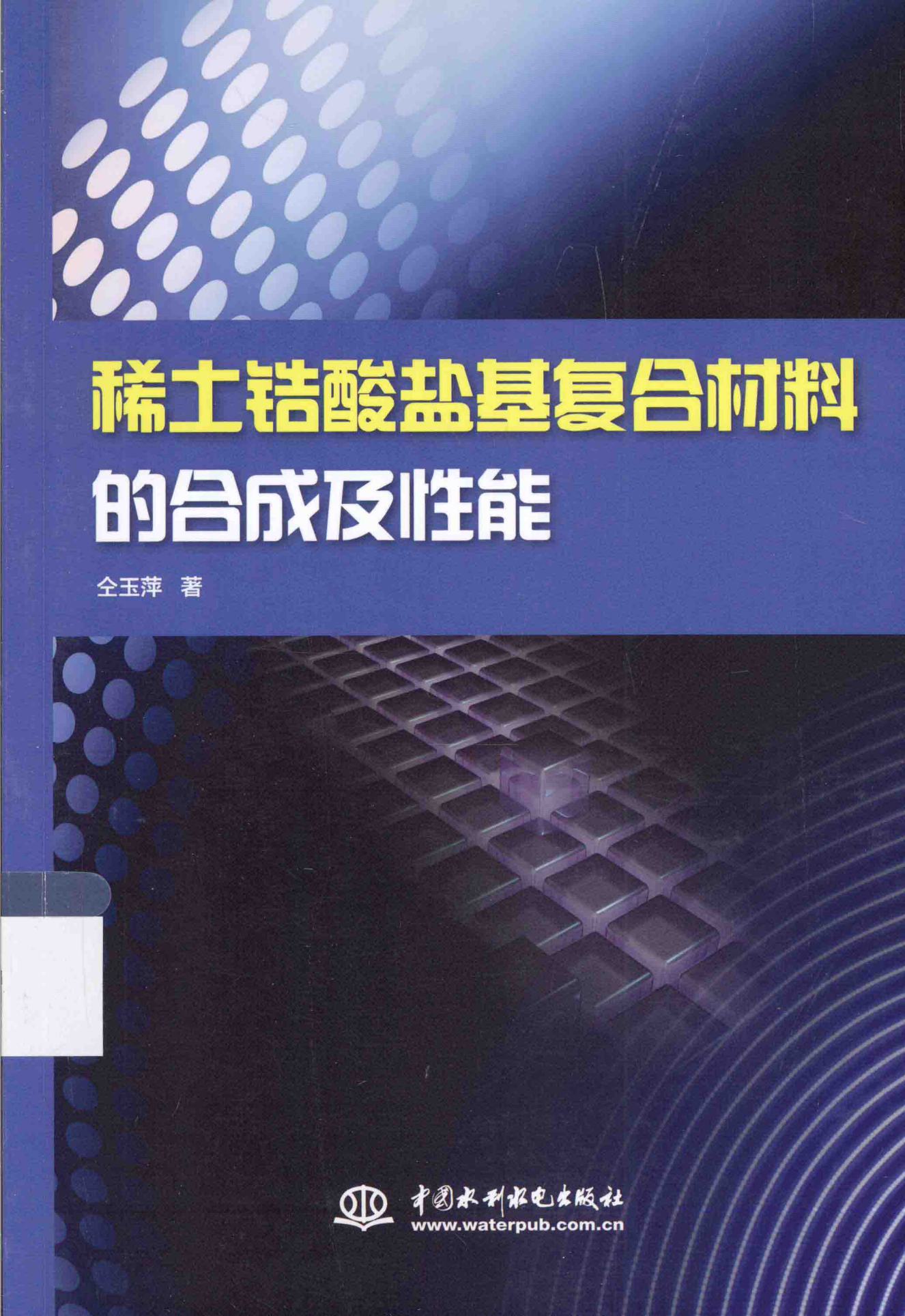




稀土锆酸盐基复合材料的合成及性能

全玉萍 著



中国水利水电出版社
www.waterpub.com.cn

稀土锆酸盐基复合材料的合成及性能

全玉萍 著



中国水利水电出版社
www.waterpub.com.cn

内 容 提 要

本书以具有高化学稳定性、高催化活性的烧绿石型稀土锆酸盐为研究对象,通过寻求简单、可控、低能耗的合成手段,以期在相对温和的环境中获得高性能的复合材料。本书共8章,包括:绪论,系列 $\text{Ln}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 纳米晶的制备、表征及催化性能研究, $\text{Ln}_x\text{Ln}_{2-x}\text{Zr}_2\text{O}_7$ 的制备、表征及其催化性能研究,以 $\text{Y}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 为基的系列纳米晶的合成及表征, $\text{Ln}_2(\text{Sn}_x\text{Zr}_{2-x})\text{O}_7$ 的制备、表征及荧光性质研究,系列以 $\text{Ln}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 为基的复合材料的制备及光催化性能研究,过渡金属氧化物/ $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 复合粒子的制备及对 AP 热分解的催化活性研究,结论。

本书可供材料科学与工程等专业领域的科研人员参考,也可作为相关专业研究生的学习用书。

图书在版编目(CIP)数据

稀土锆酸盐基复合材料的合成及性能 / 全玉萍著

— 北京:中国水利水电出版社,2014.12

ISBN 978-7-5170-2821-5

I. ①稀… II. ①全… III. ①锆酸盐—过渡金属化合物—金属复合材料 IV. ①TB331

中国版本图书馆CIP数据核字(2014)第302732号

书 名	稀土锆酸盐基复合材料的合成及性能
作 者	全玉萍 著
出版发行	中国水利水电出版社 (北京市海淀区玉渊潭南路1号D座 100038) 网址: www.waterpub.com.cn E-mail: sales@waterpub.com.cn 电话: (010) 68367658 (发行部)
经 售	北京科水图书销售中心(零售) 电话: (010) 88383994、63202643、68545874 全国各地新华书店和相关出版物销售网点
排 版	中国水利水电出版社微机排版中心
印 刷	北京京华虎彩印刷有限公司
规 格	184mm×260mm 16开本 9.75印张 231千字
版 次	2014年12月第1版 2014年12月第1次印刷
定 价	35.00元

