



同济大学 1907-2017
Tongji University



同济博士论丛
TONGJI Dissertation Series

总主编 伍江 副总主编 雷星晖

马杰 吴庆生 著

稀土钒、硼、磷酸盐纳米材料的 固相水热法构筑及其发光性能研究

REVO₄, REBO₃ and REPO₄ (RE= Rare earth element)
Nanomaterials Constructed via Solid Phase Hydrothermal
Route and Their Fluorescence Properties



同济大学出版社
TONGJI UNIVERSITY PRESS



总主编 伍 江 副总主编 雷星晖

马 杰 吴庆生 著

稀土钒、硼、磷酸盐纳米材料的 固相水热法构筑及其发光性能研究

REVO₄, REBO₃ and REPO₄ (RE= Rare earth element)
Nanomaterials Constructed via Solid Phase Hydrothermal
Route and Their Fluorescence Properties



内 容 提 要

本书系统研究构筑稀土类钒酸盐、硼酸盐及磷酸盐纳米材料的含氧酸盐纳米材料的多种反应条件;探讨反应条件对产物的晶型、形貌、颗粒的粒度的影响;研究同种类的稀土含氧酸盐材料,随着原子序数的增加或离子半径的增加,其构筑纳米材料的反应条件、物质的晶相及形貌变化规律;深入探讨同一类稀土含氧酸盐的纳米材料的不同晶体结构和形貌与离子半径变化之间关系;探讨不同类型的稀土含氧酸盐氧化物水热合成反应的机理。本书适合材料学专业人员阅读参考使用。

图书在版编目(CIP)数据

稀土钒、硼、磷酸盐纳米材料的固相水热法构筑及其
发光性能研究 / 马杰,吴庆生著. —上海: 同济大学出版社,
2018.9

(同济博士论丛 / 伍江总主编)

ISBN 978—7—5608—6983—4

I. ①稀… II. ①马…②吴… III. ①钒酸盐—固相
—水热法—研究②硼酸盐—固相—水热法—研究③磷酸盐
—发光—研究④钒酸盐—发光—研究⑤硼酸盐—发光—研
究⑥磷酸盐—发光—研究 IV. ①O613

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2017)第 093531 号

稀土钒、硼、磷酸盐纳米材料的固相水热法构筑及其发 光性能研究

马 杰 吴庆生 著

出 品 人 华春荣 责任编辑 姚烨铭 卢元姗

责任校对 徐春莲 封面设计 陈益平

出版发行 同济大学出版社 www.tongjipress.com.cn
(地址:上海市四平路 1239 号 邮编:200092 电话:021—65985622)
经 销 全国各地新华书店
排版制作 南京展望文化发展有限公司
印 刷 浙江广育爱多印务有限公司
开 本 787 mm×1092 mm 1/16
印 张 12.75
字 数 255 000
版 次 2018 年 9 月第 1 版 2018 年 9 月第 1 次印刷
书 号 ISBN 978—7—5608—6983—4



定 价 61.00 元

本书若有印装质量问题,请向本社发行部调换 版权所有 侵权必究

前言

稀土含氧酸盐作为一类重要的功能性材料被广泛地研究和开发。随着纳米科技的发展,如何构筑此类物质的纳米结构材料也已成为一个研究热点。

本文首先探索和建立了一种简单的、温和的、绿色的和经济的构筑方法——固相水热法(Solid phase hydrothermal route, S-HT)或称为氧化物水热法(Oxides-Hydrothermal Method, O-HT)。它与经典的水热法的最主要的区别在于:O-HT路线选择的反应前驱体均为常温下不溶于水的氧化物,后者一般选用的反应前驱体是溶于水的稀土盐类。与后者相比,其优点表现在:成本低、工艺简化、无副产物且减少了环境污染,晶体的缺陷和杂质离子的污染少。

利用稀土氧化物和五氧化二钒为前驱体,经O-HT路线成功地构建了多种稀土正钒酸盐纳米结构材料。首次实现利用常态下不溶于水相的物质以水为介质的水热合成反应,证实了O-HT路线的可操作性。研究了体系的温度、时间、添加剂和酸度对产品的晶型、生长状况及形貌的影响;在O-HT反应体系下,实现 LnVO_4 纳米材料晶相和形貌的控制;实验发现利用红外光谱可以辅助判定 LaVO_4 的晶相类型;提出



