

# 微波辐射法在稀土无机材料制备中的应用

贺彬艳<sup>1</sup>, 郭绍辉<sup>1</sup>, 郑德<sup>2</sup>, 钱玉英<sup>2</sup>, 陈俊<sup>2</sup>

(1. 中国石油大学化学工程学院, 北京 102200;

2. 广东炜林纳功能材料有限公司, 广东 佛山 528521)

**摘要:** 简单介绍了微波辐射法制备稀土无机材料的发展历史和加热原理, 讨论了该法在稀土无机材料制备过程中的应用分类和所得产品特性, 并在前人基础上进行了探索。

**关键词:** 微波辐射法; 稀土; 无机材料; 制备

中图分类号: O614.33; TQ133.3

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2011)02-0021-04

## Application of microwave irradiation method in preparation of rare earth inorganic material

HE Bin-yan<sup>1</sup>, GUO Shao-hui<sup>1</sup>, ZHENG De<sup>2</sup>, QIAN Yu-ying<sup>2</sup>, CHEN Jun<sup>2</sup>

(1. College of Chemical Engineering, China University of Petroleum, Beijing 102200, China;

2. Guangdong Winner Functional Materials Co., Ltd., Foshan 528521, China)

**Abstract:** In this paper, the development history and heat-treatment mechanism of microwave irradiation method for preparing rare earth inorganic material are briefly presented. The application classification and product characteristics of microwave irradiation method are discussed, and some initial exploration is done on the basis of previous studies.

**Key words:** microwave irradiation method; rare earth; inorganic material; preparation

近年来我国稀土产业发展迅速,除了传统机械、化工、玻璃、陶瓷等领域,在荧光材料、液晶抛光、永磁材料、储氢材料、催化材料等新材料领域的开发利用更是逐年递增。据报道,我国2006—2008年稀土材料年平均使用量达到67 674 t,其中无机材料占首要地位<sup>[1-2]</sup>。高温固相法是制备稀土无机材料的主要方法,但长时间高温煅烧导致材料烧结严重,伴随杂相生长,后序研磨处理既费时费力,又造成晶格破坏和材料性能下降,难以满足高端产品纯度和颗粒尺寸分布的要求<sup>[3-4]</sup>。针对上述方法的弊端,出现了沉淀法、微乳液法、溶胶凝胶法、水热合成法、低温燃烧法、微波辐射法、电化学法和气相法等制备稀土无机材料的软化学方法<sup>[5-6]</sup>。其中,微波辐射法是一种相对较新的制备稀土无机材料的方法,其独特的加热方法可以得到纯度高、颗粒小和分布均一的产品<sup>[7-8]</sup>。本文中针对微波辐射法在稀土无机材料制备中的发展及特点做系统的介绍。

## 1 微波辐射法的发展

在19世纪70年代,微波炉已经在外国广泛利用,但微波作为热源在化工领域中应用直到20世纪80年代才出现。1986年, Gedye等<sup>[9]</sup>、Giguere等<sup>[10]</sup>

利用家用微波炉进行有机小分子的“烹饪实验”,首次提出微波辅助合成(MAOS, Microwave-Assisted Organic Synthesis)的概念,从此微波成为化学领域新的热源,为化学合成又开辟了一条新的道路。

21世纪以来,随着辅助设备日趋完善,其应用范围不断扩大<sup>[11]</sup>。微波技术在无机材料制备领域中的应用发展迅速,尤其是近年来国家对稀土资源的日益重视,关于微波辐射技术和传统合成法联合应用制备稀土无机材料的报道大量涌现。比较常见的有微波辅助溶胶凝胶法<sup>[12]</sup>、微波辅助水热法<sup>[13]</sup>、微波辅助沉淀法<sup>[14]</sup>等。而且随着对物质吸收微波性质的研究,发现许多固体材料吸收微波能力并不比液体差,有些物质的吸波性能非常好,如铁氧体、SiC等都具有非常好的微波吸收性能。此外,许多稀土元素本身都具有一定的微波吸收特性,传统吸波材料中添加少量稀土元素可以大幅度提高材料对微波的吸收<sup>[15-17]</sup>。因此通过辅助微波吸收剂或材料本身微波吸收特性,利用微波辐射法直接固相合成稀土无机材料的报道也不断出现。如今一些微波高温炉设备温度在450~2 250℃内都可以调控,适合稀土无机陶瓷材料的合成、干燥、热处理以及化学分析中的灰化处理等。微波装置的发展和优化为

