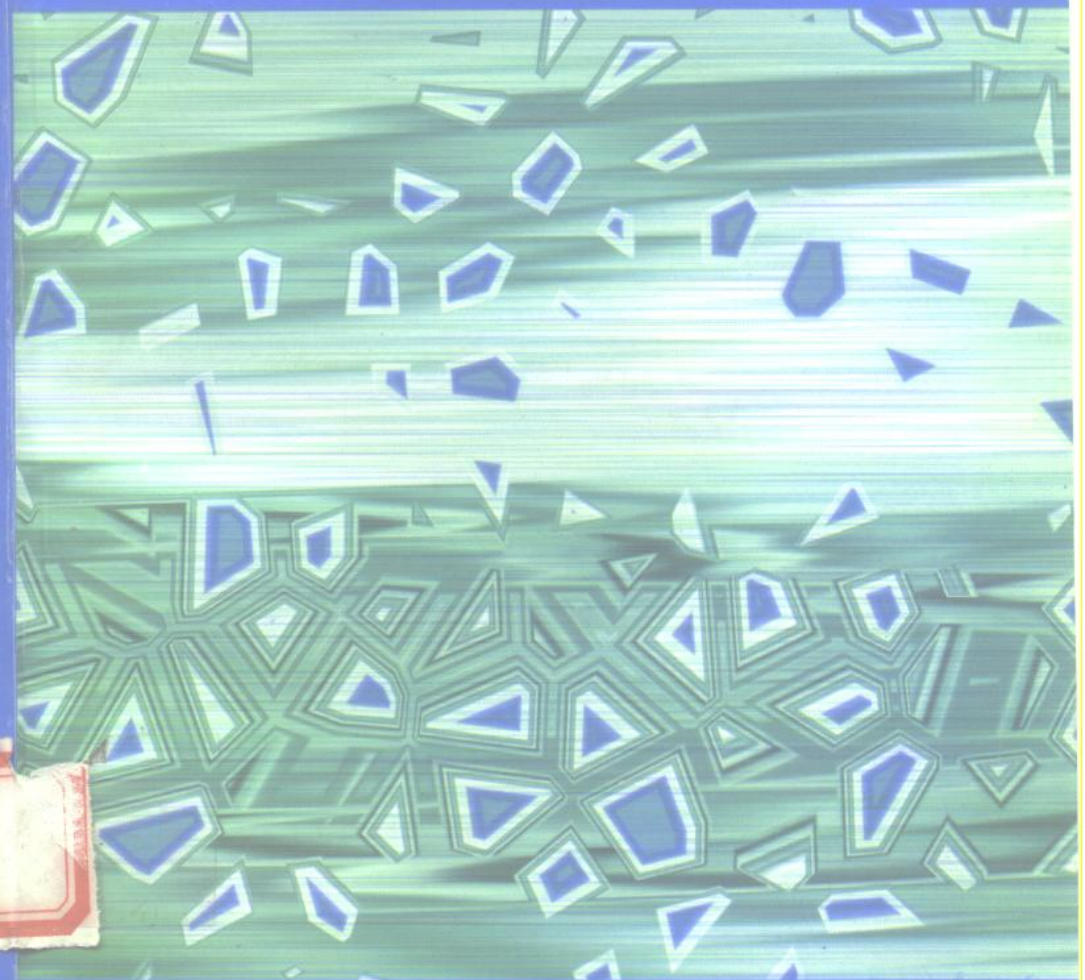


中国固体无机化学 十年进展

韩万书 主编



高等教育出版社

中国固体无机化学 十年进展

韩万书 主编

KG-9/29 K024/75



高等教育出版社

(京)112号

图书在版编目(CIP)数据

中国固体无机化学十年进展/韩万书主编. -北京:高等教育出版社,1998

ISBN 7-04-006748-X

I. 中… II. 韩… III. 固态化学:无机化学-科技成果-中国 IV. 061

中国版本图书馆 CIP 数据核字(98)第 09551 号

高等教育出版社出版

北京沙滩后街 55 号

邮政编码:100009 传真:64014048 电话:64054588

高等教育出版社发行

国防工业出版社印刷厂印刷

开本 850×1168 1/32 印张 10 字数 250 000

1998 年 8 月第 1 版 1998 年 8 月第 1 次印刷

印数 0 001-1 319

定价 25.00 元

凡购买高等教育出版社的图书,如有缺页、倒页、脱页等
质量问题者,请与当地图书销售部门联系调换

版权所有,不得翻印

前 言

国家自然科学基金委员会已成立 12 周年。在自然科学基金支持下,无机化学学科的重要新兴分支学科“固体无机化学”获得了 100 多个项目的资助,取得了一些有分量的研究成果,培养了一批中青年人才。为了反映、展示、交流本学科取得的成绩,促进其更快的发展,特邀请部分参加研究工作的专家撰写了这本《中国固体无机化学十年进展》。