凡购买我社图书,如有缺页、倒页、脱页的,本社发行部负责调换

版权所有·侵权必究

前言

烧绿石型稀土锆酸盐综合了稀土元素的光、电、磁等优良性能和 ZrO_2 的高温强度等特性。其优点是：具有高熔点（如 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 的熔点在 2300°C 以上）、高化学稳定性、低热导率等一系列优点，作为热障涂层可广泛应用于燃气轮机的涡轮叶片表面起到保护作用，且可作为固化剂固化放射性元素等。其缺点是：热膨胀系数较低。目前的研究工作主要分两个方面：一方面，集中于探索新的绿色可行的制备技术合成高性能产物，提高其使用性能；另一方面，通过改变材料的微观组成合成高性能的材料。众所周知，材料的结构决定其性能，而材料的微观结构又直接由其制备方法所决定，因此，制备新型纳米及亚微米级材料是当今材料领域研究的热点之一。基于此点，本书以具有高化学稳定性、高催化活性的烧绿石型稀土锆酸盐 ($\text{Ln}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$) 为研究对象，通过寻求绿色的合成手段，在相对温和的环境中获得尺寸小、分散性好的纳米材料。本书将软化学法运用于其制备过程中，制备了系列以 $\text{Ln}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 为基础的纳米复合材料，研究了其结构、形貌以及催化性能等，其主要研究内容和成果概述如下。

(1) 采用了两种软化学法（硬脂酸法和盐助甘氨酸燃烧法）以及盐助固相法，均在较低的温度下合成了系列 $\text{Ln}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ ($\text{Ln}=\text{La}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Dy}, \text{Er}$)，系统研究了 Ln 对 $\text{Ln}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 晶体结构的影响。对不同方法制备 $\text{Ln}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 的反应历程进行了探讨，并对其影响因素进行了详细的研究。结果表明，盐助甘氨酸燃烧法所制备的产物的分散性最好，粒子分布均匀，平均粒径在 20nm 左右。对硬脂酸法所制备的 $\text{Ln}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 系列产物的光催化活性进行了研究，结果发现，合成的产物均有好的光催化活性， Ln 对 $\text{Ln}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 系列的催化活性有较大的影响，其光催化活性的顺序为 $\text{Dy}_2\text{Zr}_2\text{O}_7 > \text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7 > \text{Er}_2\text{Zr}_2\text{O}_7 > \text{Sm}_2\text{Zr}_2\text{O}_7 > \text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 。而且，在这个体系中随着原子序数的增加， $\text{Ln}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$

(Ln=La, Nd, Sm, Dy, Er) 纳米晶的光催化活性变化趋势与稀土金属阳离子 Ln^{3+} 磁矩的变化趋势一致。说明 Ln^{3+} 的磁矩与 $\text{Ln}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 纳米晶的光催化活性有较好的相关性。通过对三种方法所制备材料的光催化性质进行研究发现, 盐助固相法所得产物的催化活性最强, 可能是由于相对于其他两种方法, 本方法所制备产物的结晶性最差, 粒子表面无序性强, 因而催化活性最强。

(2) 系统研究了 Ln 位部分取代的 $\text{Ln}_x\text{Ln}'_{2-x}\text{Zr}_2\text{O}_7$ 系列化合物的制备及光催化性能, 采用软化学法——硬脂酸法及盐助甘氨酸燃烧法, 制备了系列 $\text{Ln}_x\text{Ln}'_{2-x}\text{Zr}_2\text{O}_7$ (Ln=La, Nd, Sm, Eu, Dy, Er) 纳米晶。结果表明, Ln 位可以被其他镧系元素置换, 而不改变其晶型。Ln' 实际上取代 Ln 掺杂进入其晶格中, 合成产物为单一晶相的固溶体。不同的制备方法对所制得产物的结晶性、分散性等均有较大的影响, 因而产物的性质也有所不同。通过盐助甘氨酸燃烧法制备了高分散、粒度分布均匀、粒子尺寸约 15~30nm 的 $\text{Ln}_x\text{Ln}'_{2-x}\text{Zr}_2\text{O}_7$ 系列化合物, 并对产物的荧光性质及光催化性能进行了系统研究。

(3) 采用盐助甘氨酸燃烧法合成了 Zr 位部分取代的烧绿石型 $\text{Ln}_2\text{Sn}_x\text{Zr}_{2-x}\text{O}_7$ (Ln=La, Nd, Sm, Eu, Dy, Er) 系列化合物。XRD 结果表明, Zr 位可以被其他四价元素置换, Sn 部分取代 Zr 掺杂进入其晶格中, 合成产物为单一晶相的烧绿石型化合物, 并通过红外和拉曼研究了其精细结构的变化。电镜结果表明, 本方法合成的 $\text{Ln}_2\text{Sn}_x\text{Zr}_{2-x}\text{O}_7$ 纳米晶为高分散的立方结构的晶体, 晶体形貌规整, 尺寸在 20~50nm, 并对不同煅烧温度、不同掺杂量的产物的荧光活性进行了研究。

(4) 采用溶胶-凝胶法, 通过将 TiO_2 、 ZrO_2 、 SnO_2 等活性氧化物对 $\text{Ln}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 进行改性, 制备了系列以 $\text{Ln}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 为基的复合材料, 并对其光催化性能进行了研究。结果表明, 复合后材料的光催化性能得到了显著提高。

(5) 采用液相共沉淀法制备了 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 与过渡金属氧化物如 Co_3O_4 、 NiO 、 CuO 复合材料。研究了其在火炸药领域的应用, 结果发现, 复合后的产物不同程度地使高氯酸铵 (AP) 的高温分解温度降低, 表观分解热增加, 尤其 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 的催化效果最好。

在本书的研究过程中, 得到了众多人士的帮助和支持。本书首先凝结了作者的博士生导师南京理工大学陆路德教授的大量心血, 在此向他致以深切的谢意和崇高的敬意! 研究期间, 作者还得到了南京理工大学的汪信教授、刘孝恒教授、朱俊武教授、郝青丽副教授等前辈的指点和帮助, 在此表示由衷的感谢! 最后, 向所有关心和帮助过我的同志们, 表示诚挚的感谢!