收稿日期: 2010-10-09

作者简介: 贺彬艳(1984-),女,硕士生;陈俊(1977-),男,博士,教授,主要从事高分子复合材料的制备、加工和改性等研究,通讯联系人, chen\_jun\_cj@163.com。

稀土无机材料制备提供了新的途径。

## 2 微波辐射法在稀土无机材料中的应用

### 2.1 加热原理

微波是指频率为 300 M ~ 300 GHz 的电磁波,极性分子在微波场中能够迅速吸收电磁波能量,经过分子偶极,高速旋转产生热效应。与常规加热方式不同,微波加热是材料在电磁场中由介质损耗而引起的体加热,其加热过程与物质内部分子的极化有密切的关系,而前者是由热源通过热辐射由表及里的传导方式进行的。物料介质中的极性分子在微波快速变化的高频点磁场作用下,偶极子随电场正负方向的变化而振荡,分子相互运动摩擦产生热能,转换为内部热源,从而使体系的温度迅速升高<sup>[18-19]</sup>。此外,微波在介质传播过程中会发生能量耗损,也可以使介质加热,其加热速率与材料微观结构和组分有关。综合来说,介质吸收微波速率可用微波在介质中的有效消耗( $\varepsilon''_{\text{eff}}$ )表示,如式(1)所示。

$$\varepsilon''_{\text{eff}} = \varepsilon''_{\text{d}} + \varepsilon''_{\text{mw}} + \sigma/\omega\varepsilon_0 \quad (1)$$

式中  $\varepsilon''_{\text{d}}$ 、 $\varepsilon''_{\text{mw}}$  和  $\sigma/\omega\varepsilon_0$  分别代表偶极损耗、界面损耗和电导损耗。偶极耗损是由反应体系中的极性溶剂分子性质决定,通常采用极性较大的溶剂进行反应,其中水是廉价且优良的反应溶剂。由式(1)还可以看出,除了偶极因素,缺陷浓度和电导率的增加也会使微波吸收速率提高<sup>[20]</sup>。因此,如果材料的微观缺陷和电导率足够大,可以直接利用物料本身吸收微波的特性达到加热的目的。微波加热具有快速高效的优点,有利于均匀分散微粒的形成,材料的微观结构也可大大改善。

### 2.2 应用分类

微波辐射法作为新的热源,在稀土无机材料制备中主要起到加热的目的,但在具体反应中其角色又略有不同。根据微波在实验过程中的不同作用,将其分为微波辅助加热、微波辅助合成和微波固相合成 3 种类型。针对反应物和最终材料的特性,在实际应用中选择合适的方法。

#### 2.2.1 微波辅助加热法

微波辅助加热法是在传统软化学反应过程中,用微波辐射代替传统热源对反应体系进行热处理,如微波辐射干燥凝胶、微波辐射回流反应液、微波辐射晶化沉淀物等。微波处理后,再经高温煅烧得到产品<sup>[21-22]</sup>。微波在这里主要起到诱导作用,其显著优势是大大缩短反应时间,达到节能高效的目的。同时产品的微观结构也会得到改善。如陈国倩