本书不只是简单的成果汇编,也不是一般的固体无机化学教科书,它是以自然科学基金资助项目研究成果为主的综述性著作,其中包括了当今本学科发展现状与趋势的简要叙述。整体上力求其内容既有创新性,又有知识性。

无机化学与固体物理等学科的深入交叉融合产生了固体无机化学。这是当前十分活跃的无机化学分支学科,其基金项目数量约占无机化学项目总数的四分之一。从近几年的项目情况看,在学术思想及研究方法的创新等方面有了明显的提高;发展了新的合成路线与方法,引入了分子设计,裁剪和分子工程思想;重视了新型化合物合成与特殊物质聚集状态的研究;开展了以材料为目标的研究,认识到无机功能材料的复合、组装及杂化的重要性;有些基础研究成果进入了应用性探索或者开发阶段。但是,在看到我国固体无机化学基础研究有长足进步的同时,我们不能不认识到我国在这一领域的研究水平与国际先进水平还有相当大的差距。固体无机化学的研究应该再上一个新台阶。最关键的是提高选择课题的质量,提出新颖的课题,突出创新性,减少跟踪,避免低水平重复。创新是基金项目的灵魂,也是检验资助成败的首要

标准。

愿本书的出版能促进我国固体无机化学的深入发展,鼓励创新项目的提出,获得高层次的研究成果,逐渐形成我国的研究优势和特色,为我国无机化学乃至整个化学科学的发展作出贡献。

国家自然科学基金委员会化学科学部 韩万书

1998年1月

544
16

目 录

前言	(1)
1. 非正常价态稀土元素化学	(1)
1.1 稀土元素的价态异常与异常价态稀土离子	(2)
1.2 非正常价态稀土的固态离子学	(8)
1.3 非正常价态稀土化合物及其应用	(12)
1.4 探找非正常价态稀土新材料的研究	(17)
1.5 非正常价态稀土化学的发展趋势	(19)
参考文献	(20)
2. 无机固体光、电、磁功能化合物的研究	(26)
2.1 无机发光材料化学	(27)
2.2 稀土化合物电学性质的研究	(46)
2.3 稀土永磁材料的研究	(53)
参考文献	(58)
3. 多酸化合物	(67)
3.1 同多、杂多化合物的合成、结构与功能特性	(67)
3.2 同多和杂多化合物抗肿瘤和抗病毒研究	(78)
3.3 杂多配合物的异构体及过氧杂多配合物	(88)
参考文献	(102)
4. 多孔晶体材料	(118)
4.1 多孔晶体及其合成与结构	(118)
4.2 微孔晶体晶化机理与结构设计	(132)
4.3 多孔晶体材料应用	(147)
参考文献	(156)
5. C ₆₀ 及其衍生物	(169)
5.1 富勒烯的合成和分离	(170)
5.2 理论计算研究	(171)

5.3	富勒烯的化学修饰	(172)
5.4	富勒烯电、磁、光性质研究	(174)
5.5	富勒烯金属包合物研究	(176)
5.6	碳纳米管研究	(178)
5.7	应用探索研究	(180)
	参考文献	(181)
6.	无机膜与敏感材料	(187)
6.1	陶瓷膜和软化学合成技术	(187)
6.2	多孔陶瓷微滤膜	(188)
6.3	溶胶凝胶法制备陶瓷超滤膜	(191)
6.4	透氧和透氢致密膜	(193)
6.5	化学气相淀积与无机膜	(195)
6.6	全固态固体电解质电化学 $\text{SO}_x (x=2,3)$ 气体传感器	(197)
6.7	半导体陶瓷气敏材料和传感器	(200)
	参考文献	(202)
7.	稀土复合氧化物	(210)
7.1	稀土复合氧化物的合成与结构	(210)
7.2	稀土复合氧化物的电子结构研究	(215)
7.3	稀土复合氧化物的性质	(218)
7.4	稀土复合氧化物特殊性能的应用	(222)
7.5	结束语与展望	(224)
	参考文献	(225)
8.	金属氢化物研究	(229)
8.1	离子型金属氢化物化学	(229)
8.2	过渡金属合金氢化物化学(储氢材料化学)	(235)
	参考文献	(241)
9.	固相配位化学	(244)
9.1	前言	(244)
9.2	多组成固相配位化学反应	(245)
9.3	结构与反应性	(247)
9.4	反应机理	(249)

