

摘要

稀土锡酸盐($\text{Ln}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$, $\text{Ln}=\text{Y}$, La-Lu)属于立方烧绿石结构的多元复合氧化物,具有优异的热、电、磁和催化等性能,它们在锂电池、催化剂、荧光、离子导体及抗辐射等领域具有重要的应用。

本课题利用稀土硝酸盐,四氯化锡为前驱体,不添加任何表面活性剂或络合剂,采用简单、中性、高效的水热法,成功实现了三元复合稀土锡酸盐纳米材料的合成。同时,采用X射线衍射(XRD)和透射电子显微镜(TEM)对产物的晶体结构、形貌及尺寸进行了详细的表征。利用傅立叶变换红外光谱(FT-IR)和拉曼光谱(Raman)对得到的系列样品进行结构变化的研究。利用紫外可见漫反射光谱(DRS)测得样品的吸收边并计算了复合稀土锡酸盐纳米材料的禁带宽度,利用紫外可见(UV-vis)光谱仪研究了它们的光催化降解有机物的性能。

利用稀土元素具有离子半径与电子结构相近的特点,本课题采用上述水热法成功地合成了系列三元稀土锡酸盐纳米材料,包括 $\text{Y}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ 、 $\text{La}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ 、 $\text{Pr}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ 、 $\text{Nd}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ 、 $\text{Sm}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ 、 $\text{Eu}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ 、 $\text{Gd}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ 、 $\text{Tb}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ 、 $\text{Er}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ 和 $\text{Yb}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ 共10种。实验证明,这些产物均为单相的立方烧绿石结构复合氧化物,由此可见,该方法普遍适用于稀土锡酸盐纳米材料的合成,而且,所得产物具有纯度高、结晶好、尺寸分布窄、粒径小(10-100 nm)等特点。进一步研究表明,从 $\text{La}\rightarrow\text{Yb}$,随着离子半径的逐渐减小,(222), (400), (440), (622)和(444)五个晶面的衍射峰都逐渐向高角度偏移,即 2θ 随着离子半径的减小而逐渐增大,通过计算可以得出系列稀土锡酸盐 $\text{Ln}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ 的晶格常数平均值 a 和 Ln^{3+} 离子半径基本呈线性关系,这些都体现了经典的镧系收缩现象。振动光谱研究表明,在红外光谱中,由 $\text{La}\rightarrow\text{Yb}$,随着稀土离子半径的减小,晶格参数 a 减小, Sn-O 键的键强度增强,从而使得 Sn-O 键的振动频率 $\nu(\text{Sn-O})$ 向高频率方向有规律地移动。在拉曼光谱中,归属于 A_{1g} 模的 O-Sn-O 弯曲振动对离子半径的改变极为敏感,系列稀土锡酸盐由于镧系收缩的影响,随着A位稀土元素离子半径的减小, A_{1g} 模几乎成线性增大趋势。以合成的稀土锡酸盐为催化剂,在紫外灯照射下对甲基橙溶液的光催化降解实验显示,所得产物具有光催化降解有机物的能力。

本课题提出的复合稀土锡酸盐纳米材料的水热合成工艺具有普遍适用性,且

方法简单、温和、结晶好、纯度高。系统的研究了产物的形貌、结构、振动光谱特性和光催化性能。本课题的研究对稀土锡酸盐纳米材料的制备和应用具有重要的意义。

关键词 锡酸盐；烧绿石；水热法

ABSTRACT

Rare-earth stannates ($\text{Ln}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$, $\text{Ln}=\text{Y}$, La-Lu) are cubic pyrochlore-type oxides, which have received considerable attention in recent years due to their promising applications in lithium ion batteries, catalysts, phosphors, ionic conductors, and resistance to radiation damage.

A simple, low-temperature, mild and efficient hydrothermal route for the synthesis of nanocrystalline rare-earth stannates was proposed in this dissertation. In this hydrothermal process, rare-earth nitrate and tin tetrachloride were used as precursor, without use of any surfactants or complexing agent. The structure, morphology, and particles size of the products were characterized by X-ray diffractometer (XRD) and transmission electron microscopy (TEM). The structural change of the serial products was studied by Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR) and Raman spectroscopy (Raman). The band gap of the rare-earth pyrochlores was calculated from diffuse reflection spectra (DRS). Furthermore, their photocatalysis properties have been investigated.

In this dissertation, the majority of nanocrystalline trinary rare-earth stannates were synthesized, including $\text{Y}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ 、 $\text{La}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ 、 $\text{Pr}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ 、 $\text{Nd}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ 、 $\text{Sm}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ 、 $\text{Eu}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ 、 $\text{Gd}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ 、 $\text{Tb}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ 、 $\text{Er}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ and $\text{Yb}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$. Further XRD characterization reveals that all the above products are single-phase cubic pyrochlore-type complex oxides. The rare-earth stannates were of high purity, high crystallinity and nanoscale size (diameter range: 10-100 nm). It can be concluded that the hydrothermal route proposed here is desirable for the synthesis of all rare-earth stannates. For the series, XRD measurements showed that the entire diffraction peaks of LSP shifted to higher angles from $\text{La}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ to $\text{Yb}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$. Further calculation shows that the cubic cell parameter of $\text{Ln}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ decreased linearly with an decrease of Ln ionic radius. The vibrational spectra show that the bands of products present regular change trend with the decrease of radius of rare-earth ions in A-site. The linear relationship can be seen between the frequency of Sn-O stretching mode and the lanthanide ionic radius in IR spectra, as well as the frequency of O-Sn-O bending

mode and lanthanide ionic radius in Raman spectra. The photocatalytic activities were also evaluated by decolorization of methyl orange under ultraviolet light. It shows that the as-prepared products have the capability of degradation.

In summary, a general hydrothermal route for the synthesis of trinary rare-earth stannates has been proposed, which is simple, low-temperature and mild. The morphology, structure, crystal size, vibrational spectra and photocatalysis properties of the products have been systematically investigated. The study in this dissertation may be important to the synthesis and applications of nanocrystalline rare-earth pyrochlores.

Keywords stannates; pyrochlore; hydrothermal method

独 创 性 声 明

本人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的研究成果。据我所知，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过的研究成果，也不包含为获得北京工业大学或其它教育机构的学位或证书而使用过的材料。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作了明确的说明并表示了谢意。

签名： 张婷婷 日期： 2008.5.30

关于论文使用授权的说明

本人完全了解北京工业大学有关保留、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、缩印或其它复制手段保存论文。

（保密的论文在解密后应遵守此规定）

签名： 张婷婷 导师签名： 王浩 日期： 2008.5.30

第1章 绪论

1.1 引言

一般认为有两种或两种以上的简单氧化物构成的单一氧化物称之为复合氧化物,其中至少有一种是由稀土元素构成的简单氧化物,如稀土氧化物(Ln_2O_3)等构成的复合氧化物即为稀土复合氧化物。稀土复合氧化物作为无机功能材料的一个重要组成部分,相对单一氧化物而言,种类十分广泛,其组成元素几乎覆盖了整个周期表,并且显示出结构的多样性和性能的多样性。通常结构的不同导致性能的不同,即所谓的性能独特性,但在稀土复合氧化物中,不同的结构往往具有相同的性能,如巨磁效应大多存在于钙钛矿结构复合物中,但在烧绿石结构复合氧化物 $\text{Ti}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$ ^[1]中也发现了此效应。因此,就稀土复合氧化物而言,结构上的基础研究对性能的应用研究能够起到很好的启示作用。

由于稀土复合氧化物大部分可以看成是在复合氧化物中掺入稀土元素而构成,因此从结构上看,其种类和复合氧化物种类一样,常见的有钙钛矿型(Perovskite)、烧绿石型(Pyrochlore)、尖晶石型(Spinel)、萤石型(Fluorite)、石榴石型(Garnet)、白钨矿型(Scheelite)及岩盐型(Rock-Salt)等。

烧绿石是很大的一族化合物,结构复杂,氧化物烧绿石的化学式为 $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$,立方烧绿石具有 $\text{Fd}3\text{m}$ 空间点群,是一个含有88个原子的复杂大晶胞,其中A为二价或三价阳离子,B为四价或五价阳离子^[2-4]。它可以简单的描述为两部分相互贯穿的结构。第一部分是角连接(阳离子在中心)的 $\{\text{B}\}\text{O}^{(1)}_6$ 八面体的一种排列,每个八面体和另外八面体共角;第二部分是高对称,角连接(阴离子在中心) $\{\text{O}^{(2)}\}\text{A}_4$ 四面体的似C9排列。第二部分中四面体的直线型链在 $\langle 110 \rangle$ 方向,并占据八面体排列中的通道。A位、B位可被不同的离子占据:稀土元素($\text{Ln}=\text{Y}$ 、 La-Lu 等)、具有稳定的长程电子对的元素(如Bi),外层具有一对长程的电子对($6s^2$)都可以占据A位;而B位可以由过渡金属元素占据。因此氧化物烧绿石是很大的一个材料体系,其中,当A、B位上的元素处于最大的氧化度时,烧绿石陶瓷具有可喜的介电、压电、铁电性能^[5]。

过渡金属元素和Ln系稀土元素具有特殊的未满足的3d和4f壳层,在形成化合物时3d和4f电子可以部分失去,而4f电子又可深藏在内部而受到外壳层轨道上电

子的屏蔽作用。3d和4f电子的特殊性使稀土过渡族复合氧化物在电学、磁学、光学等方面具有许多优异性能,并且它们还具有一些共同的优良性质,如化学稳定性好、耐高温、强度大、硬度高及材料延展性低,在实际应用方面具有巨大潜力。钙钛矿(Perovskite)结构和烧绿石(Pyrochlore)结构在稀土复合氧化物中占有重要地位,这不仅由于他们的广泛存在,而且由于他们大多是强关联多电子相互作用的模型系统,可以在不同格位上通过元素替代来改变载流子浓度,能带宽度,从而调制其物理性质,并诱发多种类型的相变,出现一系列奇异性质诸如超导^[6]、巨磁^[7]、离子导体^[8,9]、发光基底材料^[10]、放射性废物管理^[3]、催化剂和高温颜料^[11-13]等,已成为很多领域研究热点和前沿^[14-17]。人们对其制备、结构及功能应用作了大量细致深入的研究,取得了一定进展,研制开发出了一些新型功能材料。

1.2 稀土元素的性质及应用

稀土元素属于元素周期表中IIIB族,它包括钪(Sc)、钇(Y)和镧系在内共17种元素。稀土元素具有相同的外层电子结构,内层4f电子能级相近,因此,含稀土元素的化合物表现出许多独特的化学和物理性能,这些独特的性能决定了他们具有极为广泛的用途^[18-22]。稀土元素具有独特的4f电子结构、大的原子磁矩和很强的自旋轨道耦合等特性,与其它元素形成稀土配合物时,配位数可在3-12之间变化,并且稀土化合物的晶体结构也是多样化的。稀土元素的性质十分相似,除与三键电子有关外,还与它们的原子半径和三价离子半径相近有关。表1-1为稀土元素的电子组态和半径。

由于稀土元素具有独特的物理和化学性能,它们在很多领域具有广泛的应用。稀土的应用可分传统产业和高新技术产业两大领域。在传统产业应用方面主要指应用于冶金、玻璃陶瓷、石油化工、轻工印染以及农林等行业,其稀土消费量占稀土总消费量的90%。在高新技术产业方面应用的稀土消费量虽然只占稀土总消费量的10%左右,但对推动高新技术产业的发展以及稀土产业本身的发展有重大意义。高新技术产业应用方面主要指磁性材料、贮氢材料、稀土荧光、发光材料、汽车尾气净化用催化材料、稀土功能陶瓷材料等,下面对其作详细的介绍。

1) 稀土磁性材料

稀土磁性材料包括稀土永磁材料、磁致伸缩材料、磁致冷材料、磁光存贮材

料与

表 1-1 稀土元素的电子组态和半径

Table 1-1 The electronic configuration and radius of rare-earth element

原子序数	元素名称	元素符号	原子半径 (皮米)	三价离子的 电子组态	Ln^{3+} 离子半径 (皮米)
39	钇	Y	180.3	[Kr]	88
57	镧	La	187.7	[Xe]4f ⁰	106
58	铈	Ce	182.0	[Xe]4f ¹	103.4
59	镨	Pr	182.8	[Xe]4f ²	101.3
60	钕	Nd	182.1	[Xe]4f ³	99.5
61	钷	Pm	(181.0)	[Xe]4f ⁴	(98)
62	钐	Sm	180.2	[Xe]4f ⁶	96.1
63	铕	Eu	204.2	[Xe]4f ⁶	95
64	钆	Gd	180.2	[Xe]4f ⁷	93.8
65	铽	Tb	178.2	[Xe]4f ⁸	92.3
66	镝	Dy	177.3	[Xe]4f ⁹	90.8
67	钬	Ho	176.6	[Xe]4f ¹⁰	89.4
68	铒	Er	175.7	[Xe]4f ¹¹	88.1
69	铥	Tm	174.6	[Xe]4f ¹²	86.9
70	镱	Yb	194.0	[Xe]4f ¹³	85.8
71	镥	Lu	173.4	[Xe]4f ¹⁴	84.8

稀土巨磁阻材料等。其中稀土永磁材料是稀土磁性材料中研究开发和产业化的重点。随着科技的发展,磁性材料的应用领域在不断扩大,传统的永磁材料性能在不断提高。新一代稀土永磁材料的研究、稀土金属间化合物多重相结构与复合磁性的研究、高记录密度、易擦洗和重读磁光材料的研究开发、稀土巨磁阻、稀土磁致冷、稀土磁致伸缩材料及其应用开发将会越来越得到人们的关注。

2) 稀土贮氢材料

镍氢电池目前已广泛应用于移动通讯、笔记本电脑、摄像机、电动工具等各种便携式电器中。镍氢电池的核心部分是负极贮氢合金电极材料。稀土贮氢合金除可用于氢的提纯、分离和回收之外,另一项重要应用是作为镍氢电池的负极材料。随着电动车和其它清洁能源运输工具的开发,车用镍氢动力电池的大量需求将进一步促进稀土贮氢材料的开发和应用。

3) 汽车尾气净化用催化材料

由于稀土尾气催化剂独特的优点,不仅使贵金属含量大幅减少,又能显著降低催化剂的成本。因此稀土元素一直是汽车尾气净化催化剂中不可缺少的组成部分。发展汽车尾气稀土催化剂材料不仅能改善大气环境,同时也是稀土产业新的经济增长点。

4) 稀土功能陶瓷材料

稀土功能陶瓷材料包括绝缘材料(电、热)、电容器介电材料、铁电和压电材料、半导体材料、超导材料、电光陶瓷材料、热电陶瓷材料、化学吸附材料、固体电解质材料等。在传统的压电陶瓷材料中掺入微量稀土氧化物可以大大改善这些材料的介电性和压电性,使它们更适应实际需要,现在 PZT 压电陶瓷已广泛应用于电声、水声、超声器件、信号处理、红外技术、引燃引爆、微型马达等方面。掺 La 或 Nd 的 BaTiO_3 电容器介电材料可使介电常数保持稳定,在较宽的温度范围内不受影响,并提高了使用寿命。稀土掺杂敏半导体材料可用作过电过热保护元件、温度补偿器、温度传感器、延时元件、消磁元件等。

5) 稀土荧光、发光材料

稀土的发光和激光性能都是由于稀土的 4f 电子在不同的能级之间的跃迁而产生的。稀土荧光、发光材料包括灯用稀土荧光材料、显示用发光材料、稀土卤化物灯用发光材料、稀土激光材料等。近年来的研究结果表明,稀土荧光材料显示出许多优良的性能,除红粉必须用稀土荧光粉外,绿粉和蓝粉也将由稀土荧光粉取代铋、镨硫化物粉,以获得更高的亮度和清晰度。目前,90%的激光材料都和稀土有关,稀土激光材料是激光技术的基础。在通讯、医疗、信息贮存、切割、焊接以及核聚变等领域有广泛的用途。稀土光纤激光材料在降低光通讯的损耗、降低光纤铺设成本等方面起着重要作用。

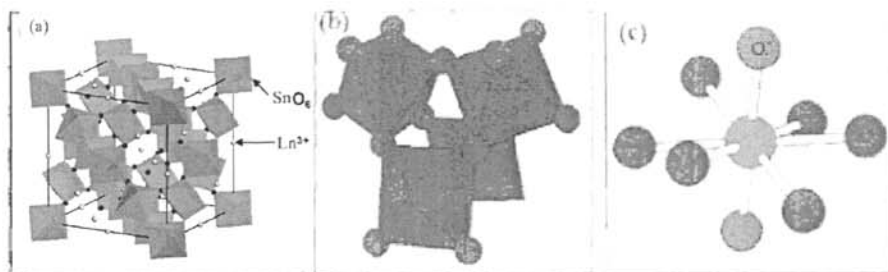
6) 光催化剂材料

近年来,半导体光催化技术作为一种环境良好的催化新技术,在环境治理、新能源开发、有机合成领域日益受到重视,有关研究也取得了较大进展。利用稀土具有的特有的物理和化学性能,研制成的各种稀土功能材料在信息、生物、新材料、新能源以及环保等现代科技和现代工业中起着十分重要的作用。稀土催化材料的研究和应用,既可提高生产效率,又能节约资源和能源,减少环境污染,符合可持续发展的战略方向^[23]。稀土复合氧化物在工业废气、人类居住环境净化方面,具有巨大的应用市场和发展潜力,成为研究和开发的热点。