等<sup>[23]</sup>在传统沉淀法制备 Ce/SBA-15 介孔分子筛过程中,对生成的前驱体沉淀微波辐射回流 2 h,再经管式炉 550℃ 下保温 6 h 后得到产品。实验采用微波辐射缩短了固体晶化时间,得到具有规则二维六方孔道结构骨架的介孔分子筛,与传统法所得产品相比,具有较高的比表面积和较大的孔体积。该法结合了软化学制备稀土无机材料的优势,也缩短了反应时间,在实验中应用最广。

#### 2.2.2 微波辅助合成法

微波辅助合成法是利用传统软化学方法先得到前驱体,然后经微波辐射直接得到产品。其突出的优点是充分利用传统溶胶凝胶法、水热法、沉淀法等的优势,产品具有纯度高、硬度低、物化性质好等特性,缩短反应周期的同时还可避免产品高温烧结现象。利用这种方法的前提是,材料性能受溶剂影响较小,且本身需要具备良好的微波吸收性质。

陈改荣等<sup>[24]</sup>利用溶胶凝胶法先获得凝胶,在马弗炉 400℃ 下灼烧,得灰色原粉,然后放入自行设计的微波合成设备中,在 600 ~ 900℃ 不同温度下各保温 10 min,得到粒径为 10 ~ 45 nm 的  $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-Zr}_2\text{O}_3$  白色纳米粉体。产品的比表面积和 XRD 测试计算所得粒径基本吻合,说明所得产品颗粒团聚为软团聚,没有出现高温固相法常见的烧结现象。该法在短时间内得到分散性良好、硬度低的椭球体粉体,体现了微波辐射法制备稀土无机材料的优越性。

据文献[25]报道,实验以氧化镧、氧化镨、硝酸铝和硝酸铈为原材料,按照比例配制成硝酸盐混合液,再依次加入分散剂 PEG200、起泡剂 EDTA、燃料和矿化剂(其中分散剂 PEG200 防止溶胶过程中胶体粒子聚集;起泡剂 EDTA 保证燃烧过程粒子不团聚; $\text{H}_3\text{BO}_3$  矿化剂可提高产品发光性能;尿素作为燃料),于 70℃ 下保温至体系变黏,颜色发黄,然后转移至家用微波炉中反应一定时间,即得到  $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$  长余辉发光材料,产品呈蘑菇云状,粒径为 40 nm 左右(未经研磨)。但可能是材料中不同元素的微波吸收常数迥异,所得样品的余辉亮度较低,余辉时间只有 30 min,相比传统高温固相法所得样品 20 h 的余辉时间,性能相差太远。说明微波辅助合成要求材料具有较高的微波吸收性能,或者也可以通过添加微波吸收剂特殊处理达到目的。

#### 2.2.3 微波固相合成法

微波固相合成法与传统高温固相法相似,只是用微波替代传统热源直接制备稀土无机材料。相比上述 2 种方法,该法不但具有反应时间短、避免高温

烧结和产品颗粒粗大现象的优点,而且工艺流程简单易控,有望实现工业化规模生产。此外,直接微波固相合成可避免溶剂对材料性能的猝灭效应,对光学、磁性等稀土无机材料的制备意义重大。

文献[26]按一定比例称取原料  $\text{La}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SrCO}_3$  和  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ,经球磨混磨 24 h 后,放入微波炉中辐射 20 ~ 25 min,取出,冷却,研磨,即获到单一钛矿相的  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$  阴极材料。实验利用微波在短时间一步直接获得高纯度产品,操作便捷,避免了繁琐的二次处理工序。但微波固相合成同样要求反应物具有较高的微波耦合活性或吸波常数,且微波功率和温度对产品的性能影响较大。因此,只能针对特殊体系或添加微波吸收剂的手段进行反应。目前微波法制备稀土无机材料尚未进入工业阶段,微波设备发展较慢是最大的因素之一。随着微波技术的进步,利用微波代替传统热源直接固相制备稀土无机材料是非常有潜力的发展方向。