9.5	固相反应特有规律	(252)
9.6	合成新化合物	(254)
9.7	应用研究	(259)
9.8	展望	(261)
	参考文献	(263)
10.	超微粒及纳米相化合物	(267)
10.1	概述	(267)
10.2	具有光学功能的纳米结构材料	(268)
10.3	稀土超微粉的合成及性质研究	(272)
10.4	纳米粉体和薄膜的制备及结构性能研究	(275)
10.5	展望	(282)
	参考文献	(282)
附录 1	国内外固体无机化学研究概述(1986—1996)	(291)
附录 2	国家自然科学基金资助的固体无机化学项目 (1986—1996)	(304)

1. 非正常价态稀土元素化学

稀土价态是稀土元素化学的重要研究内容之一,主要包括价态异常变化及变化规律、价态转换及转换机制、异常价态稳定性及其表征等。稀土价态研究的重要意义在于揭示 4f 电子运动行为及其特性,为预测与合成新化合物、设计与制备新材料提供具有指导意义的理论基础和具有实用价值的实验技术。

稀土元素,绝大多数都是以正三价($3+$)离子状态存在,但在一定条件下,也有变价行为。其中有些能以低于正三价(称低价,如 $2+$ 或 $3-\delta$),有些能以高于正三价(称高价,如 $4+$ 或 $3+\delta$)离子状态比较稳定地存在于某些固态化合物或溶液中。因此一般把这些稀土元素俗称为变价稀土元素。稀土价态的这种改变称作稀土价态异常。而这些以非三价状态存在的稀土离子常被称作非正常价态稀土离子、非常规价态稀土离子或异常价态稀土离子。如 Sm^{2+} , Eu^{2+} , Tm^{2+} , Yb^{2+} 以及 Ce^{4+} , Pr^{4+} , Tb^{4+} , Dy^{4+} 等。

有关变价稀土元素或非正常价态稀土离子的研究,主要趋于两种发展途径。一种是以稀土金属间化合物为主要对象,重点研究价态浮动(Valence fluctuation)。目的在于选择性能优良的新奇磁性或电性材料。由于这方面工作理论上涉及到重费米子 4f 体系等许多内容,因此,多集中于稀土物理研究领域。相关工作在美国、日本及俄罗斯等比较系统深入^[1]。另一种发展途径是以晶体化合物为主要对象,重点研究体系中稀土的价态转换行为。目的多在于探找新奇的光学功能材料^[2]。由于这方面工作涉及到结构和缺陷等许多化学问题,所以多集中于稀土化学研究领域。国际上除美国外,法国、德国、波兰等都有一些较高水平的工作。国

内,有关稀土价态、变价稀土或非正常价态稀土离子的研究,近十年来进展显著。中科院长春应用化学研究所、北京大学、北京师范大学、吉林大学等单位都作出了许多有特色的工作。有关变价稀土元素化学与物理的研究,我国曾于1992年在长春召开了第一次专门学术讨论会^[3]。

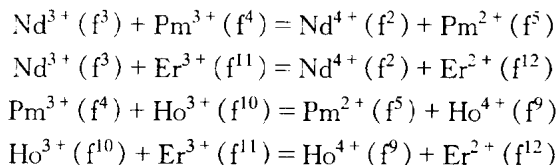
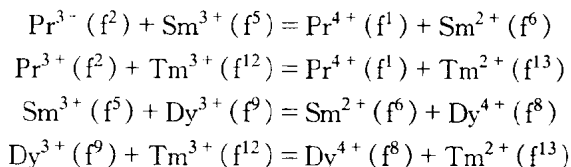
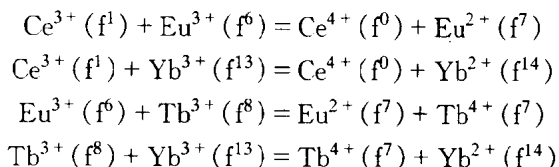
1.1 稀土元素的价态异常与异常价态稀土离子

