面处理剂开发出了分散稳定性很好的黑色纳米 LaB_6 悬浮液,密封静置 4 年不沉降。

在此,感谢北京大学王恩哥教授、广东科学院刘敏教授的悉心指导和大力支持,感谢湖南大学彭平教授给予的软件支持,感谢湖南荣华科技有限公司、湖南东方钨业股份有限公司、湖南稀土技术开发有限公司提供的实验平台。

此书得到了贵州理工学院贵州省航空宇航科学与技术省级特色重点学科(培育)(黔学位合字 ZDXK [2015]45 号)、国家自然科学基金项目(51776046)和贵州省自然科学基金项目(黔科合丁字[2014]2086 号和黔科合 LH 字[2014]7357 号)资助。

作 者

2018 年 2 月

目 录

第1章 绪 论	1
1.1 引 言	1
1.2 稀土 RB_6 电子结构研究现状	3
1.3 稀土 RB_6 的制备和光学性质及应用研究现状	4
1.3.1 稀土 RB_6 的制备方法	5
1.3.2 稀土 RB_6 的光学性质	11
1.3.3 稀土 RB_6 的光学应用	13
1.4 氮化钛(TiN)光学性能研究现状	15
1.5 二氧化钒光学性能研究现状	16
1.6 第一性原理在光学性质计算方面的研究进展	17
1.7 主要研究内容	18
第2章 软件简介和理论计算方法	20
2.1 CASTEP 软件介绍	20
2.2 理论计算方法	21
2.2.1 晶体的结构优化	21
2.2.2 态密度的计算	21
2.2.3 布居分析	22
2.2.4 光学性质的计算	22
2.3 计算参数设置	24
2.3.1 截止能量	24
2.3.2 自洽场 k 点设置	25
2.3.3 交换关联函数及不同泛函计算方法	26
2.4 本章小结	27
第3章 稀土 RB_6 ($R=Sc, Y, La$) 的电子结构与光学特性计算	28
3.1 引 言	28
3.2 计算细节	31
3.3 结构优化	31
3.4 电子结构分析	32
3.4.1 能带结构分析	32
3.4.2 态密度分析	34

3.4.3 原子轨道和电荷布居分析	36
3.5 光学特性讨论与分析	38
3.5.1 介电函数	39
3.5.2 反射谱	40
3.5.3 吸收谱	41
3.5.4 能量损失函数	42
3.5.5 理论透光率	43
3.6 可见光高透明和近红外强吸收机理探讨	47
3.7 本章小结	48
第4章 稀土 RB_6 ($R = \text{Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Er, Tm, Yb, Lu}$) 电子结构及磁和	
光学性质的计算	49
4.1 引言	49
4.2 计算细节	51
4.3 结构优化	52
4.4 电子结构分析	53
4.4.1 能带结构分析	53
4.4.2 态密度分析	58
4.4.3 原子轨道和电荷布居分析	61
4.5 磁性分析	66
4.6 光学特性讨论与分析	67
4.7 本章小结	75
第5章 TiN 的电子结构与光学特性的计算	76
5.1 引言	76
5.2 计算细节	77
5.3 结构优化	77
5.4 TiN 的电子结构分析	78
5.4.1 TiN 的能带结构和态密度分析	78
5.4.2 原子轨道和电荷布居分析	78
5.5 光学特性讨论与分析	80
5.5.1 介电函数	80
5.5.2 复折射率	80
5.5.3 光电导率	82
5.5.4 能量损失函数	82
5.5.5 反射光谱	83
5.5.6 吸收光谱	84

5.5.7 理论透光率	84
5.6 本章小结	86
第 6 章 VO ₂ 的电子结构与光学特性的计算	88
6.1 引 言	88
6.2 计算细节	89
6.3 结构优化	89
6.4 VO ₂ 的电子结构分析	90
6.4.1 VO ₂ 的能带结构分析	90
6.4.2 VO ₂ 的态密度分析	91
6.5 光学特性讨论与分析	92
6.5.1 介电函数	92
6.5.2 能量损失函数	93
6.5.3 反射光谱	94
6.5.4 吸收光谱	95
6.5.5 理论透光率	95
6.6 本章小结	98
第 7 章 纳米 LaB ₆ 分散液及 LaB ₆ /PVB 涂层制备与性能研究	99
7.1 引 言	99
7.2 实验部分	101
7.2.1 纳米 LaB ₆ /有机单体分散液的制备	101
7.2.2 分析测试与表征	101
7.3 结果与讨论	102
7.3.1 纳米 LaB ₆ /有机单体分散液稳定性的主要影响因素	102
7.3.2 纳米粒子 LaB ₆ /无水乙醇的分散性	106
7.3.3 FTIR 分析	107
7.3.4 DBSA 改性纳米 LaB ₆ 的机理探讨	108
7.4 纳米 LaB ₆ /乙醇分散液的光学性能研究	109
7.5 纳米 LaB ₆ /PVB 涂层的制备与光学性能研究	110
7.5.1 纳米 LaB ₆ /PVB 涂层的制备	110
7.5.2 纳米 LaB ₆ /PVB 涂层的光学性能	111
7.6 本章小结	111
第 8 章 主要结论	113
参考文献	115