### 2.3 加热特征

微波辐射法制备稀土无机材料最显著的特征是低温高效快速。有人采用微波辅助辐射,在低温条件下获得 YAG 单晶,相比传统固相合成,反应时间可缩短一半<sup>[27]</sup>。Kale 等<sup>[28]</sup>在 2.45 kHz 微波功率条件下,仅仅辐射 60 s 就使无定形  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$  (LSMO) 和  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$  (LCMO) 前驱粉体晶化,相比传统法高温 800℃ 晶化 2 h,既缩短了时间,提高了效率,还避免了高温烧结。再者,微波辐射加热机理是由内及外体加热过程,经微波辐射制备的稀土无机材料具有硬度低、颗粒尺寸分布窄以及纯度高典型特征。随着现代工业应用技术的不断进步,对稀土无机光学材料或陶瓷材料的颗粒尺寸、颗粒分布和物化性质要求越来越苛刻,传统高温固相合成法的弊端更加凸显<sup>[29-30]</sup>。因此,微波辐射制备技术的发展具有很好的实用意义。

总体上说,微波辐射法制备稀土无机材料具有如下特点:①快速高效,热惯性小,缩短反应周期;②选择性加热,均相成核,结晶较好、晶形发育较完整、产品纯度高;③热转化效率高,可达 80% ~ 90%,低能耗;④改进材料的显微结构与宏观性能;⑤减小传统高温热处理过程热应力,产品粒度细、均匀分散,一般不用研磨即可直接应用<sup>[31-32]</sup>。

### 2.4 产品形貌特征

微波辐射加热不同于传统热传导过程,因此所得产品的形貌也与传统高温固相法所得产品形貌相异。微波辐射加热属于由内及外爆炸式生长机制,

可用图 1 形象表示。在极性分子存在条件下,微波通过极性分子相互作用,把能量直接转换为介质热能,进而转移至物料内部从而达到加热效果。物料处于均一的热环境中,避免了热传导过程的热梯度现象。同时,微波辐射过程伴随着溶剂蒸汽的产生,整个物料体系迅速膨胀、爆裂、均匀分散,变成微小的单体独立生长。该现象随微波功率的增加而加剧,最终产品的颗粒分散性越好<sup>[33]</sup>。

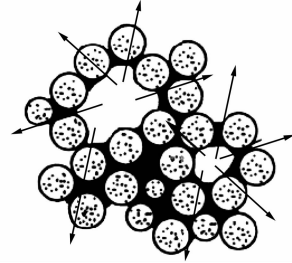


图 1 微波辐射加热过程材料受热示意图

文献[34]采用微波辅助-溶胶凝胶法,对反应混合液进行微波辅助辐射,所得产品形貌有别于传统的球状和块状结构,具有很好的花状结构,如图 2 所示。张平等<sup>[35]</sup>研究微波和烘箱不同干燥方式对产品形貌的影响,结果发现微波干燥后的产品呈分散均匀的花状,而烘箱干燥的产品团聚现象严重,分散不均匀。说明微波辐射加热对降低产品团聚程度有利。图 3 是前驱液体经微波辐射回流 20 min 后,将得到沉淀物离心,烘箱 60℃ 干燥 12 h 所得

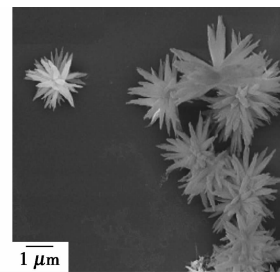


图 2  $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6:\text{Eu}^{2+}$  荧光粉在 1 150℃ 下处理 2 h 的 SEM 照片

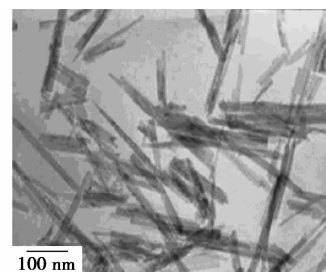


图 3 微波法制备  $\text{La}_{0.90}\text{Eu}_{0.10}\text{PO}_4$  产品的 TEM 照片

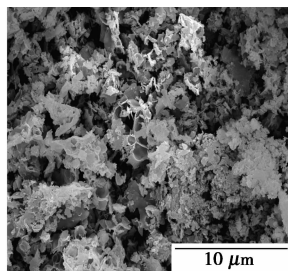


图 4  $Y_2O_3:Eu$  在  $800^\circ C$  处理 2 h 的 SEM 照片

$LaPO_4:Re$  ( $Re = Ce^{3+}, Eu^{3+}, Tb^{3+}$ ), 图 4 是产品的透射电镜 (TEM) 照片, 可以看出产品分散性良好, 呈纤维状<sup>[36]</sup>。微波对产品形貌的影响源于其快速爆炸式的核加热方式, 有利于改善产品微观结构。

### 3 探索与展望

#### 3.1 初步探索

该课题组在总结前人成果的基础上, 改进实验方案, 对微波辐射技术进行初步探索。考虑到不同材料对微波吸收性质的选择性, 实验没有选择微波固相合成路线, 而是采用微波辅助-溶胶凝胶法, 以微波为热源, 达到缩短反应时间和改善材料微观结构的目的。具体通过微波、pH 和保温方式的简单调控, 在没有添加任何分散剂和研磨工序的条件下, 得到  $Y_2O_3:Eu$  红色荧光粉, 粉体粒径小, 分散均一。图 4 是产品在  $800^\circ C$  保温 2 h 的 SEM 图。测试条件: 固体粉体直接涂在导电胶上, 表面喷金, 在 10 000 倍放大倍数下观察其表现形貌, 由图 4 可以发现, 产品没有出现大块团聚现象, 有别于传统高温固相所得产品, 其表现呈树叶絮状形态, 为非常蓬松的聚集体。实验探索还发现, 微波辐射时间会影响产品颗粒的尺寸和表现形貌, 过度的微波辐射时间反而会造成颗粒轻度烧结, 因此对于微波的研究仍有待继续。

#### 3.2 发展展望

微波辐射法作为新兴制备稀土无机材料的方法, 是一种替代传统高温固相法的有效方法。但是其中也面临着许多技术上的突破, 低成本和完善的数控技术攻关是制约微波利用最重要的因素。目前一些专业控温和安全性能不错的微波合成装置主要掌握在西方一些国家手中。技术的封锁导致价格昂贵, 限制了其在工业生产中的应用。因此, 期待微波设备出现一次大的工业革命, 进而推动微波辐射技术在更广阔的领域应用。

