

稀土无机材料的软化学合成方法

刘 洪, 罗 茜

(西昌学院 生化系, 四川 西昌 615022)

【摘 要】 本文综述了稀土无机材料的软化学合成方法, 包括前驱体法、溶剂热合成法、溶胶-凝胶法等。

【关键词】 稀土; 软化学; 前驱体法; 溶剂热合成法; 溶胶-凝胶法

【中图分类号】 TU52 **【文献标识码】** A **【文章编号】** 1673-1891(2005)02-0064-03

稀土元素被誉为新材料的宝库, 我国稀土材料研究取得了重大进展, 并促进了稀土固体化学向高层次发展。在稀土无机固体化合物制备上, 除采用一般的高温固相反应法外, 还有许多新的方法如前驱体法、溶胶-凝胶法、溶剂热合成法、插入反应、离子交换过程、熔体(助熔剂)法、拓扑化学过程及一些电化学过程等软化学法已成为新型的材料制备技术。所谓软化学法是指通过反应原料的液相混合使各金属元素高度分散, 在较低的反应温度和较温和的化学环境下, 一步步地进行化学反应来制备材料的方法。它们力求在中低温或溶液中使起始反应物在分子态尺寸上均匀混合, 进行可控的一步反应, 经过生成前驱物或中间体, 最后生成具有指定组成、结构和形貌的材料^[1-4]。

1 前驱体法

软化学方法中最简单的一类是所谓前驱体法(或初产物法), 其基本思路是: 首先通过准确的分子设计合成出具有预期组分、结构和化学性质的前驱体, 再在软环境下对前驱体进行处理, 进而得到预期的材料, 其关键在于前驱体的分子设计与制备。

复合金属络合物是一类重要的前驱体。其合成过程通常在溶液中进行, 以对其组分和结构作很好的控制, 生成的化合物一般可在 400℃ 分解, 形成相应的氧化物。这就为制备高质量的复合氧化物材料提供一个途径。20 世纪 90 年代, 北京大学的林建华、苏勉曾等人则利用前驱体法首先制得稀土永磁材料的前驱体, 再加入还原剂通过还原扩散制得稀土永磁材料^[5]。杨定明等用以柠檬酸为配体合成的稀土

配合物作前驱体进行热分解制备纳米晶 $Y_2O_3:Eu^{3+}$ 荧光粉, 产品粒径为 20-60nm 且分布较窄, 表现为发育程度较好的立方晶系晶体和好的荧光特性, 符合节能灯、显示器、高清晰度彩电等对荧光粉粒径及均一性的要求^[6]。

另一类比较有用的前驱体是金属碳酸盐和一些金属氢氧化物。林元华等首先制备出了超细的 $SrCO_3-Al_2O_3-Re(OH)_3$ 的前驱体复合粉体, 然后在还原气氛下高温烧结, 最终制得亮度高、余辉时间长的 $SrAl_2O_4:Eu, Dy$ 超细发光物体材料^[7]。周永慧等以本 La_2O_3 为基质, 用碳酸盐沉淀法制备了 $La_2O_3:Sm$ 发光材料, 并报道了 $La_2O_3:Sm$ 发光的温度效应、浓度猝灭现象^[8]。

草酸盐、硝酸盐也是一类常见的前驱体。张勇等采用流变相草酸盐先驱物法实现了稀土类尖晶石 SnY_2O_4 的软化学合成^[9]。赵小山和陈其安用稀土草酸盐作前驱物合成磷酸镧铈钽 ($LaCeTb$) PO_4 , 产品在显微镜下观察是针束状的晶体, 在 254nm 的紫外线照射下发出的绿光波长有两个峰值, 分别为 540nm 和 560nm, 所得产品符合作为绿色荧光材料的要求^[10]。毛少瑜等用硝酸镧、硝酸铈铵和硝酸铝分别溶于草酸铵水溶液中, 干燥后所得前驱体经磨粉和压片, 在 600℃ 和 700℃ 的温度下焙烧分解, 合成了具有钙钛矿型结构的 $LaAlO_3$ 和 $CeAlO_3$ 化合物粉末, 此类软化学方法的运用大大降低了这些化合物的合成温度^[11]。

2 溶剂热合成法

溶剂热法是一种新型的材料制备方法, 该方法

收稿日期: 2005-05-02

作者简介: 刘洪(1964-), 男, 副教授, 主要研究方向: 生物无机化学。

由于合成温度低、时间短、产物纯度高、粒度小等优点而成为有效的新材料合成方法之一,其中常用的是水热法。

水热法是模拟自然界中某些矿石的形成过程而发展起来的一种软化学方法。这种方法通常以金属盐、氧化物或氢氧化物的水溶液(或悬浮液)为前驱体。一般在高于100℃和一个大气压的环境中使前驱体溶液在过饱和状态下成核、生长,形成所需的材料。其在分子设计方面的优势是:可对前驱体结构中的次级结构单元(如金属-氧多面体)拆开、修饰并重新组装;可通过选择反应条件和加入适当的“模板剂”控制产物的结构。