稀土离子的正常价态是正三价。由于4f电子得失,有些被还原成‘低价’,有些被氧化成‘高价’,造成价态异常,形成非正常价态稀土离子。非正常价态稀土离子的存在自被发现以来,到目前为止,17个稀土元素中至少有8或9个可被稳定在不同的固态化合物中。

1.1.1 稀土的价态异常与异常价态稀土离子的电子组态

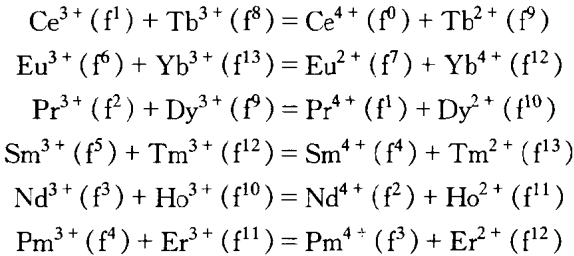
除 Sc^{3+} 和 Y^{3+} 外,三价稀土离子的电子构型为 $[\text{Xe}]4f^n$ ($n = 0 \sim 14$)。根据Hund规则,原子或离子的电子构型在同一层处于全空、全满或半满状态时比较稳定。因此,三价稀土离子中4f亚层分别处于 $4f^0$ (全空), $4f^7$ (半满)及 $4f^{14}$ (全满)的 La^{3+} , Gd^{3+} 和 Lu^{3+} 是相对稳定的。 La^{3+} 之后的 Ce^{3+} 和 Pr^{3+} , Gd^{3+} 之后的 Tb^{3+} 和 Dy^{3+} 4f电子数目分别比稳定状态多1或2个,故易氧化成‘高价’(4+),而 Gd^{3+} 之前的 Eu^{3+} 和 Sm^{3+} , Lu^{3+} 之前的 Yb^{3+} 和 Tm^{3+} ,4f电子数目分别比稳定状态少1个或2个,故易还原成“低价”(2+)。高价稀土离子,与相应的三价离子相比,正电荷增多,半径变小,氧化性增强,其特性近于铜系离子。低价稀土离子,正电荷减少,半径变大,还原性增强,其特性近于碱土金属离子。稀土价态异常是相对于正常价态而言,异常类型大体可分为三种:整

数价(2+, 4+, 等)、混合价(3+ / 2+, 3+ / 4+, 等)及介间价(3- δ , 3+ δ 等)。研究发现, 当一对三价稀土离子的 4f 电子数目之和为“7”或为“7的倍数”时, 在电子构型上将呈现出一种‘共轭性’。实验表明, 这种电子组态具有共轭性的一对三价稀土离子, 在一定条件下可以实现电子转移而产生价态异常^[3,4]。根据这一特征, 可以给出稀土价态异常与共轭电子组态之间的相关性。由这种相关性可看出, 电子组态共轭的三价稀土离子对, 按其价态异常变化的容易程度可分为三组:



例如, $\text{SrMgF}_4: \text{Ce}^{3+} - \text{Eu}^{3+}$ 体系中, 可观察到 Ce^{4+} , Eu^{2+} 与 Ce^{3+} , Eu^{3+} 共存^[5]; $\text{SrMgF}_4: \text{Eu}^{3+} - \text{Tb}^{3+}$ 体系中, 可观察到 Eu^{2+} , Tb^{4+} 和 Eu^{3+} , Tb^{3+} 共存^[6a,6b,6c,6d]; $\text{KMgF}_3: \text{Ce}^{3+} - \text{Yb}^{3+}$ 体系中, 可观察到 Ce^{4+} , Yb^{2+} 与 Ce^{3+} , Yb^{3+} 共存^[7]。这种分组与标准电极电势计算值符合得很好。甚至, 当一对三价稀土离子的 4f 电子数目

之差为‘7’或为‘7的倍数’时,价态异常与电子组态之间也体现出一种特殊关系,如



当相关的一对三价稀土离子共存时,从上述关系中可看出形成的两种非正常价态离子哪种可能更稳定些,如 Nd^{3+} 更倾向形成 Nd^{4+} , 而 Ho^{3+} 可能更倾向形成 Ho^{2+} , 等等。

