

保密★2 年



申请同济大学理学博士学位论文

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

国家重大基础研究项目（973） 编号：2006CB933202
国家自然科学基金项目 编号：50772074
上海市纳米项目 编号：0652nm007

培养单位：化学系

一级学科：化学

二级学科：无机化学

研 究 生：马杰

指导教师：吴庆生 教授

二〇〇八年三月

★Keep secret 2 Years



A dissertation submitted to
Tongji University in conformity with the requirements for
the degree of Doctor of Philosophy

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

(Supported by the 973 Project of China, Grant No.: 2006CB933202; Natural
Science Foundation of China, Grant No. 20471042; and Nano Foundation of
Shanghai, Grant No. 0652nm007)

School/Department: **Department of Chemistry**
Discipline: **Chemistry**
Major: **Inorganic Chemistry**
Candidate: **Jie Ma**
Supervisor: **Prof. Qingsheng Wu**

Mar. 2008

书脊

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

同济大学

学位论文版权使用授权书

本人完全了解同济大学关于收集、保存、使用学位论文的规定，同意如下各项内容：按照学校要求提交学位论文的印刷本和电子版；学校有权保存学位论文的印刷本和电子版，并采用影印、缩印、扫描、数字化或其它手段保存论文；学校有权提供目录检索以及提供本学位论文全文或者部分的阅览服务；学校有权按有关规定向国家有关部门或者机构送交论文的复印件和电子版；在不以赢利为目的的前提下，学校可以适当复制论文的部分或全部内容用于学术活动。

学位论文作者签名：

年 月 日

同济大学学位论文原创性声明

本人郑重声明：所呈交的学位论文，是本人在导师指导下，进行研究工作所取得的成果。除文中已经注明引用的内容外，本学位论文的研究成果不包含任何他人创作的、已公开发表或者没有公开发表的作品的内容。对本论文所涉及的研究工作做出贡献的其他个人和集体，均已在文中以明确方式标明。本学位论文原创性声明的法律责任由本人承担。

学位论文作者签名：

年 月 日

摘 要

稀土含氧酸盐作为一类重要的功能性材料被广泛的研究和开发。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。

本论文首先探索和建立了一种简单的、温和的、绿色的、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。和后者相比其优点表现在: 成本低、简化了工艺、无副产物、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、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), 并证实硼酸钕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钕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路线合成硼酸铟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、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 （RE=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。

关键词 氧化物-水热法(O-HT); 稀土钒酸盐; 稀土硼酸盐; 稀土磷酸盐; 纳米材料.

ABSTRACT

Rare earth oxysalts have been widely investigated and applied as one series important functional materials. It has been a hot topic field how to product their nanostructure materials.

The dissertation is devoted to quest for and establish a facile, eco-friend, low-cost mild approach to metal oxysalt nano-material, which is named as solid phase hydrothermal (S-HT) or oxides-hydrothermal method (O-HT). This method the most essentially differ from the classical hydrothermal method as follow: the former directly utilizes insoluble/slight-soluble oxides as precursors, and the latter uses soluble rare earth salt as reagent. Compared with the latter, the O-HT method exhibits many advantages, such as no side-products, facile operation, low cost, special crystal structure and morphology, and the prefect crystallization.

The series of REVO_4 ($\text{RE} = \text{La, Nd, Sm, Y}$) and rare earth ion doped REVO_4 nanomaterials are facilely fabricated by the O-HT route directly used insoluble V_2O_5 and RE_2O_3 as precursors under appropriate conditions. It is original to accomplish the hydrothermal synthesis reaction among common insoluble reagents in water system and substantiates the feasibility of the O-HT route. The influences of many factors included temperature, time, additives, pH value of the system on products are investigated. The pure rodlike monoclinic (m-) and tetragonal phase (t-) LaVO_4 nanocrystals also are controllably constructed via the oxides-hydrothermal approach. It is found that FTIR spectra can be used as a simple means to detect crystal phase of LaVO_4 . The self-mill hydrolysis crystallized mechanism (SMHCM) and dissolution-precipitation mechanism controlled by additives are hypothesized to interpret the rare earth orthovanadate nanomaterials obtained and controlling phase transition in O-HT system. The fluorescence properties of YVO_4 and Eu^{3+} doped LaVO_4 nanomaterials are investigated.