感谢河南省高校青年骨干教师计划项目（编号：2012GGJS-103）和华北水利水电大学教学名师培育项目等对本书研究及出版的资助！

由于材料的性能受其多方面因素的控制和制约，本书的研究有一定的局限性。受专业素养、理论水平及可操作性能力的制约，本书研究中的方法、结构安排、文字表达等方面难免会存在问题，敬请各位同行专家本着关心和爱护的态度，予以批评指正。

全玉萍

2014年11月

目 录

前言

第 1 章 绪论	1
1.1 烧绿石型化合物	1
1.2 稀土元素化合物	7
1.3 稀土钨酸盐的研究背景及现状	9
1.4 本书的研究框架	10
1.5 本书的主要内容及创新点	11
第 2 章 系列 $\text{Ln}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 纳米晶的制备、表征及催化性能研究	13
2.1 概述	13
2.2 仪器与试剂	13
2.3 硬脂酸法制备系列 $\text{Ln}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ ($\text{Ln}=\text{Y}, \text{La}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Dy}, \text{Er}$) 及反应历程研究	15
2.4 盐助甘氨酸法合成系列 $\text{Ln}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ ($\text{Ln}=\text{La}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Dy}, \text{Er}$) 纳米晶	23
2.5 盐助固相法制备系列 $\text{Ln}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ ($\text{Ln}=\text{La}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Dy}, \text{Er}$) 纳米晶	32
2.6 $\text{Ln}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 纳米晶的荧光性质	39
2.7 $\text{Ln}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 纳米晶的光催化性能研究	40
2.8 本章小结	44
第 3 章 $\text{Ln}_x\text{Ln}_{2-x}\text{Zr}_2\text{O}_7$ 的制备、表征及其催化性能研究	45
3.1 概述	45
3.2 仪器与试剂	45
3.3 盐助甘氨酸法制备 $\text{Ln}_x\text{Ln}_{2-x}'\text{Zr}_2\text{O}_7$ 系列化合物	47
3.4 $\text{Ln}_x\text{Ln}_{2-x}'\text{Zr}_2\text{O}_7$ 的硬脂酸法制备与结构表征	58
3.5 产物的荧光性质	63
3.6 产物的光催化活性	65
3.7 本章小结	67
第 4 章 以 $\text{Y}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 为基的系列纳米晶的合成及表征	69
4.1 概述	69

4.2	仪器与试剂	69
4.3	$Y_2Zr_2O_7$ 纳米晶的硬脂酸法合成及结构表征	70
4.4	$Y_2Zr_2O_7$ 纳米晶的盐助燃烧法合成及结构表征	74
4.5	$Y_{2-x}Ln_xZr_2O_7$ ($Ln=La, Nd, Sm, Dy, Er$) 的合成	77
4.6	$M_xLn_{2-x}Zr_2O_7$ ($M=Co, Cu$) 系列纳米晶的合成及表征	82
4.7	本章小结	87
第5章	$Ln_2(Sn_xZr_{2-x})O_7$ 的制备、表征及荧光性质研究	88
5.1	概述	88
5.2	试剂与仪器	88
5.3	$Ln_2Sn_2O_7$ 纳米晶的制备与表征	89
5.4	$Ln_2(Sn_xZr_{2-x})O_7$ ($Ln=La, Nd, Sm, Dy, Er$) 的制备与结构表征	97
5.5	$Ln_2(Sn_xZr_{2-x})O_7$ 的荧光性质	103
5.6	本章小结	106
第6章	系列以 $Ln_2Zr_2O_7$ 为基的复合材料的制备及光催化性能研究	107
6.1	概述	107
6.2	试剂与仪器	107
6.3	$TiO_2/La_2Zr_2O_7$ 复合粒子的制备、表征及催化性能研究	108
6.4	$TiO_2/Nd_2Zr_2O_7$ 复合粒子的制备、表征及催化性能研究	111
6.5	$SnO_2/La_2Zr_2O_7$ 复合粒子的制备、表征及催化性能研究	114
6.6	$ZrO_2/La_2Zr_2O_7$ 复合粒子的制备、表征及催化性能研究	115
6.7	$MO_2/Ln_2Zr_2O_7$ 复合材料的光催化性能	117
6.8	本章小结	119
第7章	过渡金属氧化物/ $La_2Zr_2O_7$ 复合粒子的制备及对 AP 热分解的 催化活性研究	120
7.1	概述	120
7.2	仪器与试剂	121
7.3	$Ln_2Zr_2O_7$ 系列对 AP 的催化活性	122
7.4	$Co_3O_4/La_2Zr_2O_7$ 复合粒子的制备及其催化性能研究	123
7.5	$NiO/La_2Zr_2O_7$ 复合粒子的制备及其对 AP 的催化性能研究	126
7.6	$CuO/La_2Zr_2O_7$ 复合粒子的制备及其催化性能研究	128
7.7	本章小结	130
第8章	结论	132
8.1	$Ln_2Zr_2O_7$ 纳米晶的制备方法优选	132
8.2	$Ln_2Zr_2O_7$ 纳米晶的光催化性能	132
8.3	$Ln_xLn'_{2-x}Zr_2O_7$ 系列化合物的合成及性能	132
8.4	$Y_2Zr_2O_7$ 及掺杂系列纳米晶的合成和晶体增长动力学分析	133
8.5	$Ln_2Sn_2O_7$ 及掺杂 $Ln_2Sn_xZr_{2-x}O_7$ ($Ln=La, Nd, Sm, Eu, Dy, Er$)	

系列化合物的合成及性能	133
8.6 $\text{TiO}_2/\text{Ln}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 复合材料的合成及催化性能	134
8.7 $\text{Ln}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 对 AP 热分解的催化性能	134
8.8 过渡金属氧化物/ $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 复合材料	134
参考文献	136

第 1 章

绪 论

材料的使用和发展是标志人类进步的重要里程碑,在人类迈入知识经济时代的今天,材料与能源、信息并列为现代科学技术的三大支柱,而材料又是能源和信息工业技术的物质基础,其作用和意义是不言而喻的^[1]。