1.3 稀土锡酸盐的结构、性能和应用

稀土锡酸盐的统一化学式为 $\text{Ln}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ (其中 $\text{Ln}=\text{Y}, \text{La-Lu}$), 为烧绿石(pyrochlore)结构, 立方相, 空间群为 $\text{Fd}3\text{m}$ 。如图 1-1(a)所示, 烧绿石结构与钙钛矿结构相似, SnO_6 组成八面体, 然后八面体共用所有顶点形成三维结构。所不同的是, 钙钛矿结构(ABX_3)是 A 和 X 形成立方最密堆积, A 原子周围有 12 个 X 原子, B 占据 BX_6 八面体共用顶点所形成的空隙中, 而对于烧绿石结构($\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$), 四个八面体公用顶点, 堆积成四面体, 然后 A 以 A_2O 的形式占据所形成四面体的中心, 如图 1-1(b)。所以 Ln^{3+} 阳离子占据的是 16d 的位置, 空间坐标(1/2, 1/2, 1/2), 跟八个氧原子和 BO_6 八面体中的氧原子, 如图 1-1(c), 它们的空间情况是不尽相同的, 前者只和 Ln 配位, 格点位置为 8a, 坐标(1/8, 1/8, 1/8), 后者同时和 2 个 B 原子和 2 个 Ln 原子配位, 空间格点位置为 48f, 坐标(x, 1/8, 1/8)。其中 x 值主要由 Ln^{3+} 的离子半径决定。所以烧绿石结构复合氧化物的分子式又常常写成 $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_6\text{O}'$ 的形式。可以预见的是, 和钙钛矿结构相比, BO_6 八面体的倾斜度更大, 因此 B-O-B 的键角就更小, A-O 的平均键长也相对较小。

稀土锡酸盐具有独特的晶体结构, 在晶格内有很多的功能替代位, 因此, 它们在光学、电学、催化等方面具有独特的性能, 是一类具有离子导电性、催化性、铁电铁磁等多种物理化学性能的新型无机功能材料。稀土锡酸盐广泛应用于发光材料、催化剂、压电材料、大型磁控电阻及抗辐射等领域, 烧绿石结构的稀土复合氧化物是难熔陶瓷, 具有很高的熔点($>2000^\circ\text{C}$), 因而在高温方面也具有独特的应用, 也可应用于高温气敏传感器、高温颜料等。



- a) $\text{Ln}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ 烧绿石的晶体结构 b) 四个 SnO_6 堆积成四面体 c) Ln 和两种氧(O 和 O')的配位情况
- a) three-dimensional framework of corner-sharing SnO_6 octahedra in the pyrochlore crystal structure b) four octahedral form a tetrahedron by corner-sharing c) Ln_2O network in the pyrochlore crystal structure

图 1-1 烧绿石的晶体结构

Fig. 1-1 The structure of pyrochlore

1.4 稀土锡酸盐合成的研究现状

早期的稀土锡酸盐的主要工作集中在纳米颗粒的制备上, 目前为止, 已有多种方法成功合成了稀土锡酸盐^[4, 24-27], 主要有高温固相反应法、溶胶-凝胶法(sol-gel)、沉淀法、燃烧法和水热法等, 下面就稀土烧绿石合成的研究现状进行简单介绍。

(1) 高温固相反应法

高温固相合成法是一种经典的合成方法, 用该法得到的粉末性能稳定, 结晶度高。但因粒径较大应用时需经球磨处理。固相反应通常包括以下步骤: ①固体界面如原子或离子跨过界面的扩散; ②原子规模的化学反应; ③新相成核; ④通过固体的输运及新相的长大。利用该方法合成稀土发光材料的主要优点是: 微晶的晶体质量优良, 表面缺陷少, 余辉效率高, 利于工业化生产。缺点是在 1400-1600 °C 的高温电炉中烧结, 保温时间较长(2 h 以上), 对设备要求较高, 离子容易团聚, 需球磨减小粒径, 从而使发光体的晶形受到破坏, 发光性能下降, 粒径分布不均匀, 难以获得球形颗粒, 易存在杂项。Kennedy B J^[4]等采用高温固相法, 以 SnO_2 和稀土氧化物为反应物, 1000 °C 下保温 2 天, 然后在 1400-1500 °C 条件下加热 5 天合成了烧绿石结构的稀土锡酸盐 $\text{Ln}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ (Ln=Y,

La-Lu)。1998年, Tolla Bruno^[28]等利用高温固相法合成了烧绿石结构的锡酸铈($\text{Ce}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$)。

(2) 溶胶-凝胶法

溶胶-凝胶法是从金属的有机物或无机物的溶液出发, 在低温下, 通过溶液中的水解、聚合等化学反应, 首先生成溶胶, 进而生成具有一定空间结构的凝胶, 然后经过热处理或减压干燥, 在较低的温度下制备出各种无机材料或复合材料的方法。溶胶-凝胶法因反应条件温和、操作简单、产物纯度高、结构的介观尺寸可以控制等优势引起众多研究者的兴趣^[29]。但是溶胶-凝胶法工艺复杂, 需严格控制操作条件, 容易造成离子的沉淀, 破坏凝胶的均匀性。Lu Z G^[30]等采用溶胶-凝胶法在 CTAB 的辅助下, 600 °C 煅烧之后, 合成了尺寸约为 40 nm 的 $\text{Y}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ 。

(3) 沉淀法

沉淀法包括直接沉淀法、共沉淀法等。直接沉淀法是仅用沉淀操作从溶液中制备氢氧化物或氧化物的方法; 共沉淀法是将沉淀剂加入到混合金属盐溶液中, 促使各组分均匀混合沉淀, 然后加热分解以获得产物的方法。共沉淀法需严格控制操作条件(如控制溶液的 pH 值、仪器设备的结晶程度), 容易形成团聚体, 沉淀剂会作为杂质引入, 沉淀清洗困难。在用上述两种方法时, 沉淀剂加入可能会使局部沉淀剂浓度过高, 因此, 可以采用能逐渐释放沉淀剂 NH_4OH 的尿素的均匀沉淀法^[30]。Wang Shumei^[31]等首次采用共沉淀法合成了尺寸为 50-100 nm 的单相烧绿石结构的 $\text{La}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$; 并且还用此方法首次合成了 30-50 nm 的复合稀土锡酸盐 $\text{La}_{2-x}\text{Re}_x\text{Sn}_2\text{O}_7$ (Re=Eu 和 Dy) 纳米材料^[32]。董相廷^[33]等也利用沉淀法合成了 0.5 μm 的 $\text{La}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ 。

(4) 燃烧法

燃烧法是指通过前驱材料的燃烧而获得目的物的方法。其基本原理是: 在一个燃烧合成反应中, 反应物达到放热反应的点火稳定时, 以某种方法点燃, 随后反应由放出的热量维持, 燃烧产物即为所需材料, 该方法具有反应时间短、制备的产物相对发光亮度高、粒度小、分布均匀及比表面积大等特点, 在实验研究中应用较为普遍^[30]。Sarohan Park^[17]等利用催化燃烧法合成了微米级的烧绿石结构的 $\text{Ln}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ (Ln=La, Sm, Gd)。

(5) 水热法

水热合成法是制备具有特种结构、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。水热合成法是指在密闭的体系中,以水为溶剂,在一定的温度下,在水的自生压强下,原始混合物进行反应,通常是在不锈钢反应釜内进行。近几十年来随着纳米科技的发展,水热法在纳米材料的合成中扮演了重要的角色。水热法制备稀土纳米粉具有纯度高、晶形好、分散性好等特点。水热法包括水热氧化、水热分解、水热沉淀、水热合成等。水热法的优点主要在于以下几点:

1) 采用低、中温液相控制,能耗较低,适用性广。

2) 原料相对廉价易得,反应在液相快速流动中进行,产率高、物相均匀、纯度高。

3) 工艺简单,无需高温煅烧处理,可直接得到结晶完好、尺寸分布小的粉体,且产物分散性好。

4) 水热过程中的反应温度、压力、处理时间以及 pH 值、所用前驱体的种类及浓度等对反应速率、产物的晶形、产物尺寸和形貌等有很大的影响,可通过控制上述实验参数达到对产物的控制。

5) 合成反应始终在密闭条件中进行,可控制气氛而形成合适的氧化还原反应条件,实现其它手段难以获取的某些物相的生成和晶化。

水热过程中反应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,便于准确控制组分比率,适合制备多组分体系;产物物相纯度高,可获得较小的颗粒;设备简单,易于操作。

针对目前合成稀土烧绿石的各种方法,总结其各自的优缺点如表 1-2。

自 1982 年开始,用水热反应制备超细微粉的水热法已经引起国内外的重视。用水热法制备的超细微粉最小粒径已经达到数纳米的水平。到目前为止,水热合成稀土锡酸盐的报道并不多见。Moon Jooho^[26]等利用水热方法合成了 300 nm 左右的 $\text{La}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ 颗粒,但是在水热处理前,需要预先调节混合溶液的 pH 值。吉林大学的冯守华^[34]等曾用水热法成功的合成了纯相的 $\text{Ln}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$, $\text{Gd}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ 和 $\text{Y}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ 纳米晶,但该方法需要非常精确的控制反应体系的 pH 值,否则容易出现其它杂相。本课题提出了采用稀土硝酸盐、四氯化锡为前驱体的

表 1-2 稀土烧绿石的合成方法及其优缺点

Table 1-2 The synthesis methods and the advantage or disadvantage of rare-earth pyrochlores

合 成 方 法	优点	缺点
固 相 法	微晶的晶体质量优良，表面缺陷少，余辉效率高，有利于工业化生产	需要 1400~1600 °C 高温烧结，保温时间长(2 h 以上); 对设备要求高; 粒子容易团聚，需球磨减小粒径，从而使发光体的晶形受到破坏，发光体性能下降; 粒径分布不均匀、易存在杂相。
溶 胶 凝 胶 法	反应条件温和，产品纯度高，结构的介观尺寸可以控制。	工艺复杂，需严格控制操作条件，容易造成离子的沉淀，并破坏凝胶的均匀性。
沉 淀 法	可精确控制成分含量，得到各种成分均一的复合粉体; 烧结温度低、保温时间短，性能稳定、重复性好，有利于工业化。	产品颗粒不够均匀，粒径大小难以控制; 需严格控制操作条件(如控制溶液的 pH 值、仪器设备的洁净程度); 容易形成团聚体; 沉淀剂(含 Na、K 元素)会作为杂质引入，沉淀清洗困难。
燃 烧 法	点火温度低、反应时间短; 产物相对发光亮度高、粒度小、分布均匀及比表面积大。	产物纯度不高，发光性能不太好。
水 热 法	操作简单，产物纯度高、尺寸小、晶形好、单分散性好。	并非所有晶体都适合在水热环境中生长。判明适合采用水热法的一般原则是: 结晶物质各组份的一致性原则; 结晶物质足够高的溶解度; 溶解度的温度系数有足够大的绝对值; 中间产物通过改变温度较容易分解。

中性的水热合成方法，不添加任何络合剂或表面活性剂，实现了绝大部分稀土

锡酸盐纳米材料的水热合成。实验证明,这种方法是一种普遍适用的高效稀土锡酸盐合成方法。

1.5 本课题研究的内容及意义

基于目前稀土锡酸盐纳米材料制备的研究现状,本课题提出了采用稀土硝酸盐和四氯化锡为前驱体的中性水热合成方法,不添加任何络合剂或表面活性剂,实现了绝大部分稀土锡酸盐纳米材料的水热合成,包括 $\text{Y}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ 、 $\text{La}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ 、 $\text{Pr}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ 、 $\text{Nd}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ 、 $\text{Sm}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ 、 $\text{Eu}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ 、 $\text{Gd}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ 、 $\text{Tb}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ 、 $\text{Er}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ 和 $\text{Yb}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ 等十种稀土锡酸盐纳米材料。同时,本课题采用 X 射线衍射(XRD)、透射电子显微镜(TEM)、傅立叶红外变换光谱仪(FT-IR)、拉曼光谱仪(Raman)和紫外可见吸收光谱仪(UV-Vis)对产物的结构、形貌、尺寸和催化性能做了详细的研究。

本课题提出的稀土锡酸盐纳米功能材料的水热合成工艺具有普遍适应性,且方法简单,成分可控,产物结晶好、纯度高。本课题的研究对稀土锡酸盐纳米材料的制备和应用具有重要的意义。

第 2 章 实验原理与测试仪器

2.1 水热合成路线设计

2.1.1 实验试剂

采用稀土硝酸盐和四氯化锡为反应物,实现了绝大部分稀土锡酸盐纳米材料的水热合成。本实验中所用的稀土硝酸盐全部为分析纯级,来自北京方正稀土科技研究所有限公司,四氯化锡则来自北京益利精细化学品有限公司,氢氧化钠来自北京化工厂。实验所用化学药品详见表 2-1:

表 2-1 本文所用的化学药品
Table 2-1 Chemicals used in this dissertation

No.	中文名称	分子式	相对纯度 (氧化物 /TREO)
1	硝酸钇	$\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	99.995%
2	硝酸镧	$\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	99.99%
3	硝酸镨	$\text{Pr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	99.90%
4	硝酸钕	$\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	99.90%
5	硝酸钐	$\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	99.95%
6	硝酸铕	$\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	99.99%
7	硝酸钆	$\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	99.995%
8	硝酸铽	$\text{Tb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	99.99%
9	硝酸铒	$\text{Er}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	99.90%
10	硝酸镱	$\text{Yb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	99.95%
11	四氯化锡	$\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	99.00%

2.1.2 实验过程

本文合成了 10 种三元稀土锡酸盐纳米材料,它们的合成工艺基本相同,现以锡酸钇($\text{Y}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$)为例,说明具体的实验过程。首先,按照化学计量比称取一定量的硝酸钇($\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)和四氯化锡($\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$),加入到去离子水中,置

于磁力搅拌器上搅拌直至全部溶解，形成透明澄清的溶液。然后加入一定量的氢氧化钠溶液，搅拌约 30 min，使其混合均匀，将整个溶液转入带有聚四氟乙烯衬里的高压釜里，在一定温度下保温一段时间后取出，用去离子水清洗所得产物直至中性，在 80 °C 下烘干即得最终产物。在同样的条件下，合成了其余 9 种稀土锡酸盐。具体实验流程如图 2-1 所示。

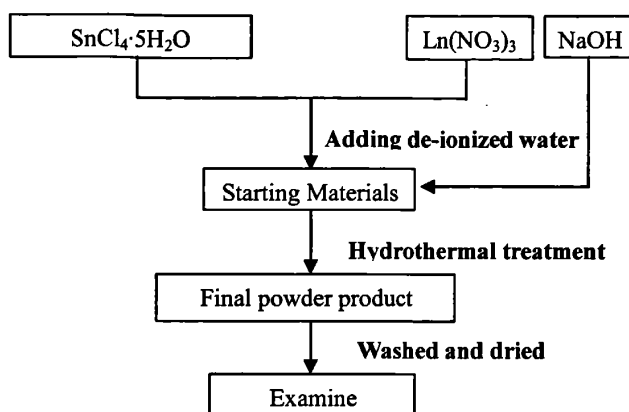


图 2-1 水热合成稀土锡酸盐流程图

Fig. 2-1 The flow chart of hydrothermal synthesize rare-earth stannates

2.2 测试仪器

为表征产物的结构、形貌、尺寸及其催化性能，本文利用粉末 X 射线衍射仪(XRD)、透射电子显微镜(TEM)、傅立叶变换红外(FT-IR)光谱仪、拉曼(Raman)光谱仪和紫外-可见(UV-Vis)光谱仪对产物进行了详细的表征。

2.2.1 粉末 X 射线衍射仪 (XRD)

X 光的波长在 0.01-0.1 nm 范围，其尺寸与晶面间距相当，当一束单色光的 X 射线射入晶体，满足 Bragg 公式 $2d\sin\theta=n\lambda$ 时则发生衍射。式中 λ 为 X 射线的波长， n 为正整数， θ 是入射 X 射线与晶面的夹角， d 为晶体点阵间距。对于粉末多晶样品，由于试样中小晶体的取向是随机的，统一镜面的无数衍射线构成顶角为 4θ 圆锥。不同的晶面对应不同圆锥形衍射线，也就是对应不同的入射角 θ 。根据 Bragg 方程就可求出其相应的晶面间距。

当晶粒度小于一定数量级时, 由于每个晶粒中某一族晶数目的减少, 使得 Debye 环变宽并衍射(同时使衍射线条宽化), 这时衍射线宽度与晶粒度的关系可由谢勒公式表示:

$$\beta = \frac{0.89\lambda}{D \cos \theta} \quad (2-1)$$

式中, β 为半峰宽, 以弧度计; D 为晶粒直径; λ 为 X 射线波长; θ 是入射 X 射线与晶面的夹角。

本文采用德国 Bruker 公司的 Advance D8 型 X 射线衍射仪(XRD)进行物相定性分析并对纳米颗粒的尺寸进行估算。该设备采用 Cu K α ($\lambda=1.54178\text{\AA}$)作为 X 光源, 管电压 40 kV, 2θ 的扫描范围为 $20\sim 70^\circ$, 扫描速度是 $0.1^\circ/\text{min}$ 。

2.2.2 透射电子显微镜(TEM)

透射电子显微镜(TEM)主要由三部分组成, 即电子光学部分、真空部分和电子学部分, 可对固体及颗粒样品进行明场像、暗场像超显微结构观察、测量分析。透射电子显微镜(TEM)与光学显微镜相似, 不同之处在于前者是采用电子束, 而后者采用可见光束, 同时前者采用电磁透镜代替普通的玻璃透镜。其通常采用 100 kV 以上的高压加速高能电子束, 经过双聚焦透镜形成直径 $< 0.5\ \mu\text{m}$ 的极细的电子束流, 照射在极薄(约 100 nm)的试样上, 然后通过检测分析透射电子束来确定样品的形貌结构等信息。

为表征样品的尺寸、形貌和结构, 本文采用 JEOL JEM 2010F 型透射电子显微镜(TEM)观察样品, 工作电压为 210 kV。因为透射电子显微镜要求试样制作得极薄, 我们首先将纳米颗粒制配成悬浮胶液, 然后将试样在铜网上做成薄胶膜。样品的形貌和尺寸可从 TEM 图片上直观的看出。