稀土价态异常与多种因素有关,除电子组态外,与电负性、第三电离能、标准电极电势等许多化学因素密切相关^[8]。

1.1.2 非正常价态稀土离子的光谱特性

由于4f电子的得失造成电子构型改变,因此异常价态稀土离子的激发态构成与相应的三价稀土离子完全不同,光谱特性,尤其是光谱结构明显改变。

(1) 二价稀土离子的光谱特性

二价稀土离子(RE^{2+})激发态,一般有两种构成方式,即 $4f^n$ 内层结构和 $4f^{n-1}5d^1$ 耦合态。 RE^{2+} 的耦合激发态构型特点是5d电子裸露于外层,受外场环境影响强烈,因此激发态到基态跃迁发射, $4f^{n-1}5d^1 \rightarrow 4f^n(2S+1L_J)$ (简称 $d \rightarrow f$ 跃迁),谱呈宽带,其最大中心位置随基质组成结构或其他特性改变而产生明显变化。 RE^{2+} 的f内层电子构型与其相邻的下一个三价稀土离子(RE^{3+})相同,f电子数目相等,如 Sm^{2+} 与 Eu^{3+} 同为 $4f^6$, Eu^{2+} 与 Gd^{3+} 同为 $4f^7$, Yb^{2+} 与 Lu^{3+} 同为 $4f^{14}$ 。但与 RE^{3+} 相比, RE^{2+} 的激发态能级间距被压缩,最低激发态能量降低,谱线红移。这一特征使价态不同但

组态相同的两种不同稀土离子,电子跃迁归属、光谱特征以及某些物理参数等都变得相近。例如 Eu^{2+} , f 内层激发态 $4f^7(^6P_J)$, 其最低能级到基态的跃迁发射, $4f^7(^6P_{7/2}) \rightarrow 4f^7(^8S_{7/2})$ (简称 f→f 跃迁发射), 呈线状, 峰值位于 360nm 附近, 比相邻的下一个三价稀土离子 Gd^{3+} 的相应发射能级低大约 1.2 倍。 Eu^{2+} 的 f→f 跃迁发射峰是 1971 年 Hoffman 等首次在 $\text{SrAlF}_5:\text{Eu}^{2+}$ 和 $\text{BaAlF}_5:\text{Eu}^{2+}$ 中观察到的。随后, Blasse 从理论上确立了 Eu^{2+} 产生 f→f 跃迁发射的基本条件: 基质中 Eu^{2+} 的 5d 能级吸收下限必须位于 6P_J 能级之上。因此 Eu^{2+} 必须处于一种弱场, 强离子性的基质格位环境之中(实际上, 实验发现当 5d 能级吸收下限位于 $^6P_{7/2}$ 能级以下 2000cm^{-1} 时也可以观察到 f→f 跃迁发射^[9,10])。某些复合氟化物基质满足这一条件。在 Eu^{2+} 掺杂的复合氟化物体系中, 依据 Eu^{2+} 所占据格位的阳离子元素电负性大小可以判断 f→f 跃迁发射能否产生。实验证明, 按照这一判据可以准确地预测出 Eu^{2+} 产生 f→f 跃迁发射的新体系^[11-15]。 RE^{2+} 的这些光谱特性对新材料设计和材料物性研究十分有用。

(2) 四价稀土离子的光谱特性

四价稀土离子与其前一个稀土元素的三价离子具有相同 f 电子数目, 如 Ce^{4+} 与 La^{3+} , Pr^{4+} 与 Ce^{3+} , Tb^{4+} 与 Gd^{3+} 等。它们的电荷迁移带能量都比较低, 往往吸收带移到可见区, 如 Ce^{4+} 与 Ce^{3+} 的混价电荷迁移跃迁形成的吸收带已延伸到 450 nm 附近。 Tb^{4+} 的最大吸收也在 430 nm 附近。

1.1.3 非正常价态稀土离子的获取方法及检测手段

获取非正常价态稀土离子的方法, 主要依据正常价态离子在化合物中得失电子所需条件而建立的, 亦即要选择合适的“氧化”或“还原”途径。19 世纪, 稀土元素铈被发现之后不久就观察到了 Ce^{4+} 的存在。20 世纪 Sm^{2+} , Eu^{2+} 和 Yb^{2+} 也相继被发现, 50 年代制得了 Pr^{4+} 和 Tb^{4+} 的化合物, 60 年代后制得了 Nd^{2+} , Nd^{4+} 。