诺贝尔奖获得者 Feynman^[2] 在 20 世纪 60 年代曾经预言:如果我们对物体微小规模上的排列加以某种控制的话,我们就能使物体得到大量的异乎寻常的特性,就会看到材料的性能产生丰富的变化。他所说的材料就是现在的纳米材料。以生态型为主的纳米材料的出现成为了一场以节省资源和能源,合理利用资源和能源,优化人类生存环境的新工业革命的主导^[3]。

纳米科学技术于 20 世纪 80 年代末期兴起,进入 21 世纪,纳米技术飞速发展,纳米市场也日益扩大,人类因此亦迈入了纳米材料时代。纳米材料不仅在传统领域,而且在高、精、尖领域也表现出相当可观的应用前景,已渗透到军事、生物、电子、医疗、环境、能源、信息、生活日用品等几乎所有的生产和研究领域。因此,世界各国都十分重视包括纳米材料在内的纳米技术的研究开发。

纳米材料是指尺度为 0.1~100nm 之间的超微粒,纳米固体中的原子排列既不同于长程有序的晶体,也不同于长程无序、短程有序的“非晶态”固体结构,因此,一些研究人员把纳米材料称为晶态、非晶态之外的“第三态固体材料”^[4]。纳米材料由于其小尺寸效应、表面效应、量子尺寸效应以及宏观量子效应等独特的性质,因而表现出奇异的力学、电学、磁学、光学、热学等特性,因此被誉为 21 世纪的新材料。纳米技术是指在纳米尺寸范围内,通过直接操作和安排原子、分子创造新物质,研究尺寸在 0.1~100nm 之间的物质组成体系的运动规律和相互作用,以及可能在实际应用中的技术问题的科学技术。21 世纪世界经济和社会的发展对纳米材料技术有着巨大的需求。纳米材料技术对人类的健康、财富和安全生产的重大影响,将超过 20 世纪的抗生素、集成电路和人造聚合物对人类的影响。

由于稀土元素特殊的电子结构,稀土材料在光、电、磁、催化等方面具有独特的性质,广泛用作永磁材料、磁光材料、发光激光材料、储氢材料、功能陶瓷材料、光学玻璃、阴极发光和发热材料及石油催化剂。由于纳米材料的独特性质,稀土材料纳米化无疑将会使其性能在原有的基础上得到新的发展和提高。本书以具有高光催化活性的稀土锆酸盐为主要研究对象,着重研究了其超细颗粒的制备、结构及光催化性质;同时,通过对其表面改性制备了一系列纳米复合材料,并研究了其催化性能。

1.1 烧绿石型化合物

烧绿石旧称黄绿石,化学成分为 $(\text{Ca}, \text{Na})_2\text{Nb}_2\text{O}_6(\text{OH}, \text{F})$, 晶体属等轴晶系的氧

化物矿物。成分中的铌可被钽类质同象代替，与细晶石形成完全类质同象系列。还可含有数量不定的稀土、铀、钍、钍、钍、钍等元素。置于火上灼烧后变成绿色，故名烧绿石。

在四价金属氧化物当中，一类具有通式为 $A_2B_2O_7$ 的化合物（A 和 B 是金属），代表了一个具有相异构的烧绿石家族， $(NaCa)(NbTa)O_6F/(OH)$ 。这类化合物大约有 150 多种，主要是立方晶系，按照离子半径和电中性原则替代 A、B 和 O 形成各种化合物。 $A_2B_2O_7$ 化合物具有有趣的物理性质。这是因为 B 元素可以是具有各种氧化态的过渡金属和后过渡金属，A 可以是稀土元素或具有未共用电子对的元素。

1.1.1 烧绿石型化合物的结构

$A_2B_2O_7$ 型化合物包含烧绿石和萤石型结构。烧绿石结构本质上是有序掺杂的萤石型结构。图 1.1 展示了烧绿石的结构。对于理想的烧绿石结构，所有的 A 阳离子是等价的，所有的 B 离子是等价的，但是有两种类型的氧。因此，有时烧绿石型化学式写成 $A_2B_2O_6O'$ 。理想的烧绿石结构属于 $Fd3m$ 空间群，每个晶胞里有 8 个分子。这种结构是有两种类型的阳离子配位多面体组成。阳离子 A（通常离子半径大于 $1\text{\AA}$ ）是八配位，呈扭曲的立方体。较小的阳离子 B（通常离子半径为 $0.6\sim 0.8\text{\AA}$ ）是六配位，呈三角反棱柱，六个氧离子以等间距在中心阳离子周围。然而，在许多情况下，在烧绿石型中的六配位和八配位多面体分别指八面体和立方配位多面体。通常， B^{4+} 与 A^{3+} 大小接近时，在 A 和 B 区间阳离子方向的驱动力减小，材料更趋向于萤石型。萤石型和烧绿石型结构的比较列于图 1.2。萤石型结构属于具有 O_h 对称性的 $Fm3m$ 空间群^[5-6]。萤石型化合物可能会被低价位离子掺杂导致空位补偿，例如氧化钇掺杂 CeO_2 。与缺陷的萤石型结构相比，在低或中浓度下掺杂离子没有远程有序的。在烧绿石型结构中，氧空位（在 O3 区，以“□”表示）是有序的，这可以解释烧绿石型材料与萤石型材料相比具有典型的低电导性。萤石型结构中氧离子有序被推测是非任意的，这与在烧绿石型结构中发现的相同，强调两个结构中氧所处环境和连通性是相似的。有序性导致了三个不同的氧区。