第 1 章 绪 论

1.1 引 言

节能与环保,是当今世界经济发展的永恒主题,节能减排已成为时代主旋律。在全球气候变暖的背景下,以低能耗、低污染、低排放为基础的“低碳经济”成为全球热点。随着科学技术和社会经济的迅猛发展,能源和环境问题成为全社会共同关心的焦点问题,节能减排成为解决能源短缺和防止环境进一步恶化的关键,为此各国在节能减排方面提出了新的更高的要求。在汽车、建筑和航空航天领域,节能环保型汽车和节能型建筑将是汽车产业、建筑产业及航空航天产业未来发展的方向。汽车和建筑太阳辐射屏蔽节能玻璃已成为当今社会的新主题,引领低碳、节能、环保时尚生活的高性能窗用太阳辐射屏蔽材料将具有极高的应用价值和广阔的市场前景。

窗用太阳辐射屏蔽材料是近年研发出来的能很好阻隔高辐射的近红外、同时对可见光有很高的透过率的隔热节能材料。因其透明度高、隔热性能好、价格低廉而被广泛应用于节能环保型汽车和节能型建筑玻璃上,能有效解决汽车和建筑内部温度高、隔热型玻璃造价高、空调能耗大等问题。目前,高性能窗用太阳辐射屏蔽节能材料的研发为玻璃隔热节能问题提供了新解决思路。科研人员正在从理论和实验两方面设计并研发性能更好的窗用太阳辐射屏蔽材料,以满足低排放、低能耗、低污染的新的经济发展模式的迫切要求。同时,这种材料对实现全人类的经济和社会的可持续发展具有现实和深远的意义。

步入 21 世纪以来,现代文明社会面临着诸多挑战,其中,最大的挑战是能源紧缺及居住环境的急剧恶化。也就是说,能源危机与环境问题已经成为社会可持续发展的两大障碍。石化燃料(石油、天然气、煤炭等)的大规模开采和利用,不仅消耗着地球有限的资源,而且排放出的大量的温室气体(CO_2 、 NO)也带来了一系列环境问题,如人类居住环境的恶化以及全球平均气温的急剧上升。根据联合国气候委员会(IPCC)发布的 AR4 报告统计,如果不采取有效措施降低 CO_2 排放量,那么到 2030 年全球平均气温将升高 $3\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以上,这将给整个世界的经济和生活带来毁灭性的灾难。因此,各国政府主导全社会要降低能耗以减少 CO_2 排放量。

开源节流,是解决能源危机的不二法门。开源,即开发低污染的新能源,如核能、风能以及光伏发电等,但是,新能源的开发存在着技术壁垒以及前期开发成本过高等问题,目前研究进展缓慢。而节流,则是采用新技术以减少社会总能耗。在全世界能源紧缺的情况下,建筑节能已成为世界各国共同关注的重大问题。联合国环境规划

署 2009 年 12 月 11 日发表的一份报告称:全球温室气体排放有 1/3 与建筑物耗能有关。建筑能耗问题,在中国显得尤其严峻。世界建筑能耗在整个能源消耗中所占比例一般为 30 %~40 %,而我国已建成的建筑物中 90 %是不节能的,所以建筑节能是我国乃至全世界的社会可持续发展的一大主题。据测算,我国现有建筑玻璃量为 14.9 亿平方米,在整个建筑的能量损失中,约 50 %损耗在门窗上,所以说致力于窗用高性能太阳辐射屏蔽材料的开发与应用是当今建筑节能的重中之重。2010 年我国建筑面积总量已达 519 亿平方米,其中 95 %以上采用的是不节能玻璃,而且每年新增建筑面积近 20 亿平方米,到 2020 年,我国建筑面积总量将达到 700 亿平方米^[1],但是也没有设计使用节能玻璃。估计到 2030 年,中国建筑总面积将是现在的两倍,这意味着建筑能耗将急剧增加。据统计,我国建筑面积将从 2005 年 420 亿平方米增长到 2030 年 910 亿平方米,据有关部门统计,如果不采取节能措施,预计到 2020 年,中国建筑能耗将达到 11 亿吨标准煤^[1],其中夏季空调制冷的高峰负荷将耗掉 10 个三峡水电站满负荷发电量^[1]。可喜的是,新颁布的《节约能源法》提出的建筑节能目标是,到 2010 年,全国新增建筑的 1/3 达到节能 50 %的目标;到 2020 年,全国新增建筑全部达到节能 65 %的目标。按 2010 年的节能目标计算,今后 10 年将新增节能建筑面积约 200 亿平方米,若要达到节能法所规定的要求,建筑节能所需的节能玻璃面积约 66 亿平方米,平均每年新增节能玻璃面积约 1.32 亿平方米。由此可见,开发节能玻璃,尤其是建筑窗用高太阳辐射屏蔽材料及其涂层具有重大经济、社会效益和良好的发展前景。