2.2.3 傅立叶变换红外(FT-IR)光谱仪

当一束具有连续波长的红外光通过物质, 物质分子中某个基团的振动频率或转动频率和红外光的频率一样时, 分子就吸收能量由原来的基态振(转)动能级跃迁到能量较高的振(转)动能级, 分子吸收红外辐射后发生振动和转动能级的跃迁, 该处波长的光就被物质吸收。所以, 红外光谱法实质上是一种根据分子内部

原子间的相对振动和分子转动等信息来确定物质分子结构和鉴别化合物的分析方法。将分子吸收红外光的情况用仪器记录下来,就得到红外光谱图。红外光谱图通常用波长(λ)或波数(wavenumber)为横坐标,表示吸收峰的位置,用透光率(T%)或者吸光度(A)为纵坐标,表示吸收强度。

当外界电磁波照射分子时,如照射的电磁波的能量与分子的两能级差相等,该频率的电磁波就被该分子吸收,从而引起分子对应能级的跃迁,宏观表现为透射光强度变小。电磁波能量与分子两能级差相等为物质产生红外吸收光谱必须满足条件之一,这决定了吸收峰出现的位置。红外吸收光谱产生的第二个条件是红外光与分子之间有耦合作用,为了满足这个条件,分子振动时其偶极矩必须发生变化。这实际上保证了红外光的能量能传递给分子,这种能量的传递是通过分子振动偶极矩的变化来实现的。并非所有的振动都会产生红外吸收,只有偶极矩发生变化的振动才能引起可观测的红外吸收,这种振动称为红外活性振动;偶极矩等于零的分子振动不能产生红外吸收,称为红外非活性振动。

通常红外吸收光谱吸收峰的波长位置与吸收谱带的形状,反映了分子结构上的特点,可以用来鉴定未知物的结构组成或确定其化学基团;而特征吸收峰的吸收强度与分子组成或化学基团的含量有关,可用以进行定量分析和纯度鉴定;应用红外光谱可以测定分子的键长、键角,从而推断分子的立体构型,判断化学键的强弱等。由于红外光谱分析特征性强,气体、液体、固体样品都可测定,并具有用量少,分析速度快,不破坏样品的特点。因此,红外光谱法不仅与其它许多分析方法一样,能进行定性和定量分析,而且该法是鉴定化合物和测定分子结构的最有用方法之一。

为研究样品分子内基团的振动情况,本文采用 WQF-310 型傅立叶变换红外光谱仪检测样品,测量范围 $400\sim4000\text{ cm}^{-1}$,分辨率为 1.5 cm^{-1} 。采取 KBr 压片法,取 $1\sim3\text{ mg}$ 试样,加 $100\sim300\text{ mg}$ 处理过的 KBr 研细,使粒度小于 $2\sim5\text{ }\mu\text{m}$,形成一个薄片,外观上透明。

2.2.4 拉曼(Raman)光谱仪

拉曼光谱是分子或凝聚态物质的散射光谱。在激光等强单色光作用下,物质的散射光中除含有频率不发生改变瑞利散射光外,还含有相当弱的频率变化的

拉曼散射光，其中携带有散射体结构和状态的信息。

一束单色光通过透明介质，在透射和反射方向以外出现的光称为散射光。其中大部分的散射光与入射光的频率相同，这种散射成为瑞利(Rayleigh)散射，其强度与入射光波长的四次方成反比。另外，在1928年，印度物理学家 C. V. Raman 在散射光中发现了与入射光频率不同的散射光，这种散射光称为拉曼(Raman)散射，它对称地分布在瑞利线两侧，其中频率较低的称为斯托克斯线(Stokes)，频率较高的称为反斯托克斯线(anti-Stokes)。

图 2-2 是拉曼散射的基本原理图。如图所示，当频率为 ν_0 的单色光照射到物质表面上时，可能会发生弹性碰撞或者非弹性碰撞。原来处于基态 $E_{\nu=0}$ 的分子受到能量为 $h\nu_0$ 的入射光子激发而跃迁到一个受激虚态，因其处于亚稳定状态从而又立即辐射回到基态 $E_{\nu=0}$ ，这个过程属于弹性碰撞，辐射跃迁的频率为 ν_0 ，称为瑞利散射线；同样，若能级处于 $E_{\nu=1}$ 的分子受到能量为 $h\nu_0$ 的入射光子激发而跃迁到受激虚态然后又马上辐射跃迁回至激发态 $E_{\nu=1}$ ，这个过程也属于弹性散射。但如果基态 $E_{\nu=0}$ 的分子受激后从虚态辐射跃迁到激发态 $E_{\nu=1}$ ，这属于非弹性碰撞，光子把一部分能量传递给物质分子，辐射跃迁的频率为 $\nu_0 - \nu$ ，为拉曼散射的斯托克斯线，或叫红伴线。另一方面能级处于 $E_{\nu=1}$ 的分子受激后也可从虚态跃迁至基态 $E_{\nu=0}$ ，这一过程也对应于非弹性碰撞，光子从分子振动或转动中获得一些能量，辐射跃迁的频率为 $\nu_0 + \nu$ ，为拉曼散射的反斯托克斯线，或叫紫伴线。从上述分析中我们知道，瑞利散射中，光子改变动量而不改变能量；而在拉曼散射中，光子不仅改变了动量，同时还与分子进行能量(分子振动或转动)交换。从图中不难看出，斯托克斯和反斯托克斯线与瑞利线之间的能量差分别为 $-h\nu$ 和 $h\nu$ ，也就是说两者对称地分布在瑞利线两侧。同一种物质分子，随着入射光频率的改变，拉曼线的频率也随之改变，但拉曼位移 $\Delta\nu$ 始终保持不变，因此拉曼位移与入射光频率无关，而仅与物质分子的振动和转动能级有关。不同物质分子有不同的振动和转动能级，因而有不同的拉曼位移。

本文中样品的测量采用 Jobin Yvon HR800 型共焦显微高分辨拉曼光谱仪，激光波长 532 nm，分辨率 1 cm^{-1} 。

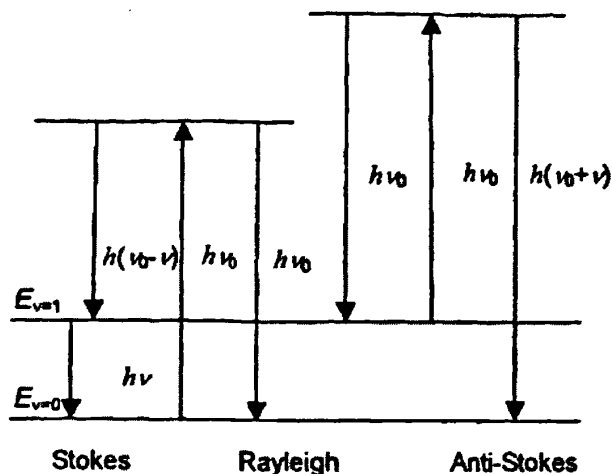


图 2-2 拉曼散射的基本原理图

Fig. 2-2 Fundamentals of Raman scattering

2.2.5 紫外-可见(UV-Vis)光谱仪

紫外可见吸收光谱仪可以分析产物在紫外-可见光区(200-800 nm)范围的吸收状况。分子的能级主要由电子的跃迁、组成分子的原子的振动以及分子的转动构成,即:

$$E = E_e + E_v + E_r \quad (2-2)$$

这些能级都是量子化的,当分子由较低能级 E 跃迁到较高能级 E' 时所吸收的频率为 ν , 则:

$$\nu = \frac{E' - E}{h} = \frac{\Delta E_e}{h} + \frac{\Delta E_v}{h} + \frac{\Delta E_r}{h} \quad (2-3)$$

当以一定能量的电磁辐射照射试样分子,而其能量值恰好相当于分子的基态和某一激发态之间的能量差时,就会发生光的吸收,得到分子光谱。电子跃迁能级之间的差 ΔE_e 为 1~20 eV/mol,而紫外可见光的能量在这个频率范围,当物质受到紫外可见光照射时会因为电子跃迁而产生一系列的吸收谱带,可通过这些谱带对物质进行定性和定量分析。

当波长 $\lambda < E_g/hc$ 的光入射时(E_g 是样品的光学直接禁带宽度),会引起价带电子吸收光子向导带跃迁,从而使吸收率迅速增加,形成吸收边陡直的吸收曲线。

据此便可计算该物质的禁带宽度。对于半导体材料,其带隙可以用下面的公式近似的计算: $ah\nu = A(h\nu - E_g)^{n/2}$, 其中 a , ν , E_g 和 A 分别代表吸收系数、光的频率、带隙和数学常数。对于 $\text{Ln}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$, 其 n 值为 1(直接带隙半导体)。再根据此方程推算出 $\text{Ln}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ 纳米样品的带隙。

本文采用 Shimadzu 公司的 UV-3101 型紫外-可见光谱仪得到紫外可见漫反射光谱,用硫酸钡白色粉末压片作为参比,研究产物的光学性能,并根据漫反射光谱图估算产物的禁带宽度。称取 0.1 g 稀土锡酸盐光催化剂加入到 100 mL、10 mg/L 的甲基橙溶液中,超声分散 5 min,然后将溶液置于 400 W 的高压汞灯下(中心波长 280 nm)进行光催化降解实验。灯的底部距液面 20 cm,在实验过程中不断用磁力搅拌,每隔一段时间取样一次,离心分离除去催化剂粉末后,取上层清液在紫外-可见光谱仪上于 200-600 nm 范围内测试降解后的甲基橙溶液的吸收光谱,得到其光催化降解曲线。

第3章 稀土锡酸盐纳米材料的水热合成与表征

3.1 引言

烧绿石型氧化物是一种具有相似结构的化合物,其分子式可表示为 $A_2B_2O_7$, 其中 A 为二价或三价阳离子, B 为四价或五价阳离子。烧绿石型氧化物在热、电、磁和催化等方面具有优异的性能。近年来,在众多不同的烧绿石型氧化物中,由于其在锂电池、催化剂、荧光、离子半导体及抗辐射等方面的广泛应用,烧绿石结构的稀土锡酸盐($Ln_2Sn_2O_7$ ($Ln=Y, La-Lu$))受到了广泛的关注。

传统的合成烧绿石结构的稀土锡酸盐的方法,一般是采用二氧化锡(SnO_2)与适当的稀土氧化物在高温下($> 1400\text{ }^\circ\text{C}$),经过很长的反应时间,进行固相反应得到稀土锡酸盐。固相反应法具有不可避免的缺点,如原料混和均匀性差,有可能导致原料或样品的偏析,烧结的温度高、次数多、时间长,合成产物的颗粒差异大,并影响其性能。高温烧结反应时,坩埚容易引入杂质,如氧化物坩埚会引入少量的铝,特别是在焙烧过程中,这会严重破坏样品的纯度、物相及性能。与固相反应相比,水热合成烧绿石型稀土锡酸盐简单、成本低,另外,水热合成的粉体具有高纯度、高结晶度、尺寸小、尺寸分布窄、以及化学计量准确等优点。

本章以稀土硝酸盐,四氯化锡为前驱体,不添加任何络合剂或表面活性剂,利用水热法合成了一系列尺寸为纳米级的单相稀土锡酸盐晶体,包括 $Y_2Sn_2O_7$ 、 $La_2Sn_2O_7$ 、 $Pr_2Sn_2O_7$ 、 $Nd_2Sn_2O_7$ 、 $Sm_2Sn_2O_7$ 、 $Eu_2Sn_2O_7$ 、 $Gd_2Sn_2O_7$ 、 $Tb_2Sn_2O_7$ 、 $Er_2Sn_2O_7$ 和 $Yb_2Sn_2O_7$ 等共 10 种稀土锡酸盐。

3.2 X 射线衍射 (XRD) 分析

通过实验找到合适的合成条件:酸碱度,所需的温度以及反应时间。

3.2.1 反应体系酸碱度对合成产物的影响

考虑到四氯化锡在水中会发生强烈水解反应使溶液显酸性,稀土硝酸盐在水中也发生水解生成沉淀,同时水解显酸性。为了防止稀土硝酸盐水解后生成沉淀,难于转化为理想产物,我们采取让稀土硝酸盐溶解于四氯化锡中,让四氯化锡水

解产生的酸性来抑制稀土硝酸盐的水解, 保证在加入氢氧化钠之前整个溶液澄清透明, 各种离子混合均匀。

在此实验中, 选取最为常用的氢氧化钠 NaOH 作为矿化剂, 通过改变 NaOH 剂量来研究反应体系酸碱度对合成产物的结构和形貌的影响。由于系列稀土锡酸盐具有相同的物相结构, 现选取 $Y_2Sn_2O_7$ 的水热合成为例进行说明。图 3-1 给出了在不同的 NaOH 浓度(0 mol/L、1 mol/L、3 mol/L), 温度为 200 °C, 水热反应 24 h 下合成产物的 X 射线衍射图(XRD)。从图 3-1 可以看出, 在不同的 NaOH 浓度下(0 mol/L、1 mol/L、3 mol/L)可得到三种不同物质。经过与 XRD 标准卡片对照可以得出, NaOH 浓度为 0 mol/L 时得到四方晶系 SnO_2 (JCPDS 411445), 而 NaOH 浓度为 3mol/L 时得到的是六方晶系的 $Y(OH)_3$ (JCPDS 832042), 只有当 NaOH 浓度为 1mol/L 时得到目标产物纯相烧绿石结构的立方晶系 $Y_2Sn_2O_7$ (JCPDS 880445)。

由此可见, NaOH 的浓度即反应体系的酸碱度在合成纯相的烧绿石结构稀土锡酸盐 $Ln_2Sn_2O_7$ (其中 $Ln=Y, La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Er$ 和 Yb)晶体颗粒的过程中起着关键作用。经过分析可以得出 NaOH 的关键作用是通过影响溶液中各种粒子的存在状态, 进一步影响溶液中各种离子之间不同化学反应的发生来实现的。

由于整个溶液中存在较多的离子, 各种离子的水解趋势又不太相同。所以, 加入的氢氧化钠的多少会对整个反应体系中离子的存在状态有较大的影响。也就是说氢氧化钠会对整个反应后生成的产物起着重要的作用。当溶液中没有加入 NaOH 时, $Y(NO_3)_3$ 和 $SnCl_4 \cdot 5H_2O$ 处于离子状态。由于 Sn^{4+} 离子强烈的水解作用, 反应(3-1)发生, 生成胶状 H_2SnO_3 沉淀, 把这些反应物转入带有聚四氟乙烯衬里的高压釜里加热。由于 SnO_2 沉淀较难溶解在酸性或碱性溶液里, 可能会导致反应(3-2)发生, 生成胶状 SnO_2 沉淀。这时, 溶液中的 Y^{3+} 仍然处于离子状态。当溶液中加入一定量的 NaOH 时, 由于 OH^- 离子与 H^+ 离子的中和作用使得原来的平衡(3-1)被打破, 生成大量的胶状 H_2SnO_3 沉淀。与此同时, 生成 $Y(OH)_3$ 胶状沉淀(3-3), $Y(OH)_3$ 和 H_2SnO_3 发生中和反应(3-4), 生成 $Y_2Sn_2O_7$ 沉淀。当溶液中加入大量 NaOH 时, 胶状的 H_2SnO_3 离子和 OH^- 离子发生反应生成 $Sn(OH)_6^{2-}$ 离子溶解(3-5), $Y(OH)_3$ 沉淀和 OH^- 离子没有发生反应, 可能只会得到 $Y(OH)_3$ 沉淀。

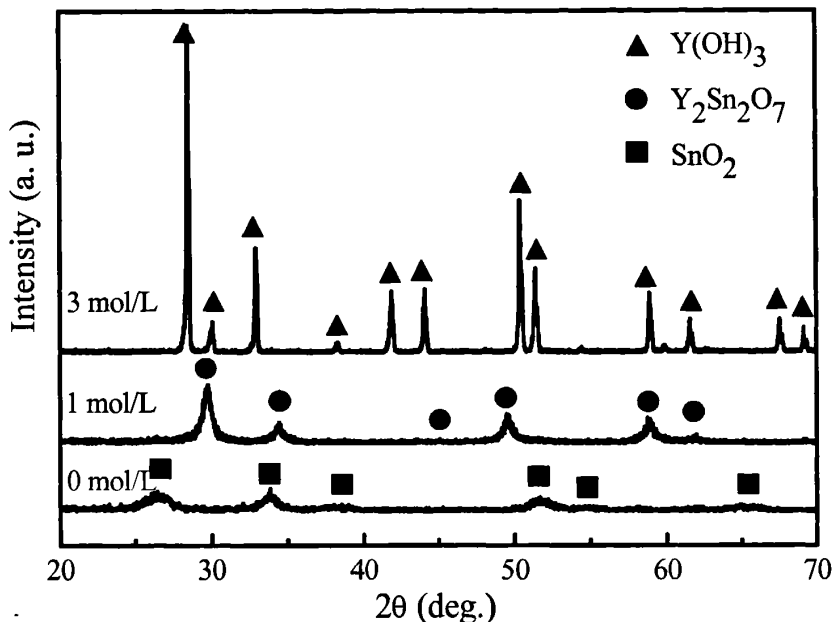
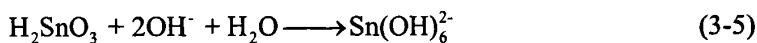
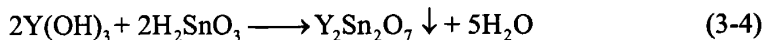
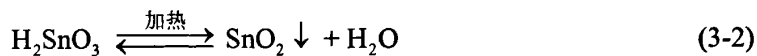
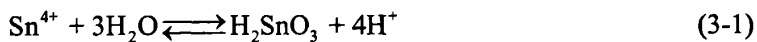


图 3-1 在 200 °C 加热 24 h 的不同 NaOH 浓度水热条件下合成出样品的 X 射线衍射图

Fig. 3-1 XRD for the samples synthesized by hydrothermal method under different NaOH concentrations at 200 °C for 24 h