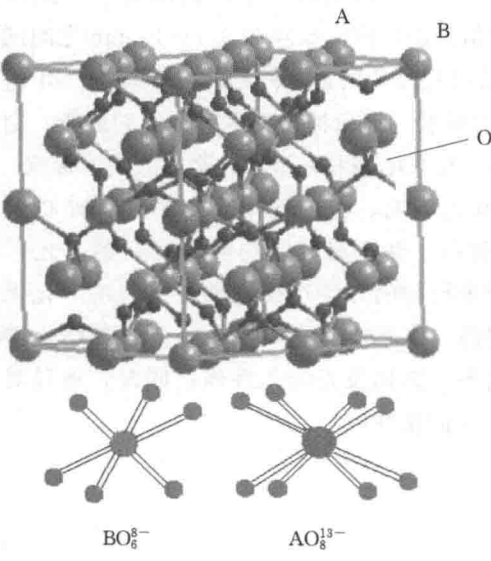


图 1.1 烧绿石型化合物的结构

1.1.2 烧绿石型化合物的制备方法

烧绿石型复合氧化物具有化学稳定性好、熔点高、传导温度相对低、离子导电性能优良等特点，是近 10 年来广受关注的一类新型的无机非金属材料，已在电导材料、催化剂、高温颜料和磁性材料等诸多领域得到广泛的关注。因此，合成分散性较好、粒度均匀的纳米粒子是众多研究者的目标。目前，稀土钨酸盐已经发展了很多制备方法，如传统固相法、共沉淀法、水热法、水合肼法、溶胶凝胶法、机械研磨法等^[7-13]。这类化合物的制备方法按制备过程分有固相法（又称为硬

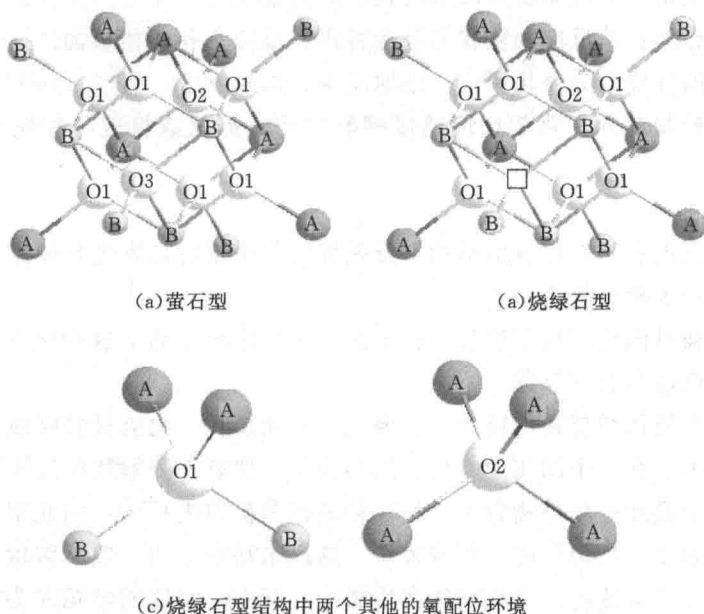


图 1.2 萤石型和烧绿石型结构的比较

化学法) 和液相法 (又称为软化学法) 两种。

1.1.2.1 硬化学法 (高温固相反应法)

从广义上讲, 凡是有固相参与的化学反应都可称为固相反应。例如, 固体的热分解、氧化以及固体与固体、固体与液体之间的化学反应都属于固相反应的范畴。从狭义上说, 固相反应常指固体与固体之间发生化学反应生成新的固相产物的过程, 其工艺简单、效率高, 能制备出常规方法难以获得的高熔点金属或合金等纳米材料。传统固相反应法是指按合成目标产物所需的原料进行混合, 通过研磨使其发生反应, 从而制得纳米材料的方法。该方法中, 反应是从固体间的接触部分通过离子扩散来进行的, 因其具有无需溶剂、产率高、能耗低和工艺简单等优点近年来得到广泛的关注^[14-18]。如人们制备烧绿石型化合物时, 氧化物原料及稀土氧化物 (Ln_2O_3) 等通常在 1500°C 反应 1~2 天^[19-23]。其缺点是反应需在相当高的温度下, 反应时间也较长, 这也决定了所得到的产物粒径较大, 且团聚较厉害, 比表面积小, 结晶度差, 大大抑制了催化性能的发挥; 同时, 反应物经研磨后直接焙烧, 以致不能较好混合, 且容易造成反应物蒸发损失, 导致非化学计量, 直接影响产物的结构完整性、颗粒均一性及颗粒的形貌。因此, 寻找新的合成方法, 对于提高材料的性能具有重要的意义。本书在反应中无机盐, 起到辅助作用从而改善了反应条件, 降低了反应温度, 在一定程度上节约了能源。本书通过这一方法在 900°C 下反应 10h 制备了系列稀土锆酸盐。

1. 固相反应特点

(1) 固相反应开始温度远低于反应物的熔点或系统低共熔温度, 而与反应物内部开始呈现明显扩散作用的温度相一致, 这一温度常称为泰曼温度。

(2) 固相反应属多相反应, 因此, 参与反应的固相相互接触是反应物间发生化学作用

和物质输送的先决条件。根据参加反应的物质的聚集状态、反应的性质或反应进行的机理对固相反应进行分类：按反应物质状态分为纯固相反应、有液相参加的反应和有气体参加的反应；按反应的性质分为氧化反应、还原反应、加成反应、置换反应和分解反应；按反应机理分为扩散控制过程、化学反应速度控制过程、晶核成核速率控制过程和升华控制过程。

2. 固相反应机理

从热力学的观点看，系统自由焓的下降是促使一个反应自发进行的推动力，固相反应也不例外，其反应机理可分为三类：

(1) 反应物通过固相产物层扩散到相界面，然后在相界面上进行化学反应，主要包括加成反应、置换反应和金属氧化。

(2) 通过一个流体相传输的反应，主要包括气相沉积、耐火材料腐蚀及气化。

(3) 反应基本上在一个固相内进行，这类反应主要有热分解和在晶体中的沉淀。

由于固相反应是通过反应物分子间的接触成核和扩散进行的，因此很多因素（如反应物的结构、反应温度、均匀程度、颗粒大小、结晶水存在与否、空气湿度、表面杂质、压力等）都会对固相反应速度、产物结构产生影响。其中，温度的影响尤为重要，对于同一体系采用不同的反应温度，可能得到不同的反应产物。