了稀土钒氧化合物在氧化物水热合成体系中的自磨—水解—结晶生长机制(Self—Milling Hydrolysis Crystallized Mechanism, SMHCM)及添加剂控制下的溶解—结晶机制;研究了 YVO_4 和 Eu^{3+} 掺杂的 LaVO_4 的荧光性能。

在上述研究的基础上,在无任何助剂的条件下,又以稀土氧化物和三氧化二硼为原料经 O—HT 路线构筑了系列的稀土正硼酸盐棒、束或片状纳米材料,探讨了其合成条件。首次构建出多层自组装的纳米片状稀土正硼酸盐纳米材料(厚度大约 50 nm,直径可达 10~13 μm),并证实硼酸钆具有不同于通常报道的六方相晶体结构;详细地考察了影响六方相硼酸钆纳米片状晶体生长和形貌的包括温度、时间、填充度和酸碱度等多种因素,热不可逆相变化特征,以及其形成因素;考察了六方相稀土硼酸盐纳米材料的构建的难易程度与稀土离子半径的递变规律;得到经 O—HT 路线合成硼酸铈和硼酸钪纳米材料的条件;通过稀土掺杂过程可以实现加速或减缓晶体生长的速率;探讨了 Sm^{3+} 和 Dy^{3+} 掺杂的 LaBO_3 纳米棒的荧光性能;揭示了合成稀土正硼酸在 O—HT 体系中的两步骤反应机制。

对 O—HT 路线进行了有益的拓展,利用稀土氧化物与五氧化二磷或磷酸为前驱体、不控制溶液的酸碱度、无任何助剂的条件下合成了系列稀土正磷酸盐纳米棒(直径约为 20~30 nm,长径比达 400~500)和纳米粒子,探讨了温度、时间、P/La 摩尔比和添加剂或溶剂对产品的晶相、尺寸及形貌的影响。在所考察的温度范围内,首次展示密闭的含水体系 P/La 摩尔比(≥ 1)对产品晶相没有影响,但是对产品的形貌有重要影响;首次展示了溶剂的变化对产品的形貌有重要影响;合成系列 Sm^{3+} 和 Dy^{3+} 掺杂的 LaPO_4 纳米棒;揭示了 O—HT 路线下,稀土磷酸盐 REPO_4 ($\text{RE} = \text{La—Dy}$) 由六方相含水晶相向单斜无水相转变的生长

过程。

三类稀土无机化合物纳米材料经 O—HT 路线的成功获得,可以预见,O—HT 法不仅具有重要的研究价值和广泛的适用性,也具有广阔的应用前景。

目 录

总序

论丛前言

前言

第 1 章 绪论	1
1.1 引言	1
1.2 纳米材料的构筑	3
1.2.1 多步法	5
1.2.2 一步法	8
1.3 稀土类无机纳米材料的研究进展	15
1.3.1 稀土材料的特性和用途	15
1.3.2 构筑方法的进展	16
1.4 课题的提出、理论基础及研究内容	18
1.4.1 课题的提出和理论基础	18
1.4.2 课题的研究内容	20
第 2 章 稀土钒酸盐纳米材料的构筑及荧光性能	22
2.1 引言	22
2.2 试剂及仪器	25



2.3	实验方法	26
2.3.1	单组分稀土钒酸盐纳米材料的制备	26
2.3.2	掺杂钒酸铈纳米粒子的合成	27
2.4	产物的表征	28
2.5	结果与讨论	28
2.5.1	产物的 X 射线粉末衍射结果及分析	28
2.5.2	产物的 FTIR 结果及分析	35
2.5.3	产物的显微形貌的表征与结果分析	37
2.5.4	产物的光学性质研究	45
2.6	稀土钒酸盐经 O—HT 路线合成机理探讨	50
2.6.1	单斜相钒酸铈纳米粒子的形成机理——自磨水解 结晶机制	50
2.6.2	四方相钒酸铈纳米粒子的形成机理推测	51
2.7	本章小结	53
第 3 章	氧化物水热法构筑纳米稀土硼酸盐及其荧光性能研究	55
3.1	引言	55
3.2	试剂及仪器	58
3.3	实验方法	58
3.4	产物的表征	59
3.5	结果与讨论	60
3.5.1	硼酸铈纳米棒/束的合成及表征	60
3.5.2	硼酸铈纳米束解团聚的实现与机制	66
3.5.3	硼酸钕纳米薄片的合成、表征及反应机理分析	73
3.5.4	REBO ₃ (RE=Sm, Dy, Gd, Y, Er) 纳米材料的合成 及反应机制	94
3.5.5	Sm ³⁺ 离子掺杂 GdBO ₃ 纳米材料的 XRD 和 SEM 表征	104
3.5.6	产物的光学性质探讨	106