通过谢勒 (Scherrer) 公式

$$D = 0.89\lambda / (\beta \cdot \cos\theta) \quad (3-6)$$

其中 D 为晶粒大小, λ 为 X 射线波长, β 为积分半高宽, θ 为掠射角。 $\text{Y}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ 颗粒的尺寸估算为 15 纳米。

3.2.2 反应体系温度对合成产物的影响

在此实验中, 通过改变反应过程中高压釜的加热温度来研究反应体系中温度对于合成产物的结构和形貌的影响。现选取 $\text{Y}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ 的水热合成为例进行说明。

图 3-2 给出了在不同温度(160 °C、180 °C、200 °C), NaOH 浓度为 1 mol/L, 水热反应 24 h 下合成出样品的 X 射线衍射图(XRD)。从图 3-2 可以看出, 当合成温度为 160 °C 时, 得到的是 SnO_2 和 $\text{Y}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ 的混合物。当温度达到 180 °C 以上时, 就已得到纯相 $\text{Y}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ 晶体。且随着温度的升高(200 °C), 所有的衍射峰的半峰宽减小, 同时强度越来越高, 说明所产物的结晶度不断升高, 而且没有出现除了 $\text{Y}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ 外其它杂相的衍射峰。又根据谢勒(Scherrer)公式(3-6), 半峰宽 β 与晶粒大小 D 成反比, 可以得出 200 °C 下得到的产物晶粒尺寸变大, 从而可以说明随着温度的升高, 晶体尺寸不断变大。

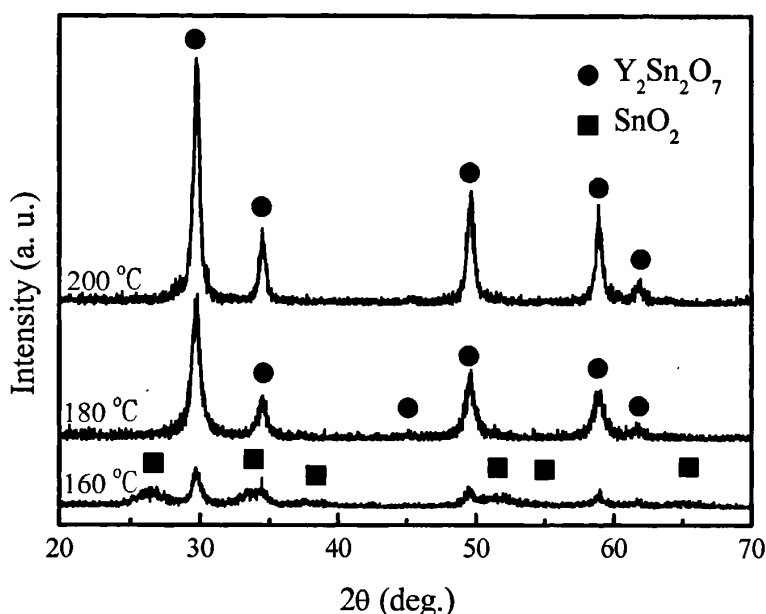


图 3-2 不同温度(160 °C, 180 °C 和 200 °C)水热合成出样品的 X 射线衍射图

Fig. 3-2 XRD for the samples synthesized by hydrothermal method under different temperatures (160 °C, 180 °C 和 200 °C)

3.2.3 反应体系时间对合成产物的影响

为了探讨水热反应时间对产物的影响, 利用 XRD 对水热处理 12 h、24 h 和 48 h 所得 $\text{Y}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ 产物的结构进行了表征。图 3-3 给出在 200 °C, 不同反应时间的水热条件下合成出样品的 X 射线衍射图。从图中可以看出, 水热处理 12 h、24 h 和 48 h 所得产物的所有衍射峰都与 $\text{Y}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ 的标准卡片(JCPDS 880445)的峰值相吻合, 证明所得产物为纯相烧绿石结构的 $\text{Y}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ 。由图中可以看出, 硝酸

钇($\text{Y}_2\text{Sn}_2\text{O}_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)和四氯化锡($\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)以摩尔比 1:1 混合后,加入 1 mol/L 的 NaOH 作为矿化剂, 200 °C 水热条件下, 反应速率较快, 水热处理 12 h 后, 便已生成结晶良好的 $\text{Y}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$, 并且随着反应时间的延长, 峰的强度逐渐增强。又根据谢勒 (Scherrer) 公式(3-6), 半峰宽 β 与晶粒大小 D 成反比, 可以得出 48 h 下得到的产物晶粒尺寸变大, 从而可以说明随着时间的延长, 晶体尺寸不断变大。

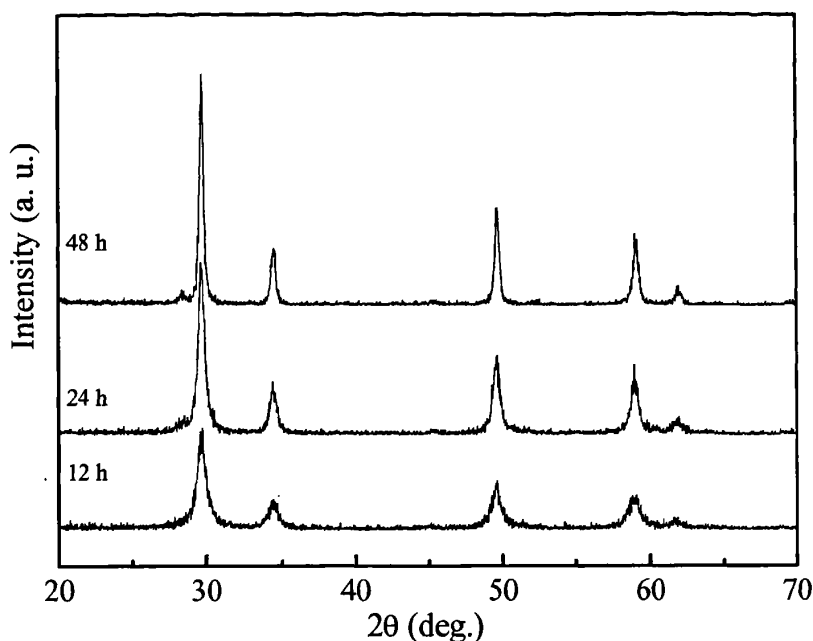


图 3-3 不同反应时间(12 h、24 h 和 48 h)样品的 X 射线衍射图

Fig. 3-3 XRD for the samples synthesized by hydrothermal method under different times (12 h, 24 h and 48 h)

综合以上实验所得结果, 可以得出水热法合成稀土锡酸盐的最佳实验条件为: 以 1 mol/L 的 NaOH 作为矿化剂, 水热处理温度为 200 °C, 反应时间为 24 h。

3.2.4 系列稀土锡酸盐 X 射线衍射分析

利用同样的实验过程, 在最佳的水热法合成条件下成功的合成了纯相烧绿石结构的其它 9 种稀土锡酸盐: $\text{La}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ 、 $\text{Pr}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ 、 $\text{Nd}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ 、 $\text{Sm}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ 、 $\text{Eu}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ 、 $\text{Gd}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ 、 $\text{Tb}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ 、 $\text{Er}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ 和 $\text{Yb}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ 。XRD 结果如图 3-5 所示, 为了比较, 将 $\text{Y}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ 的结果也罗列其中。表 3-2 中详细列举了反应物、产物、产物颜色以及它们的 XRD 标准卡片号码。由图可见, 从 La→Yb, 随着 A 位稀土元素

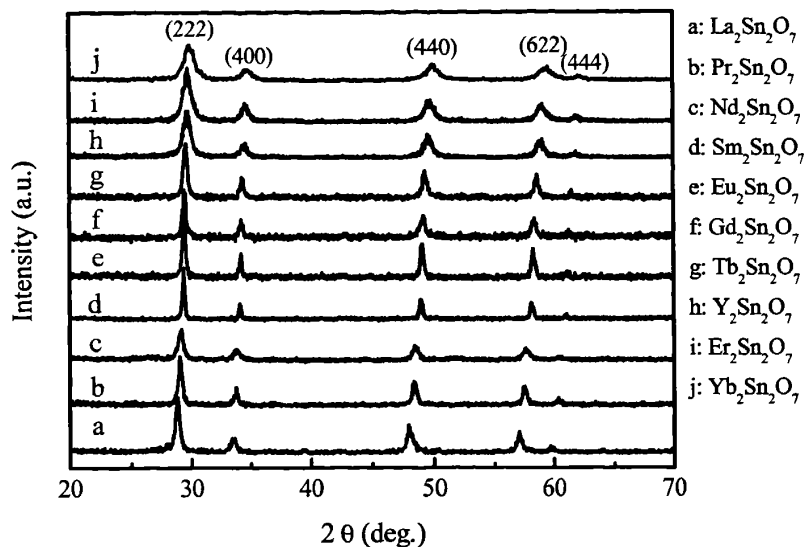
离子半径的慢慢减小, (222), (400), (440), (622)和(444)五个衍射峰的位置都慢慢向高角度偏移, 由布拉格方程立方晶系的公式为

$$a = \frac{\lambda \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}{2 \sin \theta} \quad (3-7)$$

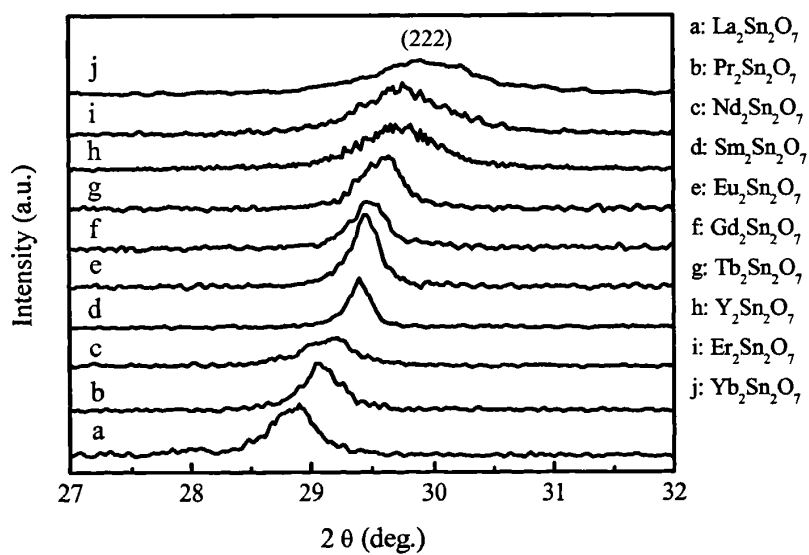
可知, $\text{Ln}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ 的晶格常数 a 也随着稀土元素离子半径的减小而慢慢变小。由布拉格方程和立方晶系的公式联立, 将 X 射线衍射图中(222), (400), (440), (622)和(444)五个晶面衍射峰的数据代入计算后取平均值, 计算出所制得的系列稀土锡酸盐的晶格常数 a 。样品的晶格常数 a 随着 Ln^{3+} 离子半径变化的关系曲线示于图 3-6 中, 可见晶格常数 a 和 Ln^{3+} 离子半径基本呈线性关系, 体现了经典的镧系收缩现象。而且, 实验得到晶格常数 a 值比文献报道值稍为偏高, 原因是: 本实验合成的是粒度较小的纳米颗粒, 而文献中用的是固相法得到的样品, 颗粒较大。一般认为, 纳米材料的比表面积比体材料大得多, 这样裸露在表面, 能量较高的成分就大得多, 由于高能量状态总有向低能态平衡的趋势, 所以晶体的晶格扭曲程度就相应大一些, 晶场对称性也相对较小, 晶胞体积变大, 所以晶格常数偏大。虽然粒度大小随 Ln^{3+} 离子半径的变化没有呈现出像晶格常数那样有规律的镧系收缩现象, 而显得有些杂乱, 但总的趋势还是 Ln^{3+} 的离子半径越大, 所得到的样品粒度就越大。

表 3-2 实验产物及其对应的 XRD 标准卡片号码
Table 3-2 The products and their corresponding powder diffraction file numbers

No.	反应物	产物	颜色	标准卡片号
1	硝酸钇+四氯化锡	$\text{Y}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$	白	88-0445
2	硝酸镧+四氯化锡	$\text{La}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$	白	88-0446
3	硝酸镨+四氯化锡	$\text{Pr}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$	淡黄	88-0447
4	硝酸钕+四氯化锡	$\text{Nd}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$	淡紫	88-0448
5	硝酸钐+四氯化锡	$\text{Sm}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$	淡黄	88-0458
6	硝酸铕+四氯化锡	$\text{Eu}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$	白	88-0457
7	硝酸钆+四氯化锡	$\text{Gd}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$	白	88-0456
8	硝酸铽+四氯化锡	$\text{Tb}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$	淡黄	88-0449
9	硝酸铒+四氯化锡	$\text{Er}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$	淡粉	88-0452
10	硝酸镱+四氯化锡	$\text{Yb}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$	白	88-0454



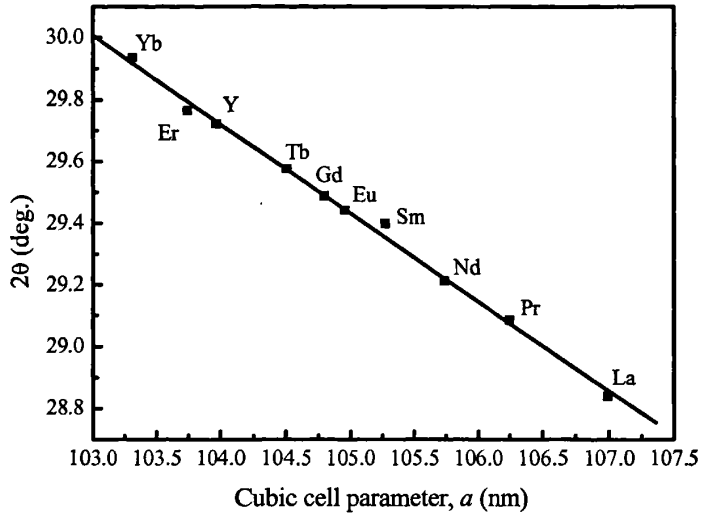
a) (20-70°)



b) (27-32°)

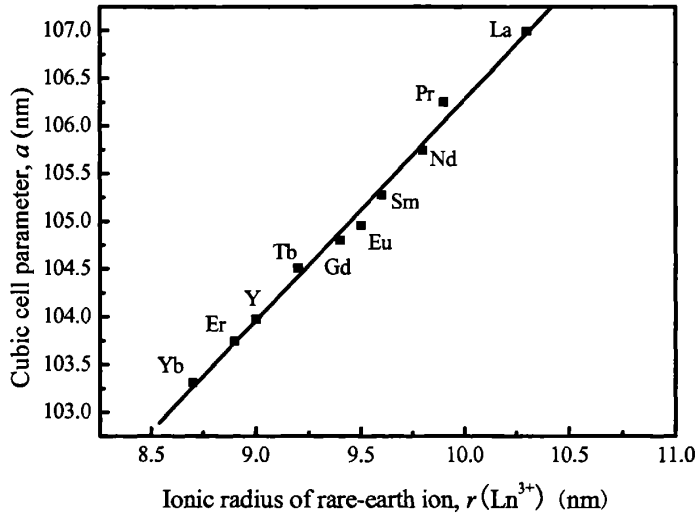
图 3-4 系列稀土锡酸盐的 XRD 衍射图谱

Fig. 3-4 XRD patterns of serial rare-earth stannates



a)样品的晶格参数与样品衍射峰位的关系

a) lattice parameter of stannate pyrochlores as a function of diffraction angles



b)样品的离子半径与样品的晶格参数的关系

b) lattice parameter of stannate pyrochlores as a function of ionic radius of rare-earth ion

图 3-5 样品的结构参数间的关系

Fig. 3-5 The relationship between the samples' structural parameters

图 3-4(a)为系列产物的 X 射线衍射图谱。从图中可以看出,每一种产物的 X 射线衍射峰均与其标准卡片相吻合,图中已对每个衍射峰标定了其晶面指数。结果表明,稀土硝酸盐与四氯化锡以 1:1 的摩尔比例相混合,在浓度为 1mol/L 矿化剂 NaOH 的作用下,经过 200 °C 水热处理 24 h 后,所得产物为其相应的稀土锡酸盐。由 X 射线衍射图谱可以得知,稀土锡酸盐的晶体结构相似,均为立方相烧绿石结构。

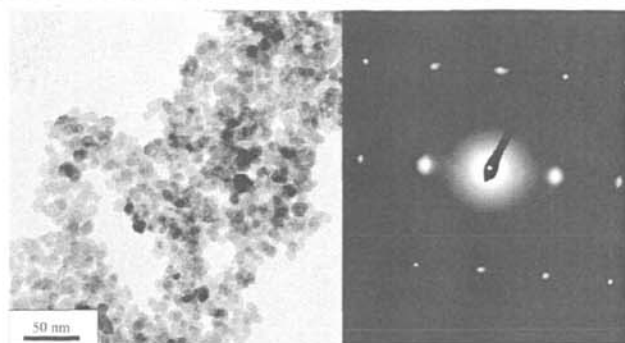
根据产物的 XRD 数据,利用谢勒公式(3-6)估算了所合成的稀土锡酸盐的粒径,其中 $K=0.89$, $\lambda=0.154$ nm, β 为 X 射线衍射峰的半高宽。采用(222)晶面衍射峰的 2θ 进行计算,详见表 3-3。

表 3-3 谢勒公式估算粒径的结果
Table 3-3 The sizes of products calculated by Scherrer formular