1.1.2.2 软化学法

目前兴起一种新的制备方法，即通过“软化学法”制备小尺寸的纳米粒子^[24-29]。软化学法又称为湿化学法，是相对于传统的高温固相的“硬环境”而言的。其特点是在温度相对较低的条件下通过化学反应使“硬”结构拼块与“软”溶剂或有机分子连接起来，该过程产生由“硬”的单元与“软”的大分子组成的前驱体产物，一些“硬”的拼块溶解在“软”的溶剂中，形成具有“软”特性的流体。该流体中含有作为硬核的多核阳离子的复合物，这种复合物是通过在适当的溶剂中溶解前驱体并控制反应参数来聚集纳米级的结构拼块制得的。因此，软化学法是通过化学反应克服固相反应过程中的反应势垒，在温和的反应条件下和缓慢的反应进程中，以可控制的步骤一步步地进行化学反应，以制备材料的方法^[30]，如图 1.3 所示。用此方法可以合成组成特殊、形貌各异、性能优异的材料，这些性质是传统的高温固相反应难以达到的。软化学法种类较多，可分为溶胶-凝胶法、沉淀法、水热法、微乳液法等。

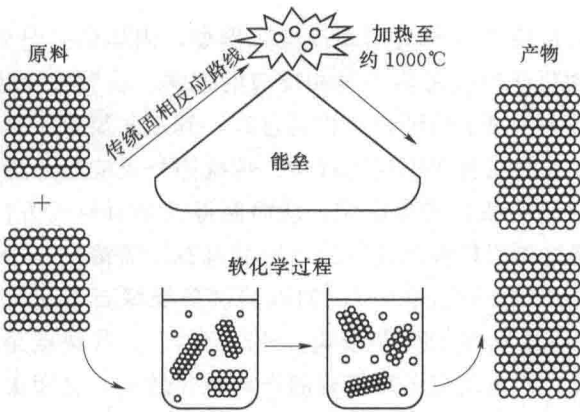


图 1.3 软化学合成法的概念示意图

学法又称为湿化学法，是相对于传统的高温固相的“硬环境”而言的。其特点是在温度相对较低的条件下通过化学反应使“硬”结构拼块与“软”溶剂或有机分子连接起来，该过程产生由“硬”的单元与“软”的大分子组成的前驱体产物，一些“硬”的拼块溶解在“软”的溶剂中，形成具有“软”特性的流体。该流体中含有作为硬核的多核阳离子的复合物，这种复合物是通过在适当的溶剂中溶解前驱体并控制反应参数来聚集纳米级的结构拼块制得的。因此，软化学法是通过化学反应克服固相反应过程中的反应势垒，在温和的反应条件下和缓慢的反应进程中，以可控制的步骤一步步地进行化学反应，以制备材料的方法^[30]，如图 1.3 所示。用此方法可以合成组成特殊、形貌各异、性能优异的材料，这些性质是传统的高温固相反应难以达到的。软化学法种类较多，可分为溶胶-凝胶法、沉淀法、水热法、微乳液法等。

1. 溶胶-凝胶法

溶胶-凝胶法的工艺原理是：以液体化学试剂配制成金属无机盐或金属醇盐的前驱体，前驱体溶于溶剂中形成均匀的溶液，加入适量的凝固剂使盐水解、醇解或发生聚合反应生

成均匀、稳定的溶胶体系，再经过长时间放置（陈化）或干燥处理使溶质聚合凝胶化，再将凝胶干燥、焙烧去除有机成分，最后得到无机纳米材料。因此通常将溶胶-凝胶法分为无机盐溶胶-凝胶法和金属醇盐溶胶-凝胶法。在溶胶-凝胶法中，最终产品的结构在溶胶形成过程中即已初步形成，后续工艺均与溶剂的性质直接相关，因此溶胶制备的质量是十分重要的。在溶胶-凝胶工艺中，由于材料的初期结构在溶液-溶胶-凝胶过程中已形成，通过灵活的制备工艺和胶体改性，可在材料制备的初期就对其化学状态、几何构型、粒径和均匀性等超微结构进行控制。这种从无控制状态到有控制状态的改变并不是一个简单的量变递进，它已在众多方面显示出其独特的价值和新的现象。目前，溶胶-凝胶法应用研究所涉及的材料领域相当广泛，从已有的研究看，溶胶-凝胶法具有合成产物温度低、化学均匀性好、化学计量准确、产品形态多样化、成本低廉等优点。近年来，溶胶-凝胶法因其工艺独特的优点日益受到人们的重视，在无机纳米微粒、纳米薄膜的制备及纳米微粒的表面包覆等方面得到了广泛应用^[31-37]。

但是，传统的溶胶-凝胶法都是以昂贵的有机金属盐为起始原料，存在原材料利用率低、反应时间长、条件苛刻、后处理温度过高等缺点，很大程度上限制了其在工业化生产中的应用。为此，本书以价格低廉的无机盐为起始原料，采用硬脂酸溶胶-凝胶法制备了一系列超细化合物。

硬脂酸是一种两亲性的有机酸，端基的羧基几乎可同所有的金属发生较强的配位作用；硬脂酸的熔点较低（约 55℃），它本身可以用作各种金属盐的溶剂。将金属氧化物、氢氧化物、硝酸盐或有机羧酸盐等溶于熔融的硬脂酸中，由于硬脂酸兼有配位剂和分散剂的双重作用，金属离子在液相可以达到高度均匀稳定的混合。由于合成过程中不需水的参与，从而防止了金属离子的水解沉淀现象，大大拓展了该方法的应用范围。而且，制备过程中金属元素不损失、不引入外来杂质，因此产物的各组分含量以及原料的加入量可以得到精确控制^[38-45]。

2. 低温燃烧合成法

低温燃烧合成（low-temperature combustion synthesis, LCS）是近年来得到广泛研究的制备材料的新方法，它和自蔓延高温燃烧合成（self-propagating high-temperature synthesis, SHS）通称为燃烧合成^[46-47]。自蔓延高温燃烧合成是一种利用化学反应自身放热，使化学反应持续进行，最终合成所需材料的新技术。SHS 过程的基础是能发生强烈的放热反应，使反应本身得以以反应波的形式维持下去^[48]。其最大的特点是自发热和自维持，合成过程中不需要外部能源供给，是制备无机化合物高温材料的一种新方法。因为 SHS 法反应一般，温度较高（2000℃），合成的粉末颗粒较粗，一般不适合复合氧化物的合成。

1988 年印度科学家 Patil K. C. 等^[49]首次以金属盐的饱和水溶液（氧化剂）和有机燃料（还原剂）为原料，利用氧化还原反应自身所放出的热量，使反应在较低的温度下（1000~1600℃）以自蔓延燃烧的方式进行，在几十秒至数分钟内制备了成分均匀的超细粉体，此后，溶液燃烧合成成为制备各种纳米材料的研究热点之一。