Dy^{2+} , Dy^{4+} 及 Tm^{2+} 的化合物。

(1) 二价稀土离子的获取及检测

“还原”方法^[16]：

- a. 不采用任何还原剂,空气中直接高温灼烧;
- b. 氢气流中高温灼烧;
- c. 一定比例的 H_2/N_2 气流中高温灼烧;
- d. 适当流量的 NH_3 气流中灼烧;
- e. CO 气流中灼烧;
- f. 活性炭存在下高温灼烧;
- g. 金属作还原剂,真空或惰性气流中灼烧;
- h. 其他特殊方法。

检测方法主要有：

- a. 静态方法:晶格常数测定、磁化率测定等;
- b. 动态方法(快速法):荧光光谱、穆斯堡尔谱(Mössbauer)、顺磁共振谱(ESR)、高能谱(XPS, UPS, X-Ray absorption, Shift of K-X rayline 等)。
- c. 其他方法:示波极谱等。

(2) 四价稀土离子的获取及检测

元素电负性较小的一些三价稀土离子,由于电荷迁移带能量较低,易以纯四价或 $4+/\text{3}+$ 混价形式稳定存在于氧化物(或氟化物)中,如 CeO_2 , Tb_4O_7 和 Pr_6O_{11} 等。

获取含四价稀土离子的固态化合物的主要方法有：

- a. 臭氧(O_3)氧化^[17];
- b. 光氧化^[17];
- c. 极端条件,如高温高压^[18];
- d. 其他方法。

检测方法主要有：

- a. 光谱法(Ce^{4+} , Pr^{4+} , Tb^{4+} 等一般不产生光致荧光,故常通过漫反射光谱测其电荷迁移以作价态鉴定);

- b. 高能谱法(如 XPS 等);
- c. 其他方法:

1.1.4 异常价态的稳定性及其影响因素

三价稀土离子易于产生价态异常的 4f 组态有如下顺序^[19]:

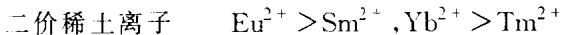
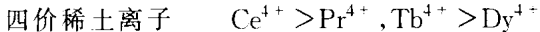
$$f^1, f^6, f^8, f^{13} > f^2, f^5, f^9, f^{12} > f^3, f^4, f^{10}, f^{11} \gg f^0, f^7, f^{14}$$

基态光谱项总轨道量子数 L 的奇偶关系,与上述排列顺序相符:

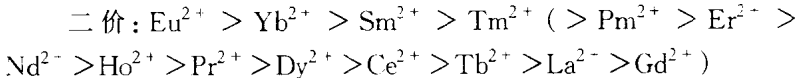
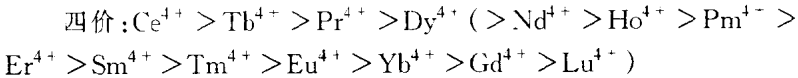
$$L = 3(F \text{ 项}) > 5(H \text{ 项}) > 6(I \text{ 项}) \gg 0(S \text{ 项})$$

这些规律与顺序从“共轭关系”上也可看出。

Klemm 曾总结出某些非正常价态稀土离子的相对稳定性:



由“共轭关系”及上述规律中,可将 Klemm 关系近似地写成如下扩展表达式^[3]:



实验证实,两次氢气流高温还原可制得纯 EuF_2 和 YbF_2 ^[20],而近于化学计量整比的 SmF_2 则至少要通过四次氢气流还原才能获得^[21]。

影响非正常价态稀土离子稳定性的因素很多,但重要的是基质的晶体结构。特别是与稀土离子在基质中所处格位的能带结构和晶格能有关。譬如 Eu^{2+} 或 Sm^{2+} 掺杂的碱土金属复合氟化物,晶格能越小,则基质导带底部与稀土离子基态能级之间能量差越大, RE^{2+} 越稳定,受激发时越不容易产生光电离,而对于碱土金属氟化物而言,稀土离子掺杂后基质晶格能产生的变化大小则是影响 RE^{2+} 稳定性的主要因素^[22]。由于 RE^{2+} 基态能级在基质能带