产物	2θ	$\cos\theta$	半高宽		粒径(nm)
			度(Deg.)	弧度(β)	
$Y_2Sn_2O_7$	29.7172	0.9665616	0.675	0.011780972	12.0
$La_2Sn_2O_7$	28.8492	0.9684763	0.451	0.007871435	18.0
$Ce_2Sn_2O_7$	29.0509	0.9680363	0.489	0.008534660	16.6
$Pr_2Sn_2O_7$	29.0854	0.9679608	0.370	0.006457718	21.9
$Nd_2Sn_2O_7$	29.2200	0.9676652	0.228	0.003979351	35.6
$Sm_2Sn_2O_7$	29.3982	0.9672717	0.224	0.003909538	36.2
$Eu_2Sn_2O_7$	29.4487	0.9671598	0.279	0.004869469	29.1
$Gd_2Sn_2O_7$	29.4819	0.9670861	0.382	0.006667158	21.3
$Tb_2Sn_2O_7$	29.5861	0.9668544	0.397	0.006928957	20.5
$Er_2Sn_2O_7$	29.7546	0.9664779	0.764	0.013334315	10.6
$Yb_2Sn_2O_7$	29.9344	0.9660738	0.969	0.016912240	8.4

3.3 透射电子显微镜(TEM)分析

本章利用透射电子显微镜表征了水热法制得产物的形貌、尺寸和结构,图 3-6(a)所示为 1mol/L 的 NaOH, 200 °C, 24 h 水热条件下产物 $Y_2Sn_2O_7$ 的透射电镜照片,图 3-6(b)为其相应的电子衍射(SAED)花样。从图中可以明显看出, $Y_2Sn_2O_7$ 为直径 10 nm 左右的球状纳米晶粒,且颗粒大小分布均匀。分析其电子衍射花样图 3-6(b)表明, $Y_2Sn_2O_7$ 纳米颗粒结晶性良好。



a)透射电镜照片

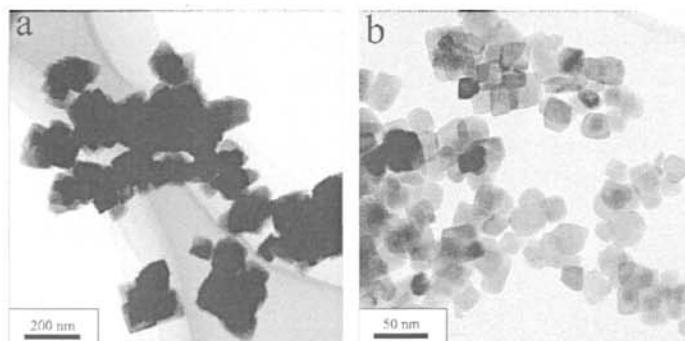
b)电子衍射花样

a) TEM micrograph

b) the SAED pattern

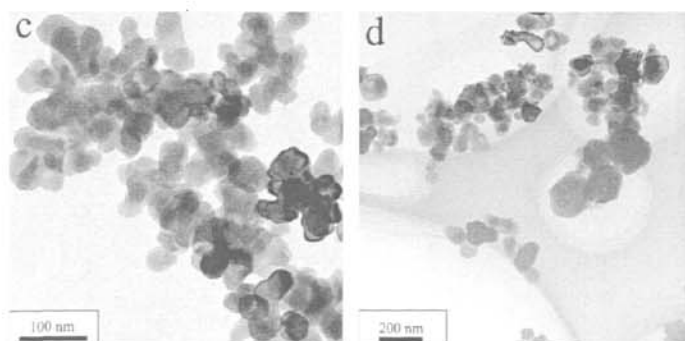
图 3-6 $\text{Y}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ 样品的透射电镜照片

Fig. 3-6 The TEM micrograph of $\text{Y}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ sample



a) $\text{La}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$

b) $\text{Pr}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$



c) $\text{Nd}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$

d) $\text{Sm}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$

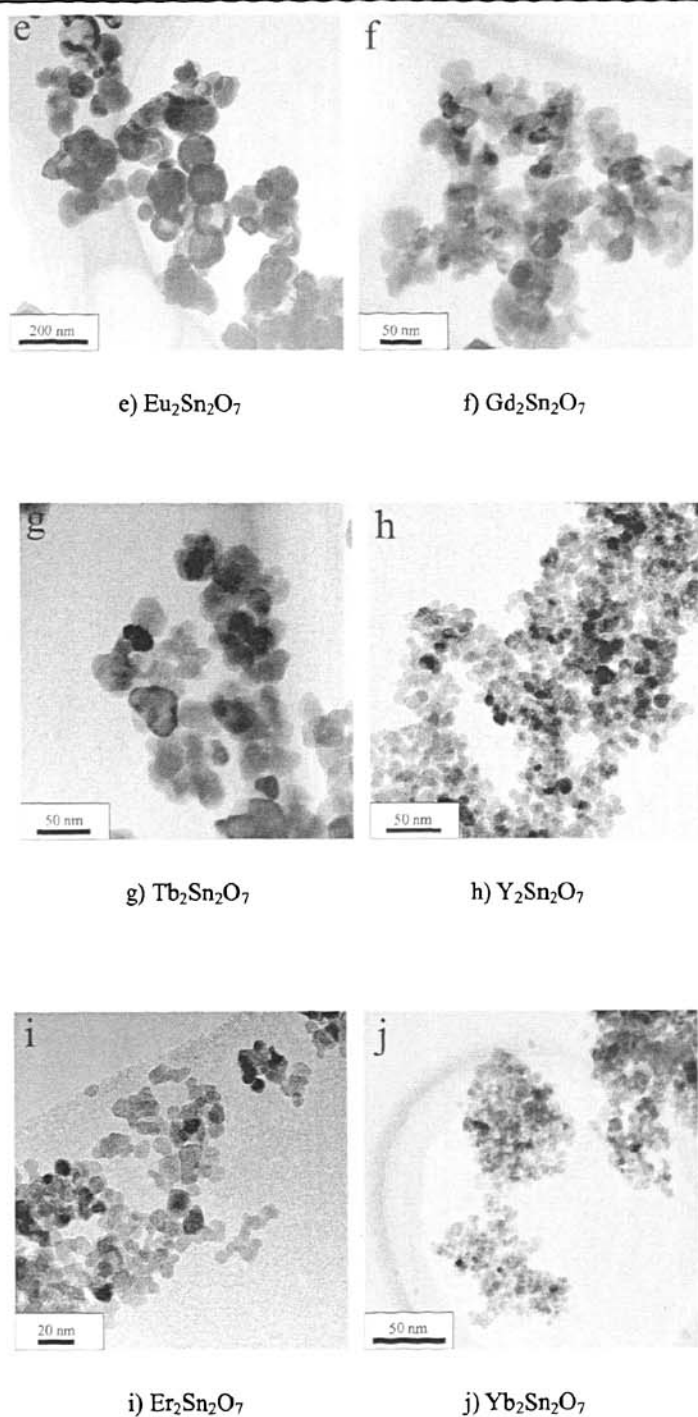


图 3-7 系列稀土锡酸盐的透射电镜照片

Fig. 3-7 TEM micrograph of serial rare-earth stannates

图 3-7 为水热法相同条件下合成的十种系列稀土锡酸盐立方烧绿石化合物。由图 3-7 可以看出，合成的系列稀土锡酸盐化合物均具有较小的粒径分布，颗粒

大小均在 100 nm 以内，这与得到的系列锡酸盐样品的 XRD 图谱经过谢勒公式计算的结果相符，且产物结晶良好，形貌规则，颗粒完整。

3.4 本章小结

本章以稀土硝酸盐和四氯化锡为原料，在 NaOH 作为矿化剂的条件下，采用简单、中性、高效的水热合成方法，不添加任何络合剂或表面活性剂，实现了绝大部分稀土锡酸盐纳米材料的水热合成，包括 $\text{Y}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ 、 $\text{La}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ 、 $\text{Pr}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ 、 $\text{Nd}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ 、 $\text{Sm}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ 、 $\text{Eu}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ 、 $\text{Gd}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ 、 $\text{Tb}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ 、 $\text{Er}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ 和 $\text{Yb}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ 等共 10 种稀土锡酸盐，并且讨论了反应体系在不同的酸碱度，不同温度和不同的反应时间下对合成产物的影响，确定了最佳的合成条件为：以 1 mol/L 的 NaOH 作为矿化剂，水热处理温度为 200 °C，反应时间为 24 h。XRD 分析表明，所有的产物均为单相烧绿石立方结构的稀土锡酸盐。从 TEM 照片中可以看出，合成的稀土锡酸盐尺寸均在 100 nm 以内。在 XRD 图中看到，从 La→Yb，随着离子半径的逐渐减小，(222)，(400)，(440)，(622)和(444)五个晶面的衍射峰都逐渐向高角度偏移，即 2θ 随着离子半径的减小而逐渐增大，进一步分析可以得出系列稀土锡酸盐 $\text{Ln}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ 的由 XRD 衍射图谱中五个晶面数据算的晶格常数平均值 a 和 Ln^{3+} 离子半径基本呈线性关系，这些都体现了经典的镧系收缩现象。

第4章 稀土锡酸盐的振动光谱

4.1 引言

光谱学是光学的一个分支学科,它主要研究各种物质的光谱的产生及其同物质之间的相互作用。光谱是电磁辐射按照波长的有序排列,根据实验条件的不同,各个辐射波长都具有各自的特征强度。通过光谱的研究,人们可以得到原子、分子等的能级结构、能级寿命、电子的组态、分子的几何形状、化学键的性质、反应动力学等多方面物质结构的信息。振动光谱主要包括红外光谱和拉曼光谱。分子振动时,如果分子偶极矩改变,则产生红外吸收光谱,如果分子极化率改变,则产生拉曼光谱。因此,红外和拉曼光谱在研究分子结构及振动光谱时是相互补充的。应用红外光谱和拉曼光谱可以对纳米材料进行结构表征,研究物质的分子结构,进行定性定量分析。

分子的红外吸收光谱一般是研究分子的振动光谱与转动光谱的,其中分子的振动光谱一直是主要的研究课题。分子振动光谱的研究表明,许多振动频率基本上是分子内部的某些很小的原子团的振动频率,并且这些频率就是这些原子团的特征,而不管分子的其余的成分如何,很像可见光区域色基的吸收光谱,这一事实在分子红外吸收光谱的应用中是很重要的,多年来都用来研究多原子分子结构、分子的定量及定性分析等。

拉曼散射作为材料结构分析的一种重要手段,被广泛的应用于纳米材料结构的表征中^[36,37]。在纳米材料中,由于受尺寸和表面效应的影响,纳米材料的拉曼频移,散射强度和散射峰的线宽(线形)与它们体材料的拉曼光谱有显著的不同,引起其体相拉曼光谱改变是与纳米材料中微结构的变化紧密相关。纳米材料由于存在较大的比表面积,造成其颗粒组元和界面组元的有序程度存在差别,从而两种组元中对应同一种键的振动模也存在差别,对于纳米氧化物材料,首先,表面缺氧态会导致键的振动与体材料的不同,其次,由于表面存在大量的断键和悬键,使纳米材料表面具有活性,比较容易吸附水分子和氢氧根离子,以致拉曼光谱中出现新的振动峰,第三,随颗粒尺寸减小,比表面积不断增加,导致晶格空位的密度、空簇、局域晶格无序度急剧增加,晶格常数和单胞体积迅速偏离正常值,有利于电子-空穴对的激发,得到大量增强的自由载流子和晶体中的声子作用使

尺寸较小的纳米颗粒的拉曼散射出现纳米尺寸增强现象。归纳起来,拉曼散射在研究纳米材料时,由于声子波函数的局域化引起选择定则的弛豫以及量子尺寸效应导致散射光谱的特征为:第一,拉曼峰的移动(蓝移或红移);第二,拉曼峰的低频反对称展宽;第三,表面和界面声子振动模式的出现;第四,高阶拉曼散射的出现。

本章对水热法合成的系列立方烧绿石结构稀土锡酸盐纳米粉体分别进行了红外吸收光谱与拉曼光谱的测试,并对所得到的振动光谱中各个振动模式进行指认,研究了系列样品在振动光谱中体现的结构信息。

4.2 理论分析

由空间群理论分析,我们可以得出,烧绿石结构稀土锡酸盐复合氧化物的元胞中亚晶格点阵的不可约表示如下:

$$16(c) = A_{2u} + E_u + 2F_{1u} + F_{2u} \quad (4-1)$$

$$16(d) = A_{2u} + E_u + 2F_{1u} + F_{2u} \quad (4-2)$$

$$48(f) = A_{1g} + E_g + 2F_{1g} + 3F_{2g} + A_{2u} + E_u + 3F_{1u} + 2F_{2u} \quad (4-3)$$

$$8(a) = F_{2g} + F_{1u} \quad (4-4)$$

因子群与相关性分析结果得到总振动模式如下:

$$\Gamma_{op} = A_{1g} + E_g + 2F_{1g} + 4F_{2g} + 3A_{2u} + 3E_u + 7F_{1u} + 4F_{2u} \quad (4-5)$$

$$\Gamma_{ac} = F_{1u} \quad (4-6)$$

在上述 26 种振动模式中,只有 A_{1g} , E_g , $4F_{2g}$ 是拉曼可见,以及 $7F_{1u}$ 是红外可见的,而其余的 $2F_{1g}$, $3A_{2u}$, $3E_u$, $4F_{2u}$ 为非光学活性。也就是说根据空间群理论,由于金属原子与氧原子之间的振动与弯曲,烧绿石结构的稀土锡酸盐具有 6 个拉曼谱峰和 7 个红外吸收带^[38, 39]。

4.3 红外光谱分析

红外光谱常用来表征化合物的结构,前人已经研究了一些具有 $A_2B_2O_7$ 分子式的烧绿石化合物的红外振动频率,在 $100\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$ 范围内,红外吸收光谱带是由于晶格中离子的振动引起的^[40]。在烧绿石氧化物的红外光谱中,共存在七种金属原子与氧原子的化学键的活性振动模式。在 BO_6 八面体中 B—O 键的伸缩振

动, 位于大约 600 cm^{-1} , A-O'键的伸缩振动, 位于大约 500 cm^{-1} 。在本文所测得的红外光谱中, 记录了位于 $400\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$ 范围内的数据, 只有一个可以明显观察到的 B-O 伸缩振动吸收带出现。

图 4-1 给出了系列稀土锡酸盐在 $400\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$ 范围内的红外光谱图。从图 4-1 中可以看到, 每一个样品都有一个位于 600 cm^{-1} 附近的 Sn-O 伸缩振动吸收带出现, 并且发生了有规律的位移现象。我们可以看到, 从 La \rightarrow Yb, 随着位于 A 位的具有较大离子半径的 La $^{3+}$ 逐渐被具有较小离子半径的 Yb $^{3+}$ 取代, Sn-O 键的振动频率 ν (Sn-O) 向高波数方向有规律地移动。

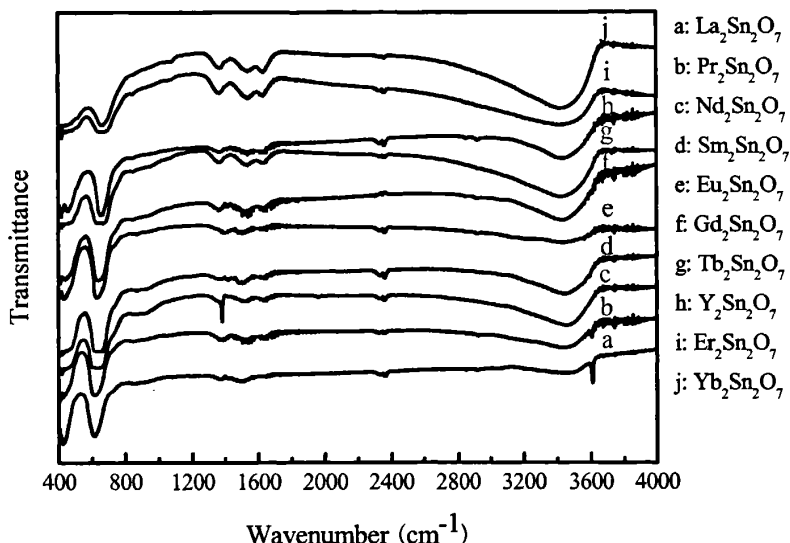


图 4-1 系列稀土锡酸盐的红外光谱图

Fig. 4-1 The FT-IR spectra of serial rare-earth stannates

图 4-2 给出了 Sn-O 键的振动频率 ν (Sn-O) 与系列稀土锡酸盐化合物 $\text{Ln}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ 的 A 位元素离子半径大小的变化关系。从图 4-2 中可以看到, 随着 A 位稀土离子半径的减小, Sn-O 键的振动频率 ν (Sn-O) 逐渐增大, 几乎呈现出直线性的变化, Teraoka $^{[27]}$ 也曾经描述过, 存在于稀土锡酸盐的烧绿石化合物中, Sn-O 键的振动频率 ν (Sn-O) 与 A 位离子半径线性变化的相似关系。这种现象表明, 随着离子半径的减小, 晶格参数 a 减小, Sn-O 键的键强度增强, 而 Sn-O 键的键强度增强可能的原因是因为键长的变化。因为曾经有人报道 $^{[4]}$, Sn-O 键

的键长随着晶格参数 a 或者 A 位离子半径的增大, 呈现单调的增长。总之, 在稀土锡酸盐系列化合物 $\text{Ln}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ 中, 随着位于 A 位的具有较大的离子半径的镧离子(La^{3+})被具有较小离子半径的铽离子(Yb^{3+})取代, 晶胞的体积减小, Sn-O 键的键长减小, Sn-O 键的键强度增强, Sn-O 键的振动频率 $\nu(\text{Sn-O})$ 向高频率方向有规律地移动, 而 Sn-O 键的振动频率向高频率方向移动也反正了 Sn-O 键的键强度增强。