Based on above result, By O-HT approach, the REBO_3 ($\text{RE} = \text{La, Nd, Sm, Dy, Gd, Er, Y}$) and some ion doped REBO_3 nanomaterials are firstly obtained by mixing stoichiometric rare earth oxide Ln_2O_3 and boric oxide B_2O_3 into proper deionized

water in a surfactant-free system, and the formation conditions of the nanomaterials are investigated. Pseudo-vaterite NdBO_3 and its self-assembled layer-by-layer (SALBL) nanopancakes (the thickness ca. 50 nm with the size ca. 10-13 μm) are originally obtained via the O-HT route. The influences of treatment time, temperature, filling ratio, and pH value of solution on the hexagonal NdBO_3 nanopancakes, the thermal stability and irreversible phase transition properties, and the formation factors of pseudo-vaterite NdBO_3 crystal in O-HT system are investigated. The relationship between ionic radius and crystal growth of hexagonal REBO_3 nanomaterials are discussed. The preparing condition of pure ErBO_3 and YBO_3 nanomaterials are ascertained in the O-HT routes. It is firstly found that the crystal growth rate can be modified by different ions doped processes. The fluorescence properties of Sm^{3+} and Dy^{3+} doped LaBO_3 nanorods are investigated. And the two-step reaction mechanism is found and confirmed.

The O-HT route is extended to prepare rare earth phosphates. Many REPO_4 ($\text{RE} = \text{La, Nd, Sm, Tb, Gd, Dy, Er, Y}$) nanorods (the diameter ca. 20-30 nm with the aspect ca. 400-500) or nanoparticles are initially synthesized by mixing RE_2O_3 and P_2O_5 or H_3PO_4 via pH-free and additive-free oxides-hydrothermal process. The effects of time, temperature, P/La molar ratio on the products additive and solvent for LaPO_4 nanorods, and some factor for other lanthanum orthophosphate are investigated thoroughly. It is firstly demonstrated that the P/La ratio (>1) can not influent the composition but the sizes and morphologies of products in the inspected O-HT system. It firstly confirmed that additives and solvent significantly influent the size and shapes of the LaPO_4 nanomaterials. It is firstly exhibited the phase transition growth mechanism of the REPO_4 ($\text{RE} = \text{La—Dy}$) nanomaterials in O-HT system.

In summary, the O-HT route exhibits important applicable value in nanosciences and nanotechnologies, and great industrial prospect in future.

Keywords: Oxides-hydrothermal method (O-HT), Rare Earth Vanadates, Rare Earth Borates, Rare Earth Phosphates, Nanomaterials.

目 录

第 1 章 绪 论	1
1.1 引 言	1
1.2 纳米材料的构筑	2
1.2.1 多步法	4
1.2.2 一步法	7
1.3 稀土类无机纳米材料的研究进展	12
1.3.1 稀土材料的特性和用途	12
1.3.2 构筑方法的进展	13
1.4 课题的提出、理论基础及研究内容	15
1.4.1 课题的提出和理论基础	15
1.4.2 课题的研究内容	17
第 2 章 稀土钒酸盐纳米材料的构筑及荧光性能	19
2.1 引言	19
2.2 试剂及仪器	211
2.3 实验方法	21
2.3.1 单组分稀土钒酸盐纳米材料的制备	22
2.3.2 掺杂钒酸镧纳米粒子的合成	23
2.4 产物的表征	23
2.5 结果与讨论	24
2.5.1 产物的 X 射线粉末衍射结果及分析	24
2.5.2 产物的 FTIR 结果及分析	30
2.5.3 产物的显微形貌的表征与结果分析	32
2.5.4 产物的光学性质研究	39
2.6 稀土钒酸盐经 O-HT 路线合成机理探讨	43