根据所用原料的不同，可以大致将低温燃烧合成分为两大类：

一类是通常采用金属硝酸盐或者高氯酸盐为氧化剂，以有机物（羧酸、氨基酸、肼及肼的衍生物、乙二胺、尿素等）为燃料，通过反应混合物之间的氧化还原反应发生自蔓延

燃烧,利用燃烧过程自身的放热,达到合成产物的目的。目前此类合成按引燃前驱体的存在状态不同又可以分为两类:

(1) 引燃氧化剂和还原剂的混合水溶液直接进行燃烧合成,即将金属硝酸盐(氧化剂)和有机燃料(还原剂)的混合水溶液加热到 100°C 以上,溶液沸腾、浓缩、起泡、冒烟、起火、迅速燃烧,自蔓延燃烧维持数秒至数分钟得到泡沫状氧化物粉体。通常采用的还原剂有羧酸、甘氨酸、尿素、乙二醇、肼及其衍生物等有机物,其中最常用的燃料是尿素。该方法也就是通常所说的溶液燃烧合成(solution combustion synthesis, SCS), Patil K. C. 等人使用该法合成大量的超细和纳米复合氧化物^[50-52]。王艳萍等人也用甘氨酸作燃料合成了系列钙钛矿 LaMO_3 ($\text{M}=\text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$) 纳米晶^[53-55]。

(2) 采用络合剂形成溶胶-凝胶进行燃烧合成,即将硝酸盐与络合剂混合得到水溶液,将溶液中的水分在 $50\sim 80^{\circ}\text{C}$ 下逐渐蒸发,形成透明的溶胶,溶胶在 $100\sim 120^{\circ}\text{C}$ 下蒸发得到干凝胶,在 $200\sim 300^{\circ}\text{C}$ 下迅速发生自蔓延燃烧,适当温度煅烧,该方法即通常所说的 Pechini 法^[56],是 Pechini 于 1967 年发明的一种合成粉体的方法,也称为凝胶燃烧合成(gel combustion synthesis, GCS)。目前最常用的络合剂是柠檬酸,常加入乙二醇起交联作用,以促进凝胶前驱体网状结构的形成^[57]。

另一类是以自身氧化还原化合物为前驱体的燃烧合成。通常原料有羧酸盐、金属羧酸肼盐或其固溶体,它们在反应中起到燃料作用的同时,也提供产物所需的金属离子。一般通过分解和燃烧反应来生成氧化物粉体,如 $\text{PbTiO}(\text{OH})_2(\text{N}_2\text{H}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 在 350°C 下加热分解,伴随着 NH_3 、 H_2O 、 CO_2 和 N_2 的排放,生成 PbTiO_3 。但是通常金属羧酸肼盐的合成产率较低,只有 20% 左右,需时较长且不是所有的金属都能形成羧酸肼盐。此外,许多前驱体分解时所放热量不足以维持自蔓延进行,需要借助外界热源完成反应,所以不适于生成温度要求较高的氧化物的合成,目前研究较少。此法已合成的产物有少数单一氧化物,铁氧体、钛酸盐、锰酸盐、锆酸盐、PZT、PLZT^[58] 等。

3. 溶剂热合成法

水热法是一种合成无机化合物的方法,它最初用于地质学的研究,用于模拟高温高压下的地质矿物的形成与反应。同时水热法也是一种合成晶体的有效方法,是晶体生长学中的一种重要手段。晶体的水热生长是利用高温高压的水溶液使那些在大气条件下不溶或难溶于水的物质通过溶解或反应生成该物质的溶解产物,并达到一定的过饱和度而进行结晶和生长的方法。一般水热生长过程的主要特点如下:①过程是在压力与气氛可以控制的封闭系统中进行的;②生长温度比之熔态和熔盐等方法低得多;③生长区基本上处在恒温等浓度状态,且温度梯度很小;④属于稀薄相生长,溶液黏度很低。因此它的优越性为适于生长熔点很高、具有包晶反应或非同成分熔化而在常温常压下又不溶于各种溶剂或溶解后即分解、且不能再结晶的晶体材料,也适用于生长那些熔化前后分解、熔体蒸汽压较大、凝固后在高温下易升华或只能得到非晶态和具有多型相变以及在特殊气氛中才能稳定的晶体;同时,生长出来的晶体热应力小、宏微观缺陷少、均匀性与纯度也较高。

水热法制备无机纳米材料是将反应物和水加热至高温高压,加快和强化离子的水解反应,并形成分散的纳米晶核的超微颗粒制备方法。若对水热法改进,以有机溶剂代替水作溶剂则称为溶剂热法。因为非水溶剂在制备过程中既是传递压力的介质,又起到矿化剂的

作用。扩大了水热技术的应用范围, 具有较大的研究意义。郭景坤等采用高压水热处理, 将化学法制得的 $\text{Zr}(\text{OH})_4$ 胶体置于高压釜中, 控制合适的温度和压力, 使氢氧化物进行相变, 成功地制得了 $10\sim 15\text{nm}$ 形状规则的 ZrO_2 超微粒。钱逸泰等^[59] 采用溶剂热法在 300°C 下合成了目前国内外广泛使用的 CRT 红色发光材料硫氧化镧纳米晶。陈等在 1998 年通过水热法合成了 $\text{La}_2\text{M}_2\text{O}_7$ ($\text{M}=\text{Ti}, \text{Zr}$) 粉体^[60]。李等人通过水热法制得了超细粉 $\text{Y}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ ^[61]。鲁娟、韩巧凤等采用溶剂热法合成了系列形貌可控的 Bi_2S_3 、 Sb_2Se_3 等^[62-65]。