汽车工业具有很强的产业关联度和很广阔的市场需求前景。2003 年中国汽车工业对制造业的波及系数为 3.5,对 GDP 的波及系数为 9.92。2006 年度中国汽车销量大约为 340 万辆,并且每年以 40 %左右的速度递增,现在中国已成为全球汽车销量最大的国家,很多大中型城市每天的新车销售量达 300~500 辆之多。美国 V-KOOL 公司 2005 年的市场调研报告指出,中国仅汽车窗用玻璃隔热膜的潜在市场就达 6.6 亿元。据国务院发展研究中心编制的《中国柴油技术和柴油车发展政策研究执行报告》预计,到 2020 年我国的汽车保有量将达到 1.5 亿辆。为了降低空调能耗,随着汽车行业的迅猛发展和汽车玻璃面积的增大,高透明隔热玻璃的需求量也与日俱增。由此可见,窗用高透明隔热材料的研发应用,是继中空玻璃、Low-E 玻璃为代表的节能玻璃之后未来几年行业中最“耀眼”的亮点,具有极好的、广阔的市场前景,其所带来的经济、社会效益显而易见。

目前通过材料的设计、优化,实现光谱的分波段调控,是节能窗开发的核心内容。例如,太阳辐射能量主要分布在 0.25~3 μm 波长,其中,紫外光、可见光和近红外光所占能量分别为 5 %、45 %和 50 %。由于紫外光辐射会伤害皮肤和皮质家具,因而应被阻止在车外和室外;可见光可以保障车内和室内的采光,减少照明能耗,因而应当保证可见光具有一定的透过率;而近红外光携带的能量在炎热的夏季需要被遮蔽在车外和室外,以减小空调的致冷负荷从而达到节能减排的目的。由此可见,根据各

光波长段的能量分布特征,尽可能使可见光高透光而近红外和紫外光高屏蔽,以有效减少汽车、建筑以及航空航天窗的高能耗。图 1-1 为理想的太阳能控制系统图谱。

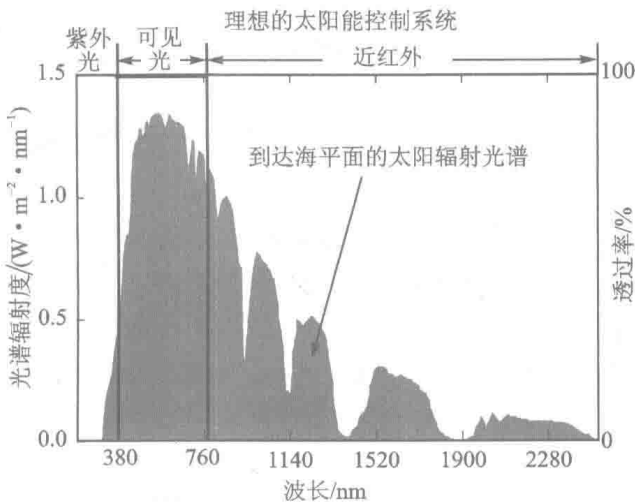


图 1-1 理想的太阳能控制系统图谱

1.2 稀土 RB_6 电子结构研究现状

稀土六硼化物对许多研究者来说是富有魅力的研究对象,这是由于它不仅具有丰富的物理内涵,而且具有许多奇特的性质。特别是镧系元素原子具有特殊的电子结构——4f 亚层电子,这对镧系稀土六硼化物的电子性质起着非常重要的作用。例如, LaB_6 具有金属性质^[2] 并且在低于临界温度 $T_c = 0.45\text{ K}$ 时会变成超导体^[3]; 通过 X 射线吸收检测发现 SmB_6 是混合价态化合物^[4]; EuB_6 属于铁磁相变半导体材料,其相变温度为 $T_c = 15\text{ K}$, 当低于相变温度时电阻显著地减小,而高于相变温度时发现其存在一个巨大的负磁阻^[5]; 4f 电子态强烈的局域化效应使得 PrB_6 、 NdB_6 和 GdB_6 在低温下展示了有序铁磁性质^[6]。