3.6 本章小结	111
第 4 章 稀土磷酸盐纳米材料的 O-HT 法构筑	115
4.1 引言	115
4.2 原料和仪器	118
4.3 实验方法	118
4.4 产物表征	119
4.5 结果与讨论	120
4.5.1 磷酸铜纳米材料合成条件和反应机制探讨	120
4.5.2 REPO_4 (RE=稀土元素) 纳米材料的制备	138
4.5.3 掺杂稀土磷酸盐纳米材料的 O-HT 法合成	146
4.5.4 添加剂或溶剂对稀土磷酸盐纳米材料微观形貌的 影响	149
4.6 本章小结	151
第 5 章 论文总结与展望	153
5.1 全文总结	153
5.2 展望	156
参考文献	157
后记	183

第 1 章

绪 论

1.1 引 言

在不断的探索中,人类的认知水平得到持续的几何量级的提升,认知尺度也从宏观尺度过渡到微观尺度,再拓展到介观尺度范围。纳米(10^{-9} m)是比原子粒度尺寸略大的一个尺度量级,它处于宏观尺度范围和微观尺度范围的过渡阶段。有意思的是有许多物理量的基本长度量纲,如光波波长、物质波波长,以及电子的平均自由程等亦在这个尺度范围内,这使得处于该尺度下的物质具有许多特殊的性能。在 20 世纪 80 年代之前,科学家把处于这个量级下的物质称为超细微粉;80 年代后期,才称这类物质为纳米材料。它是指一定尺度范围内(0.1~100 nm)的超细粉体或由这个尺度范围内的粉体构成的材料。大量的研究发现,纳米材料具有不同于其组成的单个原子或分子,也不同于其宏观物质的特殊的性能,如金、银的粒度达到纳米量级时表现出不导电、高的还原性等。由于颗粒的粒度达到该尺度范围内后,产生了块体材料所不具备的表面效应、小尺寸效应、量子效应和宏观量子隧道效应等,物质的性能发生特异性的变化,对未来的科技发展有着重要的影响,引起人们对纳米材料研究的极大兴趣。科学家们组织 1990 年 7 月第一届国际纳米



科学技术学术会议,并以此为契机揭开了一个崭新的科学技术领域——纳米科学技术(NanoScience & NanoTechnology)。

纳米科技不隶属于某一个经典学科,而是在一个特定的 $0.1 \sim 100 \text{ nm}$ 的尺度范围内,研究物质的性能与其应用的综合性交叉学科。它涉及化学、材料学、物理学、生物学、医药学、环境科学和分析科学等诸多科学领域。近 20 年来,纳米材料学作为纳米科技的基础,是纳米科技的研究重点,也是最为活跃一个研究领域。它是研究材料的结构单元的特征维度尺寸在纳米量级(一般是 $1 \sim 100 \text{ nm}$)的固体材料的制备及性能的学科。纳米微粒是构筑纳米材料的基本模块(building blocks),即基本单元。它是指在三维空间至少有一维处于纳米尺寸范围的基本粒子,可分为三类,即零维纳米微粒、一维纳米线、二维纳米薄膜,甚至也包括具有纳米特征效应的准零维、准一维、准二维纳米相材料。纳米材料学包含如下重要分支:纳米材料的构筑、材料的微观结构及化学构成评价、材料的物理化学性能评价等。在材料的构筑方式中包含着物理方法和化学方法。化学方法有着举足轻重的作用,化学家们利用多种化学手段不仅创造性地制备出大量的具有特殊结构和形貌的材料,还合成出许许多多的新型组成和结构的材料。

由于稀土元素特殊的光、电、磁等物理特性和特殊的化学性质,使得稀土材料的研究开发成为一类非常活跃的科技领域,形成了相当大规模。由于纳米材料具有其他大颗粒材料所不具有的结构以及各种性质,如电性质、光性质,等等,使得稀土纳米材料亦成为目前引人注目的研究课题。制备的粉体粒度小,且分布范围窄的稀土纳米材料具有研究意义及应用价值。纳米级稀土含氧酸盐是一类重要的材料,在光、电、磁等物理领域,以及催化、光降解、光催化和环保等领域都具有广泛的用途。如稀土钒酸盐、磷酸盐、铝酸盐和硼酸盐等为基质的稀土荧光材料,在紫外光、真空紫外光及 X 射线等光激发能够发出明亮的光,是很有应用前途的发光材料。不仅可以广泛用于荧光灯以及彩色显像管(CRT)的荧光材料,也是一种很有前