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	43
2.6.2 四方相钒酸铈纳米粒子的形成机理推测	44
2.7 本章小结	45
第 3 章 纳米稀土硼酸盐的 O-HT 构筑及其光性能研究.....	47
3.1 引言.....	47
3.2 试剂及仪器	49
3.3 实验方法	50
3.4 产物的表征	50
3.5 结果与讨论	51
3.5.1 硼酸铈纳米棒/束的合成及表征	51
3.5.2 硼酸铈纳米束解团聚的实现与机制	56
3.5.3 硼酸钆纳米薄饼的合成、表征及反应机理分析	62
3.5.4 REBO_3 (RE=Sm,Dy,Gd,Y,Er)纳米材料的合成及反应机制	82
3.5.5 Sm^{3+} 离子掺杂 GdBO_3 纳米材料的XRD和SEM表征	91
3.5.6 产物的光学性质探讨	94
3.6 本章小结	97
第 4 章 稀土磷酸盐纳米材料的 O-HT 法构筑	100
4.1 引言.....	100
4.2 原料和仪器	102
4.3 实验方法	103
4.4 产物表征	103
4.5 结果与讨论	104
4.5.1 磷酸铈纳米材料合成条件和反应机制探讨	104
4.5.2 REPO_4 (RE=稀土元素)纳米材料的制备	121
4.5.3 掺杂稀土磷酸盐纳米材料的 O-HT 法合成	127
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	129

4.6 本章小结	131
第 5 章 论文总结与展望	132
5.1 全文总结	132
5.2 展望.....	134
参考文献	135
致 谢	150
攻读博士学位期间的科研成果	151
1) 发表与呈送的论文.....	151
2) 发明专利.....	152
3) 会议交流.....	152
个人简历	153

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、和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。在二十世纪八十年代之前，科学家把处于这个量级下的物质称为超细微粉、八十年代后期，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，引起了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，并以此次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 0.1-100 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，它涉及到化学、材料学、物理学、生物学、医药学、环境科学、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的重点，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 1~100 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

科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，及催化，光降解，光催化，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、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的形貌规整的粉体材料，高密度的致密材料，薄膜材料等等，这样传统的高温反应法（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，他们和传统的方法相比反应条件比较缓和，通常被成为“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、胶束法等等。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到原料和能量的消耗，然而在能量的使用和大量原料的消耗中，产生了诸多棘手不良的负面效应，如温室效应，资源短缺和环境污染等等。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，而不是增加他们的消耗。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它形式的能量为代价，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：从开采和它的上一级原料到生产/制备、运输、使用、消耗、直到产物的循环/再生都要经过环境友好的方式进行[2]。

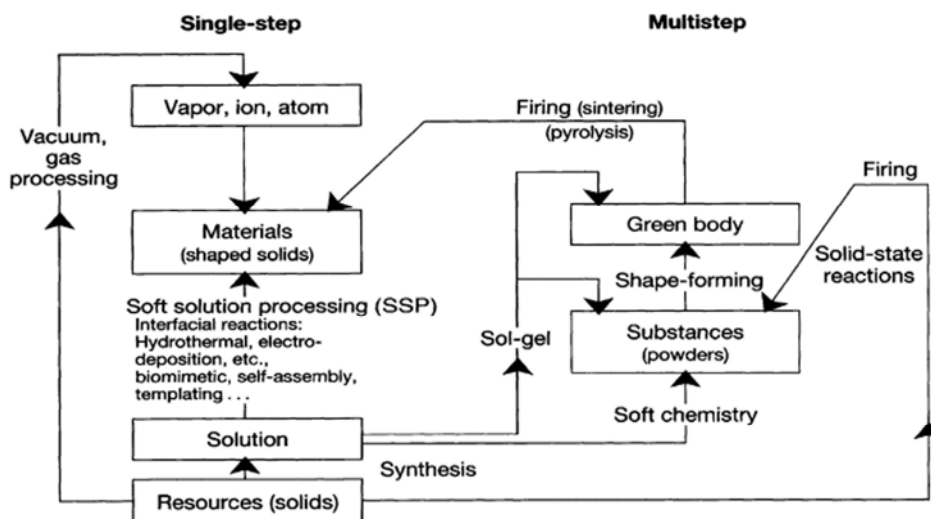


图 1-1 不同先进材料制备方法的流程及其能量消耗示意图

Scheme 1-1 Schematic diagram of the advanced materials processings and their energy consumptions.[3]

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：I) 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；II) 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；生物模板，模板法等等；（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，但是它们的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

1.2.1.1 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，大规模的用于工业化生产。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减少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，微粒的扩散速度是受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，在不提升反应的温度下，主要从两个方面对固相合成进行了一些改进，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，从而加大了扩散的速率。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℃的适当的条件下，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。

1.2.1.2 液相合成法

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