### 参考文献

- [1] 国家发展和改革委员会. 中国稀土:2007 [J]. 稀土信息 (特别报道), 2008 (3): 4-8.
- [2] 国家发展和改革委员会. 中国稀土:2008 [J]. 稀土信息 (特别报道), 2009 (4): 4-8.
- [3] Zhang M, Li X H, Wang Z X, *et al.* Synthesis and characterization of monodispersed  $BaSO_4/Y_2O_3:Eu$  core-shell submicrospheres [J]. *Powder Technol*, 2009, 195 (2): 69-72.
- [4] Kang Y C, Roh H S, Park S B, *et al.* Use of LiCl flux in the preparation of  $Y_2O_3:Eu$  phosphor particles by spray pyrolysis [J]. *J Eur Ceram Soc*, 2002, 22 (9/10): 1661-1665.
- [5] 贾丽萍, 张大凤, 蒲锡鹏. 稀土氧化物纳米材料的制备方法综述 [J]. 稀土, 2008, 29 (1): 45-47.
- [6] Cho S C, Uhm H S, Bang C U, *et al.* Production of nanocrystalline  $Y_2O_3:Eu$  powder by microwave plasma-torch and its characterization [J]. *Thin Solid Films*, 2009, 517 (14): 4052-4055.
- [7] Zawadzki M. Microwave-assisted synthesis and characterization of ultrafine neodymium oxide particles [J]. *J Alloys Compd*, 2008, 451 (1/2): 297-300.
- [8] Dong L M, Zhang Y M, Wu Z. Microwave-assisted synthesis of  $LaPO_4:Ce, Tb$  and phosphor characterizations [J]. *J Rare Earths*, 2007, 25: 286-289.
- [9] Gedye R, Smith F, Westaway K, *et al.* The use of microwave ovens for rapid organic synthesis [J]. *Tetrahedron Lett*, 1986, 27 (3): 279-282.
- [10] Giguere R J, Bray T L, Duncan S M, *et al.* Application of commercial microwave ovens to organic synthesis [J]. *Tetrahedron Lett*, 1986, 27 (41): 4945-4948.
- [11] Larhed M, Hallberg A. Microwave-assisted high-speed chemistry: A new technique in drug discovery [J]. *Reviews: Research Focus*, 2001, 6 (8): 406-416.
- [12] Ryu J H, Yoon J W, Lim C S, *et al.* Microwave-assisted synthesis of  $CaMoO_4$  nano-powders by a citrate complex method and its photoluminescence property [J]. *J Alloys Compd*, 2005, 390: 245-249.
- [13] Qian H F, Qiu X, Li L, *et al.* Microwave-assisted aqueous synthesis: A rapid approach to prepare highly luminescent  $ZnSe(S)$  alloyed quantum dots [J]. *J Phys Chem B*, 2006, 110 (18): 9034-9040.
- [14] Wang Y, Yuan P, Xu H, *et al.* Synthesis of  $Ce:YAG$  phosphor via homogeneous precipitation under microwave irradiation [J]. *J Rare Earths*, 2006, 24 (1): 183-186.
- [15] 解家英, 李国栋, 邵显康, 等. 含稀土纳米材料微波吸收特性的研究 [J]. 内蒙古大学学报: 自然科学版, 2001, 32 (6): 625-627.
- [16] 石建新, 田峻, 周建英, 等. 掺稀土多孔硅中稀土光学活化的新方法-微波热法 [J]. 化学学报, 1999, 57 (8): 901-906.
- [17] 李国栋, 云月厚, 邵显康, 等. 稀土材料微波吸收特性的研究 [J]. 磁性材料及器件, 2001, 32 (5): 14-16.
- [18] Thostenson E T, Chou T W. Microwave processing: fundamentals and applications [J]. *Composites: Part A*, 1999, 30 (9): 1055-1071.

降低果胶作为口服结肠靶向给药系统载体的水溶性和溶胀性,从而增强给药体系的控缓释能力。

### 1.1 果胶与金属盐类的复合物

果胶中游离羧基可与高价金属离子  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$  形成水溶性低的盐,降低了载药体系水溶性和减小了载药体系总体溶胀度,起到了延缓载药体系溶解和药物释放的作用。Wei 等<sup>[9]</sup>研究发现果胶钙骨架片载药体系中的药物释放曲线呈“S”型,研究表明骨架片中的果胶与氯化钙一方面进行载体交联,同时在给药体系的水化过程中,氯化钙溶解后形成局部的高浓度钙离子环境,对果胶骨架产生更强的凝胶作用,抑制了果胶的溶胀作用,有效地延缓载药体系的溶解和药物释放。随着骨架中钙离子逐渐地释放到介质中,交联骨架松弛,导致载药体系对药物的释放阻滞力逐渐减弱,药物释放速率加快。Wellner 等<sup>[10]</sup>研究表明,钙离子的引入能激活结肠菌群的酶活性,有利于载体材料的降解和药物释放。Walkenstrom 等<sup>[11]</sup>研究表明,不同酯化度的果胶,甲酯基块状分布比甲酯基随机分布的高酯果胶表现出较强的钙结合能力。Chourasia 等<sup>[12]</sup>研究表明,低酯果胶中的羧基易被酰胺化,与普通果胶相比,酰胺化果胶受 pH 影响小且更容易制成疏水性的果胶钙。