途的液晶、等离子体平板显示器(PDPs)用的发光材料。因而研究稀土纳米材料的构筑方法和性能亦成为一个热点领域。

1.2 纳米材料的构筑

纳米材料的构筑是纳米科技的基石,如何获得高质量的纳米材料是材料学家较关注和积极投入的研究领域。通过近几十年的探讨,科学家们已经开发出种类繁多的制备途径,获得了大量的纳米结构材料,包括:量子点、纳米粒子、纳米棒、纳米管、纳米带、纳米线、纳米片和纳米级超结构复合材料等。不同的学者对这些制备途径按照不同的分类方法对产物进行了不同的归类。

在材料的构筑过程中,传统的宏观无机固体材料大都在常压高温或高压高温的条件下通过扩散反应制备的。随着科学技术的发展,人们对材料的要求越来越高,如需要获取均匀分散且形貌规整的粉体材料、高密度的致密材料、薄膜材料等,传统的高温反应法(固相合成)很难满足需求。为了适应新材料的制备需要,化学家、材料学家以及物理学家发展了一系列的制备途径,其中有一类化学方法,与传统的方法相比反应条件比较缓和,通常被称为“软化学”方法(是指在相对较低的压力和温度下进行的化学反应),如溶液法、溶胶-凝胶法、水热法、溶剂热法、微乳法、模板法及胶束法等。因而与此对应地,反应条件较苛刻的方法,称为“硬化学”方法,如高温固相合成、等离子溅射、物理蒸发沉积、激光等、固相合成方法。

材料的制备必然涉及原料和能量的消耗,然而在能量的使用和大量原料的消耗中,产生了诸多棘手的负面效应,如温室效应、资源短缺和环境污染等。为了社会和环境的可持续的发展,应该尽量避免或减少对资源和能量的浪费,而不是增加它们的消耗。虽然原料的消耗可以通过一些途径再



生,但是这种做法必定以消耗其他形式的能量为代价,会造成更大的热污染^[1]。从这个角度来说,必须考虑可应用原料的整体程序,包括:它的上一级原料从开采到生产/制备、运输、使用、消耗,直到产物的循环/再生都要以环境友好的方式进行^[2]。

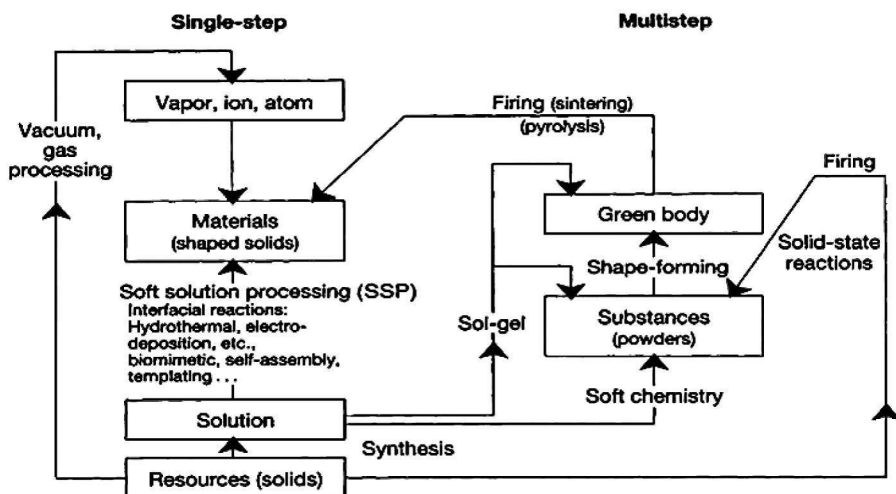


图 1-1 不同先进材料制备方法的流程及其能量消耗示意图

东京大学的 Yoshimura 教授^[3]按照反应过程的复杂程度和能量消耗方式,把它们分成一步法和多步法(Scheme1)。多步法指反应要经过两个或多个步骤才能获得目标产物(如图示右边所示),这些合成手段都包含两个基本步骤:① 合成目标物质的粉体,利用多种手段对产物的化学组成、晶体结构及材料的性能进行测定;② 材料的构筑,利用多种不同的手段获得规则的材料。这类方法包括溶胶-凝胶法,部分软化学法,固态反应法等。多步骤法相对于单一步骤法存在着能量消耗大、环境污染重、造价高等不足,因而多步法不是经济的、低耗能的、环境友好的合成方法。一步法指反应只要经过一个步骤就能得到目标产物,包括① 软溶液过程:界面反应:水热法,电化学沉积;生物膜板,膜板法等;② 真空过程、气相过程,化学气相沉积,有机金属气相沉积,物理蒸发沉积(等离子体溅射,分子束定