稀土六硼化物具有丰富的电、磁和光学性质,这源于它们特殊的电子结构,特别是与接近 Fermi 面的价带和导带的结构有着非常密切的关系。国内外学者对稀土六硼化物的电子结构等相关方面进行了大量的实验和理论研究。实验研究方面,研究者在对 EuB_6 的电阻测量时,发现其存在很小的半导体间隙^[7-9]。Ali^[10] 等人对 GdB_6 的电阻测量发现,其相变温度在 7 K 左右。de Hass-van Alphen (dHvA) 实验结果表明, LaB_6 的费米表面是由一系列聚集在布里渊区高对称点 X 的三个等效的近似球面椭圆体组成^[11-12], EuB_6 是半金属^[13-14]。Önuki^[15-19] 和 Behler^[20] 等人对抗铁磁体 PrB_6 和 NdB_6 的 dHvA 效应进行了测量,研究发现 PrB_6 和 NdB_6 的顺磁费米表面与 LaB_6 的相似,但 PrB_6 和 NdB_6 的抗铁磁费米表面却大相径庭,表明两种稀土六硼

化物抗铁磁态的费米表面拓扑行为是不同的。Goodrich^[21]等人对 NdB_6 的顺磁和抗铁磁区进行了 dHvA 测量, 研究发现 NdB_6 中存在微弱的近藤效应, 直接交换劈裂 (direct exchange splitting) 有望能解释其费米表面拓扑行为的各种效应。Kimura 对稀土六硼化物 RB_6 ($R = \text{Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho}$)^[22-25] 的电子性质、反射谱和光导电谱进行了研究, 实验测得的光电导谱表明, 没有 $4f$ 电子态占据的典型单价金属不能用简单的 Drude 模型来拟合。研究还发现在 2 eV 以下没有明显的带间能级跃迁。

理论研究方面, Langford^[26]等人研究了顺磁 RB_6 ($R = \text{La, Ce, Pr, Nd}$) 和铁磁 RB_6 ($R = \text{Ce, Pr, Nd}$) 的电子结构, 研究发现与费米表面有关的实验值和理论值在数量上是一致的。Min^[27]等人研究了 NdB_6 的顺磁体和抗磁体的能带结构和费米表面, 发现顺磁 NdB_6 的电子结构与 LaB_6 的相类似, 而 NdB_6 抗磁体的能带结构和费米表面能为其他顺磁体的能带交叠机制做出很好的解释。采用对称非相关自洽的增广平面波法 (APW), Hasegawa^[28]对 LaB_6 的费米表面和能带结构进行了计算, 研究发现 LaB_6 的能带结构在布里渊区高对称点 ΓM 之间导带有一条能级穿过费米面。但 Hossain^[29]等人采用平面波赝势总能计算方法对 LaB_6 的电子结构进行研究, 发现在布里渊区高对称点 ΓM 之间导带有两条能级穿过费米面。采用基于 muffin tin 势近似修正的正交平面波 (MOPW) 方法, Kitamura^[30]计算了稀土六硼化物 RB_6 ($R = \text{La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu}$) 的能带结构。采用全相对论自旋极化线性 muffin tin 势方法, Suvasini^[31]等人对 CeB_6 进行了研究, 结果表明自旋极化和旋-轨耦合在其计算中均具有很强的重要性。Kubo^[32]等人采用局域密度近似线性 muffin-tin 轨道方法对抗铁磁 NdB_6 的电子能带结构进行了计算, 结果能很好地解释 dHvA 实验数据。采用局域密度近似 (LDA) 方法, Massida^[33]等人计算了 EuB_6 的能带结构, 发现 EuB_6 导带在布里渊区 X 点附近与价带存在一定交叠。利用局域密度近似 (LDA+U) 全势线性平面波 (FLAPW) 方法, Kunes^[34]等人研究了 EuB_6 的基态是半金属。采用局域自旋密度近似 (LSDA 和 LSDA+U) 方法, Antonov^[35]等人计算了 SmB_6 的电子结构, 结果表明高度局域化的 $4f$ 占据 SmB_6 费米面附近。采用全电势 LMTO 方法, Ghosh^[36]等人对 EuB_6 的光学和磁光性质进行了计算, 结果表明旋-轨耦合和较大等离子共振能很好地解释实验得到的磁光克尔效应 (MOKE)。

1.3 稀土 RB_6 的制备和光学性质及应用研究现状

众所周知, 太阳能取之不尽、用之不竭, 人类正采用各种方式方法开发和有效利用这种经济、清洁、实用的能源。为降低能耗, 满足节能环保的需要, 开发窗用高透明隔热材料具有极大的现实意义。建筑物的门窗玻璃、顶棚玻璃、汽车玻璃、船舶玻璃、航空航天玻璃等透明载体, 除了要求有较高的可见光透过外, 还需要能有效阻隔太阳热辐射, 以降低内部空间的温度, 因此适用于汽车玻璃和建筑玻璃上的纳米材料引