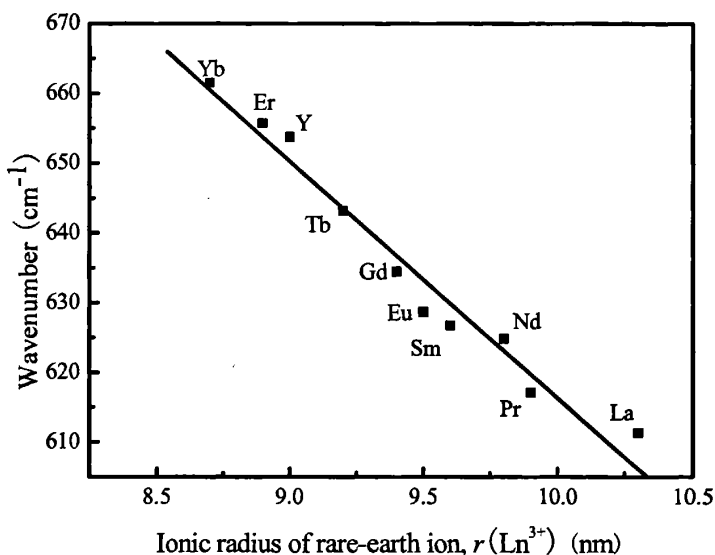


图 4-2 红外光谱中稀土元素离子半径与波数变化关系图

Fig. 4-2 Relation between the frequency of the radius of rare-earth ions and the wavenumber of the IR band

4.4 拉曼光谱分析

图 4-3 是用水热方法合成的 $\text{Y}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ 粉体的拉曼光谱图。根据群论分析可知, 在 $200\text{-}800\text{ cm}^{-1}$ 的拉曼频移范围内, 立方烧绿石结构的稀土锡酸盐的拉曼光谱中存在六个拉曼振动模式。图中拟合后所见的六个拉曼振动模式与因子群分析结果相一致。由先前对钙钛矿和烧绿石结构金属氧化物的振动模式的研究可知, 高波数频移与金属-氧原子八面体伸缩振动相关, 中波数频移应归于 SnO_6 八面体的弯曲振动模式, 而低波数频移则是由于大的阳离子取代或八面体变形导致。对 $\text{Y}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ 的拉曼光谱进行全谱拟合, 得到了与各个振动模式相对应的拉曼频移。

由于系列的稀土锡酸盐都具有立方烧绿石结构, 故此应具有相同的拉曼振动模式, 选取 $\text{Y}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ 为例, 将各个拉曼振动模式的频移数(理论值与实验观测值)与相应拉曼模式的指认列于表 4-1 中。对 $\text{Y}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ 拉曼振动模式的指认是依据 $\text{A}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ ($\text{A}=\text{La}, \text{Sm}, \text{Yb}, \text{Lu}$) 的声子能量的计算和 $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 单晶的极化拉曼光谱等相关报道对比得出的。根据相关的文献报道, 结合图 4-3 中拟合后的 $\text{Y}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ 拉曼光谱, 可以将位于 509 cm^{-1} 处的最强振动频带归于 A_{1g} 模式, 而位于 616 cm^{-1} 处最高能量频带可认为是 Sn-O 伸缩振动模式。因此, 可以认为水热法合成的样品的拉曼光谱试验结果清晰地反映了立方烧绿石对称性, 这与先前文献中的预测相一致。

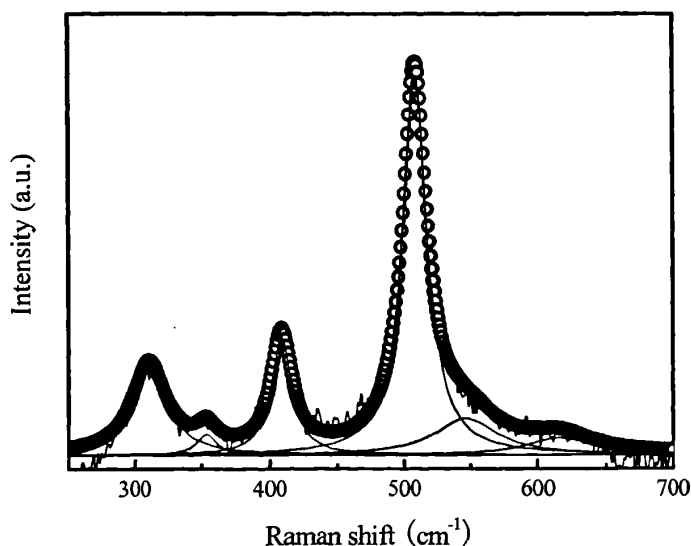


图 4-3 $\text{Y}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ 样品的拉曼光谱图

Fig. 4-3 Raman spectrum of the $\text{Y}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ sample

系列稀土锡酸盐的拉曼光谱测试条件均与 $\text{Y}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ 相同, 如图 4-4 所示, 拉曼光谱显示在 $200\text{-}800\text{ cm}^{-1}$ 范围内, 有三个清晰可见的频带出现, 并且伴有不同程度的弱化和宽化的峰出现。这些弱化和宽化峰的出现可以由尺寸效应解释。如前所述, 水热法合成的系列稀土锡酸盐样品都具有较小的晶粒尺寸, 根据声子限制模型, 这将会导致频带的宽化。同时, 从 $\text{La}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ 到 $\text{Yb}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$, 最强振动峰向高波数移动, 这可能与 $\text{Ln}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ 的 A 位阳离子的取代而导致的晶格收缩有关,

这是由于，压力、温度或样品晶胞中组成的变化可能导致拉曼模式中能量位置的改变。

表 4-1 室温下 $\text{Y}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ 的拉曼活性声子频率及其指认

Table 4-1 Raman-active phonon frequencies in $\text{Y}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ at room temperature and a tentative assignment of the modes

	Phonon frequencies (cm^{-1})		Raman mode	Tentative assignment
	calculated	observed		
v1	317	311	F_{2g}	Rotation of SnO_6 cage
v2	355	354	E_g	
v3	418	409	F_{2g}	O' mode
v4	505	509	A_{1g}	Bending of SnO_6 cage
v5	528	546	F_{2g}	
v6	612	616	F_{2g}	Sn-O stretching

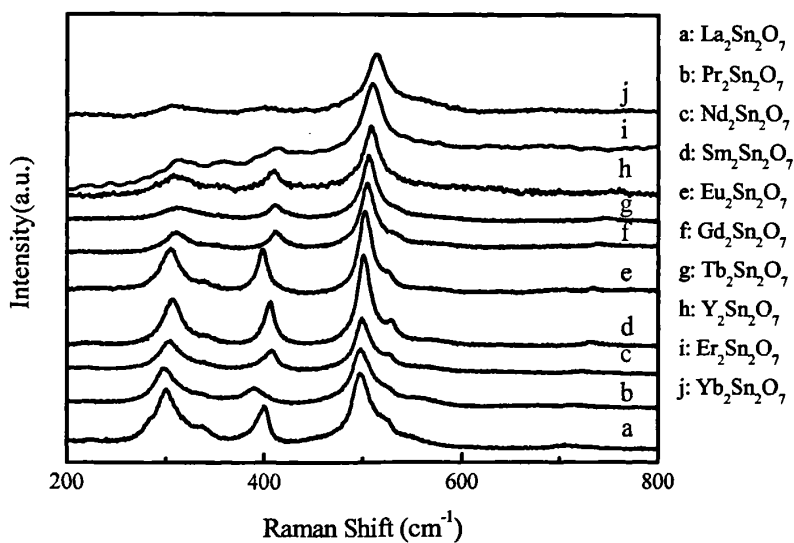


图 4-4 系列稀土锡酸盐的拉曼光谱图

Fig. 4-4 Raman spectra of serial rare-earth stannates

图 4-5 是将得到的系列稀土锡酸盐的拉曼光谱图分三段拟合后的图形，在该图中，所有的六个拉曼振动模式清晰可见，因此容易确定各个频带的位置。系列

稀土锡酸盐的 A 位元素离子半径与拉曼光谱中各频带的波数关系如图 4-6 所示。由图中可以看出, 由 $\text{La}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ 到 $\text{Yb}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$, 所有的六个拉曼振动模式波数都显示出缓慢的增大趋势。同时由图 4-7 可以看到, 随着稀土元素离子半径的减小, ν_4 频带波数几乎呈线性增大趋势。由表 4-1 已知 ν_4 频带属于 A_{1g} 模式, O-Sn-O 弯曲振动, 该频带对于 A 位稀土元素的改变极为敏感。由 Whangbo^[41]提出的几何学论据可以用来解释在烧绿石结构的稀土锡酸盐的拉曼光谱中出现的这一现象。由图 4-8 所示, 由一个小的 Ln2 阳离子取代 Ln1 阳离子将会导致氧原子向更接近于 Ln2 阳离子的方向移动(沿着 Sn-O-Sn 的角平分线), 因此减小了 Sn-O-Sn 角, 同时 Sn-O 键增长。这一解释预言在 Ln 阳离子的离子半径与 Sn-O-Sn 键角间存在线性关系。同样的线性关系也存在于 Ln 阳离子的离子半径与 ν_4 频带的波数之间。因此, 可以推断在烧绿石结构的锡酸盐中 A 位阳离子的离子半径在键角的大小和 A_{1g} 振动频带的位置间起着重要作用。

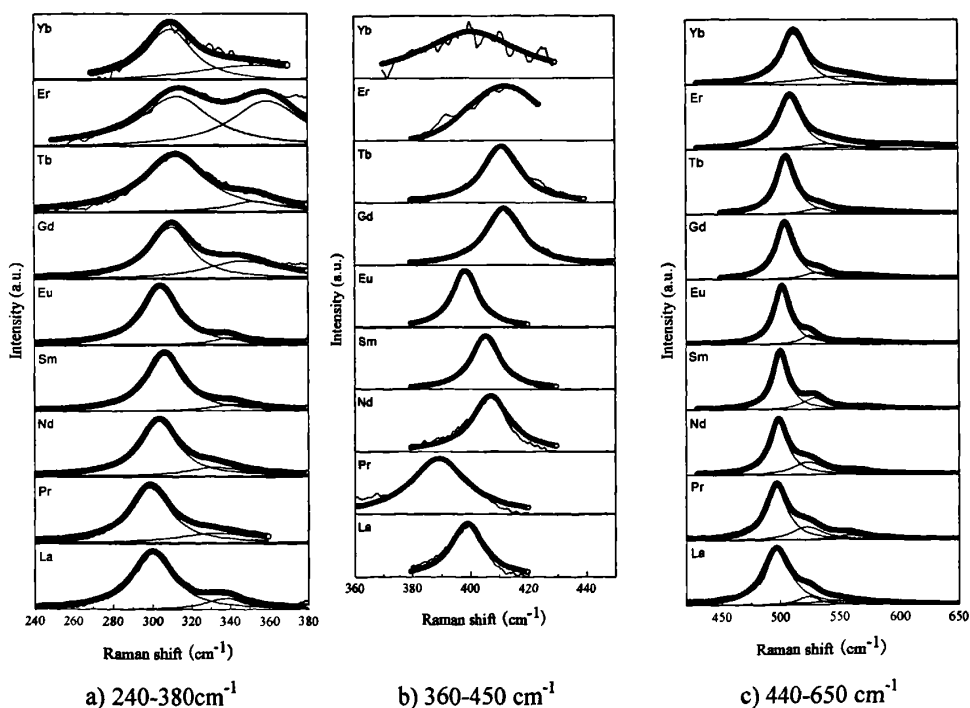


图 4-5 系列稀土锡酸盐的拟合拉曼谱图

Fig. 4-5 Simulated Raman spectra of serial stannate pyrochlores in three sunsections

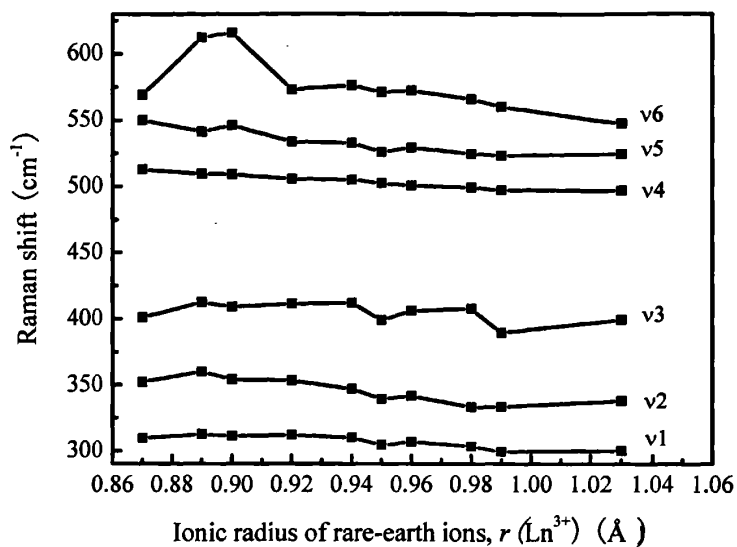


图 4-6 A 位元素离子半径与拉曼频移关系图

Fig. 4-6 Relation between the Raman shift of the six vibration band and the ion radius of rare-earth ions in A-site

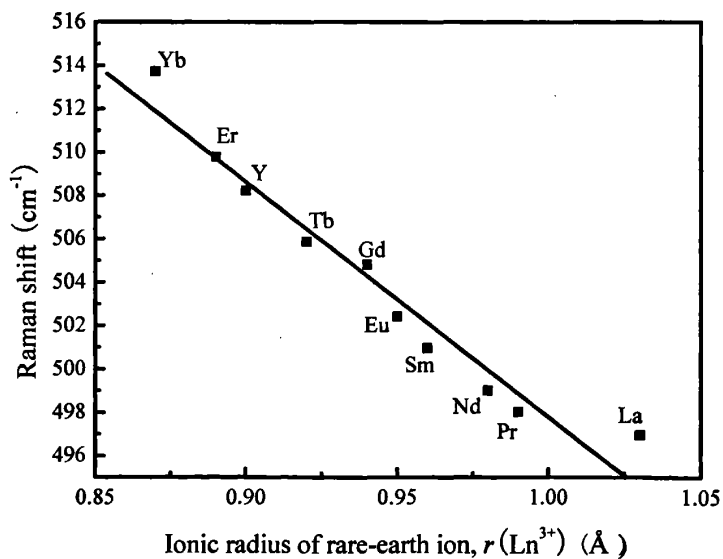


图 4-7 A 位元素离子半径与 v4 关系图

Fig. 4-7 Relation between the Raman shift of the v4 band and the ion radius of rare-earth ions in A-site

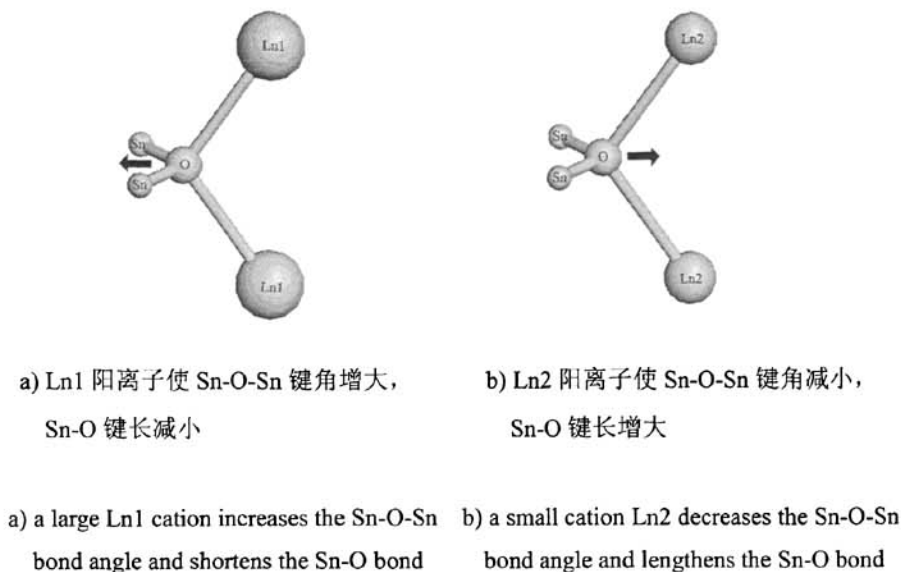


图 4-8 稀土锡酸盐中 A 位元素变化引起结构变化示意图

Fig. 4-8 Coordination environment of the O atoms in the stannate pyrochlores illustrating the effect of the size of the Ln cation on the environment of the Sn atoms

4.5 本章小结

本章对水热法合成的系列稀土锡酸盐纳米材料进行了振动光谱的测试分析。根据空间群理论，由于金属原子与氧原子之间的振动与弯曲，烧绿石结构的稀土锡酸盐具有 6 个拉曼谱峰和 7 个红外吸收带。研究表明，在红外光谱中，由 La→Yb，随着稀土离子半径的减小，晶格参数 a 减小，Sn-O 键的键长变大，键强度增强，从而使得 Sn-O 键的振动频率 $\nu(\text{Sn-O})$ 向高频率方向有规律地移动。在拉曼光谱中，通过对系列稀土锡酸盐振动光谱的拟合，分离出六个振动模式，与相关文献中报道相符，并且对每个振动模式进行了指认。同时分析发现，归属于 A_{1g} 模的 O-Sn-O 弯曲振动对离子半径的改变极为敏感，系列稀土锡酸盐由于镧系收缩的影响，随着 A 位稀土元素离子半径的减小， A_{1g} 模几乎成线性增大趋势，因此，可以推断在烧绿石结构的锡酸盐中 A 位阳离子的离子半径在键角的大小和 A_{1g} 振动频带的位置间起着重要作用。

第5章 稀土锡酸盐的光催化性能

5.1 引言

研究纳米材料的尺寸与材料性能的关系,对于认识物质由原子分子向块材转变的物理过程有着重要的理论价值,并在促进纳米材料的实际应用上具有应用价值。

近年来,半导体光催化技术作为一种环境良好的催化新技术,在环境治理、新能源开发、有机合成等领域日益受到重视,有关研究也取得了较大进展。利用稀土具有的特有的物理和化学性能,研制成的各种稀土功能材料在信息、生物、新材料、新能源以及环保等现代科技和现代工业中起着十分重要的作用^[42-52]。稀土催化材料的研究和应用,既可提高生产效率,又能节约资源和能源,减少环境污染,符合可持续发展的战略方向。稀土复合氧化物在工业废气、人类居住环境净化方面,具有巨大的应用市场和发展潜力,成为研究和开发的热点。

广泛的说,在光的作用下发生的化学过程,都属于光化学过程。其作用机理是借光的作用有选择的将反应物分子或吸附分子的振动、转动或电子状态加以激发,从而改变反应的途径或使原有反应速率加快。光催化作用也是光化学过程,其突出特点在于这类光化学过程中除了光的作用外,还要有催化剂参加,过程中催化剂被光激发,加速反应的进行,而催化剂本身的性质一般不会发生改变。当以光子能量等于或大于能隙宽度的光波辐射半导体时,处于价带的电子就会被激发而越过能隙进入导带,成为自由电子同时留下一个空的价带,即空穴,由于能隙的存在,由光激发生成的电子与空穴并不会立即消失,而是拥有足够长的寿命而进行电荷分离和迁移,这一寿命长度具有 ns 数量级^[42]。一个理想的光催化剂应该是稳定的,廉价的,无毒的,更重要的是具有高效催化活性。

本章测试了系列稀土锡酸盐的光催化性能,以水热法合成的纳米颗粒作为光催化剂,以甲基橙溶液为目标降解物,研究了稀土锡酸盐的禁带宽度、结构特点与光催化降解有机物性能间的关系。

5.2 稀土锡酸盐的光催化性能

5.2.1 $\text{Ln}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ 纳米晶的禁带宽度

由于量子尺寸效应，维度和尺寸调控可以在一定程度上调节材料的禁带宽度，对于固体粉末样品来说，漫反射光谱的吸收边可以用来估算该样品的禁带宽度。我们研究了水热方法得到的 $\text{Ln}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ 样品的漫反射光谱，实验是在日本的 Shimadzu 公司的 UV-3101 型紫外-可见光谱仪上采用积分球方法完成的，以 BaSO_4 作为参比物。由于样品的粒度远远小于测量时样品层的厚度，所以可以认为光照射到样品上发生了理想的漫反射，具有恒定的散射常数。以激发光的波长为横坐标，以吸光度为纵坐标，根据吸收边的值可以用来估算出所得样品的禁带宽度。

图 5-2 为系列稀土锡酸盐样品的紫外可见漫反射光谱。从图中可以看出，系列稀土锡酸盐样品的吸收边均在紫外波段，说明所合成样品的禁带宽度较大。当样品的粒径小到一定的尺度后，量子尺寸效应开始发生作用，使样品的禁带宽度增大，而本文中所合成的样品颗粒尺寸均在 10-100 nm 左右，这样就表明，可以

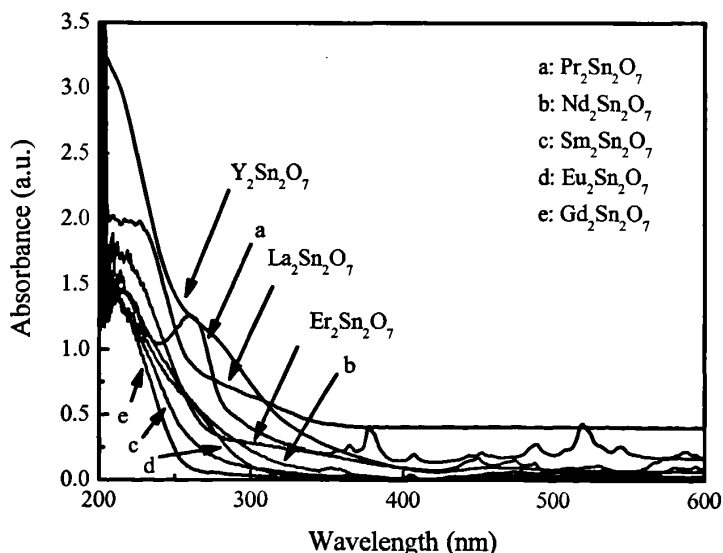


图 5-2 稀土锡酸盐样品的紫外可见漫反射光谱

Fig. 5-2 The UV-vis spectra of rare-earth stannates samples

通过控制颗粒尺寸来达到调节半导体禁带宽度的目的。这对于无论是在催化还是在离子导体等方面的应用都是非常重要的。

对于半导体材料,其带隙可以用下面的公式近似的计算: $ah\nu = A(h\nu - E_g)^{n/2}$, 其中 a, ν, E_g 和 A 分别代表吸收系数、光的频率、带隙和数学常数。选择 $Y_2Sn_2O_7$ 、 $La_2Sn_2O_7$ 和 $Er_2Sn_2O_7$ 三种稀土锡酸盐样品为代表,根据此方程算出 $Y_2Sn_2O_7$ 的带隙为 4.05 eV, $La_2Sn_2O_7$ 的带隙为 4.3 eV, $Er_2Sn_2O_7$ 的带隙为 4.5 eV。在这三个样品中, $Y_2Sn_2O_7$ 中 Y^{3+} 没有 4f 轨道, $La_2Sn_2O_7$ 中 La^{3+} 有空的 4f 轨道,而 $Er_2Sn_2O_7$ 中 Er^{3+} 中 4f 轨道电子填充情况为 $4f^{11}$, 由此可见,稀土元素的 4f 轨道电子填充情况对合成的稀土锡酸盐禁带宽度有重要影响。随着稀土离子 4f 轨道的从无到有, 4f 轨道电子的逐渐填充,稀土复合氧化物的禁带宽度逐渐增大。

5.2.2 $Ln_2Sn_2O_7$ 纳米晶的催化效率

染料的颜色取决于其分子结构。染料分子的发色体中不饱和共轭链的一端与

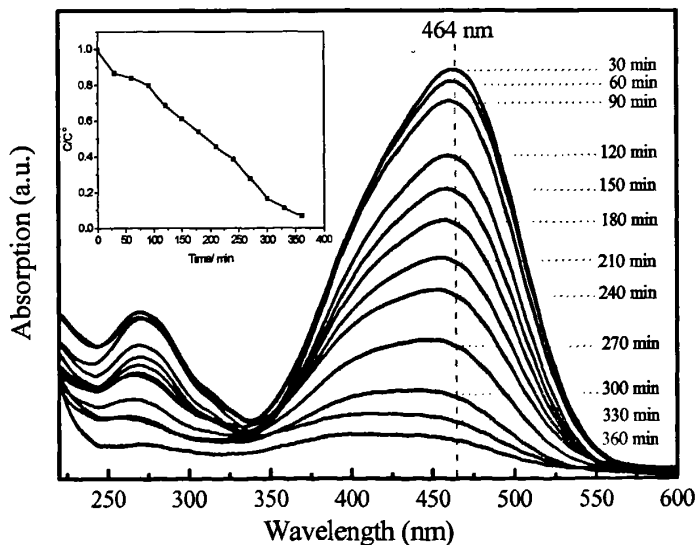


图 5-3 $Er_2Sn_2O_7$ 纳米颗粒光催化甲基橙溶液不同时间的紫外-可见吸收光谱和降解效率 (内 置)

Fig. 5-3 UV-vis absorption and degradation efficiency (inset figure) spectra of photo catalytic degradation methyl orange aqueous species recorded at different time intervals over $Er_2Sn_2O_7$ nanoparticles

含有供电子基团(如-OH、-NH₂)、或与吸收电子(如-NO₂)的基团相连,另一端与电性相反的基团相连。化合物分子吸收了一定能量波长的光量子的能量后,发生极化并产生偶极矩,使价电子在不同能级间跃迁而形成不同的颜色。一般来说,染料分子结构中共轭链越长,颜色越深;苯环增加,颜色加深;分子量增加,特别是共轭双键数增加,颜色加深。

本实验以 $\text{Er}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ 为例,测试了稀土锡酸盐的光催化性能,以水热法合成的纳米颗粒作为光催化剂,以甲基橙溶液为目标降解物,在紫外灯照射下催化降解有机物溶液,在实验过程中不断进行磁力搅拌,每隔一段时间取样一次,离心分离除去催化剂粉末后,取上层清液在紫外可见光谱仪上测其吸收光谱,根据催化不同时间下甲基橙溶液浓度的变化,得到光催化降解效率。实验测得了反应时间为 30 min 至 360 min 内甲基橙溶液的光催化降解曲线,由图 5-3 可看出甲基橙溶液的浓度随着催化时间的延长而逐渐减小,在波长为 464 nm 处(甲基橙的最强吸收波长),吸收强度与时间近似成线性递减关系。当催化反应时间为 360 min 时,光催化降解效率可达 90%以上。从降解的甲基橙溶液的荧光光谱图 5-4 得出,随着时间延长,降解后的产物荧光强度逐渐增强,根据溶液浓度降低其荧光强度

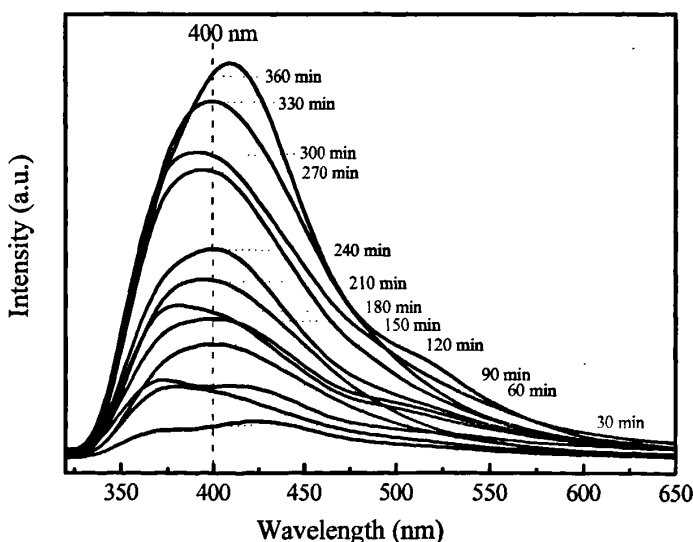


图 5-4 $\text{Er}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ 纳米颗粒光催化甲基橙溶液不同时间的荧光光谱图

Fig. 5-4 fluorescence spectra of photo catalytic degradation methyl orange aqueous species recorded at different time intervals over $\text{Er}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ nanoparticles

增加的相关文献^[53]报道, 图 5-4 的荧光光谱图说明甲基橙溶液的浓度随着时间的增加逐渐减小。由以上分析说明 $\text{Er}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ 纳米光催化材料在紫外区对甲基橙溶液有较好的催化降解能力。

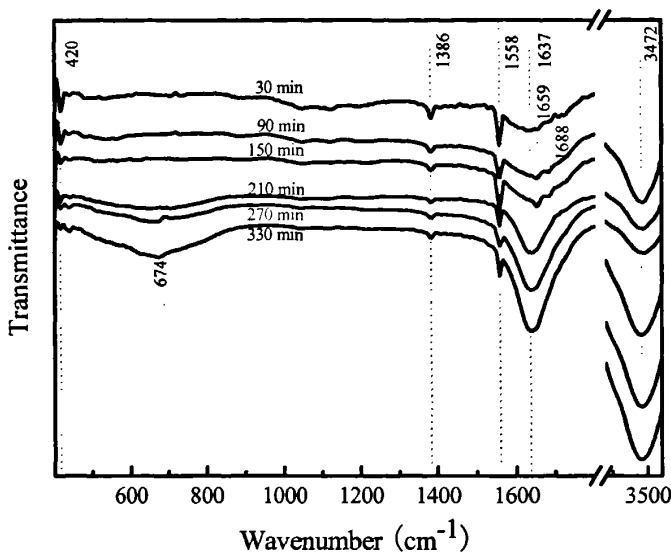


图 5-5 $\text{Er}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ 纳米颗粒光催化甲基橙不同时间的溶液经烘干后与 KBr 混合压片的 FT-IR 光谱图

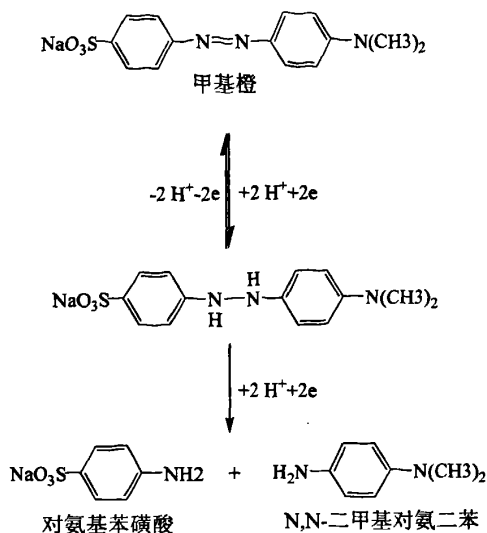
Fig. 5-5 FT-IR spectra of photo catalytic degradation methyl orange production species (dried aqueous to powder and mixed with KBr, then press sample to a disk) recorded at different time intervals over $\text{Er}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ nanoparticles

将催化后的甲基橙溶液除去催化剂后烘干, 得到的催化产物与 KBr 压片, 测其红外光谱。由甲基橙经光催化后的红外谱图(图 5-5)及其振动归属(表 5-1)可看出: 三个表征“N = N”伸缩振动的 1522 cm^{-1} 、 1443 cm^{-1} 、 1416 cm^{-1} 峰消失了, 说明“N = N”双键被打开。随着光催化时间的增加表征苯环上的“C = C”伸缩振动、“C = C”面内摇摆振动的 1637 cm^{-1} 峰逐渐增强; 表征“C = C”扭曲振动的 674 cm^{-1} 峰由无到有, 并逐渐增强, 说明甲基橙分子的超共轭效应减弱, 也可推断“N = N”双键被打开; 表征“N-H”、“C-H”伸缩振动的 3472 cm^{-1} 峰逐渐增强, 说明甲基橙分子“N = N”打开后, 一是产物中“C-H”振动变得更加容易, 致使表征其振动的峰强度增加; 二是新生成物中-NH₂的“N-H”和“C-H”振动叠加所致。综上分析推测其可能的降解机理如下所示:

表 5-1 甲基橙固体和催化后物质的 FT-IR 峰位(cm^{-1})及归属
Table 5-1 FT-IR of methyl orange, the degradation species and their assignment

甲基橙固体	Er ₂ Sn ₂ O ₇ 催化不同时间(min)						Assignment
	30	90	150	210	270	330	
3461s	3472	3472	3472	3472	3472	3472	$\nu(\text{C}-\text{H})$, $\delta(\text{C}-\text{H})$, $\nu(\text{N}-\text{H})$
1689	1688	1688	1688				$\nu(\text{C}=\text{C})$, $\delta(\text{C}=\text{C})$
1654m	1659	1659	1659				
1604s	1637	1637	1637	1637	1637	1637	$\nu(\text{C}=\text{C})$, $\delta(\text{C}=\text{C})$
1560s	1558	1558	1558	1558	1558	1558	$\nu(\text{C}=\text{C})$, $\delta(\text{C}=\text{C})$
1522w							$\nu(\text{N}=\text{N})$
1485w							$\nu(\text{C}-\text{H})\text{Me}$
1443w							$\nu(\text{N}=\text{N})$, $\nu(\text{N}-\text{Ph})$
1416w							$\nu(\text{N}=\text{N})$
1366m	1386	1386	1386	1386	1386	1386	$\nu(\text{Ph}-\text{NMe}_2)$
1313w							$\nu(\text{S}-\text{C})$, $\delta(\text{C}-\text{N})$
1198s							$\nu_s(\text{C}-\text{SO}_2(-\text{O}))$, $\nu(\text{C}-\text{N})$
1119s							$\nu_s(\text{C}-\text{SO}_2(-\text{O}))$
1035m							$\nu(\text{C}-\text{N})$, $\delta(\text{C}-\text{C})$
1004m							$\delta(\text{C}-\text{H})$, $\delta(\text{C}-\text{C})$
941w							$\tau(\text{C}=\text{C})$
844m							$\nu(\text{C}-\text{N})\text{Me}$
816m							$\nu(\text{C}-\text{N})$, $\nu(\text{C}-\text{C})$
747w							$\tau(\text{C}-\text{H})$
691m					674	674	$\tau(\text{C}=\text{C})$
622m							$\nu(\text{S}-\text{O})$
569m							$\tau(\text{C}-\text{C})$
428w	420	420	420	420	420	420	$\tau(\text{C}=\text{C})$

Note: ν , stretch; ν_a , dissymmetry stretch; ν_s , symmetry stretch; δ , in-plane bend; τ , torsion.



5.3 本章小结

本章研究了以水热法合成的系列稀土锡酸盐的光催化降解有机物溶液的性能。用积分球法测得了系列稀土锡酸盐的紫外漫反射光谱,由其漫反射谱可以看出,系列稀土锡酸盐样品的吸收边均在紫外波段,说明所合成样品的禁带宽度较大。根据吸收边的值估算出了所得样品的禁带宽度,结果表明,稀土元素的4f轨道电子填充情况对合成的稀土锡酸盐禁带宽度有重要影响。随着稀土离子4f轨道的从无到有,4f轨道电子的逐渐填充,稀土复合氧化物的禁带宽度逐渐增大。以合成的稀土锡酸盐为催化剂,在紫外灯照射下对甲基橙溶液的光催化降解实验显示,所得产物具有光催化降解有机物的能力,并且对光催化降解后的甲基橙进行了红外光谱测试,分析推测了其可能的降解机理。

总 结

稀土锡酸盐是一类具有离子导电性、催化性、铁电铁磁等多种物理化学性能的新型无机功能材料,本文重点研究了以水热法合成系列稀土锡酸盐纳米复合氧化物,并对合成出的产物采用多种手段进行表征,研究了纳米颗粒的大小,形貌和化合物的结构变化等特征,初步研究了纳米锡酸盐材料的光催化降解性能,并对其可能的降解机理进行了分析推测。

首先,以稀土硝酸盐和四氯化锡为原料,在 NaOH 作为矿化剂的条件下,采用简单、中性、高效的水热合成方法,不添加任何络合剂或表面活性剂,实现了绝大部分稀土锡酸盐纳米材料的水热合成,包括 $\text{Y}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ 、 $\text{La}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ 、 $\text{Pr}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ 、 $\text{Nd}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ 、 $\text{Sm}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ 、 $\text{Eu}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ 、 $\text{Gd}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ 、 $\text{Tb}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ 、 $\text{Er}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ 和 $\text{Yb}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ 共 10 种稀土锡酸盐,并且讨论了反应体系不同的酸碱度,不同温度和不同的反应时间对合成产物的影响,确定了最佳的合成条件为:以 1 mol/L 的 NaOH 作为矿化剂,水热处理温度为 200 °C,反应时间为 24 h。XRD 分析表明,所有的产物均为单相烧绿石立方结构的稀土锡酸盐。从 TEM 照片中可以看出,合成的稀土锡酸盐尺寸均在 100 nm 以内。在 XRD 图中看到,从 La→Yb,随着离子半径的逐渐减小,(222),(400),(440),(622)和(444)五个晶面的衍射峰都逐渐向高角度偏移,即 2θ 随着离子半径的减小而逐渐增大,进一步分析可以得出系列稀土锡酸盐 $\text{Ln}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ 的由 XRD 衍射图谱中五个晶面数据算的晶格常数平均值 a 和 Ln^{3+} 离子半径基本呈线性关系,这些都体现了经典的镧系收缩现象。

其次,对水热法合成的系列稀土锡酸盐纳米材料进行了振动光谱的测试分析。研究表明,在红外光谱中,由 La→Yb,随着稀土离子半径的减小,晶格参数 a 减小,Sn-O 键的键长减小,键强度增强,从而使得 Sn-O 键的振动频率 $\nu(\text{Sn-O})$ 向高频率方向有规律地移动。在拉曼光谱中,通过对系列稀土锡酸盐振动光谱的拟合,分离出六个振动模式,与相关文献中报道相符,并且对每个振动模式进行了指认。同时分析发现,归属于 A_{1g} 模的 O-Sn-O 弯曲振动对离子半径的改变极为敏感,系列稀土锡酸盐由于镧系收缩的影响,随着 A 位稀土元素离子半径的减小, A_{1g} 模几乎成线性增大趋势,因此,可以推断在烧绿石结构的锡酸盐中 A 位阳离子的离子半径在键角的大小和 A_{1g} 振动频带的位置间起着重要作用。

最后,本文研究了以水热法合成的系列稀土锡酸盐的光催化降解有机物溶液的性能。用积分球法测得了系列稀土锡酸盐的紫外漫反射光谱,由其漫反射谱可以看出,系列稀土锡酸盐样品的吸收边均在紫外波段,说明所合成样品的禁带宽度较大。根据吸收边的值估算出了所得样品的禁带宽度,结果表明,稀土元素的4f 轨道电子填充情况对合成的稀土锡酸盐禁带宽度有重要影响。随着稀土离子4f 轨道的从无到有,4f 轨道电子的逐渐填充,稀土复合氧化物的禁带宽度逐渐增大。以合成的稀土锡酸盐为催化剂,在紫外灯照射下对甲基橙溶液的光催化降解实验显示,所得产物具有光催化降解有机物的能力,并且对光催化降解后的甲基橙进行了红外光谱测试,分析推测了其可能的降解机理。

本文归纳出了系列稀土锡酸盐的最佳水热合成条件,提出的复合稀土锡酸盐纳米材料的水热合成工艺具有普遍适用性,且方法简单、温和、结晶好、纯度高。系统的研究了产物的形貌、结构、振动光谱特性和光催化性能。本课题的研究对稀土锡酸盐纳米材料的制备和应用具有重要的意义。

参考文献

- 1 Y. Shimakawa, Y. Kubo, T. Manako, Y. V. Sushko, D. N. Argyriou, and J. D. Jorgensen. Structural and Magnetotransport Properties of the Colossal Magnetoresistance Material $\text{Ti}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$. *Phys. Rev B*. 1997, 55:6399-6404
- 2 J. Pannetier, J. Lucas, New description of the pyrochlore structure $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_6\text{S}$. *Materials Research Bulletin*, 1970, 5(9):797-805
- 3 C. P. Grey, M. E. Smith, A. K. Cheetham, C. M. Dobson, R. Dupree, Yttrium-89 magic angle spinning NMR study of rare-earth pyrochlores: paramagnetic shifts in the solid state. *J. Am.Chem.Soc.*, 1990, 112(12):4670-4675
- 4 B. J. Kennedy, B. A. Hunter, C. J. Howard, Structure and bonding trends in tin pyrochlore oxides. *J. Solid State Chem.*, 1997, 130:58-65.
- 5 M. A. Subramanion, G. Aravamudan, G. V. SubbaRao. Oxide pyrochlores-a review. *Prog. Solid State Chem.*, 1983, 15:55-143
- 6 M. Hanawa, Y. Muraoka, T. Tayama, T. Sakakibara, J. Yamaura, Z. Hiroi, Superconductivity at 1 K in $\text{Cd}_2\text{Re}_2\text{O}_7$. *Phys. Rev. Lett.*, 2001, 87:187001-187004
- 7 Y. Shimakawa, Y. Kubo, T. Manako, Giant magnetoresistance in $\text{Ti}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$ with the pyrochlore structure. *Nature*, 379 (1996) 53-55
- 8 T. H. Yu, H. L. Tuller, Ionic conduction and disorder in the $\text{Gd}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ pyrochlore system. *J. Solid State Ionics*, 1996, 86-88:177-182
- 9 O. Porat, C. Heremans, H. L. Tuller, Stability and mixed ionic electronic conduction in $\text{Gd}_2(\text{Ti}_{1-x}\text{Mo}_x)_2\text{O}_7$ under anodic conditions. *J. Solid State Ionics*, 1997, 94:75-83
- 10 X. Gong, P. Wu, W. Chen, Preparation and optical properties of nanocrystalline of $\text{Re}_2\text{Sn}_{2-x}\text{B}'_x\text{O}_7$ ($\text{RE}=\text{Sm, Ce}$; $\text{B}'=\text{Fe, Co, Ni}$; $0.0\leq x\leq 1.0$). *J. Mater. Res.*, 1998, 13(2):469-474
- 11 J. B. Goodenough, R. N. Castellano, Defect pyrochlores as catalyst supports. *J. Solid State Chem.*, 1982, 44:108-112
- 12 J. H. H. ter Maat, M. P. van Dijk, G. Roelofs, H. Bosch, G. M. H. van de Velde, P. J. Gellings, A. J. Burggraaf, Electrical and catalytic properties of some oxides with the fluorite or pyrochlore structure: Part 2: Catalytic oxidation of carbon monoxide. *Mater. Res. Bull.* 1984, 19:1271-1279
- 13 J. Christopher, C. S. Swamy, Surface characterization and catalytic activity of $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, $\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, $\text{Gd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, $\text{Tb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$. *J. Mater. Sci.* 1991, 26(18):4966-4970.
- 14 H. Mizoguchi, H. W. Eng, P. M. Woodward, Probing the electronic structures of ternary perovskite and pyrochlore oxides containing Sn^{4+} or Sb^{5+} . *Inorg. Chem.*, 2004, 43:1667-1680
- 15 K. E. Sickafus, L. Minervini, R. W. Grimes, Radiation tolerance of complex oxides. *Science*, 2000, 289:748-751
- 16 M. D. Lumsden, S. R. Dunsiger, J. E. Sonier, Temperature dependence of the magnetic

- penetration depth in the vortex state of the pyrochlore superconductor $\text{Cd}_2\text{Re}_2\text{O}_7$. *Phys. Rev. Lett.*, 2002, 89:147002-147005
- 17 S. Park, H. J. Hwang, J. Moon, Catalytic combustion of methane over rare earth stannate pyrochlore. *Catal. Lett.*, 2003, 87:219-223.
- 18 徐叙培, 苏勉曾. 发光学与发光材料. 化学工业出版社, 2004:165-172
- 19 M. Tanaka, Y. Nishisu, M. Kobayashi, Optical characterization of spherical fine particles of glassy Eu^{3+} doped yttrium basic carbonates. *Non-crystal. Solids*, 2003, 318:174-185.
- 20 G. Blasse, B. C. Grabmaier, Luminescent materials. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1994:21-36
- 21 杨智. 稀土碱土硼酸盐的结构及其荧光性质. 北京大学博士研究生学位论文. 2003:3-7
- 22 吴雪艳. 等离子体平板显示(PDP)用荧光粉的合成及其光谱性质. 中国科学院博士研究生论文. 2002:1-4
- 23 翁端, 冉瑞, 吴晓东, 稀土催化材料的应用进展. *稀土信息*, 2004, 2:6-9
- 24 Y. Teraoka, K. Torigoshi, H. Yamaguchi, T. Ikeda, S. Kagawa, J. Mole. *Catal. A*, 2000, 155:73-80
- 25 S. M. Wang, M. K. Lu, G. J. Zhou, Y. Y. Zhou, H. P. Zhang, S. F. Wang, Z. S. Yang, *Mater. Sci. Eng. B*, 2006, 133:231-234
- 26 J. Moon, M. Awano, K. Maeda. Hydrothermal synthesis and formation mechanisms of lanthanum tin pyrochlore oxide. *J. Am. Ceram. Soc.* 2001, 84:2531-2536
- 27 K W Li, T T, Zhang, H Wang, H Yan, Low temperature synthesis and structure characterization of the serials $\text{Y}_{2-\delta}\text{Bi}_\delta\text{Sn}_2\text{O}_7$ ($\delta=0 \sim 2.0$) nanocrystals. *Journal of Solid State Chemistry*. 2006, 179:1029-1034
- 28 B. Tolla, A. Demourgues, M. Pouchard, Oxygen exchange properties in the new pyrochlore solid solution $\text{Ce}_2\text{Sn}_2\text{O}_7\text{-Ce}_2\text{Sn}_2\text{O}_8$. *C. R. Acad. Sci. Paris, t. 2, Serie II c*, 1999:139-146
- 29 张密林, 安丽娟, 景晓艳, 纳米发光材料的研究进展. *化学工程师*, 2004, 1:30-32
- 30 Z. G. Lu, J. W. Wang, Y. G. Tang, Synthesis and photoluminescence of Eu^{3+} -doped $\text{Y}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ nanocrystals. *J. Solid State Chem.*, 2004, 177:3075-3079
- 31 S. M. Wang, G. J. Zhou, M. K. Lu, Synthesis and characterization of lanthanum stannate nanoparticles. *J. Am. Ceram.*, 2006, 89(9):2956-2959
- 32 S. M. Wang, M. K. Lu, G. J. Zhou, Synthesis and luminescence properties of $\text{La}_{2-x}\text{Re}_x\text{Sn}_2\text{O}_7$ (RE=Eu and Dy) phosphor nanoparticles. *Materials Science and Engineering B*, 2006, 133:231-234
- 33 董相廷, 石志宏, 田思莲, 沉淀法制备 $\text{La}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ 微粉. *长春光学精密机械学院学报*, 2000, 23(4):1-3
- 34 Y. C. Mao, G. S. Li, W. Xu, S. H. Feng. Hydrothermal synthesis and characterization of nanocrystalline pyrochlore oxides $\text{M}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ (M=La, Bi, Gd or Y). *J. Mater. Chem.*, 2000, 10(2):479-482

- 35 北京大学化学系, 仪器分析教学组, 仪器分析教程. 北京大学出版社, 2002:84-87
- 36 X. Zhu, R. Brringer, U. Herr, H. Gleiter, X-ray diffraction studies of the structure of nanometer-sized crystalline materials. *Phys. Rev. B*, 1987, 35:9085-9090
- 37 H. E. Schaefer, R. Wurschum, R. Birringer, H. Gleiter, Structure of nanometer-sized polycrystalline iron investigated by positron lifetime spectroscopy. *Phys. Rev. B*, 1988, 38:9545-9554
- 38 H. C. Gupta, S. Brown, N. Rani, V. B. Gohel. A lattice dynamical investigation of the Raman and the infrared frequencies of the cubic $A_2Sn_2O_7$ pyrochlores. *International Journal of Inorganic Materials*, 2001, 3:983-986
- 39 M. T. Vandenborre, E. Husson, J. P. Chatry, D. Michel. Rare-earth titanates and stannates of pyrochlore structure; vibrational spectra and force fields. *J. Raman Spectrosc.* 1983, 14(2):63-71
- 40 Y. Teraoka, K. Torigoshi, H. Yamaguchi, T. Ikeda, S. Kagawa. Direct decomposition of nitric oxide over stannate pyrochlore oxides: relationship between solid-state chemistry and catalytic activity. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 2000, 155 (1-2):73-80
- 41 K.-S. Lee, D.-K. Seo, M.-H. Whangbo, Structural and electronic factors governing the metallic and nonmetallic properties of the pyrochlores $A_2Ru_2O_{7-y}$. *J. Solid State Chem.*, 1997, 131:405-408
- 42 Y. Nasaka, M. A. Fox, Kinetics for electron transfer from laser-pulse irradiated colloidal semiconductors to adsorbed methylviologen: dependence of the quantum yield on incident pulse width. *J. Phys. Chem.*, 1988, 92:1893-1897
- 43 黄春辉, 稀土配位化学. 科学出版社, 1997:1-10
- 44 J. L. Adam, W. A. Sibley. Optical transitions of Pr^{3+} ions in fluorozirconate glass. *Non-Crystalline Solids*, 1985, 76:267-279
- 45 A. R. Devi, C. K. Jayasankar, Optical properties of Pr^{3+} ions in lithium borate glasses. *Phys. Chem. Glasses*, 1996, 37(1):36-41
- 46 L. D. Longo, M. Ferrari, E. Zanghellini, Optical spectroscopy of zinc borate glass activated by Pr^{3+} ions. *Non-Crystalline Solids*, 1998, 231:178
- 47 W. Streka, A. Bednarkiewicz, D. Hreniaka, Fabrication and optical properties of transparent Nd^{3+} : YAG nanoceramics. *J. Lumin.*, 2007, 122-123:70-73
- 48 Z. W. Pei, Q. Su, Investigation on the luminescence properties of Dy^{3+} , Sm^{3+} and Ce^{3+} in $M_3La_2(BO_3)_4$ ($M = Ca, Sr, Ba$). *Chin. J. Lumin.*, 1989, 10(3):213-218
- 49 F. Parsapour, D. F. Kelley, R. S. Williams. Spectroscopy of Eu^{3+} -doped PtS_2 nanoclusters. *Phys. Chem. B*, 1998, 102:7971-7977
- 50 B. R. Judd, Optical absorption intensities of rare-earth ions. *Phys. Rev.*, 1962, 127(3):750-761
- 51 G. S. Ofelt, Intensities of crystal spectra of rare-earth ions. *Chem. Phys.*, 1962, 37:511-520
- 52 L. F. Liang, H. L. Wu, Enhanced blue and green upconversion in hydrothermally synthesized

hexagonal $\text{NaY}_{1-x}\text{Yb}_x\text{F}_4$: Ln^{3+} ($\text{Ln} = \text{Er}^{3+}$ or Tm^{3+}). *Alloys Compd.*, 2004, 368(1-2):94-100

- 53 A. P. Zhang, Y. Fang, Influence of coverage and adsorption orientation in the spectroscopy of methyl orange on silver colloids: Cl^- effect. *Chem. Phys. Lett.*, 2006, 429:518-522

攻读硕士学位期间所发表的学术论文

- 1 **Tingting Zhang**, Kunwei Li, Jia Zeng, Youliang Wang, Xuemei Song, Hao Wang. Synthesis and structure characterization of a series of lanthanide stannate pyrochlores. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. (Revised)
- 2 张婷婷, 王有亮, 宋雪梅, 汪浩, 严辉. 稀土锡酸盐系列复合氧化物 $\text{Ln}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ ($\text{Ln} = \text{Y}, \text{La}, \text{Pr-Yb}$) 的合成与振动光谱研究. 第十四届全国光散射学术会议, 2007, PB06, 北京.
- 3 Limin Chang, **Tingting Zhang**, Xuemei Song, Yudong Hou, Mankang Zhu, Hui Yan. MPB composition study in PZN-PZT system for high piezoelectric materials. 第十四届全国光散射学术会议, 2007, OB22, 北京.
- 4 张进治, 张婷婷, 汪浩, 严辉. $\text{Er}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ 的水热合成及光催化活性研究. 功能材料. (已接收)
- 5 Kunwei Li, **Tingting Zhang**, Hao Wang, Hui Yan. Low temperature synthesis and structure characterization of the serials $\text{Y}_{2-\delta}\text{Bi}_8\text{Sn}_2\text{O}_7$ ($\delta=0 \sim 2.0$) nanocrystals. *Journal of Solid State Chemistry*. 2006, 179:1029-1034.
- 6 Yudong Hou, Lei Hou, **Tingting Zhang**, $(\text{Na}_{0.8}\text{K}_{0.2})_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ nanowires: Low-temperature sol-gel-hydrothermal synthesis and densification. *Journal of the American Ceramic Society*. 2007, 90(6):1738-1743.

致 谢

本论文的研究工作是在我的导师汪浩教授的精心指导和悉心关怀下顺利完成的。汪老师丰富的实践经验，严谨的治学态度、渊博的学识和勤奋的工作作风对我影响至深，他在传授知识的同时，更注重培养学生独立思考的能力，使我受益匪浅。

读研的三年时间里，实验室严辉老师、王波老师、朱满康老师、宋雪梅老师、侯育东老师、王如志老师和张铭老师也给予了我大力帮助与指导，使我能够顺利地完成课题的研究，在此，一并向他们表示深深的谢意。

薄膜实验室是个温暖的大集体，我要感谢在研究组所有相处过的同学们，我们一起走过了人生中最美好的一段时光，结下了人生中最真挚深厚的情谊。我的工作与他们的鼓励与帮助是分不开的，在此，我也向他们表示衷心的感谢！

张婷婷

2008年5月于北京工业大学