向沉积)等。在这些单一步骤合成方法中,真空过程、气相过程、物理蒸发沉积等方法能够较好的获得产物,但是它们在反应中消耗了更多的能量,生产和设备成本高,从能量的消耗角度上考虑,它们不是经济的、理想的合成方法。Yoshimura 教授通过对各个过程的能量消耗过程进行分析,得出较为合理的合成方式是采用软溶液合成途径,即利用溶液作为合成材料的媒介是能量最优过程。下面对几类较常用的方法做一个简单的介绍,重点介绍水热途径。

1.2.1 多步法

1. 固态反应法

固态反应是一类传统的、经典的合成方法,它利用可溶或不可溶的原料通过高温、研磨等手段制备出目标产物,大规模地用于工业化生产。相对于溶液反应,它在原料的选择上更为广泛,可以通过选择合适的原料降低相对于溶液反应带来的环境污染程度。因而尽管固态反应浪费了比溶液反应更大量的能量,仍然还是制备陶瓷和无机材料的主要方法。

固态反应法合成纳米材料主要包括如下过程,① 固体粉体原料的均匀混合;② 烧结;③ 二次研磨粉碎;④ 二次烧结;⑤ 成型;⑥ 后高温分解/烧结;⑦ 研磨成纳米级粉体;⑧ 构筑纳米结构材料等。^[4]固相反应通常需要在较高的温度下进行,主要是因为固相反应是通过固体表面的微粒扩散来完成的,微粒的扩散速度是由温度和接触面积的大小控制的:温度越高、接触面积越大,扩散速度越快;反之,温度越低,接触面积越小,扩散速度越慢。为了解决扩散速度慢的瓶颈,科技家们做了大量的工作,在不提升反应温度的条件下,主要从两个方面对固相合成进行改进,一个方面是增加反应原料之间的接触面积:方法有,① 降低原料粒径。反应物粒径越小,其表面积成几何量级增大,原料粒子的表面能增大。通过这样的方式不仅增大了反应物之间的接触面积,还能提高原料颗粒的活性,从而加大扩散



的速率。如反应过程中不断研磨或球磨球磨法^[5]、微波或超声波辅助固相合成法^[6]等。② 增加反应物之间的压力或加入助剂。增加压力可以使反应物之间的接触面积增大、接触更紧密,增加了反应物间的相互作用动力;助剂的作用在于提供一个中间态,使得反应物颗粒的表面自由能发生改变,促进反应物间的作用。如高压热合成法^[7],加入低熔点的盐类^[8]。③ 前两种方法的有机结合,如利用高能球磨法^[9-12],不仅降低了反应物的粒径,也增加了微粒间碰撞的压力。通过研究发现,通过改变反应物间的接触面积的方法不仅能够增加反应速率,在大多数情况下,还可以降低反应所需要的温度。另一个方面,改变原料的离子源,通过调节反应物的离子源,使反应物离子的扩散更容易进行,达到降低反应所需的温度的目的。例如合成磷酸镧的合成,如果利用氧化镧和五氧化二磷为原料,反应温度需要 600℃ 以上,利用 $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 为原料,通过研磨均匀后,在不到 100℃ 的适当条件下,既可获得磷酸镧材料^[13-15]。通过这些方法的改进说明:在提供反应所需的足够接触面积和反应的活化能的前提下,如果实现了加快固体表面粒子间的扩散速度,固态反应在相对低温下的条件下可以进行。

2. 液相合成法

(1) 溶胶—凝胶法

溶胶—凝胶法是制备纳米材料的一类重要方法^[16-24]。采用共沉淀制备材料时,反应组分之间不能形成成分分部均一的固溶共沉淀体系;有些物质利用高温固相合成法不能制备出它们的低温物相,因为这些物相在高温下不稳定,而低温固相反应速度又很慢。为了克服共沉淀法和固相法的不足,溶胶—凝胶法成为得以发展的一种制备途径。该方法可以通过选择适当的反应前躯体和分散剂使反应物形成溶胶—凝胶体系,从而使反应物的混合程度达到均一的原子水平。在制备过程中,主要包含以下基本单元:① 选择适当的前躯体和分散剂,通过一定的手段形成溶液;② 通过加热、分散剂的挥发、