起了极大的关注,各种溅射膜和涂层膜的窗用高透明太阳辐射屏蔽薄膜材料也应用而生。迄今为止,科学家相继开发了纳米掺铟氧化锡(ATO)^[37]、纳米掺铟氧化锡(ITO)^[38-39]、稀土六硼化物 RB_6 ($R=Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu$)^[40]、氮化钛(TiN)^[41]、二氧化钒(VO_2)^[42]、氧化钨(WO_2)^[43], $W_{18}O_{29}$ ^[43], $W_{18}O_{49}$ ^[44])及复合氧化钨 M_YWO_Z ($0.001 \leq Y \leq 1.0$, and $2.2 \leq Z \leq 3.0$)^[45-49],但是上述材料用于透明隔热膜各有其优缺点。为了更好地利用好上述材料的光学性能,采用理论和实验相结合的方式对上述材料的物理性能,特别是光学性能进行有效开发和利用,是本世纪隔热保温工程新的重要研究课题。

1.3.1 稀土 RB_6 的制备方法

1. 稀土 RB_6 的传统制备方法

传统制备稀土 RB_6 是采用稀土元素及其化合物与硼及其硼化物在高温环境下制备的,不仅成本高,制备条件苛刻,而且得到的是微米粉体而不是纳米粉体。到目前为止,主要有以下几种合成路线(以 LaB_6 合成为例进行分析)。

(1) 纯元素直接化合法^[50-51]

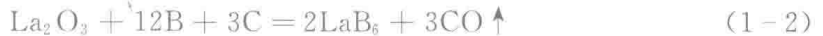
此方法是将金属 La(或氢化镧)粉与无定形 B 粉按比例混合压制固相煅烧成型,由于纯 La 和纯 B 比较昂贵,并且在反应中极容易氧化,烧损严重,需在真空或氢气保护下高温($1\ 300 \sim 2\ 000\ ^\circ\text{C}$)加热直接合成,此方法适宜于制备高纯度的 LaB_6 。反应方程式为:



但此方法存在制备条件苛刻,反应时间长,工艺控制难度大,反应中难以控制 LaB_6 的纯度且对设备的要求很高等缺点,因此不适合大规模的 LaB_6 的制备。

(2) 碳热还原反应法^[52-53]

将镧系氧化物与 B 和 C 或 B_4C 按一定比例均匀混合压制成型后在 $1\ 500 \sim 1\ 800\ ^\circ\text{C}$ 高温下于氢气或真空中反应,此方法可以根据不同的反应采用不同工艺大量地制备出 LaB_6 粉末。由于反应原料的不同,主要有如下反应方程式:



此方法虽然可以大批量生产稀土六硼化镧,但由于原料采用高纯的 B 粉或 B_4C ,故生产成本高,并且能耗高,各种氧化物在高温下的挥发度不同,会引起化学组成上的变化,并且产品还有可能被反应过程中产生的碳、硼化物或碳污染。

(3) 硼热还原反应法^[54-56]

先将原料 La_2O_3 (或 La_2CO_3 、 La_2S_3) 和 B 粉均匀混合烘干处理后,在 $1\ 600\ ^\circ\text{C}$ 高温真空下反应合成 LaB_6 粉末。硼热还原反应制备 LaB_6 粉末有以下常用反应:



将镧的氧化物或氯化物和硼粉混合后,高温反应生成 LaB_6 粉末,由于原料是采用高纯的硼粉,所以生产成本较高。

(4) 碳化硼法^[57-59]

现在六硼化镧的制备一般是通过碳化硼热还原法制备,其反应式为:



由于该反应引入了碳化硼作为反应原料,产品中碳含量很难控制,且由于碳化硼硬度高、粒度大,很容易产生混料不均匀现象,使产品容易混入碳而引起化学成分发生偏离,难以获得单相产物。生成的六硼化镧颗粒的初始粒径和形貌主要取决于原料中 B_4C 颗粒的尺寸和形貌,并且碳化硼很难细化,因而产物粒度难以控制。另外, La_2O_3 粉体很容易吸收空气中的水和 CO_2 发生反应生成 $\text{La}(\text{OH})_3$ 和 $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$,最终导致产物中引入杂相 LaBO_3 ,影响产率。

(5) 铝助熔剂合成法^[60-63]

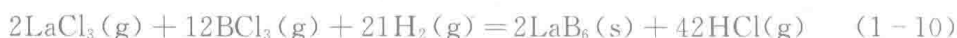
用铝熔剂法制备的是 LaB_6 单晶,制备工艺是在 Ar 气保护环境下将按照一定比例配好的 B 和 La 或 La_2O_3 放在熔融 Al 的氧化铝坩埚中,然后将熔液加热到 1 300 °C 以上的高温,保温到熔液完全均匀熔解为止,再进行控温冷却后将 Al 锭放入稀释的 HCl、NaOH 或 KOH 溶液中溶解获得 LaB_6 单晶体。此方法制备 LaB_6 单晶体的形状与冷却速度、原材料中 B/La 比率及反应的时间有关,针状晶体依赖于 LaB_6 的生长速度和熔融 Al 溶液中阴阳离子的比例。如图 1-2 所示为 Al-6 LaB_6 合金中提取的 LaB_6 微晶的微观结构图^[63]。铝助熔剂法的特点是设备及工艺较简单,操作方便,但制备 LaB_6 单晶体尺寸较小,杂质含量高,难以避免 Al 杂质的存在且生产效率较低,适用于生产小型针状 LaB_6 阴极。