刘晓璐等水热合成了 $\text{CaBPO}_5 \cdot \text{Re}$ ($\text{Re}=\text{Eu}, \text{Tb}$) 荧光体, 研究表明采用水热法可以在较温和的条件下合成单基双掺稀土的 $\text{CaBPO}_5 \cdot \text{Eu}, \text{Tb}$ 三基色荧光体系, 在365nm紫外光激发下, 可同时观察到 Eu^{3+} 、 Tb^{3+} 和 Eu^{2+} 的发射, 且 Eu^{2+} 的发射位置红移到428nm处, 同时可以通过引入 Ce^{3+} 来调节 Eu^{2+} 、 Tb^{3+} 和 Eu^{3+} 的浓度及发射强度, 这为进一步开展单基双掺稀土三基色荧光材料的研究在合成方法上进行了新的有益探索^[12]。近年来, 水热法有了进一步的发展, 溶剂不在局限于水溶剂。张艳华等以 BiCl_3 、 LaCl_3 和 Te 粉为原料, 无水乙醇为溶剂, 采用溶剂热合成法制备了颗粒尺寸在30nm左右的 $\text{La}_x\text{Bi}_4\text{Te}_6$ ($x \leq 1$) 热电材料纳米粉末^[13]。由芳田等报道了水热方法合成了六方结构的 NaGdF_4 , 并发现只有在氧气存在条件下六方结构的 NaGdF_4 才能转变为立方 CaF_2 结构^[14, 15]。

3 溶胶-凝胶法

在软化学法提供的诸多材料制备技术中, 溶胶-凝胶过程是目前研究得最多的一种。在溶胶-凝胶过程中, 由分子级均匀混合的无结构的前驱体, 经过一系列的结构化过程, 形成具有高度微结构控制和几何形状控制的材料, 这是与传统固体材料制备方法的一大不同之处。该过程通常包含了从溶液过渡到固体材料的多个物理化学步骤, 如水解、聚合、干燥、致密化等等。目前这类方法已广泛用于制备玻

璃、陶瓷及相关复合材料的薄膜、微粉和块体。有报道称采用了溶胶均匀共沉淀的方法, 于低温下合成了可直接使用的含稀土氧化物 CeO_2 的紫罗兰颜料和含稀土氧化物 La_2O_3 、 CeO_2 的紫红色陶瓷颜料, 进一步降低了该种颜料的成本, 而且合成的颜料可以在1320℃的高温下使用。也有报道称采用溶胶-凝胶法制备了纳米晶 $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17} \cdot \text{Eu}$ 蓝色荧光粉, 并对其进行了表征。结果表明, 与微米晶相比, 纳米晶的XRD的图谱展宽, 随着 Eu^{2+} 浓度的增加, 表现为荧光淬灭, 荧光淬灭源于晶格迁移^[16]。溶液-凝胶法及其在稀土发光材料合成中的应用林君、苏锵已有综述^[17]。石士考对稀土掺杂钇铝石榴石发光粉合成的新方法进行了总结^[18]。于艳菊等采用改进的溶胶-凝胶法成功实现了PZT溶胶中稀土元素铕的均相引入, 并在较低的温度(550℃)下合成出粒径约为20nm的PEZT纳米粉^[19]。周永慧等用柠檬酸-凝胶法合成了 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12} \cdot \text{Re}^{3+}$ ($\text{Re}=\text{Eu}, \text{Dy}$) 发光粉并与共沉淀法和固相法进行了对比^[20]。张世英把锆、铝和钇的无机盐溶液按一定组成混合在一起, 通过加入乙二醇作为络合剂和调节溶液的pH值来获得溶胶, 并直接蒸馏溶胶来获得干凝胶, 最后制得 $\text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)-\text{Al}_2\text{O}_3$ 粉末, 粒径在20~50nm之间^[21]。袁曦明等用溶胶-凝胶法, 在900℃下成功地合成得到 $\text{Y}_4\text{Al}_2\text{O}_9 \cdot \text{Eu}^{3+}$ 纳米荧光粉, 其平均粒径为30nm, 发射光谱为红色区域^[22]。

由于溶胶-凝胶过程可以使通常在相当高的温度下才能制备出来的一些无机材料在室温或稍高的温度下即可制备, 因而可以通过在前驱体溶液中引入某些组分而构造出许多新型的多相复合体系。这方面的研究工作已在新型光学材料、催化材料、多功能复合材料、生物材料方面展现出光明的前景。

软化学方法合成稀土无机材料的共同优点是, 其反应的各组分的混合是在分子、原子级别上进行的, 反应能够达到分子水平上的高度均匀性, 掺杂范围广, 便于准确控制掺杂量, 适合制备多组分体系, 使合成温度大大降低, 产物物相纯度高, 可获得较小颗粒, 设备简单, 易于操作。我们相信通过对软化学法制备工艺的不断完善, 最终会得到理想的稀土材料, 满足社会的需求。

参考文献:

- [1] 张洪杰, 洪广言, 李德谦等. 我国稀土化学的进展[J]. 化学通报, 2001(6):325~331.
- [2] 周益明, 忻新泉. 我国固体无机化学的研究进展[J]. 化学通报, 1999(11):1~7.
- [3] 周济. 软化学: 材料设计与剪裁之路[J]. 科学, 1995, 47(3):17~20.
- [4] 宋秀芹, 马建峰. 无机非金属材料软化学合成[J]. 硅酸盐通报, 1996(6):57~60.

- [5] 毛少瑜,李咏平,赵景泰等. 草酸铵在铝酸镧和铝酸铈的前驱体合成中的应用[J]. 厦门大学学报(自然科学版), 1997, 36(4):585~588.
- [6] 杨定明,朱达川,庄稼等. 稀土配合物前驱体热分解法合成 $Y_2O_3 \cdot Eu^{3+}$ [J]. 化学研究与应用, 2004, 16(2):241~242.
- [7] 林元华,唐子龙,张忠太等. 新型光致发光储能材料的制备及其光学性能的研究[J]. 材料导报, 2000年10月第14卷专辑.
- [8] 周永慧,林君,于敏等. $La_2O_3 \cdot Sm$ 发光粉的合成与发光性能的研究[J]. 中国稀土学报, 2002, 20(6):634~636.
- [9] 张勇,罗仕婷,权泽卫等. 稀土类尖晶石 SnY_2O_4 的软化学合成与表征[J]. 无机化学学报, 2003, 19(10):1118~1120.
- [10] 赵小山,陈其安. 用稀土草酸盐作前驱物合成磷酸镧铈[J]. 稀土, 2002, 23(3):14~16.
- [11] 唐晓鸣,刘应亮. 金属合金功能材料的软化学合成[J]. 暨南大学学报(自然科学版), 2001, 22(3):96~100.
- [12] 刘晓塘,谢德民,石春山. $CaBPO_5 \cdot Re$ ($Re=Eu, Tb$)的水热合成及其发光特性[J]. 高等学校化学学报, 2004, 25(2):208~211.
- [13] 张艳华,赵新兵,吉晓华. 含镧的 Bi_2Te_3 基化合物的溶剂热合成及微观结构[J]. 中国稀土学报, 2004, 22(1):104~107.
- [14] 由芳田,王颖霞,林建华等. $NaGdF_4 \cdot Eu^{3+}$ 的结构和 VUV 的荧光性质[J]. 无机化学学报, 2001, 17(1):27~31.
- [15] 由芳田,王颖霞,林建华等. $NH_4F-LnF_3 \cdot Eu^{3+}$ 体系的合成及荧光性质[J]. 无机化学学报, 2002, 18(1):41~44.
- [16] 李幡,李样生,胡友根. 纳米晶 $BaMgAl_{10}O_{17} \cdot Eu$ 复合氧化物的合成及发光特性[J]. 光谱学与光谱分析, 2003, 23(6):1069~1071.
- [17] 林君,苏锦. 溶胶-凝胶法及其在稀土发光材料合成中的应用[J]. 稀土, 1994, 15(1):42~46.
- [18] 石士考. 稀土掺杂钇铝石榴石发光粉合成的新方法[J]. 稀土, 2000, 21(3):55~58.
- [19] 于艳菊,王福平,姜兆华等. $Pb_{1-3x/2}Eu_x(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O_3$ 纳米粉的溶胶-凝胶合成[J]. 无机材料学报, 2002, 17(1):154~158.
- [20] 周永慧,林君,赵增芹等. 用3种方法合成 $Y_3Al_5O_{12} \cdot Re^{3+}$ ($Re=Eu, Dy$)发光粉的对比研究[J]. 中国稀土学报, 2001, 19(6):575~577.
- [21] 张士英. 稳定氧化锆超细粉末的合成机理的研究[J]. 中国陶瓷工业, 2002, 9(3):10~12.
- [22] 袁曦明,许永胜,于江波等. 溶胶-凝胶法制备纳米荧光粉 $Y_4Al_2O_9 \cdot Eu^{3+}$ 的初步研究[J]. 地球科学-中国地质大学学报, 2002, 27(4):409~412.

The Soft Chemical Synthesize Methods of Rare Earth Inorganic Materials

LIU Hong, LUO Qian

(Life Science and Chemistry Department of Xichang College, Xichang 615022, Sichuan)

Abstract: This paper summarized the soft chemical synthesise methods of rare earth inorganic materials. The synthesise methods included of precursor, sol-gel process, hydrothermal synthesis and so on. The advantages and shortcomings of every method were discussed. The synthetic methods of rare earth inorganic materials were prospected.

Key words: Rare earth elements; Soft chemistry; Precursor; Hydrothermal synthesis; Sol-gel process