静止等方法形成溶胶,进而形成凝胶,最后形为透明固体;③ 在控制的条件下进行干燥后烧结,去除分散剂和配体,可以得到纳米级或准纳米级粉体。

溶胶—凝胶法的优点在于:组分离子是在原子水平上均匀混合的,获得产物的组成均一;可以获得利用高温固相反应不能得到的低温物相;获得一些利用其他合成法不易获得的物质;在合成同种产物的反应温度比高温固相法低。

溶胶—凝胶法的缺点在于:其原料的成本通常较固相合成时高;原料多用有机配体和有机分散剂,在烧结去除这些成分时产生的污染较大;制备出的纳米颗粒容易发生硬团聚(颗粒间以化学键形式连接形成的团聚),这种团聚使得颗粒的分散非常困难,导致获得纳米粉体的颗粒粒度分布较宽、分散性较差。如何克服这些不足是溶胶—凝胶法期待解决的问题。

(2) 部分软化学法

除了溶胶—凝胶法以外,有些软化学法依然很难通过单一步骤获得目标产物,如沉淀法、共沉淀法和水解法等。这些方法以提供高过饱和溶液的方式同时产生大量的晶核,进而形成纳米级颗粒从溶液中析出,基于这个原理,这些方法成为制备纳米材料的常用方法和手段。但是这些方法存在着如何获得和控制均一组成的产物,如何控制产物的形貌和结晶度等方面的困难。这是因为均相反应和结晶化的粒子要求体系必须同时达到过饱和状态、同时沉淀和同时结晶化或不同组分间发生反应,然而这对于多组分离子相的沉淀过程是非常困难的或者说是几乎不可能实现的。因而为了获得分散性高、组成单一的、高结晶度的产物,热处理过程是许多软化学合成手段所必须选择的手段,因为通常热处理所得沉淀样品可以使各组分达到充分反应,获得高结晶度的产物。但是在热处理的过程中由于纳米粒子高的表面活性会使颗粒间发生团聚,为了分散粒子,研磨或球磨过程又是一些软化学途径不得不选的另一个过程。以共沉淀法合成纳米材料为例^[25-33],反应过程至少包含两个基本步骤:① 共沉淀的设计和形成。

选择适当的原料和条件,获得均匀混合的共沉淀粉体;② 共沉淀粉体经热处理或其他处理方式得到目标产物。如:利用共沉淀法合成非晶钇铝石榴石(YAG)纳米材料,Sellappan 等^[34]用钇和铝的硝酸盐为起始原料,按照一定比例溶解混合后,加入氨水溶液形成钇和铝的氢氧化物共沉淀;将得到的共沉淀过滤后烘干得到含钇铝的氢氧化物粉末;将粉末在 800℃ 下热解,使氢氧化物分解,组分间充分反应后得到目标材料。

Gaikwad 等^[35]人利用共沉淀法成功获得 $\text{CaBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ 纳米材料,反应过程中利用可溶性的钙、铋和铋盐配制成合适的溶液,然后在不断地搅拌下加入氨水和草酸铵,溶液的 pH 值大于 10 以确保沉淀完全,沉淀过滤后干燥,再在一定的温度下热解反应后得到目标产物。

1.2.2 一步法

1. 水热法

水热法可以简单地描述为使用特殊设计的装置(图 1-2),以水为反应

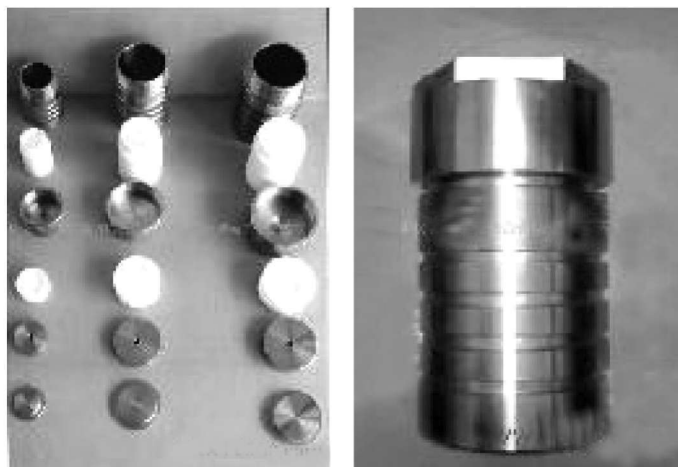


图 1-2 巩义市予华仪器有限公司生产的水热反应釜