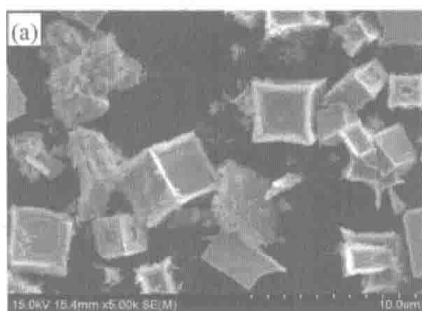
(6) 熔盐电解法^[64-66]

在熔化的硼酸盐浴中电解稀土氧化物,加入碱金属或碱土金属氟化物以降低盐浴的黏度和熔点。电解是在 950~1 050 °C 的石墨坩埚中用 3~15 V 的分解电压进行的。以坩埚为阳极,水冷的碳棒或钼棒作阴极。在阴极可能有单质硼出现。这种方法要求的温度低,且在空气中即可实现,但要求的配比准确,制备工艺比较复杂,电流效率低,产率较低,并可能生成几种硼化物的物相且产品难以从熔盐中纯净地分离出来。随着对传统工艺的改进,在较低的温度下(850 °C)发展了熔盐电解合成 LaB_6 的方法。

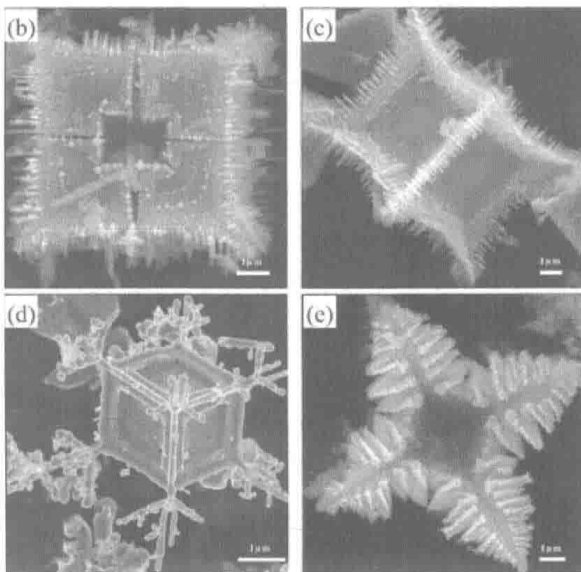
(7) 化学气相沉积法(CVD)^[67-73]

气相反应制备 LaB_6 的反应方程式如式(1-10)所示:





(a) SEM图



(b~e) 典型的形貌

图 1-2 Al-6LaB₆合金中提取的 LaB₆微晶的微观结构

气相沉积法的特点是对设备的要求较高,反应过程中控制难度较大,单晶体的生长速度较低,因此该方法主要用于薄膜单晶体的制备及改善其他阴极材料的电子发射性能方面,不适合制备大尺寸的 LaB₆ 单晶体。

(8) 区域熔化法^[74-75]

用区域熔化获得的 LaB₆单晶体的质量与原材料成分、杂质含量、所使用的保护气氛和生长工艺等密切相关。常用的保护气氛有 Ar、N₂、H₂和 He 等。产生区域熔化的加热方法主要有:电子束加热、电弧加热、射频加热、激光加热等。与其他方法相比,电弧区域熔化法简单、成本低并且更有可能产生定向生长,因而得到较多的应用。区域熔化法的特点是生产效率高,可以制备大尺寸的 LaB₆单晶体,并且得到的 LaB₆单晶体纯度高且质量好。但是,区域熔化法对区熔设备的要求很高,在区熔过程中技术控制难度较大。

(9) 浮区熔融法^[76-77]

1 700 °C 时用浮区熔融法由镧系氧化物与硼元素的反应合成,可以制备出高纯度的单晶。但一般情况下,要把单质硼与稀土或稀土硼化物制成稀土硼化物的前驱体,然后再进行产物的合成。这种方法所需设备复杂,成本也很高。

(10) 自蔓延法^[78-80]

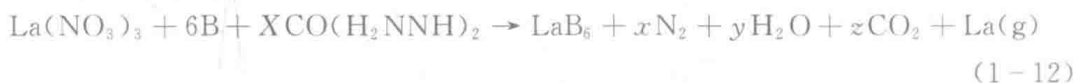
东北大学张廷安利用 La_2O_3 、 B_2O_3 为原料,金属 Mg 为还原剂,用研钵研磨混合均匀,压制成坯,然后把压坯整个放入自蔓延反应炉内于 750 °C 恒温加热直至体系发生热爆反应,反应体系如下:



反应后将产物冷却至室温后以稀酸为浸出剂浸出热爆产物,用抽滤漏斗过滤浸出产物,用去离子水洗至中性,干燥得到 LaB_6 粉末。但此方法是在敞开的空气气氛下发生的,产物中容易产生杂质,需要长时间的渗出和盐酸反复清洗。

(11) 燃烧法^[81]

Raghunath 等人用 $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 B 粉与 $\text{CO}(\text{H}_2\text{NNH})_2$ 混合在 320 °C 合成了纳米六硼化镧立方体,反应方程式如下:



此工艺能在低温低压下合成六硼化镧,能耗少,但会产生 LaBO_3 和单质镧,因而产率不高。

(12) 放电等离子烧结法 (SPS)^[82-83]

放电等离子烧结技术是制备高性能超细 LaB_6 块体材料的一种有效新途径,反应方程式为:



此工艺效率高,放电点弥散分散、升温速度快、加热均匀、烧结时间短,在较低烧结温度和较小成型压力下能够容易得到高质量的均压烧结体,可获得高洁净度的 LaB_6 多晶体,并且可以避免传统烧结过程中晶粒的异常长大,从而获得高性能的 LaB_6 材料。其缺点是需在高温高压下进行,因而设备成本高。

除了上述 12 种方法,还有多元合成反应 ($\text{La}_2\text{O}_3 + \text{MgO} + \text{B}_2\text{O}_3 + \text{MgF}_2$) 和金属还原反应 ($\text{La}_2\text{O}_3 + \text{B}_2\text{O}_3 + \text{Mg} \rightarrow \text{LaB}_6 + \text{MgO}$) 等制备 LaB_6 微米粉末的方法。

2. 稀土 RB_6 纳米材料制备

虽然六硼化物可以通过以上诸多路线合成,但都存在能耗高、生产成本低、难以产业化等缺陷,更为重要的是传统的方法存在维度、粒度控制差等问题,特别是粉末粒径难以控制,不易获得纳米粉末。根据目前文献报道,对稀土、碱土六硼化合物维度和尺寸的可控合成主要局限在化学气相沉积法 (CVD)、固相反应合成、自蔓延法^[82]、电弧等离子体烧结法等几种方法。

一维六硼化合物可以作为电镜等仪器的阴极发射材料,但其化学合成方法主要

局限在 CVD 方法,以 LaB_6 合成为例,其化学方程式如下:



这些文献中使用了催化剂得到了一维碱土六硼化物(AB_6)和稀土六硼化物(RB_6)材料,并测试了其场发射性能。由于上述路线存在需要 Au 等催化剂等缺点,赵彦明等人发明了一种利用碱土或稀土金属自催化制备一维 AB_6 和 RB_6 材料的方法。



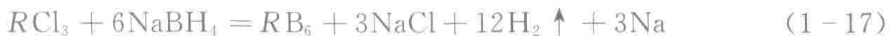
需要指出的是,采用金属元素易氧化, B_2H_6 、 BCl_3 等气体挥发性强,毒性较大,这对合成及操作不利。

近年来,研究人员利用固相反应在 $700\text{ }^\circ\text{C}$ 以下合成稀土、碱土纳米六硼化物取得了长足进展,主要得益于在反应釜内制备硼化物(如 $\text{TiB}_2^{[85]}$ 、 $\text{VB}_2^{[86]}$ 、 $\text{HfB}_2^{[87]}$ 、 $\text{ZrB}_2^{[88]}$ 等),提供了一种在较低温度下合成六硼化物的新思路。由于高温反应釜体系密封,与空气隔绝,能避免空气中其他杂质的污染,另外体系内原料分解或反应所得气体所产生的压力有利于在较为温和的温度下合成所需产物。

Shi^[89] 等人在 2003 年以 CaCl_2 和 NaBH_4 为原料,置于真空反应釜中在 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 的低温下反应合成了粒度约为 180 nm 的 CaB_6 超细纳米粉末,并且对 CaB_6 纳米粉末的拉曼光谱和高温稳定性进行了研究。反应方程式如下:



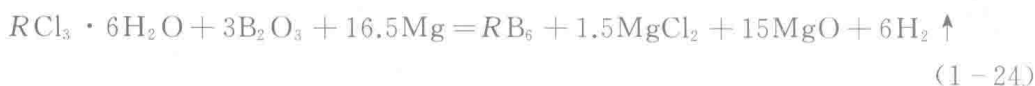
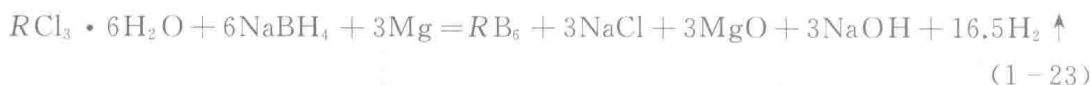
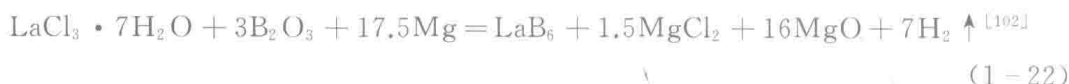
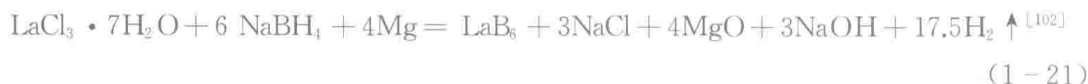
霍德璇^[90] 等人在文献[89]发表三年后,申请了采用相似路线合成的纳米碱土和稀土六硼化合物的专利,报道了一种纳米六硼化物(RB_6)的固相反应合成方法。此方法以 R (R 表示稀土金属元素和碱土金属的任何一种或任何两种的任意组合)的氯化物为原料,以 NaBH_4 和 KBH_4 为还原剂,放入高压釜在 $500\sim 600\text{ }^\circ\text{C}$ 的低温条件下固相反应,经过清洗、过滤、真空干燥,最后获得纳米 RB_6 粉体。反应方程式如下:



这种制备方法反应温度低,成本低,周期短,晶粒粒径易控制。通过对反应前驱物、反应时间、反应温度的控制,得到的纳米六硼化物的形状特征是纳米或微米级的球形、多面体、薄片状、针状、管状的晶体粉末。Yuan^[91] 等人采用含水氯化镧和硼氢化钠在真空环境下采用固相反应从不同配比、不同烧结温度、不同保温时间等工艺探讨了纳米六硼化镧制备工艺。采用此工艺制备了纳米六硼化镧粒径分布为 $20\sim 100\text{ nm}$ 的纳米粒子。

Selvan^[92] 等人在 2008 年用醋酸盐为前驱体代替无水稀土或碱土氯化物和 NaBH_4 混合在高温反应釜中加热到 $900\text{ }^\circ\text{C}$ 制备了亚微米稀土 RB_6 ($R=\text{La}, \text{Ce}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}$)立方体,但其产物含有 C 等杂质。

Zhang^[93-94]利用水合氯化稀土 ($R = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}$)、Mg 粉及 NaBH_4 或 B_2O_3 作为硼源在反应釜中 500 °C 下合成了稀土硼化物纳米颗粒及纳米立方块;并探讨了纳米立方块和纳米颗粒的形成过程,研究了不同反应时间和反应温度对于稀土硼化物形貌的影响,反应方程式如下:



钱逸泰^[95-97]等人首次报道了一种在较低温度下(170~350 °C)合成碱土 AB_6 和稀土 RB_6 材料的通用路线。 RB_6 ($R = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}$) 立方块纳米晶可以通过 I_2 辅助 Mg 共还原稀土氧化物及硼酸盐得到。以 LaB_6 合成为例,通过调节反应参数研究了其对六硼化物合成的影响,并研究了 LaB_6 立方块的形成机理。化学反应式为:



对于纳米六硼化镧粉末的合成,选用的镧源(La)为氧化镧、碳酸镧、氢氧化镧、草酸镧等的一种或两种,金属还原剂(M)选用镁粉、铝粉、金属钙中的一种或两种,卤化剂(X)选用氯化铵、溴化氢、硫、碘、氯化镁、氯化钙等的一种或两种,硼源(B)选用氧化硼、硼砂、硼氢化钾、硼氢化钠等一种或多种。将以上反应原料按照 $\text{La}:\text{M}$ (按正二价金属计算): X (按负一价计算): B 的摩尔比为 1:(3~12):(1.2~22):(2~12) 均匀混合后密封在高压釜中,在 170~500 °C 温度下固相反应 30 分钟到 3 天,初产物经过酸洗除去杂质、经过滤干燥后可获得纯相纳米六硼化镧粉末,制备的纳米六硼化镧尺寸分布范围在 100~1 000 nm 之间。另外,还申请了碘辅助镁共还原固相反应合成稀土、碱土金属六硼化物 MB_6 ^[98] ($\text{M} = \text{Sc}, \text{Y}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) 纳米粉体方法的专利。此方法采用相应的稀土金属氧化物、稀土金属碳酸盐、草酸盐、醋酸盐及其组合或碱土金属氧化物、碱土金属碳酸盐、草酸盐、醋酸盐及其组合和硼酸、氧化硼、硼粉或硼砂中的组合,经碘辅助镁共还原固相反应在温和温度下的高压反应釜合成了稀土、碱土金属六硼化物纳米粉体。此方法反应温度低,所得产物形貌较好并且原料低廉,粒径可根据反应比例、温度、反应时间不同而有所变化来满足不同的需求。但是以上方法都是利用碘辅助镁共还原固相反应在高压反应釜借助釜内高压氛围在温和温度下合成稀土、碱土金属六硼化物的,体系内依然存在着一定压