1.1.3 烧绿石型化合物的性能

烧绿石型复合氧化物因具有化学稳定性高、高熔点、相对低的传导温度、优良的离子导电性能等特点, 已使 $\text{Re}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 成为高介电性绝缘体^[66]、热隔离涂层^[67] 的代表, 可在高温燃料电池中作为潜在的固体电极^[68], 也可作为废物中固定锕系元素的主体^[69], 并在高温颜料和磁性材料等诸多领域得到广泛的研究, 是近 10 年来广受关注的一类新型的无机非金属材料。烧绿石型化合物的电子特性从绝缘性到半导体性、金属行为及超导性变化^[70-71]。而且, 此类化合物展示了有趣的电绝缘性, 压电性及铁电行为^[72-76]。如果 B 区是 3d 过渡金属元素, 而 A 区是稀土元素, 则物质的磁行为在 77K 或以下温度从单顺磁性到铁磁性或抗铁磁性转变。许多烧绿石型氧化物是好的耐火材料, 而一些包含镧的化合物展示出了有趣的荧光和磷光行为, 也能作为激光主体材料^[77]。

1.2 稀土元素化合物^[78]

稀土是我国的优势矿物资源, 我国稀土资源储量大、分布广、类型多、矿种全、综合利用价值高, 这些特点为我国稀土工业的发展提供了得天独厚的有利条件。

1.2.1 稀土元素的性质

稀土元素最外两层的电子组态基本相似, 在化学反应中表现出典型的金属性质, 易失去三个电子, 呈正三价, 它们的金属性仅次于碱金属和碱土金属, 比其他金属元素活泼。稀土元素具有独特的电子结构、大的原子磁矩、很强的自旋耦合等特性, 与其他元素形成稀土配合物时, 配位数可在 $6\sim 12$ 之间变化。

1.2.1.1 物理性质

稀土金属的物理性质变化有一定规律, 但钐和铽有明显异常, 这是由于它们的 4f 亚层的电子处于半充满或全充满状态。其物理性质为:

- (1) 稀土金属的熔点和沸点都较高。
- (2) 导电性。稀土金属的导电性并不是很好, 常温时, 稀土金属的电阻率都较高, 但镧非常特别, 在接近热力学温度 (4.6K) 时, 具有超导性能。
- (3) 光谱学性质。基于它们的 4f 电子在 $f\rightarrow f$ 组内或 $f\rightarrow d$ 组态间的跃迁, 稀土离子具有吸收光谱、反射光谱和荧光光谱的特性。稀土离子在晶体或溶液中对白光的某些波长各有不同的吸收, 而对其他波长有强烈的散射, 从而呈现不同的颜色。
- (4) 磁学性质。物质的磁性来自于物质内部的电子和核的性质。与 d 族过渡元素相

比, 稀土元素有很多特异的磁学性质。比如有大的顺磁磁化率、高的饱和磁化强度。

1.2.1.2 化学性质

稀土元素是典型的金属元素, 化学活性很强, 仅次于碱金属和碱土金属元素, 比其他金属元素都活泼。在 17 种稀土元素中, 按金属的活泼性次序排列, 由钪→钇→镧递增, 由镧→镨递减, 即镧最为活泼。稀土金属在空气中随着原子序数的增加逐渐稳定。稀土金属是强氧化剂, 它们的氧化物的生成热比氧化铝的生成热还大, 因此, 混合稀土金属是比铝更好的金属还原剂。稀土元素的碱性是随着原子序数的增大而逐渐减弱的。

1.2.1.3 材料学性能

稀土金属的材料学性能主要包括力学性能和工艺学性能。

稀土金属的力学性能受晶体结构、晶粒大小及取向、杂质含量、生产工艺等因素的影响。这类性能主要包括硬度、强度和塑性。稀土金属的硬度不大, 一般情况下, 经过冷加工之后, 稀土金属的硬度都会增加。稀土金属的拉伸强度和屈服强度差别很大, 轻稀土金属的强度较低, 重稀土金属(除镱外)的强度高, 几乎是轻稀土金属的 2 倍。温度对稀土金属的强度和塑性有重要的影响, 随着温度的升高, 塑性增加, 强度下降。

稀土金属的工艺学性能主要表现在: 稀土金属的铸造性、锻压性、焊接性以及切削加工性。

1.2.2 稀土材料的应用

稀土元素独特的电子层结构及物理化学性质, 为稀土元素的广泛应用提供了基础。稀土元素具有独特的 4f 电子结构、大的原子磁矩、很强的自旋偶合等特性, 与其他元素形成稀土配合物时, 配位数可在 6~12 之间变化, 并且稀土化合物的晶体结构也是多种多样的, 晶体结构的变化也会引起物质性能的差异。这些特性致使稀土元素及其化合物无论是在传统领域还是高技术新材料领域都得到极为广泛的应用, 并有力地促进了这些领域的发展。稀土材料中除少数直接使用稀土金属外, 绝大多数是使用稀土元素的化合物。随着计算机、光纤通讯、超导、航空航天、原子能等高新技术的飞速发展, 稀土元素及其化合物在这些领域所起的作用越来越大。

稀土材料最早的应用是从 1886 年人们用硝酸钪加入少量稀土制作白炽灯罩开始。1902—1920 年间先后发现了稀土在打火石、电弧灯上的炭精棒以及玻璃着色方面的应用。到 20 世纪 60 年代, 随着稀土分离技术的进步, 稀土材料在应用中起重大作用。1962 年发现稀土催化裂化分子筛, 用于石油工业。1963—1964 年, 发现稀土红色荧光粉, 用于彩色电视; 稀土钴合金永磁材料等。1971—1972 年将稀土金属及合金用于高强度低合金钢, 是稀土在冶金工业中的应用跃居领先地位。1986 年, J. D. Bednory 和 K. A. Müller 在 Ba-La-Cu-O 体系中观察到起始转变温度为 35K 的超导现象。1987 年, 中科院获得了液氮温区的钇钡铜氧化物超导体。近年来, 国内外许多专家学者的出色工作使稀土超导材料研究向纵深发展, 有力地推动着当代国民经济和科学技术的发展。

稀土材料在传统材料领域主要用于冶金机械、石油化工、玻璃陶瓷等。在新材料领域, 稀土元素丰富的光学、电学和磁学特性得到了广泛应用^[79]。例如, 通式为 ALn_2Q_4 ($A = \text{Sr, Ba, Eu}$; $Ln = \text{La-Lu, Y, Sc}$; $Q = \text{O, S, Se, Te}$) 的一类化合物, 由于它们