隙中的位置变化,有可能使其最低激发态进入导带,因此受激发时容易产生光电离使电子进入导带而使价态升高,所以也可直接由二价稀土离子的最低激发态与基质导带底部之间能量差大小来判断 RE^{2+} 在基质中的稳定性。^[23]

1.2 非正常价态稀土的 固态离子学

1.2.1 电离辐射作用下晶体中稀土的价态

在特定的合成条件下制备的具有一定结构的固体化合物中,稀土离子常以一定的价态稳定存在。但在电离辐射作用下,某些固体化合物中掺杂的稀土离子可以俘获电子或空穴使价态发生变化。固体材料中稀土离子俘获电子或空穴的能力不仅决定于稀土离子电离能、体系的晶格能和量子的极化效应,而且与固体中相应束缚电子和空穴缺陷的陷阱深度有关。

这是因为电离辐射可以使价带中的电子电离进入导带,在价带中出现了空穴。导带中的电子和价带中的空穴都不稳定,它们可以通过一定的途径复合或被固体中的缺陷俘获。固体材料中的稀土离子可以俘获电子使价态降低,也可以俘获空穴而使价态升高。在碱土金属卤化物晶体中,阴离子空位作为本征缺陷存在,在电离辐射下阴离子空位可以俘获电子形成 F 色心^[24~26],晶体中还可能存在着有多种 F 色心的聚集状态^[27,28]。F 色心是比较稳定的一类俘获电子缺陷,在室温和黑暗条件下可以存在数天^[29]。晶格中的卤离子可以俘获空穴形成 V_k 心^[30~32], V_k 心是由两个卤离子俘获一个电子形成的 X_2^- , V_k 心的热稳定性较差,当温度高于 100K 时将会电离。研究中发现室温下用电离辐射照射稀土 Ce, Tb, Sm 掺杂的碱土金属氟卤化物晶体时,空穴主要被稀土离子俘获^[21,30],使稀土离子的价态发生变化,而电子则主要被阴离

子空位俘获形成 F 色心。

稀土离子价态变化可以用荧光光谱和电子自旋共振波谱 (ESR) 进行原位检测^[31,45]。不同的稀土离子俘获空穴的能力不同,晶体中的 Ce^{3+} , Tb^{3+} , Sm^{3+} 等都可以俘获空穴转换成高价状态 (4+) ^[33~37] 或形成相应的空穴束缚状态 $Ln^{3+} - h$ 。在研究 $BaFCl:Ce^{3+}$ 和 $BaFCl:Tb^{3+}$ 的 X 射线激发后的光激励发光和热释发光机理时,观察到当受到 X 射线辐照时,晶体中的 Ce^{3+} 和 Tb^{3+} 离子可以俘获电离出的空穴,暂时地转变为 $Ce^{4+} (Ce^{3+} - h^+)$ 和 $Tb^{4+} (Tb^{3+} - h^+)$, 电离出的电子则被晶体中的卤离子空位 V_{Cl}^+ 俘获,形成 F 色心。随后在光或热的激励下, F 色心中的电子又和 Ce^{4+} 或 Tb^{4+} 上的空穴复合,产生 Ce^{3+} 或 Tb^{3+} 激发态的荧光发射^[33,35,37]。高价 (4+) 稀土离子可以看成三价稀土离子上束缚了一个空穴。在空穴束缚状态中 $Ln^{3+} - h$ 稀土离子仍以三价状态存在,空穴被束缚在邻近的原子或缺陷上。实验中观察到随照射时间增加,上述三价稀土离子荧光强度减弱,表明空穴进入到稀土离子的 f 轨道,使其转变为高价 (4+)。由于四价稀土离子没有荧光,很难直接确定这些高价离子的存在。

有关在电离辐射下稀土离子转变成高价离子的另一间接证据来源于对碱土金属氟卤化物光激励发光和热释发光的研究^[38~40]。在光激励发光和热释发光过程中,电子从 F 色心中被选择性激发出来进入导带,导带中的电子与空穴中心俘获而发出特征荧光。在稀土掺杂的碱土金属氟卤化物中,光激励发光和热释发光都是稀土离子的特征发射,而且随发光过程的进行,三价稀土离子的数量增加,表明从 F 色心中电离出来的电子与四价稀土离子复合使其转变为三价稀土离子的特征发射,上述过程可以表示为:

