

摘 要

稀土元素由于其独特性质而成为新材料中十分重要的成员，同时稀土新材料的研究和开发近年来也逐渐成为稀土化学与物理领域的研究热点。其中，铈基材料由于其在激光、荧光、铁电材料、磁性材料、离子导体、半导体、催化等方面的应用，而引起了科研人员的广泛关注。稀土材料可以多种方法合成，而对于具有特殊结构和性能的新型材料而言，水热合成无疑是一种重要和有效的方法。

本研究采用水热合成方法，制备了几种新型的铈基材料。研究了合成规律，并对产物进行了XRD、SEM、EDS、TG-DTA、IR、UV-VIS、XPS、PL等表征。

1. 以二乙烯三胺为有机模板剂、硫酸铈为铈源，在反应温度为 120°C 的条件下成功合成了含有有机模板剂的针状硫酸铈晶体，根据各种表征结果推算出其可能组成为 $(C_4H_{13}N_3H)_3Ce^{III}(SO_4)_2(OH)_2$

2. 以吡啶作为有机模板剂，通过调整水的用量及铈的浓度，成功合成了一种硫酸铈晶体和几种不同形貌的磷酸铈晶体。综合各种表征结果推算出他们的可能化学式分别为： $(C_5NH_5H)_2Ce^{III}O(SO_4)(OH)$ 、 $(C_5NH_5H)Ce^{IV}_7O_2(PO_4)_7(OH)_4$ 和 $(C_5NH_5H)_9Ce^{IV}_6(PO_4)_4(OH)_{21} \cdot 7H_2O$ 。

3. 以硝酸铈胺为铈源，在反应温度仅为 50°C 的条件下，成功合成了具有良好的蓝、橙和红色荧光效应的新型的三斜晶系 $Ce(H_2PO_2)_3 \cdot H_2O$ 纳米棒，并对其结构和形貌进行了表征。

关键词：铈基材料，水热合成，有机模板，纳米材料，发光材料

Hydrothermal Synthesis and Characterization of Several Novel Cerium Materials

Abstract

Because of the particular properties of the rare earth, it has become indispensability for the new materials. At same time, the development on the new materials of rare earth has been the focus of the recent research of rare earth physics and chemistry. Among them, cerium materials attract the more researchers' interest for its potential applications, such as laser, fluorescence, ferroelectric material, magnetic materials, ionic conductors, semiconductors, catalysis and so on. Rare earth materials could be synthesized by many methods. Hydrothermal synthesis is an important and effective method to prepare the new materials, which have special structures and properties.

In this work, several novel cerium materials have been successfully fabricated by hydrothermal synthesis. The synthesis conditions have been summarized, and the crystalline samples have been characterized by means of XRD, SEM, EDS, TG-DTA, IR, UV-Vis, XPS, PL etc.

1. By using diethylenetriamine as the organic template, and cerium sulphate as the cerium source, organically templated needle-like crystals have been successfully synthesized at 120°C. Based on the characterizations, the chemical formula of the compound is estimated as $(C_4H_{13}N_3H)_3Ce^{III}(SO_4)_2(OH)_2$.

2. By using pyridine as the organic template, with further adjusting of the water amount and the cerium concentration, we successfully got one crystalline cerium sulphate and several cerium phosphates with different morphologies. According to the characterizations of these compounds, their chemical formulas are estimated as $(C_5NH_5H)_2Ce^{III}O(SO_4)(OH)$, $(C_5NH_5H)Ce^{IV}_7O_2(PO_4)_7(OH)_4$ and $(C_5NH_5H)_9Ce^{IV}_6(PO_4)_4(OH)_{21}\cdot 7H_2O$, respectively,

3. The novel triclinic trivalent $Ce(H_2PO_2)_3\cdot H_2O$ nanorods were synthesized at 50°C. They showed excellent blue, orange and red PL emissions, which made them the important candidates for optical applications. Its structure and morphology have been characterized.

Key Words: cerium material, hydrothermal synthesis, organic template, nano-material, luminescent material

独创性说明

本人郑重声明：所呈交的论文是我个人在导师指导下进行的研究工作及取得研究成果。尽我所知，除了文中特别加以标注和致谢的地方外，论文中不包含其他人已经发表或撰写的研究成果，也不包含为获得北京科技大学或其他教育机构的学位或证书所使用过的材料。与我一同工作的同志对本研究所做的任何贡献均已在论文中做了明确的说明并表示了谢意。

签名： 徐辉明 日期： 2007.3.13.

关于论文使用授权的说明

本人完全了解北京科技大学有关保留、使用学位论文的规定，即：学校有权保留送交论文的复印件，允许论文被查阅和借阅；学校可以公布论文的全部或部分内容，可以采用影印、缩印或其他复制手段保存论文。

(保密的论文在解密后应遵循此规定)

签名： 徐辉明 导师签名： 于志浩 日期： 2007.3.13

引 言

稀土是我国的重要战略资源之一，其储量、产量及出口量均列世界第一。稀土材料在能源、环境中的应用研究，涉及到材料科学、催化科学、能源科学和环境科学等领域，其背后是稀土工业、新材料和新能源的广阔市场和巨大的经济利益。

铈是人类应用最早的稀土元素。它是火石的主要成分，而人类应用火石已有数千年的历史。铈主要以氧化物的形态存在于地壳中，其总量占稀土储量的50%。随着现代技术的发展，铈的应用范围不断扩大，用量也成倍地增长。目前已成为应用最广，用量最大的稀土元素。二十一世纪是新材料的世纪，加强对稀土材料尤其是铈基材料的研究和开发将越来越被国家和社会所重视。

新材料的合成和开发具有很多的方法和途径。其中水热合成法是合成具有特殊结构和性能的固体化合物和新型材料的重要途径和有效方法。它是在百余年前由地质学家模拟地层下的水热条件研究某些矿物和岩石的形成原因，在实验室内进行仿地水热合成时产生的。水热合成研究特点之一是由于研究体系一般处于非理想非平衡状态，因此应用非平衡热力学研究合成化学问题。其另一个特点是由于水热化学的可操作性和可调变性，因此将成为衔接合成化学和合成材料的物理性质之间的桥梁。

本研究旨在利用水热合成法，在较为温和的反应条件下，合成新型的铈基材料。层孔材料在吸附、分离、离子交换等方面有着重要的作用，本研究将层孔材料的结构特点与铈基材料的物理化学特性相结合，进行了具有层孔结构的铈基材料的合成尝试。另外，还利用水热合成法既能合成晶型完美、粒度均一的大晶体，也能合成物相纯净、分散性好的纳米粒子的特点，对纳米铈基发光材料进行了初步的可控合成研究。这些材料的成功合成必将在吸附、分离、离子交换、催化以及光学等领域的应用发挥十分重要的作用。

1 绪论

1.1 研究背景

我国是世界上公认的稀土资源、生产及消费的大国,从2000年的调查数据来看,已查明的稀土工业储量达4300万吨(以REO计),远景储量为4800万吨,占全球储量9100万吨的43.4%左右,而稀土矿产量占全球的89.4%,均居世界之首^[1]。我国在稀土某些领域如农业方面的应用,处于世界领先水平;然而,在自主知识产权和技术创新的稀土新材料研究开发和应用方面离世界先进水平还有较大差距,因此,稀土新材料的研究开发变得非常有意义。

稀土元素位于元素周期表的IIIB族,包括钪(Sc),钇(Y)和镧系元素(Ln)共17种元素。Ln又包括镧(La),铈(Ce),镨(Pr),钕(Nd),钷(Pm),钐(Sm),铕(Eu),钆(Gd),铽(Tb),镝(Dy),钬(Ho),铒(Er),铥(Tm),镱(Yb)和镱(Lu)。稀土元素的原子序数分别为21, 39和57-71。其中应特别注意的是:在镧的5d、6s轨道填满电子后, Ln的15个稀土原子的内层4f轨道从 $4f^0$ - $4f^{14}$ 逐一填充电子。其中铈的原子电子层结构为 $[\text{Xe}]4f^15d^16s^2$,或 $4f^26s^2$,钕的原子电子层结构为 $[\text{Xe}]4f^46s^2$ 。

稀土元素的特征价态是+3价,镧系元素中的某些元素还有+2和+4价。4f电子轨道全空,半充满和全充满电子的离子为稳定态,如 La^{3+} 、 Gd^{3+} 和 Lu^{3+} 比较稳定;而在La和Gd右侧的三价离子(Ce^{3+} , Pr^{3+} 和 Tb^{3+})的4f轨道比稳定态少一个或两个电子,为趋于稳定态,它们易失去一个电子而被氧化为+4价。

随着材料科学的不断发展,新型材料在各个领域的应用日益广泛。稀土元素由于其独特的f电子构型,使稀土化合物具有特殊的光、电和磁性质,被誉为新材料的宝库,成为现代新材料中不可缺少的元素。几乎每五种新合成的材料中就有一种与稀土有关。稀土化合物因种类繁多、性能优异而得到国际的广泛关注。

稀土元素具有广泛的用途,在大多数的应用中其效果都与原料的纯度、粒度等因素有关。由于多孔材料、纳米粉末的比表面积大、活性高,因此随着稀土新材料的发展,稀土多孔材料、纳米粉末在催化剂材料、磁性材料、超导材料、荧光材料、传感器和超高温耐热合金等材料中的性能已有明显的改善,具有更新、更高的应用价值^[2-4]。

稀土科技与产业在我国具有特殊地位,稀土的应用与开发受到极大重视,近年来取得了丰硕的科研成果。但不论是科研水平还是应用开发水平,与发达国家相比仍然存在一定差距。我国稀土资源具有分布广、品种多、质量好的特点,而铈在地壳中的丰度占

第25位，与铜的丰度相当。如果利用我国储备充足的稀土资源尤其是铈资源来研究合成具有独特性能的稀土材料，并被广泛地应用，那么这项工作将变得非常的有意义。

1.1.1 稀土磷酸盐

1.1.1.1 稀土磷酸盐的合成研究

在自然界中，稀土存在的重要形式之一就是稀土磷酸盐，有十五种之多。其中独居石、磷钇矿、富钍独居石和 Vitosite 四种是无水的。稀土磷酸盐可以以正磷酸盐，二聚磷酸盐，三聚磷酸盐，四聚磷酸盐，五聚磷酸盐以及含有其他金属阳离子的混合磷酸盐等多种形式存在。有趣的是尽管自然界的物理化学条件范围相当宽广，但在这些天然的磷酸盐中只存在一种磷酸根形式——正磷酸盐，而没有多磷酸、焦磷酸根等聚磷酸根形式。不像硅酸盐那样，多种聚合态的硅酸盐都存在。为了了解这种大半径的金属离子与磷酸根的作用的特性，以及为分离这些稀土金属矿物提供试验依据，人们在实验室模拟地质条件合成了一系列稀土磷酸盐的化合物^[5]。

1889年，K.R.Johnson 第一个合成出稀土磷酸盐 $\text{LaP}_5\text{O}_{14}$ ^[6]。但人们对稀土磷酸盐的合成并不是很感兴趣。到了四十年代，人们才开始广泛研究了各种稀土磷酸盐的合成。六十年代，人们发现，四价铈的磷酸盐具有离子交换性能，Alberti 等人在这方面做了许多工作，合成出不同 PO_4/Ce 比的多种化合物^[7]。1975年-1984年 Herman 等合成出一系列磷酸铈化合物，研究了其对 Li^+ ， Na^+ ， Cs^+ 等离子的交换性能^[8-10]。其中具有确定组成的 $\text{Ce}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{XH}_2\text{O}$ 是一种层状结晶化合物，具有较好的离子交换性能。Zsinka 等人进一步研究了该类化合物，发现该化合物的层间距随温度升高而缩小，在 800°C 时变成 CePO_4 ^{[11][12]}。1989年 Zsinka 等又对其同类物 $\text{Ce}(\text{AsO}_4)_2 \cdot \text{XH}_2\text{O}$ 的离子交换性能进行了研究，发现其交换不同量的阳离子后，红外光谱有明显的变化。这类化合物不仅可以进行离子交换，还有吸附性能，吸附的氨等均以质子化形式存在^[13]。

进入 90 年代以来，人们通过利用 F 作为矿化剂并使用有机模板剂，在水热条件下成功地合成了一些新型的开放骨架结构及层状铈基材料^[14-18]。此外，J.Rocha 等人还报道了微孔铈基硅酸盐的合成研究^[19]。2000年，于然波等人用乙二胺作为有机模板剂，合成了一种新型的开放骨架结构的磷酸铈氟化物 $(\text{NH}_4)[\text{Ce}^{\text{IV}}\text{F}_2(\text{PO}_4)]$ ^[20]，图 1-1 为此化合物分别沿 b 轴和 a 轴的孔道。在 2004 年她们又合成了第一种基于有机模板剂的层状的磷酸铈氟化物^[21]。

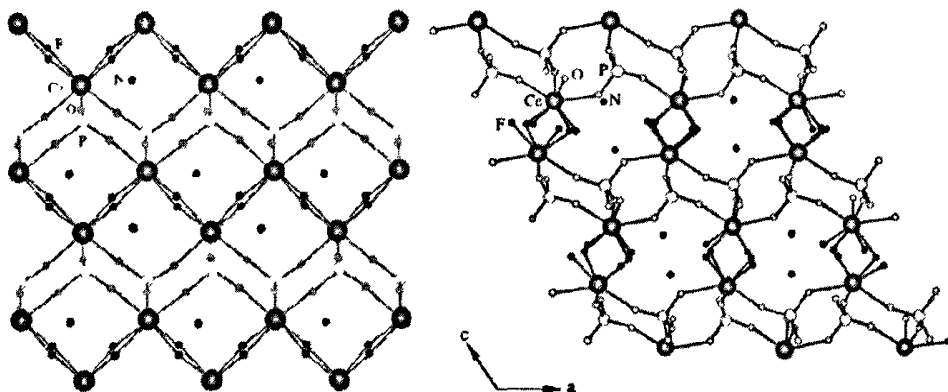


图 1-1 磷酸铈氟化物沿 b 轴的孔道 (左) 和沿 a 轴的孔道 (右)

1.1.1.2 稀土磷酸盐的应用研究

稀土磷酸盐在激光、荧光、铁电材料、磁性材料、离子导体、半导体、介电材料、高温陶瓷等方面有着广阔的应用前景。1973 年, H.P. Webes 报道, 在 $\text{NbP}_5\text{O}_{14}$ 晶体上获得了 $\lambda=1.051\mu\text{m}$ 的激光束^[22]。这个结果引起了人们的关注。在 $\text{NbP}_5\text{O}_{14}$ 晶体中每立方厘米就含有 3.86×10^{21} 个活性铌离子, 如此高的活性离子浓度意味着将来可以制成激光晶体为 10 微米大小的微型激光器。此后人们对这类化合物进行了广泛研究, 发现 $\text{MNd}(\text{PO}_3)_4$ ($M=\text{Li}, \text{Na}, \text{K}$), $\text{Na}_3\text{Nd}(\text{PO}_4)_2$, $\text{K}_3\text{Nd}(\text{PO}_4)_2$ 等也具有这种特性^{[23][24]}。

固体电解质一直是人们感兴趣的课题, 1976 年, H.Hong 报导 NASICON 型化合物 $\text{Na}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$ 具有良好的离子导电性能^[25]。在该化合物中, PO_4 四面体与 ScO_6 八面体以顶角相连, 形成三维的骨架结构, 在此骨架结构中存在着由骨架间隙构成的通道, Na^+ 离子位于骨架的间隙之间, 能沿着这些间隙所构成的三维通道运动, 是各向同性的离子导体。Albisti 报导 $\text{Ce}(\text{HPO}_4)_2$ 有质子传导现象^[26]。有人报导 $\text{RbNd}(\text{PO}_4)_3$ 、 $\text{CsNdP}_4\text{O}_{12}$ 等化合物也具有质子传导特性。

稀土磷酸盐另一个应用就是其发光特性。 $\text{Sr}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2:\text{Eu}^{2+}$ 发蓝色荧光, $\text{LaPO}_4:\text{Ce}:\text{Tb}$ 发绿色荧光, 它们均是良好的荧光材料^[27]。M.R.Cates 还对稀土磷酸盐在高温激光温度计的应用上进行了研究^[28]。

由于稀土磷酸盐的稳定性, 在核废料处理方面的应用也越来越广泛引起重视^[29]。

近几年来, 稀土磷酸盐粉末在作为涂层材料或热压烧结的成分, 制备高温陶瓷等的潜在应用也开始被人们所认识, 2003 年 7 月, S. Lucas 等人合成了有这种用途的稀土 ($\text{La}, \text{Ce}, \text{Y}$) 磷酸盐粉末^[30]。

1.1.1.3 稀土磷酸盐的制备方法

不同稀土磷酸盐可以采用固相反应法, 化学转移法, 水热法, 共沉淀法, 熔融法等多种方法制备。但这方面的工作还不够全面, 缺乏系统性, 尚无一般规律可循。相比其它方法, 水热合成具有以下特点: 首先, 由于在水热条件下反应物反应性能的改变、活性的提高, 因此水热合成有可能替代某些固相反应促进低温化学的发展; 其次, 在水热条件下特殊中间态以及特殊物相易于生成, 因此有利于合成具有特殊结构、特殊凝胶态的新化合物; 在水热低温条件下能使低熔点化合物、高蒸汽压且不能在融体中生长的物质、高温分解相净化或生成; 水热的低温、等压、溶液条件, 有利于生长具有平衡缺陷浓度、规则取向、晶型完美的晶体材料, 且合成产物纯度高以及易于控制产物晶粒的粒度; 易于调节水热条件下的环境气氛, 有利于低价、中间价态与特殊价态化合物的生成, 并能均匀地进行掺杂。因此水热法合成稀土磷酸盐具有很好的应用前景。

1.1.2 多孔材料

1.1.2.1 多孔材料简介

多孔材料可以是晶体的或是无定形的, 由于其内部孔隙尺寸分布范围宽和拓扑学结构丰富多样的特点, 不仅被广泛地应用在吸附、非均相催化、充当各类载体和离子交换等领域, 而且在功能材料组装及药物嵌入等方面也表现出广阔的应用前景。空旷结构和巨大的比表面积(内表面和外表面)是它们区别于其它化合物的显著特征, 这个结构特征大大的加强了它们的催化和吸附等能力^[31-34]。因此, 多孔无机固体材料的研究一直备受关注。按照国际纯粹和应用化学协会(NPAC)的定义, 多孔材料可以按它们的孔直径分为三类: 小于 2 nm 的为微孔(micropore); 2-50 nm 的为介孔(mesopore); 大于 50 nm 的为孔(macropore), 有时也将小于 0.7 nm 的微孔称为超微孔。其中结构性能最为独特的当数无机微孔材料。

分子筛是以选择性吸附为特征的, 其独特的孔道系统使其具有筛分具有不同尺寸分子的能力, 这也是这类材料被称之为分子筛的原因。分子筛一词描述的是一类具有选择性吸附性质的材料(可以是结晶的也可以是无定形的), 最初, 只有两类无机微孔材料是已知的: 天然沸石和活性炭。后来, 又有多种无机微孔材料被发现, 包括硅酸盐、磷酸盐、氧化物等。

文献中沸石(zeolites)一词常常被用来描述各种多孔化合物, 其实沸石的严格定义应该是一类结晶的硅铝酸盐微孔结晶性固体, 包括天然的和人工合成的。而那些具有类似结构的磷酸盐和纯硅酸盐等应该称为类沸石材料。不论其具有已知的沸石结构, 还是新结构(没有硅铝沸石对应物), 有吸附能力(客体分子水或模板剂能被除去)的材料才

能被称之为微孔材料。随着科学发展和时间推移,定义也在变化,现在某些化合物不能被除去有机模板剂,它不应该被称为分子筛,但是将来如果能够除去这些有机模板剂,则这些化合物就能被称为分子筛。

沸石等微孔化合物是应用广泛的催化剂和吸附剂^{[35][36]},由于规则有序的结构,沸石的各种性质在很大程度上是可预测的。沸石不同于其它无机氧化物是因为沸石具有以下特殊性质:(1)骨架组成的可调变性;(2)非常高的比表面积和吸附容量;(3)吸附性质能被控制;(4)酸性或其它活性中心的强度和浓度能根据需要进行调整;(5)孔道规则且孔径大小正好在多数分子尺寸(5-12Å)范围之内;(6)孔腔内可以有较强的电场存在;(7)复杂的孔道结构可以对产物、反应物或中间物的形状进行选择,以避免副反应的发生;(8)阳离子的可交换性;(9)良好的热稳定性和水热稳定性;(10)较好的化学稳定性,如富铝沸石在碱性环境中具有较高的稳定性,而富硅沸石在酸性介质中具有较高的稳定性;(11)沸石很容易再生,如加热或减压可除去吸附的分子,离子交换除去阳离子。这些性质使得它们对一些化学反应具有特殊的催化活性。

传统的沸石分子筛具有三维空旷骨架结构,骨架是由硅氧四面体 $[\text{SiO}_4]^{4-}$ 和铝氧四面体 $[\text{AlO}_4]^{5-}$ 通过共用氧原子连接而成,它们被统称为 TO_4 四面体(基本结构单元)。所有 TO_4 四面体通过共享氧原子连接成多元环和笼,被称之为次级结构单元(SBU)。一个骨架能够看成是由一个或多个SBU连接而成。这些次级结构单元组成沸石的三维骨架结构,骨架中由环组成的孔道和笼是沸石的最主要结构特征。在骨架中硅氧四面体是中性的,而铝氧四面体则带有负电荷,骨架负电荷由阳离子来平衡,骨架中空部分(分子筛的孔道和笼)可由阳离子、水或其它客体分子占据,这些阳离子和客体分子是可以移动的,阳离子可以被其它阳离子所交换。硅铝分子筛骨架的硅原子与铝原子的摩尔比例常常被简称为硅铝比(Si/Al,有时也用 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 表示)。如在A型沸石分子筛结构中含有4和6元环(4和6意思是环中硅和铝原子的数目),Si/Al=1,平衡电荷的 Na^+ 位于A沸石的笼中。图1-2为A型沸石分子筛结构的构成。

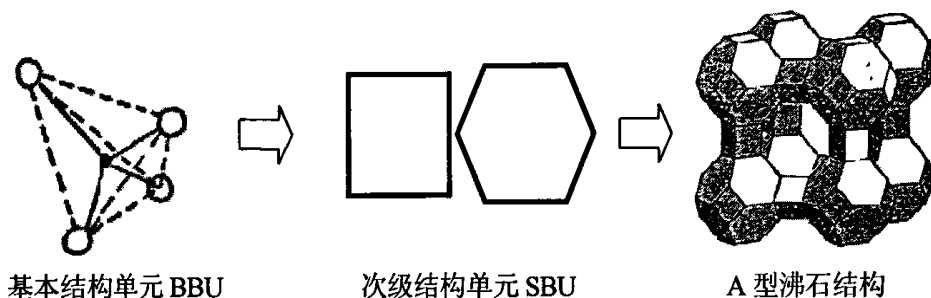


图 1-2 A 型沸石结构的构成

在典型的沸石结构中，每个 T 原子都被四个氧原子所包围，每个氧原子都与二个 T 原子相连接，因此这种类型的结构能够用(4；2)来表示。然而，在一些结构中氧原子与一个或三个 T 原子相连接，或 T 原子连接到 5 或 6 个氧原子。多数沸石和分子筛具有(4；2)结构，或省略某些原子后可以描述为(4；2)结构，如在某些磷酸铝($\text{AlPO}_4\text{-21}$ 等)结构中，省略掉五配位铝中来自水或有机客体那个氧原子，则骨架具有(4；2)结构。为简单起见，在描述分子筛骨架的拓扑结构图中经常只描绘出 T 原子（由一个点或线段的交叉点来表示）的连接方式，T-T 之间的线段则代表氧原子。

不同结构的分子筛具有不同的孔径和孔道形状。图 1-3A 和图 1-3B 分别为典型的 ZSM-5 分子筛和 $\text{AlPO}_4\text{-5}$ 分子筛结构。

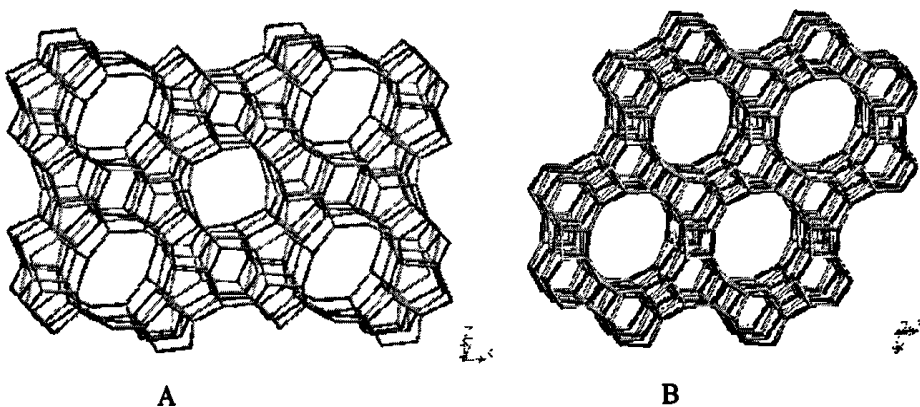


图 1-3 (A)ZSM-5 和(B) $\text{AlPO}_4\text{-5}$ 分子筛结构

1.1.2.2 多孔材料的应用

微孔材料最初是作为离子交换剂应用于化学分离和纯化，随着研究的深入，作为催化剂、吸附剂被广泛地应用于石油化工和精细化工领域。近年来，沸石分子筛微孔晶体的应用从催化、吸附以及离子交换等领域，逐渐向量子电子学、非线性光学、化学选择传感、信息存储与处理、能量存储与转换、环境保护及生命科学等领域扩展。

微孔材料具有以下特点：良好的热稳定性和水热稳定性；通过改变组成，其酸性及酸中心数量可以调变；具有较好的吸附性能；规则的孔道使其具有择形催化性，催化选择性高。70年代 Mobil 公司相继开发了 ZSM 系列分子筛并作为择形催化剂投入使用，效果显著。80年代磷酸铝分子筛的催化性质也引起人们的关注。近年来，绿色合成化学成为人们关注的题目，高效、节能、环境友好的化学反应成为化学工业的发展目标。目前，过渡金属掺杂或负载的分子筛具有良好的氧化催化性能，特别是各种钛硅分子筛的开发，它们优越的择形氧化催化性能、温和的反应条件和低污染已经在工业中得到了十分广泛的应用，为绿色合成提供了相当大的可能性。微孔材料还作为吸附剂被广泛用于离子、气体分离，核工业废水处理，洗涤等领域。

除了吸附、分离、离子交换和催化等传统应用领域外，微孔材料还可以作为主客体组装化学的宿主。微孔材料的孔径均匀的纳米孔道和空穴，可容纳微小的颗粒或分子团簇，由于量子限制效应，表现出与块状材料完全不同的性质，因此有可能开发出具有特殊功能的复合材料^[37]。

化学传感器综合利用各种物理技术来表现微孔物质对外部环境的感受。这种感受往往因为被测物质的不同而表现为光学^[38]、电学^[39]等性质上的差异。1997年，Kenneth J. 和 Balkus JL 报导了利用 $\text{AlPO}_4\text{-5}$ 制备的具有容量性质的化学传感器。这种传感器在电导性质上对于形状和大小相似的 CO_2 ， CO ， N_2 和 H_2O 等分子有较明显的变化。随着微孔材料薄膜制备的发展和各种物理手段的综合应用，各种传感器相继问世，它们大大丰富和发展了微孔材料的应用范围。

微孔材料可以通过离子交换和注入等方法在孔道中形成团簇。这些团簇具有高度的均匀性、稳定性和单相性等特点，并可以形成高密度的三维量子超晶格。这类材料制备方法简单，实验条件易于控制，并且对光、热、压力有很高的敏感性，具有广阔的应用前景。1994年，GD.Stucky 等人^[40]报导了 Cr-SAPO-5 晶体的光致发光谱半高宽 $\text{FWHM}=300\text{cm}^{-1}$ ，这种性能可与红宝石激光器相媲美。而且随着 Cr 含量的提高其光致发光谱带加宽，曾被认为可能成为可调激光器材料。最近， $\text{AlPO}_4\text{-5}$ 染料束作为新型固体激光器的研究也见于报导^[41]。半导体元素组装入微孔材料后由于形成团簇，能带变

宽,使吸收谱带蓝移,蓝移程度可以通过组装量的不同进行有效的控制。微孔材料中的半导体团簇对光十分敏感,从而使它们有可能作为光信息存储材料。随着微孔材料在催化领域的广泛应用以及在主客体材料领域研究的良好前景,不断给微孔材料提出新的要求,希望开发出具有新颖结构或骨架原子组成的微孔材料。大量不同元素的引入,使得许多具有新型骨架结构的多孔材料相继问世,从而又推动了微孔材料类材料在催化与功能材料方面的应用研究。

1.1.3 发光材料

发光材料通常包括稀土离子和过渡金属离子掺杂的各种金属硫化物、金属氧化物、复合氧化物和无机盐等。作为无机固体功能材料,发光材料特别是稀土掺杂的发光材料已经被广泛地应用在各种显示、照明、信息存贮放大以及医学诊断等各个领域,在国民经济和人们日常生活中起着不可取代的作用。近年来,稀土元素作为光学高新材料的原料宝库,其价值和应用日益受到广泛的关注,世界各国都把目光投向稀土元素的功能开发上,稀土元素被称为21世纪的战略元素。稀土元素性质类似,最初是从相当稀少的矿物中,以氧化物的形式被发现的。稀土元素的三价态是稀土离子的特征氧化态,除了钪、钇、镱外,均有4f电子及4f亚层的7个可填充电子的轨道,4f组态内的跃迁产生荧光光谱(二次发光)。稀土离子的发光具有许多极其优异的性能,使得稀土元素的发光研究具有重要的理论意义和应用价值。

稀土元素发光材料的优点是吸收能力强,转换率高,可发射从紫外到红外的光谱,在可见光区有很强的发射能力,且物理化学性质稳定。稀土离子对光的吸收是发生在内层4f电子在不同能级之间的跃迁,产生吸收光谱谱线很窄,特异性强,因此呈现出的颜色鲜艳纯正。目前,稀土发光材料的应用十分广泛,主要是用在彩色显像管、计算机显示器、节能灯、防伪、拍摄电影以及转光农膜等上。

随着能源危机的出现,节能已经成为需要迫切解决的问题。普通的白炽灯虽然仍然在我国占有绝对的数量优势,但是随着稀土节能灯的出现白炽灯将会逐渐被取代^[42]。稀土节能灯中的荧光粉是由掺三价铕的发红光的荧光粉、掺二价铕的发蓝光的荧光粉以及掺三价铈和铽的发绿光的荧光粉组成。由红、绿、蓝三种基色混合就可以发出白光或调成各种颜色的光。一只11瓦的三基色节能灯相当于一只60瓦的白炽灯,其节能效果明显。夜间街道两旁的电灯杆上高悬着的高压汞灯,也是由涂在灯壳上的掺铕的钒酸铕或掺杂的钒磷酸铕荧光粉发出的亮光。

过去,拍摄电影采用水银灯,但自从20世纪70年代以来,拍摄电影逐渐改为用亮度很高、光色很好的镨或钆灯作为新型电光源。它是利用碘化镨或碘化钆的蒸汽

制成的气体放电灯。由于金属钨和钨具有很密的线状光谱，在高压放电时，发射跟太阳光谱很接近的连续光谱，因此光色很好，显色指数高。

稀土如钐(Sm)，铕(Eu)，铽(Tb)的有机配合物在紫外线照射下，发光强度高，单色性好，光热稳定，不易老化，且易于分散到各种溶剂和有机材料中，因此可以制成稀土紫外荧光防伪油墨^[43]，已经广泛用于证件、票据、商标、香烟、药品等的包装防伪。

太阳光中的紫外线对植物的生长不利，可以将稀土发光材料掺入农膜，利用稀土元素的再发射，使太阳光中的紫外线转化为有利农作物生长的可见光(主要是400-480nm的蓝光和600-680nm的红光)。这样不仅能提高光能利用率，而且有利农作物进行光合作用，达到增产的目的。国内这种转光农膜中掺入的稀土发光材料主要有铕、钐、铽等几种稀土离子与芳香族有机羧酸的配合物等^[44]。此外，稀土发光材料还有许多其他的用途。譬如变色眼镜中就是掺入了铈元素，它在紫外线的照射下使玻璃中的 Mn^{2+} 转化为 Mn^{3+} ，使玻璃变暗，其逆过程则是使玻璃恢复光亮^[45]。稀土离子的发光材料还可用于仪表显示上，例如将 ^{147}Pr 与荧光物质(如发黄绿色荧光的铽化合物)混合制成发光粉涂在钟表盘上，便可在夜晚看清表盘上的读数^[46]。

总之，随着国民经济的繁荣，技术的不断进步，人们对发光材料的需求也与日俱增。装饰、广告、标志、节能等工程对荧光材料的应用尤为突出，对荧光材料的各项技术指标也提出了新的要求。

影响发光材料的发光性能的因素有很多种，其中发光材料的形态和尺寸是至关重要的一方面。因此纳米发光材料开始得到人们的重视。纳米材料通常被定义为组成相或晶粒结构控制在小于100nm的长度尺寸的材料，也可以说纳米材料的平均粒径或结构尺寸在100 nm以下^[47]。如此小的粒子本身具有量子尺寸效应、小尺寸效应、表面效应和宏观量子隧道效应等。纳米发光材料由于微观结构的改变而导致其发光性质发生明显的改变，使得人们对于这类材料的开发抱有极大的希望，因此若干年来很多科研工作者在致力于这方面的工作，并且取得了很大的进展。

研究发现，当基质的颗粒尺寸减小到纳米级范围内时，其物理性质会发生改变，从而影响其中掺杂的激活离子的发光和动力学性质，如光吸收、激发态寿命、能量传递、发光量子效率和浓度淬灭等性质。如，与其本体材料相比，ZnS:Mn纳米颗粒的发光寿命要短几个数量级(由ms降至ns级)，而量子效率却有所提高(由16%提高到18%)^[48]。这可能是由于量子限域效应引起的。其基质s-p电子与激活离子的f-d价电子相互杂化，使得ZnS基质向 Mn^{2+} 杂质的能量传递速率加快(量子效率提高)，同时本来禁阻的 Mn^{2+} 的d-

d跃迁变成部分允许跃迁（寿命变短）。这种类似的现象同时也出现在ZnS:Tb^[49], Y₂O₃:Tb^[50], CaS:Sm^[51]纳米发光体系中。基质晶粒尺寸的改变还会引起激活离谱峰的位置和宽度变化。例如, Y₂O₃:Eu^[52]发光体系中, 当基质的颗粒71 nm减小到43nm时, Eu³⁺的最强发射⁵D₀-⁷F₂跃迁由614nm蓝移到610nm, 而Eu³⁺的该跃迁在微米级的Y₂O₃中位于618nm。这一现象是由晶场强度的变化引的（颗粒尺寸的减小使Eu³⁺周围的晶场变强, f-f能级分裂加宽, 发射蓝移）。B. M. Tissue^[53]观察到在纳米Y₂O₃:Eu中, 当基质颗粒由18nm减小到4nm时, Eu³⁺的⁷F₂-⁵D₀激发峰逐渐宽化, 表明颗粒的减小使体系的无序程度增加。与传统的本体发光粉相比, 纳米发光材料中激活剂的淬灭浓度也发生了变化。在通过燃烧法制备的40nm的Y₂O₃:Eu^[54]中, Eu³⁺的淬灭浓度为14%, 是传统发光粉中Eu³⁺的淬灭浓度两倍左右。这种现象可归因于纳米颗粒间大的界面使能量传递速率降低, 进而使得传递给淬灭中心的能量减少。

纳米发光材料独特的性质使其具有广阔的应用前景^[53]。首先, 从理论上讲纳米发光材料可以提供研究表面的模型系统。纳米材料具有的大的比表面积会影响到激活剂和缺陷在粒子的表面、界面和次级相间的分布, 而了解纳米材料中的这一分布情况对理解其块体材料的性质是很有帮助的。其次, 制备稀土离子掺杂的纳米材料还为发展和研究透明复合材料开辟了新途径。纳米粒子光散射小, 可将其埋在不定型透明基质中, 可望在激光和放大器上获得应用。目前, 纳米发光材料另一个非常有前途的应用方向是作为场发射显示(<1kv, FED)的磷光体。与传统的磷光体颗粒相比, 纳米发光材料可以被用于FED的优势在于它们具有的小尺寸可以被低压电子完全渗透, 从而使材料得以有效应用。目前, 纳米稀土发光材料的研究逐渐深入, 是一个非常活跃的领域。

1.2 稀土新材料的合成方法

1.2.1 固相合成法

固相化学反应是人类最早使用的化学反应之一, 我们的祖先早就掌握了制陶工艺, 将制得的陶器用作生活日用品。直到1912年, Hedvall在Berichte杂志上发表了“关于林曼绿”(CaO和ZnO的粉末固体反应)为题的论文, 有关固相化学的研究才拉开了序幕^[55]。

固相化学反应研究固体物质的制备、结构、性质及应用^{[56] [57]}。自20世纪初被确定为一门学科以来, 它一直与固体材料科学有着不解之缘, 为人类提供了大量推动技术革命的新型功能材料: 20世纪50年代高纯单晶半导体的固相成功制备, 引发了电子工业的彻底革命; 新型高温超导材料以及新型光、电、磁材料的固相成功合成,

有望引发一场有关通信、运输、计算机、化学制造业等相关领域的技术革命^[58]。

固相反应不使用溶剂，具有高选择性、高产率、工艺过程简单等优点，已成为人们制造新型固体材料的主要手段之一。

大批具有特种性能的无机功能材料和化合物，如各类复合氧化物、含氧酸盐类、二元或多元金属陶瓷化合物(碳、硼、硅、磷、硫族等化合物)等等，都是通过高温下(一般1000-1500°C)反应物固相间的直接合成而得到的^[58]。固相反应的发生起始于两个反应物分子的扩散接触，接着发生化学作用，生成产物分子。此时生成的产物分子分散在母体反应物中，只有当产物分子集积到一定大小，才能出现产物的晶核，随着晶核的长大，达到一定的大小后出现产物的独立相。固相反应一般经历四个阶段:即扩散-反应-成核-生长^[58]。

如果原料固体结构与生成物结构相似，则结构重排比较方便，成核较容易。反应物的反应活性还与反应物的来源和制备条件、存在状态特别是其表面的结构情况有密切关系。

但是，由于固相反应是复相反应，反应主要在界面间进行，反应的控制步骤——离子的相间扩散，又受到不少未定因素的制约，因而此类反应生成物的组成和结构往往呈现非计量性和非均匀性。这种现象几乎普遍存在于高温固相反应的产物中。

1.2.2 溶胶凝胶法

溶胶-凝胶(sol-gel)合成是一种近期发展起来的能代替高温固相合成反应制备陶瓷、玻璃和许多固体材料的新方法。材料的溶胶-凝胶过程可以追溯到1846年法国化学家J.Ebelman等^[59]的发现。他们发现四乙氧基硅烷(TEOS)在酸性条件下水解成二氧化硅，从而得到“玻璃状”材料。直到1950年，Roy等人^[60]改变传统的方法将溶胶-凝胶过程应用到合成新型陶瓷氧化物，以及Iler等人^[61]的工作，使得溶胶-凝胶过程合成的硅氧化物粉末在商业上得到了广泛的应用。通过溶胶-凝胶过程合成无机玻璃态材料可以避免传统方法所采用的高温(高于1400°C)，还可以得到均匀的多组分体系，这用传统的高温合成方法是得不到的。

溶胶-凝胶合成方法的中心问题是反应物分子(或离子)在水(醇)溶液中进行水解(醇解)和聚合，即由分子态-聚合体-溶胶-凝胶-晶态(或非晶态)。溶胶-凝胶法的反应先驱物往往是金属盐类的水溶液或金属有机化合物的水溶液。

根据所用原料的不同，可以将溶胶-凝胶法分成两类:(1)水溶液溶胶-凝胶法，原料一般为金属盐水溶液 (2)醇盐溶胶-凝胶法，原料一般为金属醇盐溶液。不论使用的原料为无机盐还是金属醇盐，其主要原理都是先驱物溶于溶剂中(水或有机溶剂)

形成均质溶液，溶质与溶剂发生水解或醇解反应生成溶胶，溶胶经蒸发干燥转变为凝胶。

溶胶-凝胶过程通常包括两个步骤：一是溶胶的形成，它主要由金属阳离子（或烷氧基金属有机化合物）的水解来完成；二是凝胶的形成，水解（或醇解）后得到的氢基化合物的缩合及缩聚过程。

与传统的高温固相合成方法相比，这种技术有以下几个优点：

- (1) 通过各种反应物溶液的混合，很容易获得需要的均相多组分体系。
- (2) 对材料制备温度可大幅度降低，从而能在比较温和的条件下合成出陶瓷、玻璃、纳米复合材料等功能材料。
- (3) 由于溶胶的前驱体可以提纯而且溶胶-凝胶过程能在低温下可控制的进行，因而可制备高纯或超纯物质，且可避免在高温下对反应容器的污染等问题。
- (4) 溶胶或凝胶的流变性质有利于通过某种技术如喷射、旋涂、浸渍等制备各种膜、纤维或沉积材料。

溶胶-凝胶法主要在下列应用方面得到了发展：复合材料的制备，特别是纳米复合材料的制备；薄膜材料的制备；陶瓷材料的制备等。同时其也存在着合成产物不够纯，制备工艺较烦琐等缺点。

1.2.3 化学沉淀法

化学沉淀法是利用某些金属盐或氢氧化物在溶液中的溶解度小易于析出沉淀的原理，通过控制浓度、酸度、温度、反应时间和搅拌强度等条件，使之沉淀析出，然后过滤、洗涤、干燥、煅烧，有时还需超微粉碎，制成微粉或超微粉。该方法所需要的药品是无机物的可溶性盐，比较容易得到。并且所制备的粉体的粒度均匀，粒度也很小达到纳米级。其制备的工艺流程比较简单，实验的反应条件也比较温和，在通常的条件下就可以制备得到。

沉淀法又可细分为直接沉淀法、均匀沉淀法、共沉淀法、醇盐水解法、溶胶-凝胶法等多种方法。液相法由于制备形式的多样性，操作简单、粒度可控等特点而备受人们重视。这种沉淀方法有很大的缺点，当沉淀剂加入时总是存在沉淀剂暂时局部浓度过大，促使大量细小沉淀迅速形成，由于粒子形成快，晶体往往不完整，表面积大，难以成长和沉淀，因此吸附或包夹的杂质比较严重，所以需要洗涤的次数多，易于结成硬块。而均匀沉淀法克服了其它沉淀方法的不足之处，其沉淀分布于整个溶液中，且沉淀过程很慢，沉淀晶型也是慢慢成长起来的，因此沉淀颗粒均匀紧密，含杂质少，不必陈化，容易沉淀和洗涤，后处理方便，减少环境污染，具有

良好的社会效益和环境效益。

1.2.4 水热合成法

1.2.4.1 水热合成简介

水热合成是指在密闭体系中，以水为溶剂，在一定温度（100-1000°C）和压力（10-100MPa）条件下利用溶液中物质化学反应所进行的合成，通常是在不锈钢反应釜内进行^[58]。

水热合成法对于具有特种结构、功能性质的固体化合物和新型材料的重要合成途径和有效方法^[62-64]。它是在百余年前由地质学家模拟地层下的水热条件研究某些矿物和岩石的形成原因，在实验室内进行仿地水热合成时产生的。人们仿照自然界的水热反应来合成矿石，是从 1845 年 Schauthautl, K.F.E. 开始的。1848 年 Bunsen, R. 在 200°C、1.5MPa 条件下合成出针状的碳酸钡和碳酸锶晶体。1756 年瑞典矿物学家 Cronstedt, F.A. F 在一种铜矿中发现形态美丽的晶体，他在进行吹管分析加热时，发现了具有独特的发泡现象，将所发现的新矿石命名为 Zeolite 即沸石。30 年代和 40 年代许多有关沸石的水热合成、吸附和离子交换性质等研究工作主要在 Barrer, R.M. 和日本的 Samashima, M. 等实验室进行的。1944~1960 年间，化学家致力于低温水热合成，美国联合碳化物公司林德分公司开发了林德 A 型沸石。De'senarment, H. 是现代水热合成的开创者，他首先使用了金属反应釜，这样大大提高了反应温度和压力，以水热法合成出许多无机化合物^[58]。

水热反应的基本类型总结有合成反应（通过数种组分在水热条件下直接或间接地发生化合反应）、热处理反应（利用水热条件处理一般晶体而得到具有特定性能晶体的反应）、转晶反应（利用水热条件下物质热力学和动力学稳定性差异进行的反应）、离子交换反应（沸石阳离子交换、硬水的软化、长石中的离子交换）、单晶生长（在高温高压水热条件下，从子晶培养大单晶）、氧化反应（金属和高温高压下的纯水、水溶液、有机溶剂得到新氧化物、配合物、金属有机化合物的反应）、沉淀反应（水热条件下生成沉淀得到新化合物的反应）、晶化反应（在水热条件下，使溶胶、凝胶等非晶态物质晶化的反应），此外还有脱水反应、分解反应、萃取反应、水解反应、烧结反应、反应烧结、热压固化反应等。

水热合成研究特点之一是由于研究体系一般处于非理想非平衡状态，因此应用非平衡热力学研究合成化学问题。其另一个特点是由于水热化学的可操作性和可调变性，因此将成为衔接合成化学和合成材料的物理性质之间的桥梁。目前我们已经了解到水热合成有如下特点：

(1) 由于在水热条件下反应物反应性能的改变、活性的提高，水热合成有可能替

代某些固相反应以及难以进行的合成反应，促进低温化学的发展；

(2) 由于在水热条件下特殊中间态以及特殊物相易于生成因此能合成特种结构、特种凝胶态的新化合物。

(3) 在水热低温条件下能使低熔点化合物、高蒸汽压且不能在融体中生成的物质、高温分解相在水热低温条件下晶化生成。

(4) 水热的低温、等压、溶液条件，有利于生长具有平衡缺陷浓度、规则取向、晶型完美的晶体材料，且合成产物纯度高以及易于控制产物品粒的粒度；

(5) 易于调节水热条件下的环境气氛，有利于低价、中间价态与特殊价态化合物的生成，并能均匀地进行掺杂。

1.2.4.2 水热合成的设计原则^[65]

1. 以溶液为反应物—考虑均匀性

我们知道，化学反应是在分子层间上进行的，无论是气相，液相，还是固相，反应都是在分子、原子或离子间发生的。溶液状态是一种分子层次的状态，当然是具有高活性的。因此，对于水热反应的第一步考虑是：反应物尽可能使用液态，而不是固态。

2. 创造非平衡条件—成胶与过饱和

创造合成反应的非平衡条件的方法可以使反应物过饱和或尽量使反应物成胶。要考虑元素自身的聚合能力、时间和体系的 pH 和浓度是重要的。

3. 尽量用新鲜沉淀

水热反应的反应物尽可能使用液态，而不是固态。如果在反应物选择时溶液试剂无法达到，就考虑新鲜的反应试剂，新鲜的含义还在于物质本身的变化以及与外界物质的缓慢反应。

4. 尽量避免引进外来离子

在水热合成实验中，几种反应试剂反应之后即得到设计产物而没有其他杂相是理想的。当然尽量避免引进外来离子并不排斥实验需要引入的试剂以及实际上不可能参与晶体骨架构成的元素原子。

5. 利用晶化反应的模板剂和模板作用

合成化学发展到今天，我们更加注重定向合成问题。开始在无机合成中使用有机模板剂的例子是高比表面活性碳的制备。充分利用水热晶化反应的模板剂和了解模板作用机理是无机材料定向合成的契机。

6. 选择合适的溶剂

在高温高压条件下，作为溶剂的水分子反应活性提高，蒸气压和离子积升高，而密度、表面张力及黏度下降，体系的氧化还原电势也有改变。高温高压下水不但是溶剂，有时也作为化学组分参与化学反应以及化学反应和重排的促进剂时又是压力传递介质。

7. 尝试各种配料顺序

配料顺序在合成中是很重要的。相同的合成，但不同的配料顺序，结果可能是完全不同的。其原因是在热力学允许的状态下，反应产物完全决定于动力学谁失谁胜，因此，要通过实验来得出怎样的配料顺序能够满足反应活性大的目的和要求。配料顺序的原则是：(1)均匀性，(2)高活性，(3)成胶性。

1.2.4.3 水热合成技术

水热合成技术是在不断发展的，中温中压（100-240℃，1-20MPa）水热合成化学中最为成功的例子是沸石分子筛以及相关微孔和中孔晶体的合成，高温高压（大于240℃，大于20MPa）水热合成研究早期主要集中在模拟地质条件下的矿物和称，石英晶体生长和湿法冶金。近年来，水热合成已扩展到功能氧化物或复合氧化物陶瓷，电子和离子导体材料以及特殊无机配合物和原子簇化合物等无机合成领域。

装满度是指反应混合物占密闭反应釜空间的体积百分数。它之所以在水热合成实验中极为重要，是由于直接涉及到实验安全以及合成实验的成败。

(1) 实验安全

水的临界温度是 374℃。在此温度下水的比重是 0.33，这就意味着 30%的装满度水在临界温度下实际上是气体。因此实验中我们既要保持反应物处于液相传质的反应状态，又要防止由于过大的装满度而导致的过高压力。为安全起见，装满度一般控制在 60%以下。

(2) 实验成败

压力是一个影响因素，压力的作用是通过增加分子间碰撞机会而加快反应。正如气、固相高压反应一样，高压在热力学状态关系中起改变反应平衡方向的作用。

在高温高压反应中，提高压力往往是由外界提供的。内压是指反应试管内的压力（如金、银、石英质）。内压可又容易得 $PV=nRT$ 关系估算；外压则根据内压通过反应系统人为设置。

在了解压力的作用和控制之后，我们还要了解反应釜自身的性质，一般反应釜由特种不锈钢制成，一般釜内由 Pt 或 Teflon 衬里，聚四氟乙烯衬里是防酸碱的，温度使用范围一般在 240℃ 以下。

水热合成程序如下：

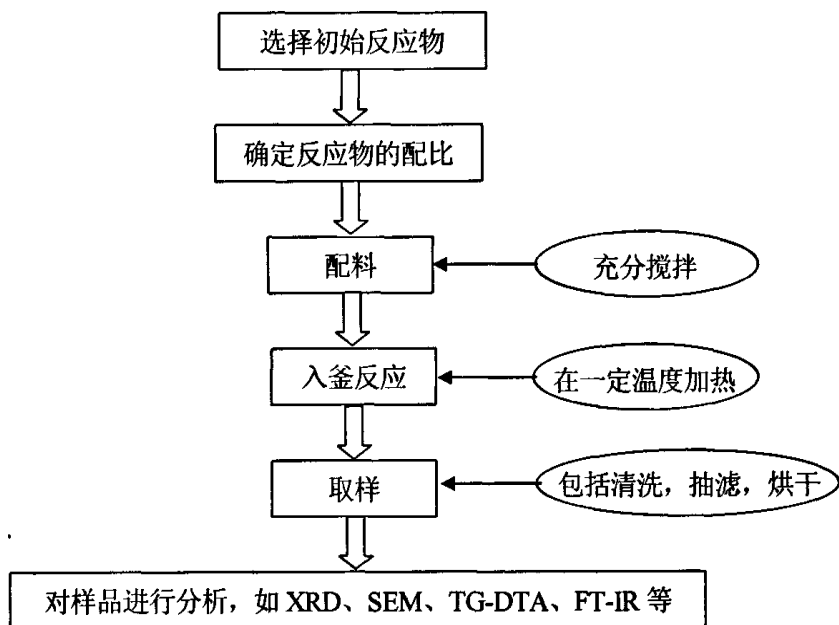


图 1-4 水热合成实验程序

水热合成化学与技术是应工业生产的要求而诞生的，随着水热合成化学与技术自身的发展又促进了其他学科和工业技术的进步。

水热合成与固相合成研究的差别在于“反应性”不同。这种“反应性”不同主要反映在反应机理上，固相反应的机理主要以界面扩散为其特点，而水热反应主要以液相反应为其特点。显然，不同的反应机理首先可能导致不同结构的生成，此外，即使生成相同的结构也有可能由于最初的生成机理的差异而为合成材料引入不同的“基因”。材料的微结构和性能与材料的来源有关，因此，不同合成体系和方法可能为最终材料引入不同的“基因”。水热化学侧重于溶剂热条件下特殊化合物与材料的制备、合成和组装。另外，通过水热反应可以制得固相反应无法制得的物相或物种，或者使反应在相对温和的条件下进行^[44]。

水热合成化学与溶液化学不同，它是研究物质在高温和密闭或高压条件水热合成化学与溶液化学不同，它是研究物质在高温和密闭或高压条件下溶液中的行为与规律的分支。水热合成化学侧重于研究水热合成条件下物质的反应性、合成规律以及合成产物的结构与性质。

1.3 本课题选题的目的及意义

由于沸石分子筛骨架结构的多样性和稳定性，它的独特的选择性已在吸附分离、催化及阳离子交换等方面广为应用。目前天然沸石分子筛已远远不能满足人们的需要，于是人们开始模仿天然沸石分子筛的生成条件对类似沸石分子筛的微孔材料进行人工合成。随着无机微孔晶体合成化学研究的不断深入，许多原子被引入到微孔晶体骨架中。目前，元素周期表上的大部分主族元素和过渡金属元素已相继被引入到骨架中，而研究稀土元素的引入才刚刚起步，引入稀土元素到骨架中的相关报道比较少。我国稀土资源十分丰富，稀土元素的独特性质早已被人们所认知。而稀土元素是现代新材料中不可缺少的元素，几乎每 5 种新合成的材料中就有一种与稀土有关，因此稀土新材料的研究与开发已成为当代稀土化学与物理领域的研究热点。

如果在骨架中能引入稀土金属原子，使得结构基元和连接方式进行重组，必将进一步导致结构的多样化，从而合成出更多具有新颖结构的磷酸盐、硫酸盐微孔化合物。这些新型金属磷酸盐、硫酸盐的合成，不仅在结构化学和材料应用方面具有重要意义，而且其合成本身更有价值。这是因为通过对不同合成条件下的晶体合成探索，发现并研究模板剂的空间结构同微孔晶体孔道尺寸和分布规律之间的关系，能够为今后的定向设计合成提供一定的方法和基础数据。

作为无机固体功能材料，发光材料特别是稀土掺杂的发光材料已经被广泛地应用在各种显示、照明、信息存贮放大以及医学诊断等各个领域，在国民经济和人们日常生活中起着不可取代的作用。近年来，稀土元素作为光学高新材料的原料宝库，其价值和应用日益受到广泛的关注，世界各国都把目光投向稀土元素的功能开发上，稀土元素被称为 21 世纪的战略元素^[45]。稀土元素发光材料的优点是吸收能力强，转换率高，可发射从紫外到红外的光谱，在可见光区有很强的发射能力，且物理化学性质稳定。

发光材料的形态和尺寸是影响发光材料的发光性能至关重要的一方面。由于纳米粒子本身具有量子尺寸效应、小尺寸效应、表面效应和宏观量子隧道效应等，得到了人们的广泛关注^[47]。纳米粒子其微观结构的改变会导致其发光性质发生明显的改变。它具有的大的比表面积会影响到激活剂和缺陷在粒子的表面、界面和次级相间的分布，而了解纳米材料中的这一分布情况对理解其块体材料的性质是很有帮助的。此外，制备稀土离子掺杂的纳米材料还为发展和研究透明复合材料开辟了新途径。纳米粒子光散射小，可将其埋在无定型透明基质中，可望在激光和放大器上获得应用。目前，纳米发光材料另一个非常有前途的应用方向是作为场发射显示

(<1kv,FED)的磷光体。与传统的磷光体颗粒相比,纳米发光材料可以被用于FED的优势在于它们具有的小尺寸可以被低压电子完全渗透,从而使材料得以有效应用。这使得人们对于这类材料的开发抱有极大的希望^[66]。

本课题结合了中国稀土资源丰富的国情,以稀土元素之一的铈为起点,利用水热合成的方法进行铈基层孔材料、铈基纳米发光材料的研究和开发。由于稀土元素的特殊性,层孔材料、纳米材料独有的特性,使得铈基层孔材料、铈基纳米发光材料必将在催化剂、吸附剂、激光、荧光、铁电材料、磁性材料、离子导体、半导体、介电材料、高温陶瓷等方面有着极其广阔的应用前景,但是目前真正合成的铈基层孔材料、铈基纳米材料还比较少,合成规律仍需要不断探索。通过铈基材料的合成研究可以给其他稀土材料的合成提供一定的参考,从而真正探索出其合成的规律,推动稀土材料合成的发展。

2 新型磷酸铈/硫酸铈晶体的水热合成与表征

2.1 实验部分

以二乙烯三胺($C_4H_{13}N_3$), 吡啶(C_5H_5N)等为有机模板剂, 以硫酸铈作为铈源, 采用水热合成法合成了几种新型的铈基材料, 对其进行了 XRD, SEM, TG-DSC, FT-IR, EDS, UV-Vis 等表征, 并对合成规律进行了探索。

2.1.1 原料与仪器

硫酸铈: 化学式 $Ce(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$, 纯度 AR, 北京化学试剂公司

磷酸: 化学式 H_3PO_4 , 纯度 GR, 浓度 85%, 北京化学试剂公司

硫酸: 化学式 H_2SO_4 , 纯度 AR, 浓度 95~98%, 北京化学试剂公司

吡啶: 化学式 C_5H_5N , 纯度 AR, 浓度 99.5%, 北京化学试剂公司

二乙烯三胺: 化学式 $C_4H_{13}N_3$, 纯度 AR, 浓度 99.5%, 北京化学试剂公司

去离子水: 化学式 H_2O

202-1型电热恒温干燥箱, 天津市泰斯特仪器有限公司

SRJX-4-13型箱式电阻炉, 北京电炉厂

DF-II型集热式磁力搅拌器, 江苏省金坛市医疗仪器厂

2.1.2 实验方法与实验流程

2.1.2.1 实验方法

首先将硫酸铈加入水中搅拌至溶解, 再加入适量硫酸, 搅拌均匀后加入磷酸, 最后加入有机模板剂, 待反应物完全搅拌均匀后再装入有聚四氟乙烯衬里的反应釜中, 在一定温度下晶化适当时间后, 经过抽滤、水洗和室温干燥, 最后得到合成产物。

2.1.2.2 实验流程

下图为本实验的水热合成流程图。

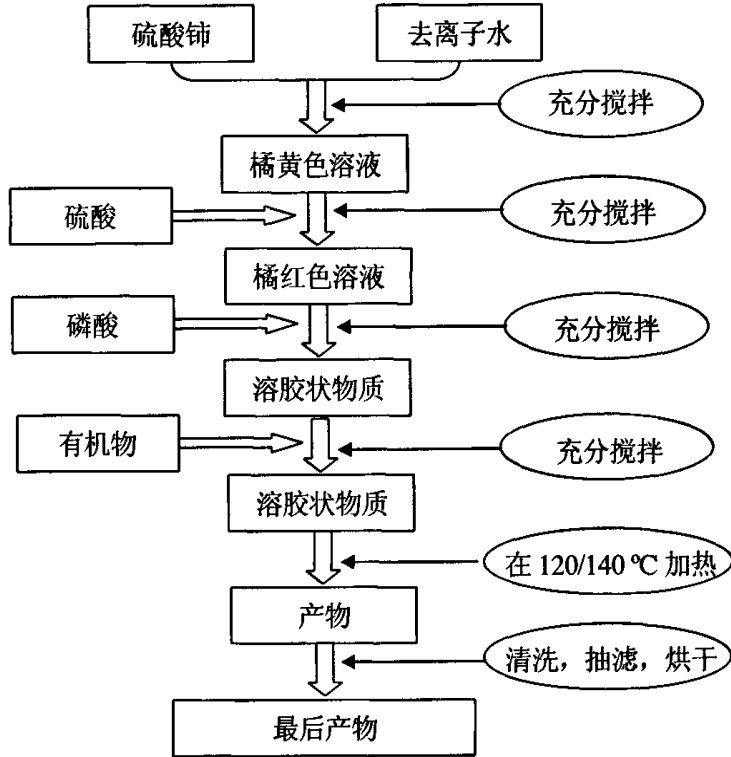


图 2-1 水热合成流程图

2.1.3 表征方法

1. SEM 表征

仪器：JSM-35CF 型扫描电子显微镜，日本 JEOL 公司

实验条件：分辨率 60nm，加速电压 15kv，放大倍数最大 10000 倍。

2. EDS 表征

仪器：S-250 mk3 扫描电镜附带 EDS 能谱仪，英国 Cambridge

3. X 射线衍射分析

仪器：M21XRHF 型 21KW 超大功率 X 射线衍射仪，日本 MAC 仪器公司

实验条件：激发源 Cu 靶($\lambda=1.5406\text{\AA}$)，工作电流 150mA，工作电压 40KV，测试范围 5-60°。

4. 红外光谱分析

仪器：Nicolet Impact 410FTIR 光谱仪，美国 Nicolet 公司

实验条件：KBr 压片，测量波数范围为 400-4000 cm^{-1}

5. 差热-热重分析

仪器: (1) Rigaku Thermoflex TAS 200 热重分析仪, 日本理学电机公司

(2) ZRY-2P 型综合热分析仪, 上海精密科学仪器有限公司

实验条件: N_2 或空气流量 45ml/min, 以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 速率升温至 $900/1000^\circ\text{C}$ 。

6. 固体紫外漫反射分析

仪器: UV-2501PC 固体紫外漫反射光谱仪, 日本岛津公司

实验条件: 测试波长范围 200-800 nm

7. 紫外吸收光谱分析

仪器: UV757CRT:VER1.2 紫外可见光谱仪, 上海

实验条件: 测试波长范围 200-800 nm, 光源为钨卤素灯和 DD2.5 氙灯

2.2 一种新型针状铈基晶体的合成与表征

2.2.1 晶体的合成

以二乙烯三胺为有机模板剂, 硫酸铈作为铈源, 在一定的配比条件下, 合成得到了一种新型的针状硫酸铈晶体 X1。表 2-1 给出了该晶体的合成条件。

表 2-1 晶体的合成条件

样品	反应物摩尔比					T ($^\circ\text{C}$)	t (d)
	$\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	H_3PO_4	H_2SO_4	$\text{C}_4\text{H}_{13}\text{N}_3$	H_2O		
X1	1.0	3.0	8.0	4.0	240	120	4
X1-2	1.0	0.0	8.0	4.0	240	120	4
X1-3	1.0	3.0	0.0	4.0	240	120	4
X1-4	1.0	3.0	8.0	4.0	240	100	4
X1-5	1.0	3.0	8.0	4.0	240	160	4

由上表可知合成样品 X1 为结晶性产物, 产物的合成同时使用到了磷酸和硫酸。我们对只选用了硫酸或只选用了磷酸也进行尝试, 但都没有得到结晶性产物 (X1-2, X1-3)。此外我们还对反应温度进行了调变, 发现在降低或升高温度后也都没有得到结晶性产物。这说明制备 X1 对反应温度的要求比较苛刻, 只有在 120°C 条件下才能合成得到, 而磷酸和硫酸在实验中都起到了反应物和调整溶液 pH 值的作用, 这在之后的表征中也能得以证明。

2.2.2 晶体的表征

2.2.2.1 SEM 表征

对所得的产物样品 X1 进行了扫描电镜 (SEM) 表征, 从图中可以看出得到的晶体产物为针/棒状晶体其平均长度约为 200-300 微米, 平均直径约为 30 微米。采用光学显微镜观察此晶体为无色透明晶体。

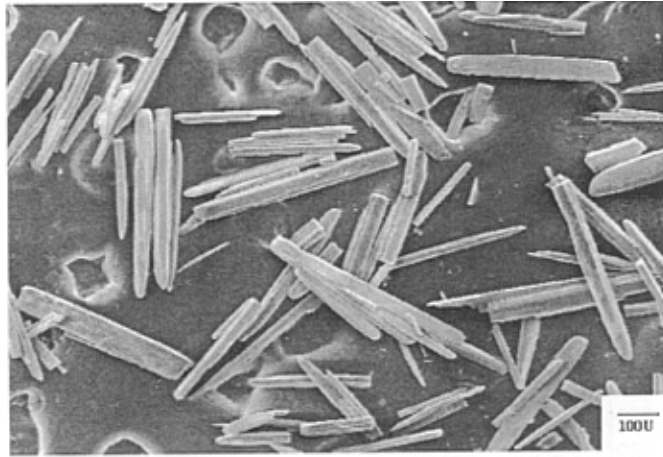


图 2-2 X1 的 SEM 照片

2.2.2.2 X 射线衍射分析

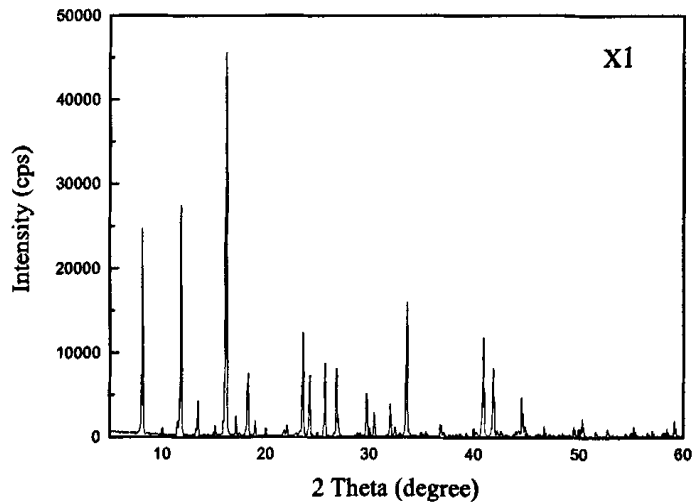


图 2-3 X1 的 XRD 图

图 2-3 是 X1 的 XRD 谱图, 由图可见, 衍射峰的强度比较高, 说明此化合物结晶性较好, 此外还发现 2θ 角在 10° 之前有个非常强的衍射峰。通过布拉格公式计算得到当 2θ 角为 10° 时, 相应的 d 值为 8.84\AA , 因此当 2θ 角在小于 10° 的时候, 晶面间距 d 将大于 8.84\AA , 远远大于普通化学键的键长, 因此推测晶体可能具有微孔结构或者层状结构。

2.2.2.3 能谱分析

图 2-4 和表 2-2 分别为 X1 的能谱谱图和分析结果。

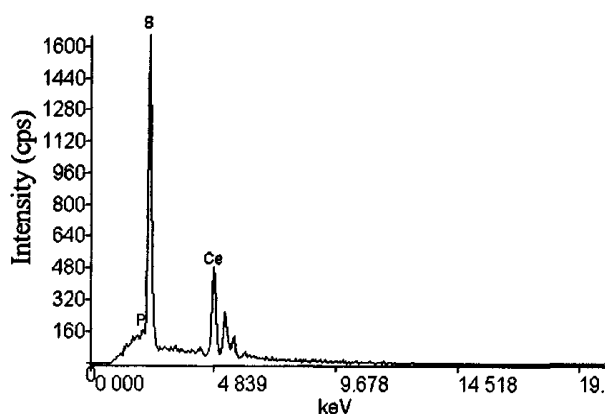


图 2-4 X1 的 EDS 能谱谱图

表 2-2 X1 的 EDS 能谱分析结果

元素	k 比	ZAF 修正值	重量百分比%	原子百分比%
P --(Ka)	0.00000	1.0000	0.0000	0.0000
S --(Ka)	0.34409	0.9248	32.0706	67.3539
Ce-- (La1)	0.65591	0.8323	67.9294	32.6461

由原子百分比可以计算出样品 X1 中 Ce:S:P=1:2:0, 说明该晶体不含磷酸根。而在实验中发现不加磷酸不能得到 X1, 说明磷酸在反应中起着调整反应体系 pH 值的作用。

2.2.2.4 红外光谱分析

图 2-5 是产物 X1 的红外光谱谱图。与相关文献^[67]进行比较后,我们将得到的红外谱图进行了归属: 3358 cm^{-1} 的吸收峰可归属为 O-H 基团的伸缩振动吸收; NH_2 的对称伸缩振动吸收峰出现在波数 3075 cm^{-1} 附近; 1637 cm^{-1} 的吸收峰可归属为 C=C 伸缩振动吸收; 另外,在波数为 1609 cm^{-1} 和 1190 cm^{-1} 的吸收峰归属为胺的振动吸收; 1098 cm^{-1} , 1061 cm^{-1} 的吸收峰归属为=C-H 变形振动吸收; 804 cm^{-1} , 640 cm^{-1} , 604 cm^{-1} 的吸收峰可归属为 SO_4 的振动吸收。红外光谱的分析结果证明了有机模板剂已被引入到产物晶体的结构中。

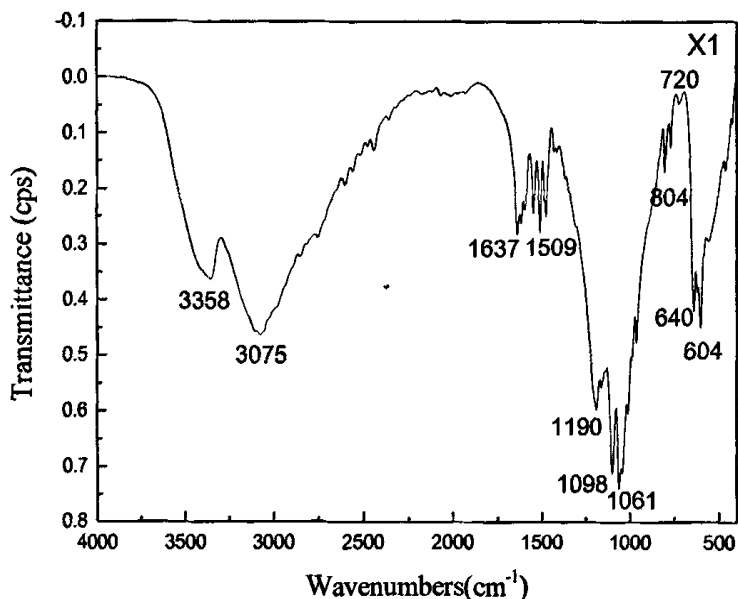


图 2-5 X1 的红外光谱谱图

2.2.2.5 差热-热重分析

产物 X1 的差热热重曲线如图 2-6 所示。

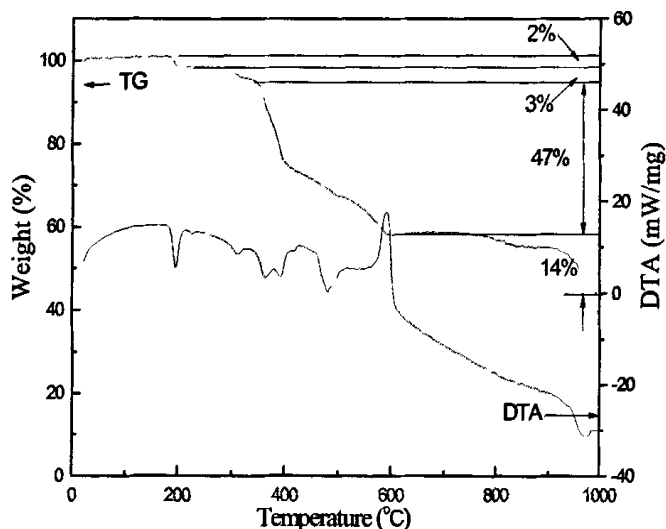


图 2-6 X1 的差热-热重谱图

从图中可以看到在 180°C-200°C 左右,产物失去约 2%的重量,相应的差热曲线显示一个较弱的吸热峰,这是由于晶体表面吸附水的失去引起的。在 300°C-350°C 左右,产物失去约 3%的重量,相应的差热曲线仍显示一个较弱的吸热峰,这是由于晶体中羟基的失去引起的。在 350°C-600°C 之间产物经历了一个比较复杂的失重过程,失重量为 47%,相应的 DTA 曲线也显示了该过程的复杂性,表现为既有吸热峰又有放热峰,是有机模板剂吡啶挥发与燃烧的复合效应所致。在 750°C 以上产物继续失重,在相应的 DTA 曲线上显示一个较弱的吸热峰,推测是 SO_4 转变成了 SO_2 失去所致。

差热-热重结果表明该晶体可能含有羟基,同有机模板剂已被引入其结构中。

2.2.3 化学式推断

红外光谱的结果证实产物晶体中含有二乙烯三胺;热重分析表明产物中含有羟基 3%,含有有机物二乙烯三胺 47%;而能谱分析结果显示了产物中原子比 $\text{Ce}:\text{S}:\text{P}=1:2:0$ 。结合上述红外、热重和能谱的分析结果,推测产物 X1 的化学式为:
 $(\text{C}_4\text{H}_{13}\text{N}_3\text{H})_3\text{Ce}^{\text{III}}(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_2$ 。

2.3 一种新型双棱锥硫酸铈晶体的合成与表征

2.3.1 晶体的合成

以吡啶作为有机模板剂,在一定的配比条件下,合成得到了另一种新型的双棱锥形铈基晶体 X2。合成条件如表 2-3 所示。

表 2-3 X2 的合成条件

样品	反应物摩尔比					T (°C)	t (d)
	Ce(SO ₄) ₂ ·4H ₂ O	H ₃ PO ₄	H ₂ SO ₄	C ₅ H ₅ N	H ₂ O		
X2	1.0	3.0	8.0	1.0	240	140	4
X2-2	1.0	0.0	8.0	1.0	240	140	4
X2-3	1.0	3.0	0.0	1.0	240	140	4
X2-4	1.0	3.0	8.0	1.0	240	100	4
X2-5	1.0	3.0	8.0	1.0	240	180	4

由上表可知合成样品 X2 为结晶性产物，产物的合成同时使用到了磷酸和硫酸。我们对只选用了硫酸或只选用了磷酸也进行尝试，但都没有得到结晶性产物（X2-2，X2-3）。此外我们还对反应温度进行了调变（X2-4，X2-5），发现在降低或升高温度后也都没有得到结晶性产物。这说明制备 X2 对反应温度的要求比较苛刻，只有在 140 °C 时才能合成得到 X2，而磷酸和硫酸在实验中都起到了反应物和调整溶液 pH 值的作用，这在之后的表征中也能得以证明。

2.3.2 晶体的表征

2.3.2.1 SEM 表征

产物 X2 的光学显微镜和扫描电镜照片如图 2-7 所示。在光学显微镜下可看到产物 X2 物相纯净，为无色透明晶体（图 2-7A），而扫描电镜结果（图 2-7B）显示产物长度约为 100-300 微米，直径约为 50-100 微米，其主要形貌为双棱锥形。

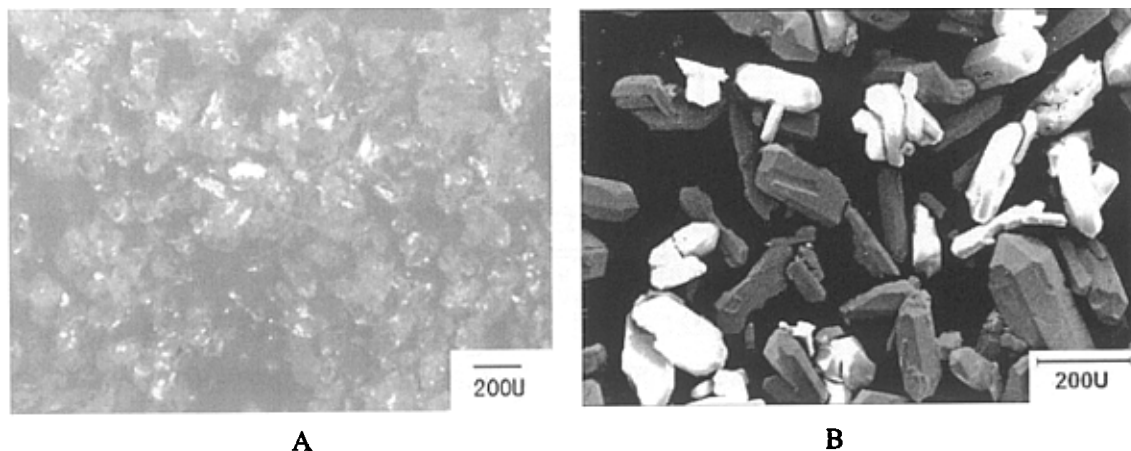


图 2-7 X2 的 (A) 光学显微镜照片和 (B) 扫描电镜照片

2.3.2.2 X 射线衍射分析

图 2-8 为产物 X2 的 XRD 图谱。由图可见，其衍射峰的强度比较高，说明此化合物结晶度较好。我们还对其进行了 X 射线单晶结构分析，经过分析得到此晶体属于正交晶系，其晶胞参数为 $a = 6.8025 \text{ \AA}$ ， $b = 8.4725 \text{ \AA}$ ， $c = 17.1921 \text{ \AA}$ 。

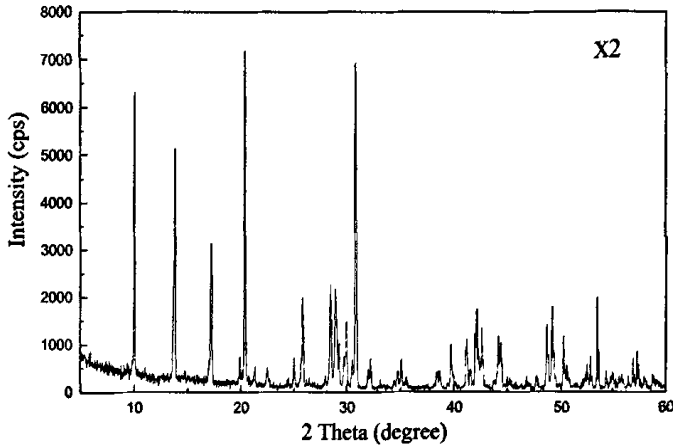


图 2-8 X2 的 XRD 图

2.3.2.3 能谱分析

图 2-9 和表 2-4 分别为产物 X2 的能谱谱图及其分析结果。

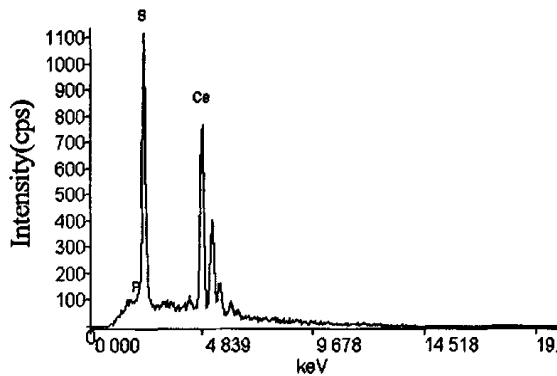


图 2-9 X2 的 EDS 能谱谱图

表 2-4 X2 的 EDS 能谱分析结果

元素	k 比	ZAF 修正值	重量百分比%	原子百分比%
P --(Ka)	0.00000	1.0000	0.0000	0.0000
S --(Ka)	0.18187	0.9421	17.5055	48.1146
Ce--(La1)	0.81813	0.8993	82.4945	51.8854

产物 X2 能谱分析结果表明 X2 不含 P 元素。我们尝试了不加 H_3PO_4 进行产物的合成，并没有得到与 X2 类似的产物，说明虽然 P 没有在产物中被发现，但是 H_3PO_4 在此合成反应中起到了调节溶液 pH 值的作用。此外，EDS 的分析结果(表 2-4)还表明产物中 Ce 与 S 的原子比约为 1:1。

2.3.2.4 红外光谱分析

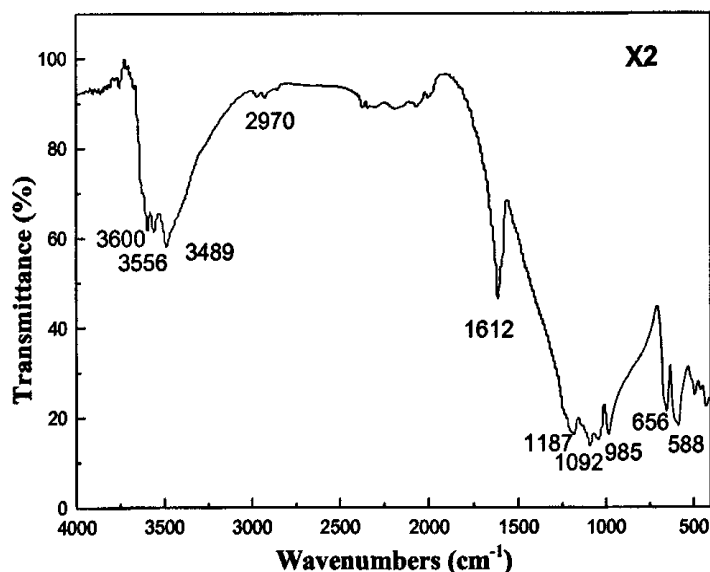


图 2-10 X2 的红外光谱谱图

图 2-10 是产物 X2 的红外光谱谱图。图中， 3556cm^{-1} ， 3489cm^{-1} 的吸收峰可归属为 O-H 基团的伸缩振动吸收； 2970cm^{-1} 的吸收峰可归属为 NH_2 基团对称伸缩振动吸收； 1612cm^{-1} 的吸收峰可归属为 NH_2 剪式振动或者是 C=C 伸缩振动吸收； 1187cm^{-1} 的吸收峰可归属为胺的振动吸收； 985cm^{-1} 的吸收峰可归属为 =C-H 变形振动吸收；

656cm^{-1} , 588cm^{-1} 的吸收峰可归属为 SO_4 的振动吸收^[67]。该化合物的红外光谱分析证明了有机模板剂被引入了结构。

2.3.2.5 差热-热重分析

图 2-11 是 X2 的差热-热重曲线。从图中可以看到在 180°C - 220°C 左右, 产物失去约 4% 的重量, 同时产生一个较弱的吸热峰, 推测是由于晶体中的吸附水的失去引起的。在 700°C - 850°C 产物失重 38% 并在相应的 DSC 曲线上显示一个较强的吸热峰, 推测是失去了有机模板剂吡啶引起的。

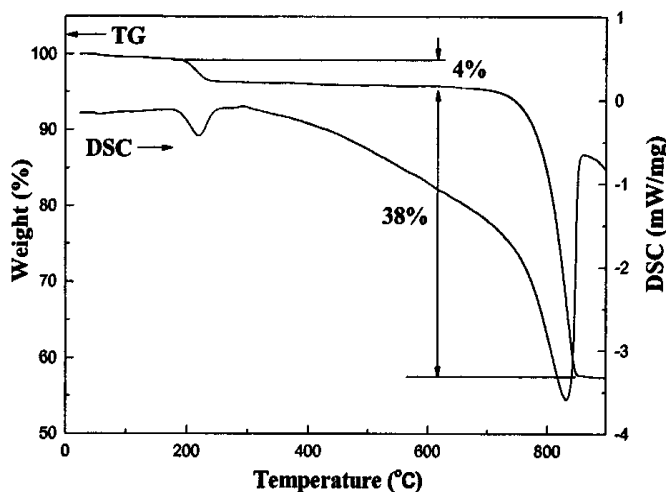
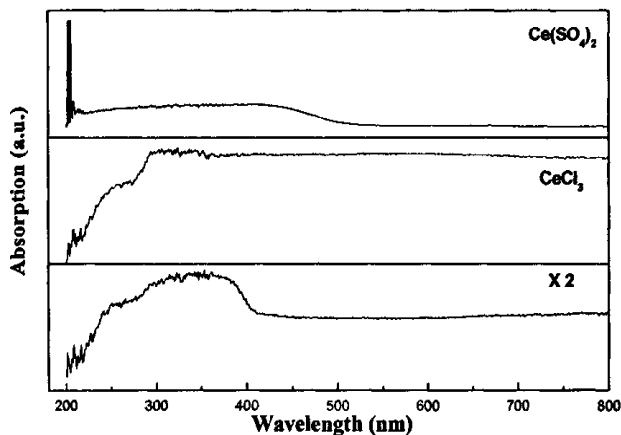


图 2-11 X2 的差热-热重谱图

2.3.2.6 固体紫外漫反射光谱分析

图 2-12 为 X2 与 CeCl_3 , $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ 的固体紫外漫反射光谱图。从图中可以看到 X2 与 CeCl_3 的图谱曲线比较类似, 在波长为 $300\text{-}400\text{nm}$ 处都有一个很宽的吸收峰, 推断 X2 中的铈可能为三价。

图 2-12 X2 与 CeCl_3 , $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ 的固体紫外漫反射光谱图

2.3.3 化学式推断

红外光谱表明产物 X2 中含有有机物吡啶；热重分析结果显示产物中含有结晶水 4%，含有有机物吡啶 38%；EDS 能谱分析得到产物中原子比 $\text{Ce}:\text{S}:\text{P}=1:1:0$ ；而从紫外吸收谱图中推断 Ce 可能为三价。

结合上述的分析结果，推测产物 X2 的化学式为： $(\text{C}_5\text{NH}_5\text{H})_2\text{Ce}^{\text{III}}\text{O}(\text{SO}_4)(\text{OH})$ 。

2.4 一种新型片状磷酸铈晶体的合成与表征

2.4.1 晶体的合成

在合成 X2 的体系中，得到了新型的硫酸铈晶体，所以在与其相似的体系下，不加入硫酸，通过改变水的用量，调变溶液的整体浓度进行了尝试，得到了一些不同形貌的产物(X3, X4, X5, X6)，其中产物 X4 为新型片状磷酸铈晶体，合成条件如表 2-5 所示。

表 2-5 合成条件

样品	反应物摩尔比				T (°C)	t (d)
	$\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	H_3PO_4	$\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$	H_2O		
X3	1.0	3.0	1.0	240	140	4
X4	1.0	3.0	1.0	480	140	4
X5	1.0	3.0	1.0	960	140	4
X6	1.0	3.0	1.0	1200	140	4

2.4.2 晶体的表征

2.4.2.1 SEM 表征

在水热条件下水的含量能够直接影响反应起始的溶液浓度和其 pH 值，从而得到了不同形貌的晶体。对产物样品进行了扫描电镜（SEM）形貌表征，其结果如下图所示。

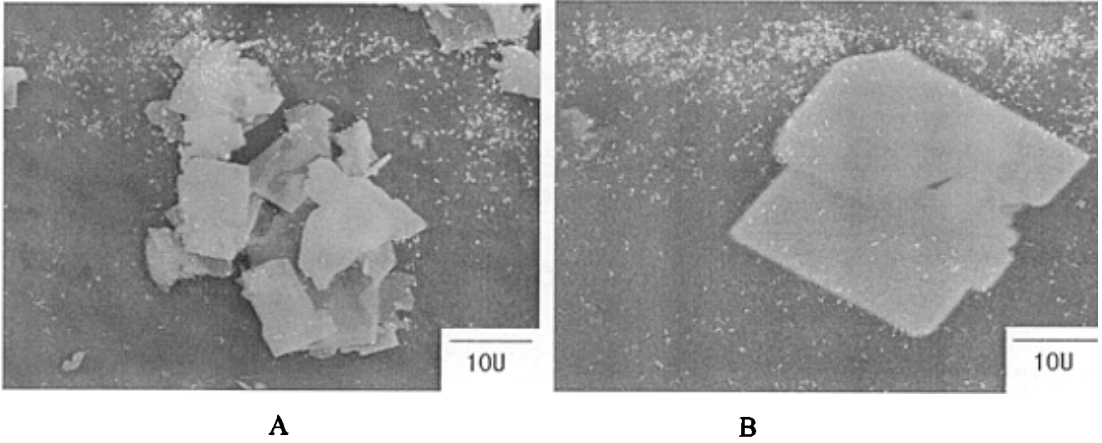


图 2-13 X3 的 SEM 照片

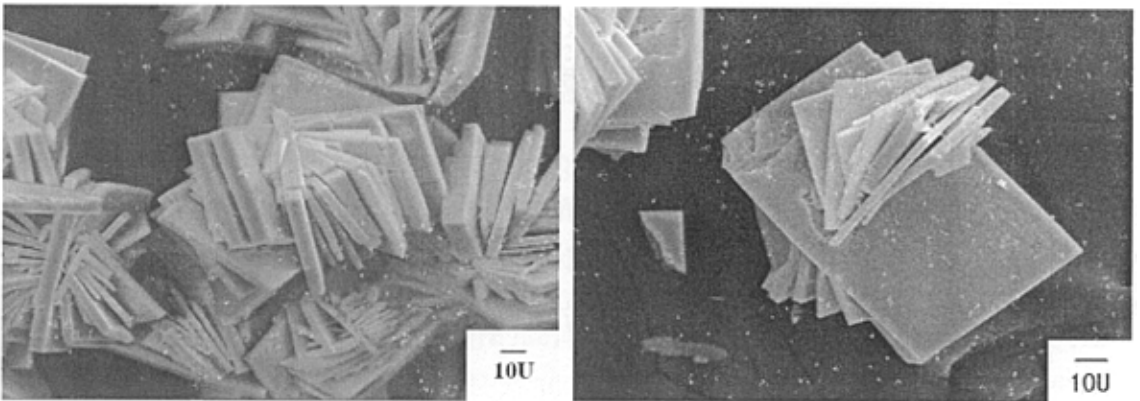


图 2-14 X4 的 SEM 照片

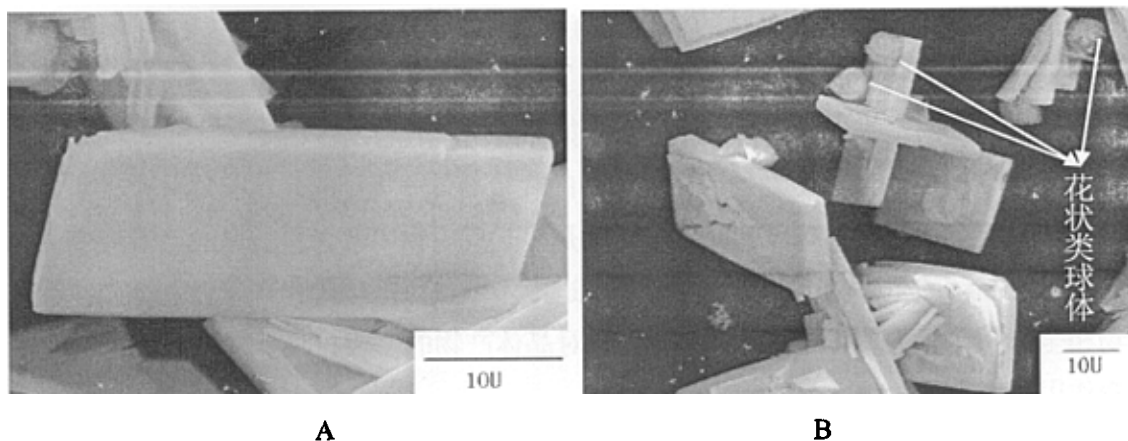


图 2-15 X5 的 SEM 照片

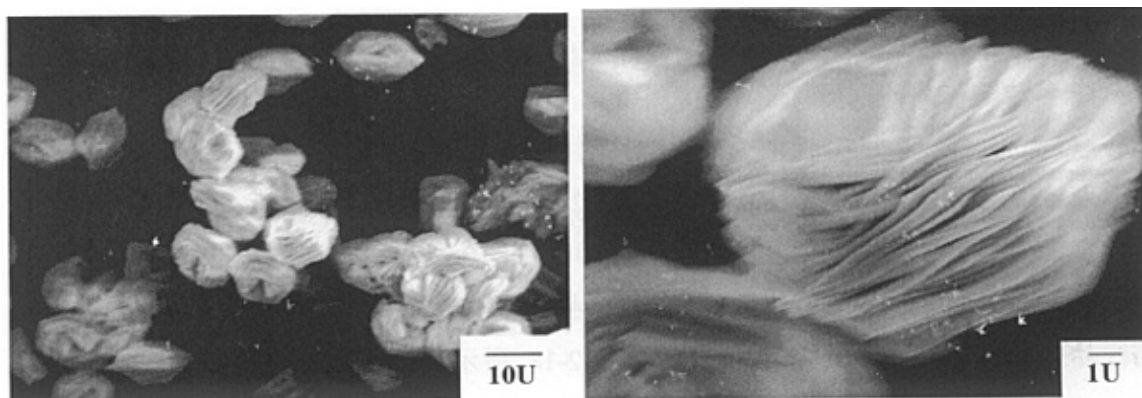


图 2-16 X6 的 SEM 照片

由图 2-13 可以看到 X3 晶体的形貌主要是片状晶体，大部分晶体形状不规则，少量晶体呈长方体。大多数晶体长、宽约为十微米，厚度约为 500 纳米（如图 2-13A）。少量晶体尺寸较大，其长、宽约为二十微米，厚度约为 500 纳米（如图 2-13B）。

由图 2-14 可以看到 X4 晶体的形貌主要为彼此交叉叠加的片状四方体，单个四方体长、宽都约为 50 微米，厚度为 2 微米，相比 X3 晶体，X4 晶体形状规则且尺寸比 X3 晶体大很多。

由图 2-15 可知，大部分 X5 晶体的形貌为片状四方体，其中还有少量的为“花状”类球体（如图 2-15B 中的箭头所示）其中片状四方体的尺寸与 X4 的类似，而且也有交叉叠加的情况。

由图 2-16 可以看到 X6 晶体的形貌也为“花状”类球体，其大小与 X5 中类球体的大小基本一致。

通过一系列的扫描电镜分析，可以得到如下结论：随着反应物中 $\text{H}_2\text{O}:\text{Ce}$ 的摩尔比由 240:1 增加到 1200:1，产物的形貌由破碎的片状晶体→规则的片状晶体→片状晶体与花状类球体共存→花状类球体转变。这可能是由于反应物中水含量的增加，溶液变稀，首先促进了晶体的生长(X4)，随着水含量的进一步增加，产物中出现了杂相(X5)，直至产物相全部为花状类球体 X6。可见水的量对晶体产物的生成、尺寸及种类具有明显的调变作用。

2.4.2.2 X 射线衍射分析

对以上四个产物进行了 XRD 分析，结果表明前三种产物是同一物质。其中以 X4 的结晶度最好，纯度最高。因此选择了 X4 与 X6 这两种晶体为代表进行 XRD 分析。

2.4.2.2.1 X4 的 XRD 谱图

图 2-17 是 X4 的 XRD 谱图，由图可见，衍射峰的强度比较高，说明此化合物结晶性较好。此外在 10° 之前有个非常强的衍射峰，推测该晶体可能具有微孔或者层状结构。而较强的前三个峰 8.14° 、 16.68° 和 25.22° 之间的间距都为 8.54° ，推测其可能为层状化合物。根据布拉格公式，计算得出其层间距为 10.85\AA 。

根据图 2-22 的热重曲线，我们对 X4 样品在 450°C 和 850°C 进行煅烧，并与未煅烧的样品进行对比分析，其 XRD 结果如图 2-18 所示。从图中我们发现煅烧后样品的 XRD 衍射峰强度比煅烧前的要弱。 450°C 煅烧之后样品的 XRD 衍射峰（图 2-18b）与未煅烧的样品的衍射峰（图 2-18a）相似，只是整体稍微向右偏移，这有可能是煅烧使晶体中存在的结合水脱出以及部分有机物燃烧导致晶面间距改变造成。而且在图 2-18b 中 10° 之前的衍射峰依然存在，说明在 450°C 煅烧之后，晶体可能存在的层状结构并未受到破坏。而 850°C 煅烧后样品的 XRD 衍射峰（图 2-18c）与未煅烧的（图 2-18a）相比，衍射峰发生了很明显的变化，说明产物中有机物的脱去导致了整个层状晶体结构的破坏。与标准 PDF 谱图对比后，我们发现在 850°C 煅烧之后样品的 XRD 谱图与 JCPDS No.32-199 一致，确定其物相为单斜晶系，物质为 CePO_4 。

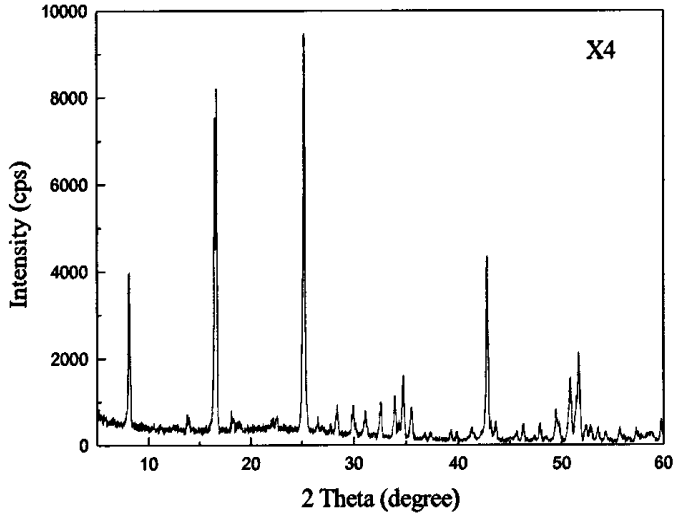


图 2-17 X4 的 XRD 图

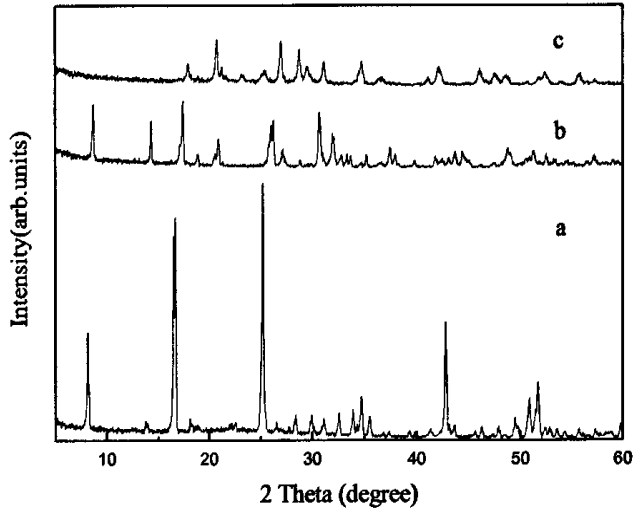


图 2-18 X4 的 XRD 图, a: 未煅烧, b: 450°C 煅烧, c: 850°C 煅烧

2.4.2.2.2 X6 的 XRD 图

图 2-19 为 X6 的 XRD 图谱, 从图中可以发现产物的结晶性不高, 这与 SEM 图中产物形态相吻合。

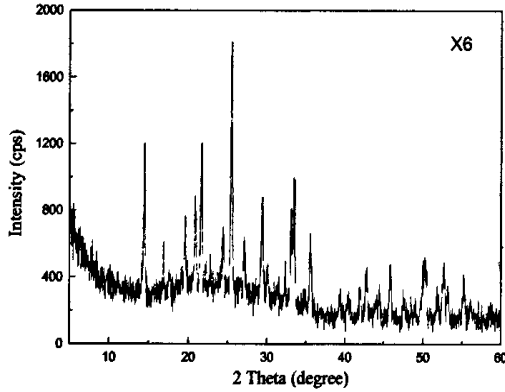


图 2-19 X6 的 XRD 图

2.4.2.3 能谱分析

虽然 X6 的晶体形貌比较规则，但是从 XRD 分析结果看，其结晶性不好，所以取了样品 X4 做了能谱分析，图 2-20 和表 2-6 分别为 X4 的能谱谱图及其分析结果。

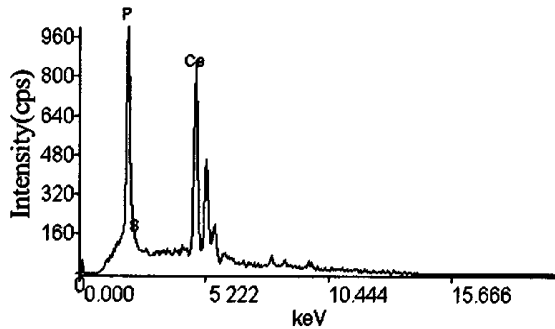


图 2-20 X4 的 EDS 能谱谱图

表 2-6 X4 的 EDS 能谱分析结果

元素	k 比	ZAF 修正值	重量百分比%	原子百分比%
P --(Ka)	0.13588	0.8241	14.8868	44.2342
S --(Ka)	0.00000	1.0000	0.0000	0.0000
Ce --(La1)	0.86369	0.9166	85.0701	55.7658

由上表所提供的原子百分比，我们可以计算出 X4 中 Ce:S:P=5:0:4。

2.4.2.4 红外光谱分析

X4 的红外光谱谱图如下图所示。3736 cm^{-1} 和 3500 cm^{-1} 的吸收峰可归属为 O-H 基团的振动吸收峰；在波数为 1605 cm^{-1} 的吸收峰可归属为 NH_2 的剪式振动或者是 C=C 伸缩振动吸收。另外，在波数为 1224 cm^{-1} ，613 cm^{-1} ，522 cm^{-1} 的吸收峰可归属为胺的振动吸收或=C-H 变形振动吸收；1094 cm^{-1} ，1038 cm^{-1} ，940 cm^{-1} 的吸收峰可归属为 PO_4 的振动吸收。通过以上分析推断样品 X4 中含有有机胺（此为吡啶）、 PO_4^{3-} 和 H_2O ，也证明了有机模板剂吡啶已被引入到结构中。

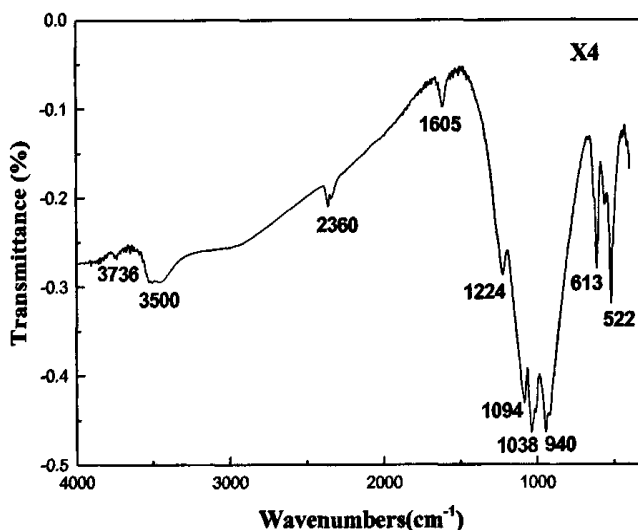


图 2-21 X4 的红外光谱谱图

2.4.2.5 差热-热重分析

X4 差热热重曲线如图 2-22 所示。从图中可以看到在 200 $^{\circ}\text{C}$ -350 $^{\circ}\text{C}$ 左右，产物失去约 3% 的重量，同时产生一个较弱的吸热峰，推测是由于晶体中结晶水的失去引起的。在 390 $^{\circ}\text{C}$ -850 $^{\circ}\text{C}$ 产物失重 4% 并在相应的 DSC 曲线上显示一个吸热峰，推测是失去了有机模板剂吡啶。在 900 $^{\circ}\text{C}$ -1000 $^{\circ}\text{C}$ 产物失重 1.5% 并在相应的 DSC 曲线上显示一个较弱的吸热峰，推测是由于 PO_4^{3-} 转变成焦磷酸根所引起的。

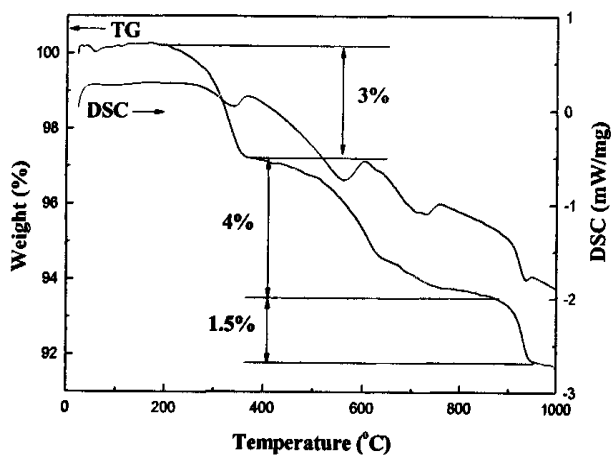


图 2-22 X4 的差热-热重谱图

2.4.2.6 固体紫外漫反射光谱分析

图 2-23 为 X4 与 CeCl_3 , $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ 的固体紫外漫反射光谱图。从图中我们也发现 X4 与 $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ 的图谱曲线比较类似：在 200nm 处有一个很尖锐的吸收峰，并且它们吸收边的位置都在 400nm 左右，由此推测产物 X4 中的铈可能为四价铈。

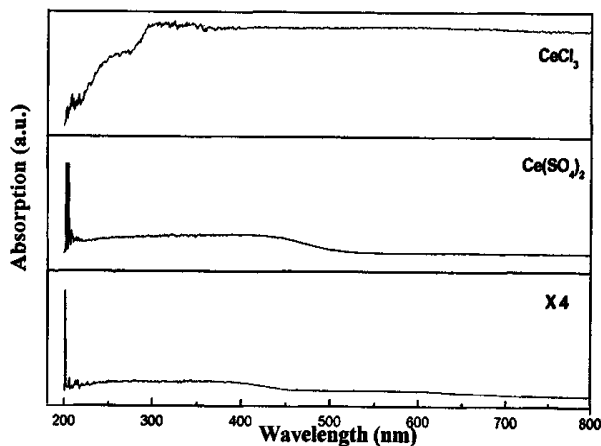


图 2-23 X4 与 $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$, CeCl_3 的固体紫外漫反射光谱图

2.4.3 化学式推断

红外光谱表明产物 X4 中含有有机物吡啶；热重分析结果显示产物中含有结晶水 3%，含有有机物吡啶 4%；根据 EDS 能谱分析取 Ce:P=1:1；而从紫外吸收谱图中推断 Ce 可能为四价。

结合上述的分析结果，推测 X4 的化学式为： $(C_5NH_5H)Ce^{IV}_7O_2(PO_4)_7(OH)_4$ 。

2.5 一种新型丝状磷酸铈晶体的合成与表征

2.5.1 晶体的合成

在合成 X4 的体系中，得到了新型的磷酸铈晶体，所以在与其相似的体系下，通过改变铈源的用量，合成了一些不同形貌的产物(X5, X7, X8)，其中产物 X8 为新型的丝/棒状磷酸铈晶体，合成条件如表 2-7 所示。

表 2-7 合成条件

样品	反应物摩尔比				T (°C)	t (d)
	$Ce(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$	H_3PO_4	C_5H_5N	H_2O		
X5	1.0	3.0	1.0	960	140	4
X7	0.8	3.0	1.0	960	140	4
X8	0.5	3.0	1.0	960	140	4

2.5.2 晶体的表征

2.5.2.1 SEM 表征

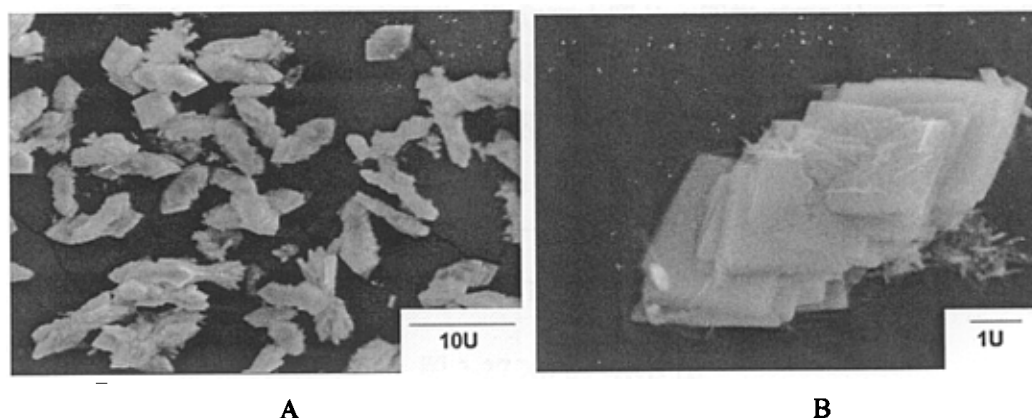


图 2-24 X7 的 SEM 照片

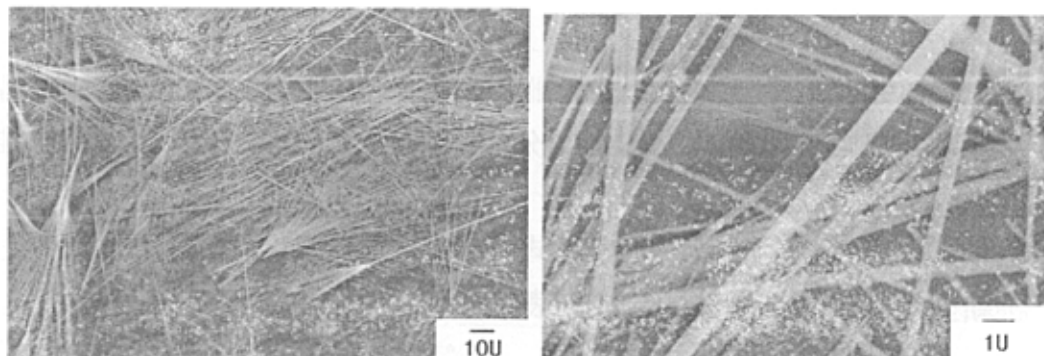


图 2-25 X8 的 SEM 照片

对合成的产物 X5, X7 和 X8 进行了扫描电镜表征, 如上图所示。

由图 2-24 可以看到 X7 晶体的形貌主要是“蝴蝶结”形, 但是在晶体表面也能发现许多细小的丝状物质。而进一步的观察发现所谓的“蝴蝶结”其实是长、宽约为 2-3 微米, 厚度约为 20 纳米的片状晶体叠加而成的。

由图 2-25 可以看到 X8 晶体的主要形貌为棒状/丝状, 而且产率较高。进一步放大观察发现产物样品的长度从几十到几百个微米不等, 其直径约为 5-10 纳米。

对比 X5, X7 和 X8, 我们可以得到如下的结论: 在此体系中, 随着铈的含量 Ce:H₂O 的比由 1:960 降低到 0.5:960, 发现产物的形貌由片状→片状和细丝/棒状共存→细丝/棒状晶体慢慢演变, 说明随着反应体系中铈含量的降低, 片状晶体更趋向于更薄更细的方向生长, 并最终长成细丝/棒状的晶体。

2.5.2.2 X 射线衍射分析

图 2-26 为 X7 的 XRD 衍射图谱, 从图中发现衍射峰强度较低, 说明产物结晶性较差。图 2-27 是 X8 的 XRD 谱图。从图中可以看出此化合物的 XRD 衍射峰比较强, 证明其结晶性比较好。同时我们还发现在 10° 以前有一个较小的衍射峰, 我们推测其具有微孔或层状结构, 但是层状或微孔结构可能发育不是很完善因而其衍射峰强度较弱。

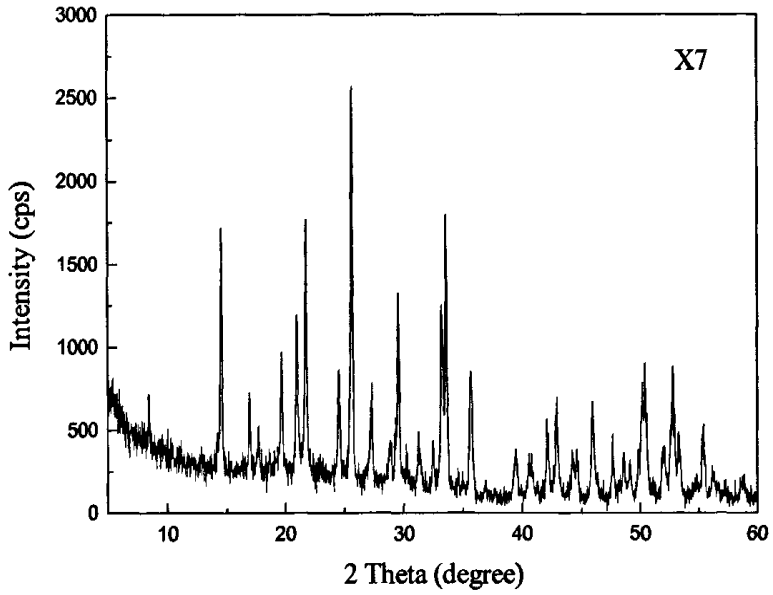


图 2-26 X7 的 XRD 图

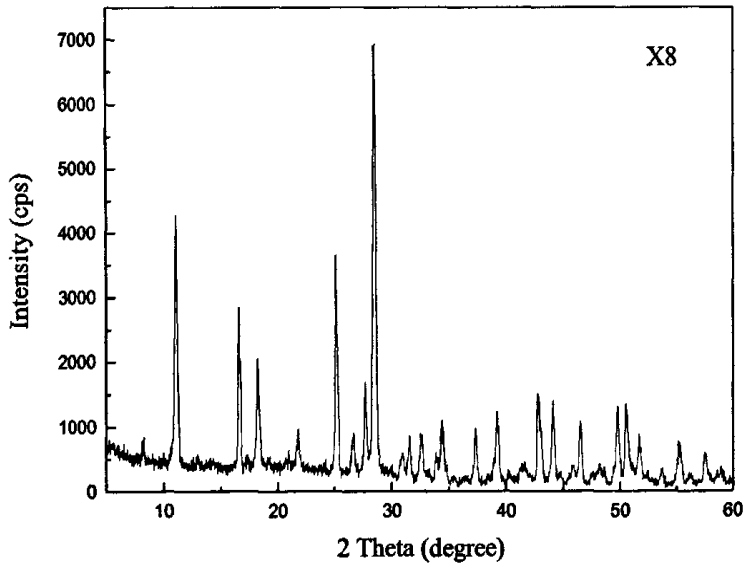


图 2-27 X8 的 XRD 图

2.5.2.3 能谱分析

图 2-28 与表 2-8 分别为 X7 的能谱谱图及其分析结果。

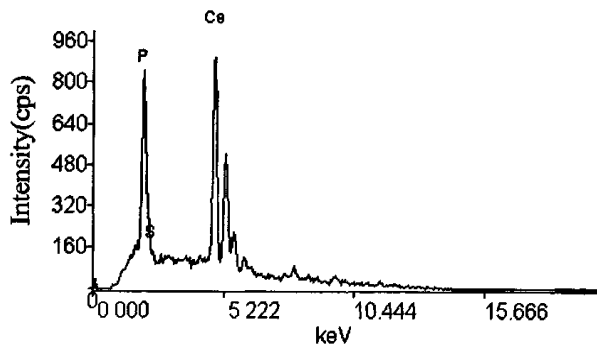


图 2-28 X7 的 EDS 能谱谱图

表 2-8 X7 的 EDS 能谱分析结果

元素	k 比	ZAF 修正值	重量百分比%	原子百分比%
P --(Ka)	0.09341	0.8286	10.4617	34.5792
S --(Ka)	0.00000	1.0000	0.0000	0.0000
Ce--(La1)	0.90659	0.9396	89.5383	65.4208

由上表所提供的原子百分比，计算出 X7 中 Ce:S:P=2:0:1。

图 2-29 与表 2-9 分别为 X8 的能谱谱图及其分析结果。

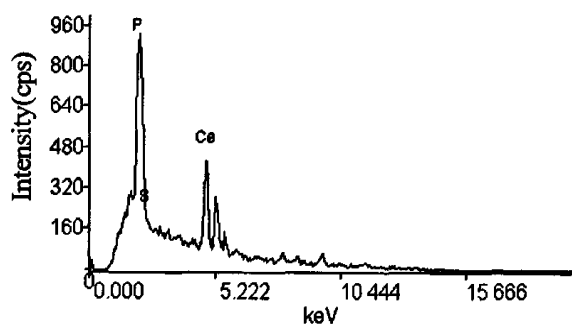


图 2-29 X8 的 EDS 能谱谱图

表 2-9 X8 的 EDS 能谱分析结果

元素	k 比	ZAF 修正值	重量百分比%	原子百分比%
P --(Ka)	0.11552	0.8261	12.7887	39.8813
S --(Ka)	0.00000	1.0000	0.0000	0.0000
Ce--(La1)	0.88448	0.9275	87.2133	60.1187

由上表所提供的原子百分比，计算出 X8 中 Ce:S:P=3:0:2。

2.5.2.4 红外光谱分析

从 SEM 中发现 X7 不纯，有杂相存在，从 XRD 中可知其结晶性不好，而 X8 相对来讲晶体较为完美，从 XRD 也可以得出其结晶性较好，物相比较纯。所以对 X8 进行进一步表征。

下图为样品 X8 的红外光谱谱图。其吸收峰可作如下归属： 3397cm^{-1} 的吸收峰可归属为 O-H 基团的伸缩振动吸收； 1623cm^{-1} 的吸收峰可归属为 NH_2 的剪式振动或者是 C=C 伸缩振动吸收； 1402cm^{-1} 的吸收峰可归属为胺的振动吸收； 1040cm^{-1} ， 949cm^{-1} 的吸收峰可归属为 =C-H 变形振动吸收； 641cm^{-1} ， 528cm^{-1} 的吸收峰可归属为 PO_4 的振动吸收。该化合物的红外光谱分析进一步证明了有机模板剂被引入了结构。

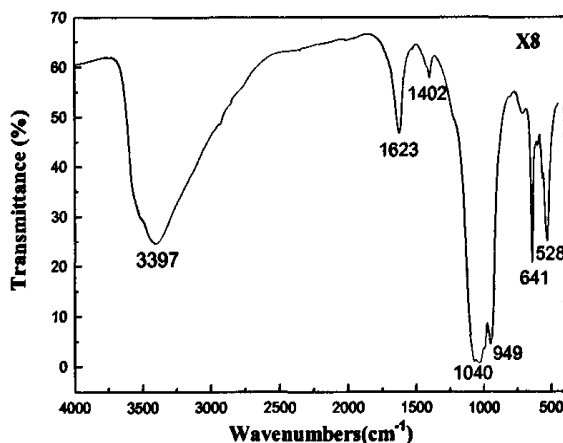


图 2-30 X8 的红外光谱谱图

2.5.2.5 差热-热重分析

X8 的差热热重图谱如图 2-31 所示。从图中可以看到在 200°C 左右，产物失去约 3% 的重量，同时产生一个较弱的吸热峰，推测是由于晶体中的吸附水的失去吸收了一

定的热量。在 320°C-400°C 产物失重 21%并在相应的 DSC 曲线上显示一个吸热峰，推测是晶体中结晶水的脱去所致，而在 400°C-580°C 产物失重 31%并在相应的 DSC 曲线上显示一个放热峰，推测是失去了有机模板剂吡啶引起的。

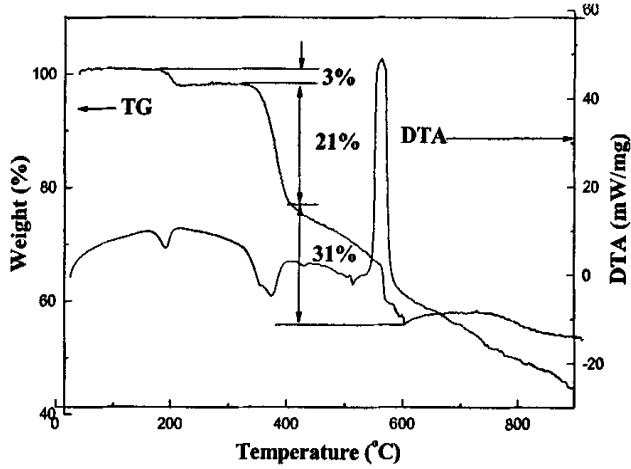


图 2-31 X8 的差热-热重谱图

2.5.2.6 紫外吸收光谱分析

图 2-32 为 X8 与 CeCl_3 、 $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ 的紫外可见吸收光谱图。从图中可以看到 X8 与 $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ 的图谱曲线比较类似，它们吸收边的位置都在 400nm 左右。由此可以推断出样品 X8 中的铈可能为四价。

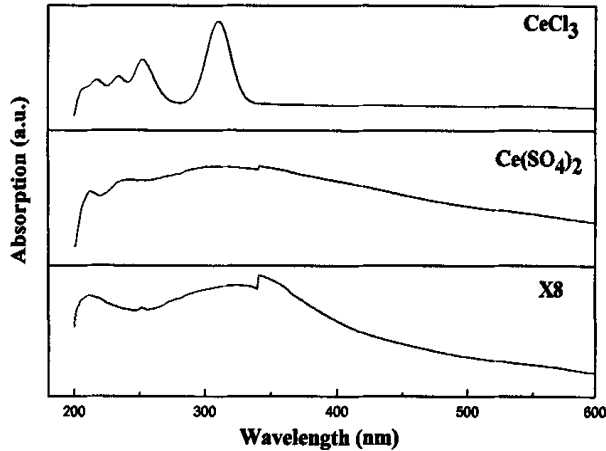


图 2-32 X8 与 $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ 、 CeCl_3 的紫外可见吸收光谱图

2.5.3 化学式推断

对 X8 的化学式进行了推算。通过红外得知样品中含有有机物吡啶，通过热重得知产物中含有羟基和结晶水 21%，吡啶的含量为 31%，另外表面吸附水含量为 3%，在计算中应该予以排除。通过能谱分析我们知道 Ce:S:P=3:0:2。从紫外可见光谱结果可知化合物中 Ce 的化合价可能为+4 价。结合以上的红外、热重、能谱、紫外的分析，推测产物 X8 的化学式为： $(C_5NH_5H)_9Ce^IV_6(PO_4)_4(OH)_{21} \cdot 7H_2O$ 。

2.6 小结

利用水热合成法，分别合成了几种新型的硫酸铈/磷酸铈晶体，并对其进行了 XRD、SEM、EDS、TG-DTA(DSC)、UV-VIS 等表征，并总结了合成规律。

首先，以二乙烯三胺为模板剂合成了新型的针/棒状硫酸铈晶体。通过红外光谱分析，可知产物中含有有机物二乙烯三胺，热重结果表明产物中可能含有 3%的羟基和 47%的二乙烯三胺，能谱结果表明 Ce、S、P 的原子比为 Ce:S:P=1:2:0。结合红外、热重和能谱的分析，推算出产物可能的化学式为： $(C_4H_{13}N_3H)_3Ce^{III}(SO_4)_2(OH)_2$ 。实验证明合成 X1 对反应温度的要求比较苛刻，只有在 120°C 条件下才能合成得到 X1，而磷酸和硫酸在实验中都分别起到了反应物和调整溶液 pH 值的作用，两者缺一不可。

其次，以吡啶为有机模板剂，合成了新型的双棱锥形硫酸铈晶体。X 射线单晶结构解析表明此晶体属于正交晶系，其晶胞参数为 $a = 6.8025 \text{ \AA}$ ， $b = 8.4725 \text{ \AA}$ ， $c = 17.1921 \text{ \AA}$ 。通过红外和热重的分析发现产物中含有有机物吡啶，结合热重、能谱、紫外吸收光谱的分析结果，推算出产物可能的化学式为： $(C_5NH_5H)_2Ce^{III}O(SO_4)(OH)$ 。在实验中发现只有在 140°C 时才能合成得到 X2，说明制备 X2 对反应温度的要求比较苛刻，而磷酸和硫酸在实验中也都分别起到了反应物和调整溶液 pH 值的作用。

在 X2 晶体制备的基础上，不使用硫酸，调变体系中水的含量获得新型结晶性产物。研究了水量对晶体形成规律的影响。结果表明随着 $H_2O:Ce$ 的摩尔比由 240:1 增加到 960:1，均可获得相同产物相，且产物形貌由破碎的片状晶体向规则的片状晶体转变，并伴随晶体尺寸的增大。这可能是由于反应物中水含量的增加，溶液变稀，首先促进了晶体的生长(X4)，随着水含量的进一步增加，产物中出现了少许杂相(X5)。当水量增至 $H_2O:Ce=1200:1$ 时，产物 X6 的 XRD 表明其为不同于前的新物相，形貌为花状类球晶体。可见水的量对晶体产物的生成、尺寸及种类具有明显的调变作用。对片状晶体 X4 进行进一步分析，其 XRD 谱图中前三个峰在 8.14°、16.68°和 25.22°处，两相邻衍射峰之间的间距都为 8.54°，推测其极有可能为层状化合物，并计算出其层间距为

10.85Å。结合红外、热重、能谱、紫外吸收光谱的分析结果，推算出该产物可能的化学式为： $(C_5NH_5H)Ce^{IV}_7O_2(PO_4)_7(OH)_4$ 。

在相同的体系中，通过进一步调变起始反应物中铈的含量，又获得了第四种新型结晶性产物。合成中发现，当 Ce:H₂O 的比由 1:960 降低到 0.5:960，XRD 分析结果表明生成了不同的产物相，同时产物的形貌由片状→片状和细丝/棒状共存→细丝/棒状晶体慢慢演变，说明该反应体系中铈含量的微小变化即会导致新物相的生成。晶体 X8 的 XRD 谱图在 10° 以前有一个较小的衍射峰说明其可能具有微孔或层状结构。红外和差热-热重分析从不同角度证明了有机物被成功地引入到晶体结构中，并由热重曲线给出有机物的含量。结合红外、热重、能谱、紫外吸收光谱的分析结果，推算出产物可能的化学式为： $(C_5NH_5H)_9Ce^{IV}_6(PO_4)_4(OH)_{21} \cdot 7H_2O$ 。

3 三斜晶系亚磷酸氢铈纳米棒的合成与表征

3.1 实验部分

目前文献报道的合成 CeP 纤维方法通常需要较高的反应温度（高于 95°C）^{[68][69]}。本研究改进了传统的制备磷化铈(CeP)^{[70][71]}的方法，通过调整反应物中铈的含量，在较低的温度下得到三斜晶体 $\text{Ce}(\text{H}_2\text{PO}_2)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 纳米棒。这种 $\text{Ce}(\text{H}_2\text{PO}_2)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 纳米棒具有较好的蓝色，橙色和红色的发光特性，而目前还没有关于具有发光效应的纳米三斜 $\text{Ce}(\text{H}_2\text{PO}_2)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 晶体的报道。

3.1.1 原料与试剂

硝酸铈胺：化学式 $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ ，纯度 AR，北京化学试剂公司

磷酸：化学式 H_3PO_4 ，纯度 GR，浓度 85%，北京化学试剂公司

硫酸：化学式 H_2SO_4 ，纯度 AR，浓度 95~98%，北京化学试剂公司

去离子水：化学式 H_2O

202-1型电热恒温干燥箱，天津市泰斯特仪器有限公司

SRJX-4-13型箱式电阻炉，北京电炉厂

DF-II型集热式磁力搅拌器，江苏省金坛市医疗仪器厂

3.1.2 实验方法与实验流程

3.1.2.1 实验方法

首先将磷酸和硫酸用去离子水配成一定的浓度，然后将一定量的硝酸铈胺加入已配好的磷酸和硫酸溶液搅拌溶解，待反应物搅拌均匀后再装入有聚四氟乙烯衬里的反应釜中，旋紧反应釜盖，使其在一定温度下晶化，经过低速离心、水洗、室温干燥得到最终产物。

3.1.2.2 实验流程

下图为本实验的流程图。

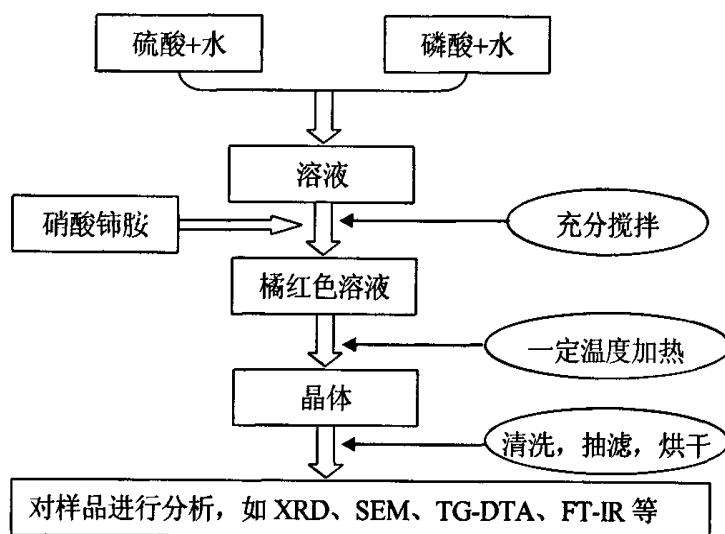


图 3-1 实验流程图

3.1.3 表征方法

S-250 mk3 扫描电镜附带 EDS 能谱仪；日本 MAC 仪器公司 M21XRHF 型 21KW 超大功率 X 射线衍射仪；NicoletImpact 410FTIR 光谱仪；Rigaku Thermoflex TAS 200 热重分析仪，升温速度 10°C/min；UV757CART:VER1.2 紫外可见光谱仪；F4500 荧光分光光度计。

1. SEM 表征

仪器：JSM-35CF 型扫描电子显微镜，日本 JEOL 公司

实验条件：分辨率 60nm，加速电压 15kv，放大倍数最大 10000 倍。

2. X 射线衍射分析

仪器：X'Pert PRO MPD 多功能 X-射线衍射仪，荷兰帕纳科公司

实验条件：激发源 Cu 靶($\lambda=1.5406\text{\AA}$)，工作电流 150mA，工作电压 40KV，测试范围 10-70°。

3. 红外光谱分析

仪器：Nicolet Impact 410FTIR 光谱仪，美国 Nicolet 公司

实验条件：KBr 压片，测量波数范围为 400-4000 cm^{-1}

4. 差热热重分析

仪器：Rigaku Thermoflex TAS 200 热重分析仪，日本理学电机公司

实验条件：空气流量 45ml/min，以 10°C/min 速率升温至 1000 °C。

5. 紫外吸收光谱分析

仪器：UV757CRT:VER1.2 紫外可见光谱仪，上海

实验条件：测试波长范围 200-800 nm，光源为钨卤素灯和 DD2.5 氙灯

6. X 射线光电子能谱分析

仪器：ESCALABMKII 型电子能谱仪，英国 VG 科学仪器公司

用于表面的成分分析和表面元素化学状态的分析

7. 光致发光光谱分析

仪器：F4500 荧光分光光度计，日本日立公司

实验条件：测试波长范围 300-750nm

3.1.4 产物的合成

为了合成该物质，我们对各种条件进行了许多调变，在此只列出了一些比较典型的反应条件，具体的反应物配比，反应时间和反应温度，具体如下表所示。

表 3-1 三斜晶系亚磷酸氢铈纳米棒的合成配比

样品	反应物摩尔比			pH	T (°C)	t (hr)
	(NH ₄) ₂ Ce(NO ₃) ₆	H ₂ SO ₄	H ₃ PO ₄			
1	0.02M 30 ml	0.5M 50 ml	6 M 50 ml	0.5	50	24
2	0.04M 30 ml	0.5M 50 ml	6 M 50 ml	0.5	50	24
3	0.02M 30 ml	0.5M 50 ml	6 M 50 ml	2	80	24
4	0.04M 30 ml	0.5M 50 ml	6 M 50 ml	2	80	24
5	0.02M 30 ml	0.5M 50 ml	6 M 50 ml	0.5	80	24
6	0.04M 30 ml	0.5M 50 ml	6 M 50 ml	0.5	80	24

由上表可知在温度为 50 °C，pH 为 0.5 的反应条件下，我们合成了形貌规则均一样品 1 和 2。在对反应温度和 pH 值进行了调变后没有得到形貌规则均一的产物。这说明反应温度和 pH 值在此实验中起着重要的作用。

3.2 结果与讨论

3.2.1 SEM 表征

反应体系中铈的含量影响着产物的尺寸，我们用不同浓度的铈制备了不同尺寸的产物。图 3-2 是反应温度在 50 °C，pH 值在 0.5 的条件下，当初始溶液中铈含量不同得

到产物的扫描电镜照片，其中(a), (b)为样品 1(0.02M Ce 制得)的 SEM 图，(c),(d)为样品 2 (0.04M Ce 制得)的 SEM 图。而在其他条件下均未能得到形貌规则均一的晶体。



图 3-2 $\text{Ce}(\text{H}_2\text{PO}_2)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 纳米棒的扫描电镜图

(a), (b)为样品 1, (c), (d) 为样品 2

如图 3-2 所示，产物均为直径在 50-80nm 的范围内，长度在几百个纳米到几微米范围的纳米棒。反应温度和初始溶液的 pH 值对纳米棒的生长有重要的影响，只有在温度为 50°C，pH<1 的时候才能得到纳米棒。随着反应温度的逐渐增加， $\text{Ce}(\text{H}_2\text{PO}_2)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 纳米材料的形貌逐渐改变，在 80°C，得到了更大且形状不规则的晶体。当 pH>1 时，只得到了不规则形貌的晶体。

3.2.2 X 射线衍射分析

对上述两个产物都做了粉末 X 射线衍射表征,发现两者的 XRD 完全一致。图 3-3 为样品 1 的粉末 X 射线衍射图,对比标准 PDF 卡片,发现其为三斜晶系的 $\text{Ce}(\text{H}_2\text{PO}_2)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 。图 3-4 为样品 1 及其在 900°C 煅烧 3 个小时后的样品的 XRD 谱图,通过对照标准 PDF 卡片,我们发现样品经过煅烧,产物由原来三斜晶系的 $\text{Ce}(\text{H}_2\text{PO}_2)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 转变为单斜晶系的 CePO_4 。

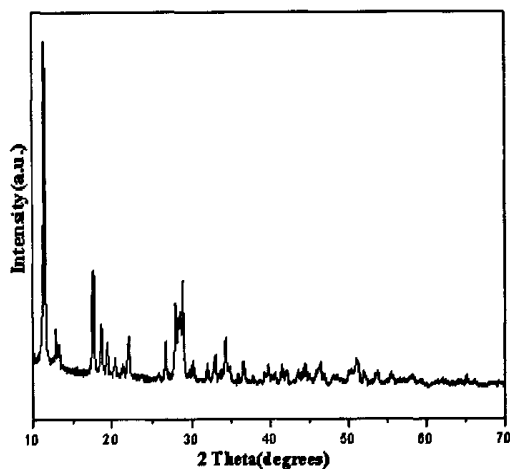


图 3-3 样品 1 的 XRD 图

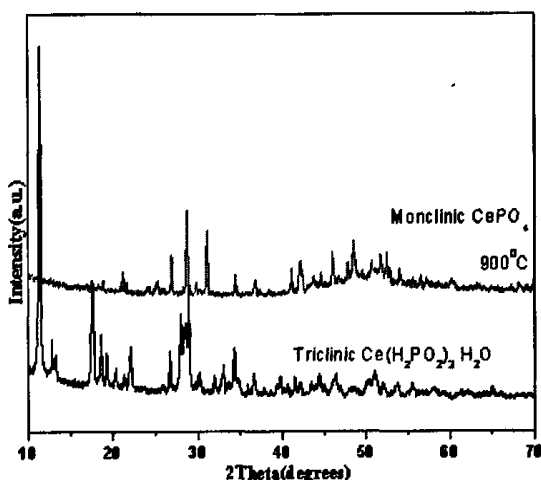


图 3-4 样品 1 煅烧前后的 XRD 图

3.2.3 X 射线光电子能谱(XPS)表征

样品的X射线光电子能谱(XPS)如下图所示。图3-5a为 $\text{Ce}(\text{H}_2\text{PO}_2)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 纳米棒的XPS全谱图。谱图能量校正以碳($\text{C}1\text{s} = 284.6 \text{ eV}$) 作为参比。XPS的数据表明,在样品的表面没有明显的杂质。结果表明磷元素完全以 PO_4^{3-} 的形式存在(图3-5c)铈以 Ce^{3+} 的形式存在(图3-5b),没有发现 Ce^{4+} 的存在。 PO_4^{3-} 中的 $\text{P}2\text{P}_{3/2}$ 的结合能为 133.30 eV , Ce^{3+} 中的 $\text{Ce}3\text{d}_{3/2}$ 轨道的结合能为 885.10 eV 。这些结果与文献的数据也非常吻合^[72]。XPS结果证明采用本实验的条件,不需要通氮气,铈就可以以 Ce^{3+} 的形式稳定存在^[71]。

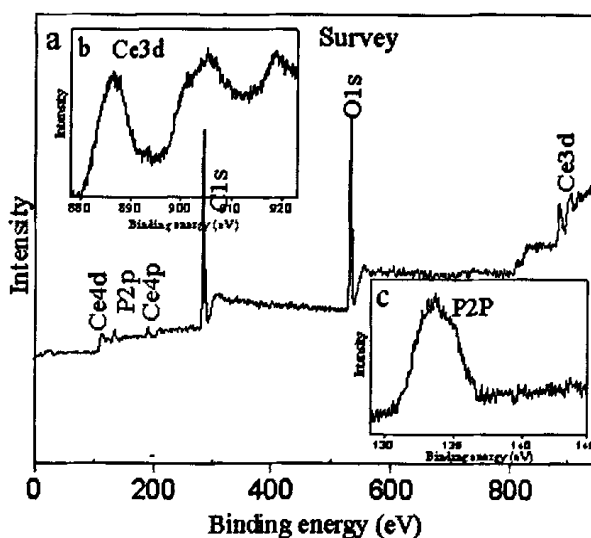
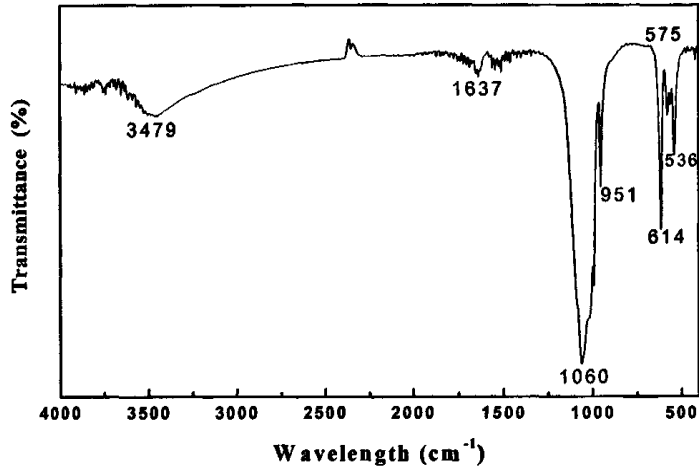


图 3-5 $\text{Ce}(\text{H}_2\text{PO}_2)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 纳米棒的 XPS 谱图
(a)测量谱图, (b) $\text{Ce}3\text{d}$ 区, (c) $\text{P}2\text{p}$ 区

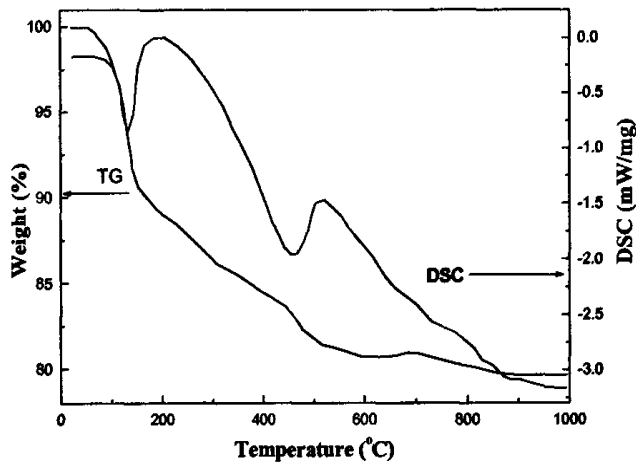
3.2.4 红外光谱分析

对样品 1 进行了红外光谱的表征。根据文献对其吸收峰可作如下归属:在 536 、 575 、 614 、 951 和 1060cm^{-1} 的吸收峰可以归属为 PO_4 的伸缩振动峰。在 1637 和 3479cm^{-1} 位置的峰可能是样品中的水分子所引起的。这在后面的差热热重的分析中也有进一步的证明。

图 3-6 $\text{Ce}(\text{H}_2\text{PO}_2)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 纳米棒的 FT-IR 谱图

3.2.5 差热-热重分析

下图为 $\text{Ce}(\text{H}_2\text{PO}_2)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 纳米棒的差热热重曲线。由图可知，在 $100\text{-}120^\circ\text{C}$ 有一个吸热峰，并且产生了一定的失重，分析是由于结合水的脱去导致的。而另一个吸热峰出现在 $400\text{-}500^\circ\text{C}$ ，这是由于三斜晶系的 $\text{Ce}(\text{H}_2\text{PO}_2)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 发生了相变，变成了单斜晶系的 CePO_4 ，总的失重量约为 23%。

图 3-7 $\text{Ce}(\text{H}_2\text{PO}_2)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 纳米棒的差热-热重图

3.2.6 紫外吸收光谱分析

图3-8为 $\text{Ce}(\text{H}_2\text{PO}_2)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 纳米棒及其进行 900°C 煅烧后(图3-8c)样品的紫外吸收光谱图。由图可知,采用浓度为 0.02M (图3-8a)和 0.04M (图3-8b)的铈溶液制备的样品在 220nm 和 305nm 附近存在两个明显的吸收峰,它们可以认为是由于 Ce^{3+} 中f-d电子跃迁引起的^[73]。

900°C 煅烧样品的紫外可见光谱中(图3-8c),存在三个吸收峰,分别位于 220 , 240 和 285nm 处。在文献^[70]中CeP材料需要经过高温煅烧才能显示紫外吸收,而采用水热制备的样品的紫外可见光谱中没有任何吸收峰。显然,我们制备得到的纳米材料中具有较好的光学特性。

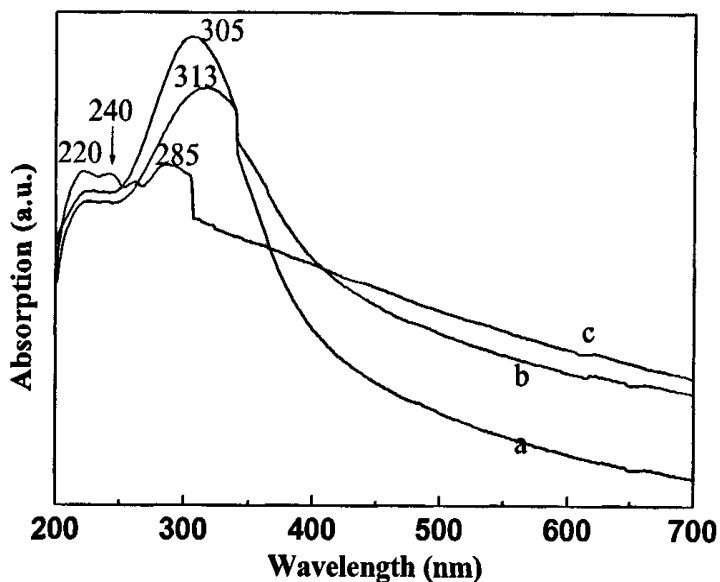


图 3-8 $\text{Ce}(\text{H}_2\text{PO}_2)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 纳米棒的紫外吸收图谱

(a) 0.02M Ce 制备的样品 (b) 0.04M Ce 制备得到的样品 (c) 900°C 煅烧后的样品

3.2.7 光致发光光谱分析

将未煅烧的样品和煅烧后的样品配成稀释的胶状溶液测试其发光光谱,其激发波长为 $\lambda=277\text{nm}$,结果如下图所示。

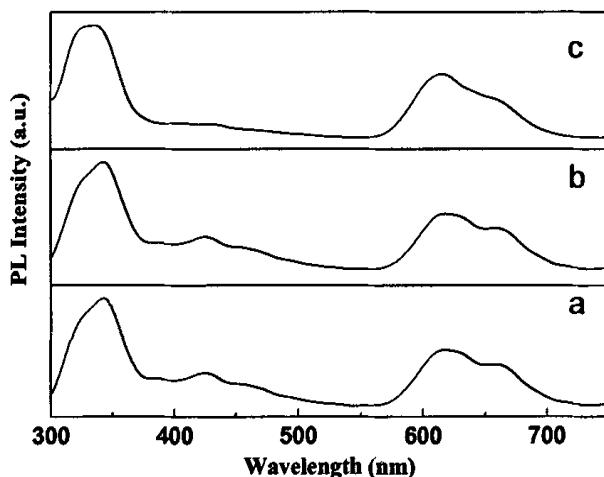


图 3-9 $\text{Ce}(\text{H}_2\text{PO}_2)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 纳米棒的光致发光图谱

(a) 0.02M Ce 制备的样品 (b) 0.04M Ce 制备得到的样品 (c) 900°C 煅烧后的样品

如图3-9所示，未煅烧的样品在342nm处有较强的发光，而煅烧后的样品则位于333nm。在未煅烧样品的荧光光谱（图3-9a）中425nm，617nm，660nm处存在的发射峰分别对应为可见的蓝色，橙色和红色荧光发射峰。煅烧后的样品的橙色可见荧光发射峰则位于614nm处，其激发波长为 $\lambda=277\text{nm}$ ，与 Ce^{3+} 离子的d-f跃迁相对应^{[70][74]}。

3.3 小结

采用水热合成法在较低的温度下合成了三斜晶系的亚磷酸氢铈纳米棒。XRD分析表明：该产物为三斜晶系的 $\text{Ce}(\text{H}_2\text{PO}_2)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ，在900°C煅烧3个小时后的样品转变为单斜晶系的 CePO_4 。XPS结果表明铈以 Ce^{3+} 的形式稳定存在，紫外吸收光谱分析进一步证明了这一点。红外光谱分析和热重分析都证明了晶体中结合水的存在，光致发光图谱表明该纳米棒具有良好的蓝、橙和红色的荧光发射效应。此外，本实验条件温和简单，没有用表面活性剂，不需要高的反应温度，这种简单的合成方法可以被广泛的用于更大规模的生产发光材料上。

结 论

本研究通过水热合成法，成功制备了几种有机模板的铈基硫酸盐/磷酸盐晶体和具有发光特性的亚磷酸氢铈纳米棒，研究了各种材料的合成规律，并对合成材料进行了 XRD、SEM、EDS、TG-DTA、IR、UV-VIS、XPS、PL 等表征。

1. 以二乙烯三胺为有机模板剂，合成得到了针状的硫酸铈晶体 (X1)。合成规律研究证明该晶体的合成对反应温度的要求比较苛刻，只有在 120°C 下才能获得。虽然产物中没有磷酸根存在，但磷酸在反应过程中的 pH 值调节作用是产物合成的必要条件。根据各种表征结果，推断该晶体的可能化学式为 $(C_4H_{13}N_3H)_3Ce^{III}(SO_4)_2(OH)_2$

2. 利用吡啶作为有机模板剂制备了一种双棱锥硫酸铈晶体 (X2) 和两种磷酸铈晶体 (X4、X8)。反应温度是硫酸铈晶体合成中较为关键的影响因素。通过进一步调变反应体系中水和铈的含量分别得到了片状 (X4) 和丝状 (X8) 的磷酸铈晶体，其中片状晶体 (X4) 可以在较宽的 $H_2O:Ce$ 范围内获得。而丝状晶体 (X8) 对铈含量的变化极为敏感。综合分析结果推断这些产物可能的化学式分别为： $(C_5NH_5H)_2Ce^{III}O(SO_4)(OH)$ 、 $(C_5NH_5H)Ce^{IV}_7O_2(PO_4)_7(OH)_4$ 和 $(C_5NH_5H)_9Ce^{IV}_6(PO_4)_4(OH)_{21} \cdot 7H_2O$ 。

以上研究结果表明在以水热合成法制备有机模板的新型化合物的反应中，有机胺的选择对决定产物的结构起着重要作用。当有机胺的性质和形状与骨架相匹配时，有机胺在化合物的形成过程中易于发挥结构导向剂的作用。芳香性的环状有机物（如吡啶）作为模板剂的使用，比直链有机物更容易得到三维开放骨架结构。在今后的实验中，我们将选用更多的芳香性的环状有机物作为有机模板剂来进行合成，以有利于我们更好地开发设计铈基二维层状和三维骨架结构，合成出更多的具有层孔结构的铈基材料。

3. 在反应温度为 50°C 的条件下，我们成功合成了具有良好的蓝、橙和红色的荧光发射效应的新型的三斜晶系 $Ce(H_2PO_2)_3 \cdot H_2O$ 纳米棒。实验条件温和简单，没有使用有机模板剂和表面活性剂，这种简单廉价的合成方法有望被广泛的用于大规模的发光材料生产上。

另外，我们也注意到有机模板剂及表面活性剂在纳米材料制备中的作用，模板剂能通过化学相互作用或反应物与模板之间的超分子识别对无机材料的成核、生长及组装过程进行有效的调控，起着结构引导的作用，从而得到具有特定形态、大小与结构的纳米材料。在将来的实验中，还可以利用一些具有特殊性能的有机模板剂来尝试合成具有特定形貌的铈基发光纳米材料。

此外本研究的工作重点集中于铈基新型材料的合成，对得到的产物性质研究以及应用方面的研究较少，对反应机理的研究也不够深入，这些研究的全面展开有待于今后的进一步研究。

参考文献

- [1] 吴文远. 稀土冶金学. 北京: 化学工业出版社, 2005.
- [2] 徐光宪. 稀土. 第二版下册. 北京: 冶金工业出版社, 1995.
- [3] Dong X T, Liu Z R, Yang K S, et al. Preparation and properties of rare earth hydroxides and oxides ultrafine powders in alcohol. *Chin. Chem. Lett.*, 1995, 6(11): 1017-1020
- [4] 盐川二郎. 稀土的最新应用技术. 北京: 化学工业出版社, 1993.
- [5] Byrappa K. *Prog. Cryst. Growth Charact. Mater. B*, 1986, 24: 163-196
- [6] 徐跃华. 新型磷酸盐的水热合成、表征与电导性能研究: 博士学位论文. 吉林: 吉林大学, 1996.
- [7] Alberti G, Costantino F, Gergorio D, et al. Crystalline insoluble salts of polybasic metals- II synthesis of crystalline Zirconium or Titanium phosphate by direct precipitation. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1968(30): 295-304
- [8] Herman R G, Clearfield A. Ion exchange in aqueous-organic solvents. II. Invasion of electrolytes and distribuion of metal ions in an anion exchanger. Water-methanol, -ethanol, and -propanol. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1975, 37: 1697-1704
- [9] Herman R G, Clearfield A. Crystalline cerium (IV) phosphate I. The ion exchange characteristics with alkall matel ions. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1976, 38: 853-857
- [10] Herman R G, Dominguez J M. *Mat. Res. Bull.*, 1984, 19: 905-914
- [11] Zsinka L, Szirtes L, Mink J. Infrared and X-ray measurements of various inorganic ion exchangers. *J. Chromatography*, 1974, 102: 109-116
- [12] Zsinka L, Szirtes L, Vanso L, et al. Thermoanalytical investigation of crystalline cerium phosphate. *J. Therm. Anal.*, 1978, 14: 245-251
- [13] Rey-Bueno F, Villafranca-Sanchez E, Mata-Arjona A, et al. Surface properties of fibrous cerium(IV) and thorium(IV) phosphates. *Mater. Chem. Phys.*, 1989, 24: 99-109
- [14] Yu R B, Wang D, Takei T, et al. Novel open framework material: cerium oxyfluoride with CeO_6F_2 dodecahedron. *Chem. Mater.*, 2000, 12: 3527-3529
- [15] Yu R B, Wang D, Takei T, et al. A novel open-framework cerium phosphate fluoride: $(NH_4)[CeF_2(PO_4)]$. *J. Solid State Chem.*, 2001, 157: 180-185
- [16] Yu R B, Wang D, Chen Y F, et al. A novel open-framework cerium sulfate hydrate: synthesis and characterization. *Chem. Lett.*, 2004, 33: 1186-1187
- [17] Wang D, Yu R B, Feng S H, et al. The first organically templated layered cerium phosphate sulfate: $[enH_2]_{0.5}[Ce^{III}(PO_4)(HSO_4)(OH)_2]$. *Chem. Lett.*, 2002, 1120-1121

- [18] Yu R B, Wang D, Ishiwata S, et al. Synthesis and characterization of the first organically templated layered cerium phosphate fluoride: $[(\text{CH}_2)_2(\text{NH}_3)_2]_{0.5}[\text{Ce}^{\text{IV}}\text{F}_3(\text{HPO}_4)]$. *Chem. Lett.*, 2004, 33(4): 458-459
- [19] Rocha J, Ferreira P, Carlos L D, et al. The first example of a microporous framework cerium-silicate. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 2000, 39: 3276-3279
- [20] Yu R B, Wang D, Takano M, et al. Crystallization of zirconium phosphates from organic medium with hydrothermal technique: effects of synthesis conditions. *J. Ceram. Soc. Jpn.*, 2004, 112 (5): 26-29
- [21] Yu R B, Wang D, Takei T, et al. A novel open-framework cerium phosphate fluoride: $(\text{NH}_4)[\text{Ce}^{\text{IV}}\text{F}_2(\text{PO}_4)]$. *J. Solid State Chem.*, 2001, 157: 180-185
- [22] Weber H P. Nd-ultraphosphate laser. *Appl. Phys. Lett.*, 1973, 22: 534-536
- [23] Byrappa K, Litwin BN. Hydrothermal synthesis of mixed phosphates of neodymium and alkaline metals. *J. Mater. Sci.*, 1983, 18: 703-708
- [24] Benabbas A. $\text{Na}_{2+x}\text{Nb}_6\text{P}_4\text{O}_{26}$: a novel niobium phosphate bronze isotypic of the $m=3$ member at the MPTBP family. *J. solid state chem.*, 1991, 95: 245-252
- [25] Hong H Y. Crystal structures and crystal chemistry in the system $“\text{Na}_{1+x}\text{Zr}_2\text{Si}_x\text{P}_{3-x}\text{O}_{12}$. *Mater. Res. Bull.*, 1976, 11: 173-182
- [26] Albesti G. Syntheses, crystalline structure, and ion-exchange properties of insoluble acid salts of tetravalent metals and their salt forms. *J. Acc. Chem. Res.*, 1978, 11(4): 163-170
- [27] Srivastava A M, Sobieraj M T, Valossis A, et al. Luminescence and Energy Transfer Phenomena in Ce^{3+} , Tb^{3+} Doped $\text{K}_3\text{La}(\text{PO}_4)_2$. *J. Electrochem. Soc.*, 1990, 137(9): 2959-2962
- [28] Byrappa K, Gopalakrishnan S. Synthesis and characterization of $\text{Na}_2(\text{R}, \text{Co}) \text{Zr}(\text{PO}_4)_3$ crystals. *Prog. Cryst. growth ch.*, 1985, 11: 89-107
- [29] Milligan W O. The structures of three lanthanide orthophosphates. *Inorg. Chim. Acta*, 1983, 70: 133-136
- [30] Lucas S, Champion E, Bregiroux D, et al. Rare earth phosphate powders $\text{RePO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Re}=\text{La}, \text{Ce}$ or Y)—Part I. Synthesis and characterization. *Solid State Chemistry*, 2004, 177: 1302-1311
- [31] Barrer R M. Hydrothermal chemistry of zeolite. London: Academic Press, 1982.
- [32] Breck D W. Zeolite molecular sieves: structure, chemistry, and use. New York: Wiley, 1973.
- [33] Bekkum H V, Flanigen E M, Jansen J C. Introduction to zeolite science and practice. Elsevier, Amsterdam. 1991.
- [34] 徐如人, 庞文琴, 屠昆岗. 沸石分子筛结构与合成. 长春: 吉林大学出版社, 1987.

- [35] Grandio P, Schneider F H, Schwartz A B, et al. Xylene Isomerization Over Zeolite Catalysts. Am. Chem. Soc. Meeting, Div. Petrol. Chem., 1971, 16(3): 70-77.
- [36] Chen N Y, Kaeding W W, Dwyer F G. Para-directed Aromatic Reaction over Shape-selective Molecular Sieve Zeolite Catalysis. J. Am. Chem. Soc. 1979, 101: 6783-6784
- [37] Lewis D W, Sankar G, Wyles J K, et al. Synthesis of a new microporous material using a computer designed template. Angew Chem Int. Ed. Engl. 1997, 36: 2675-2677
- [38] Lewis DW, Freeman C M, Catlow C R A, et al. Structure of iron-substituted ZSM- 5. J. Phys. Chem., 1995, 99: 2377-2383
- [39] Soghomonian V, Chen Q, Haushalter R C, et al. An inorganic double helix: hydrothermal synthesis, structure, and magnetism of chiral $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_4]\text{K}_4[\text{V}_{10}\text{O}_{10}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_4(\text{PO}_4)_7]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Science., 1993, 59(12): 1596-1599
- [40] Feng P, Bu X, Tolbert S H, et al. Synthesis and characterizations of chiral tetrahedral cobalt phosphates with zeolite ABW and related frameworks. J. Am. Chem. Soc., 1997, 119: 2479-2504
- [41] Neeraj S, Natarajan S, Rao C N R. A new open-framework zinc phosphate with intersecting helical channels. J. Chem. Soc. Chem. Commun., 1999: 165-166
- [42] 苏锵. 稀土元素—您身边的大家庭. 北京: 清华大学出版社, 2000.
- [43] 田君, 尹敬群. 稀土紫外线防伪油墨的制备. 精细化工, 1999, 16 (2) : 31-32
- [44] 王则民. 我国稀土转光膜的研究进展. 稀土, 2000, 21 (5) : 55-59
- [45] 杨遇春. 稀土漫谈. 北京: 化学工业出版社, 1999.
- [46] 朱文祥. 漫话国宝-稀土元素. 广西: 广西教育出版社, 1999.
- [47] 张志琨, 崔作林. 纳米技术与纳米材料. 北京: 国防工业出版社, 2000.
- [48] Bhargava R N, Gallagher D, Hong X, et al. Optical properties of manganese-doped nanocrystals of ZnS. Phy. Rev. Lett., 1994, 72: 416-419
- [49] Bhargava R N. Doped nanocrystalline materials-physics and applications. J. Lumin., 1996, 70: 85-94
- [50] Goldburt E T, Kulkarni B, Bhargava R N, et al. Size dependent efficiency in Tb doped Y_2O_3 nanocrystalline phosphor. J. Lumin., 1997, 72-74: 190-192
- [51] Gong X, Chen W J, Wu P F, et al. Photoluminescence and upconversion optical properties of the $\text{CaS}:\text{Sm}^{3+}$ nanocrystallites. Appl. Phys. Lett., 1998, 73(20): 2875-2877
- [52] Li Q, Gao L, Yan D. Effects of the coating process on powder. Nanostruct. Mater., 1997, 8: 825-829
- [53] Tissue B M. Synthesis and luminescence of lanthanide ions in nanoscale insulating hosts. Chem. Mater., 1998, 10: 2837-2845

- [54] 李丹, 吕少哲, 张继森等. $\text{Eu}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$ 纳米微晶的尺寸效应和表面态效应的研究. 发光学报, 2000, 21 (2): 134-138
- [55] 董万堂, 董绍俊等译. 无机固态反应. 北京: 科学出版社, 1985.
- [56] 程晓农, 孙秀娟, 杨娟等. 固相法合成负热膨胀性粉体 ZrW_2O_8 . 江苏大学学报, 2005, 7: 350-353
- [57] Anthony R. West. 固态化学及其应用. 上海: 复旦大学出版社, 1989.
- [58] 徐如人, 庞文琴. 无机合成与制备化学. 高等教育出版社, 2001.
- [59] 王丽, 王海波, 王涛等. CoFe_2O_4 纳米颗粒的结构、磁性以及离子迁移, 2006, 55 (12): 6515-6521
- [60] Roy D M, Roy R. An experimental study of the formation and properties of synthetic serpentines and related layer silicate minerals. *Am. Mineral.*, 1954, 39: 957-975
- [61] Iler. R K. *The Chemistry of Silica*. New York: Wiley, 1955.
- [62] Wang D, Yu R B, Kumada N, et al. Hydrothermal synthesis and characterization of a novel one-dimensional titanium glycolate complex single crystal: $\text{Ti}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O})_2$. *Chem. Mater.*, 1999, 11: 2008-2012
- [63] Wang D, Yu R B, Feng S H, et al. An effect synthetic route to giant magnetoresistance materials: hydrothermal synthesis and characterization of $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$. *Chem. Lett.*, 2003, 32: 74-75
- [64] Wang D, Yu R B, Kumada N, et al. Nonaqueous synthesis and characterization of a novel layered zirconium phosphate templated by mixed organic and inorganic cations. *Chem. Mater.*, 2000, 12: 956-960
- [65] 冯守华著. 水热合成化学基础. 吉林: 吉林大学出版社, 1992.
- [66] 徐叙瑑, 苏勉曾. 发光学与发光材料. 北京: 化学工业出版社, 2004.
- [67] (美)中西香尔, 索罗曼 P H. 红外光谱分析 100 例. 北京: 科学出版社, 1984.
- [68] Alberti G, Constantino U, Gregorio F, et al. Crystalline insoluble salts of polybasic metals-II synthesis of crystalline Zirconium or Titanium phosphate by direct precipitation. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1968(30): 295-304
- [69] Tang C C, Bando Y, Golberg D, et al. Cerium phosphate nanotubes: synthesis, valence state, and optical properties. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2005, 44: 576-579
- [70] Bu W B, Hua Z L, Chen H R, et al. Epitaxial Synthesis of Uniform Cerium Phosphate One-Dimensional Nanocable Heterostructures with Improved Luminescence. *J. Phys. Chem. B*, 2005, 109(30): 14461-14464

- [71] Wagner C D, Riggs W M, Davis L E, et al. Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy. New York: Perkin-Elmer Corporation. CT, 1979.
- [72] Pemba-Mabida J M, Lenzi M, Lenzi J, et al. XPS study of mixed cerium-terbium orthophosphate catalysts. Surf. Interface Anal., 1990, 15: 663-665
- [73] Bu W B, Chen H R, Hua Z L, et al. Surfactant-assisted synthesis of Tb(III)-doped cerium phosphate single-crystalline nanorods with enhanced green emission. J. Appl. Phys.Lett., 2004, 85(19): 4307-4309
- [74] Bu W B, Hua Z L, Zhang L, et al. Surfactant-assisted synthesis and photoluminescence of lanthanide phosphates single-crystalline nanowires/nanorods. J. Mater. Res., 2004, 19(10): 2807-2811

在学研究成果

一、 在学期间所获的奖励

2005-2006 年度 获北京科技大学 三好研究生

二、 在学期间发表的论文

[1] 徐焯明, 于然波, 邢献然, 王丹. 一种新型有机模板硫酸铈晶体的水热合成 .
中国稀土学报 . 2006, 24 : 344-346

[2] Xu Yeming, Yu Ranbo, Xing Xianran, Dan Wang. Hydrothermal Synthesis of a Novel Plate-Like Organically Templated Cerium Phosphate. The Joint Meeting of the 8th International Symposium on Hydrothermal Reactions and 7th International Conference on Solvothermal Reactions. Sendai, Japan. August 5-9, 2006.

[3] Ranbo Yu, Dan Wang, Xianran Xing, Yeming Xu, Kangmin Ok, P. Shiv Halasyamani. Novel Open-Framework Mixed Metal Tellurates: Synthesis and Structures. International Symposium on Zeolites and Microporous Crystals. Japan. July 31- August 2, 2006

致 谢

本工作是在于然波副教授的悉心指导下完成的，课题的每一步进展都与于老师的殷殷教导分不开。近三年来，她不仅在科研上给予我详尽细致的指导，在为人处事上也给予了我莫大的帮助。她渊博的知识和敬业精神无论在科研还是生活上都为我树立了榜样，更使我对即将迈入社会的漫漫征程充满了信心。值此论文完成之际，谨向于老师致以最真挚的感谢和最崇高的敬意。

感谢同课题组的邢献然教授对我的科研和学习予以的悉心关怀和指导。感谢中国科学院过程工程研究所的王丹研究员，姚建曦副研究员以及丁翔博士。感谢他们在百忙中抽出时间对我进行认真指导。我很幸运能够得到他们的帮助，也很庆幸能有机会接受他们的教诲和对论文给予的指点和把握。感谢老师们对我的无微不至的关怀和辛勤培育。

冶金与生态工程学院实验中心的刘桂荣老师，中科院过程所的段岳老师，在实验检测中都给予过我莫大的帮助。聂超师兄、温禾师姐以及王胜东、毛丹、蒋鹏同学在科研和学习中都热情地给予过我帮助，在此一并表示衷心的感谢。

本研究工作得到了北京市科技新星计划 2005B20 项目资助，在此表示感谢！