以上研究表明,果胶与高价金属盐类复合的载

体材料,显著降低了载药体系的水溶性,减小了载药体系的溶胀度。而果胶酯化度的不同、金属离子的含量、取代基团的空间分布以及水合作用都影响着载药体系的溶解和药物的释出,但制剂成型效果欠佳。

### 1.2 果胶与其他共聚物的复合物

果胶与一些难溶性共聚物如壳聚糖、乙基纤维素( EC)、羟丙基甲基纤维素( HPMC)和藻酸盐等混合,通过一定的交联作用可降低载药体系的水溶性,提高其阻滞能力和耐酸碱性,减缓其溶胀速度,使药物的释放速度变慢以保证将药物安全地输送至结肠部位。

#### 1.2.1 果胶与壳聚糖的复合物

壳聚糖是一种氨基碱性多糖,在稀酸性溶液中能够膨胀并形成凝胶,在碱性溶液中有强的抵抗力,有很好的生物相容性和降解性。果胶是阴离子型聚合物,与阳离子性聚合物壳聚糖能形成凝胶层,降低了体系的溶胀度。依此特性,果胶与壳聚糖复合物在药物载体中有广泛的研究。

Bigucci 等<sup>[13]</sup>研究了不同比例的壳聚糖/果胶作为万古霉素的释药载体,发现,壳聚糖/果胶混合比例为 1:9 时,壳聚糖/果胶给药体系表现出高的黏附性和低的溶胀度,从而延长了载药体系的停留时间

(上接第 24 页)

[19] 马琳. 微波和水热合成稀土化合物-二硫化钼纳米材料及表征 [D]. 杭州:浙江大学,2008.

[20] Roussy G, Pierce J A. Foundation and industrial applications of microwave and radio frequency field [M]. New York: Wiley, 1995:126.

[21] Ryua J H, Yoon J W, Lim C S, et al. Microwave-assisted synthesis of nanocrystalline  $\text{MWO}_4$  (M:Ca, Ni) via water-based citrate complex precursor [J]. *Ceram Int*, 2005, 31(6): 883-888.

[22] Ryu J H, Koo S M, Chang D S, et al. Microwave-assisted synthesis of  $\text{PbWO}_4$  nano-powders via a citrate complex precursor and its photoluminescence [J]. *Ceram Int.*, 2006, 32(6): 647-652.

[23] 陈国倩, 蔡国辉, 肖益鸿, 等. 微波法直接合成 Ce/SBA-15 介孔分子筛 [J]. *中国稀土学报*, 2008, 26(6): 714-718.

[24] 陈改荣, 徐绍红, 苗郁. 溶胶凝胶-微波加热技术制备  $\text{Y}_2\text{O}_3$  稳定  $\text{ZrO}_2$  纳米粉体的研究 [J]. *功能材料*, 2003, 34(2): 160-162.

[25] Du H Y, Li G S, Sun J Y. Preparation of non-grinding long afterglow  $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$  material by microwave combustion method [J]. *J Rare Earths*, 2007, 25(1): 19-22.

[26] 高建峰, 刘亚飞, 刘杏芹, 等. 微波固相合成  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$  阴极材料的研究 [J]. *硅酸盐学报*, 2002, 30: 75-78.

[27] Saladino M L, Nasillo G, Martino D C, et al. Synthesis of Nd:YAG nanopowder using the citrate method with microwave irradiation [J]. *J Alloys Compd*, 2010, 491(1/2): 737-741.

[28] Kale S N, Rajagopal R, Mona J, et al. Microwave assisted low temperature rapid synthesis of manganite system using  $\text{La}_{0.67}\text{Ce}_{0.03}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$  mini-cavity furnace [J]. *Mater Lett*, 2008, 62(2): 191-193.

[29] 孙曰圣, 肖鉴谋, 屈芸. 细颗粒红色荧光粉  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$  的结构和光谱性质研究 [J]. *稀土*, 2005, 26(1): 30-32.

[30] 董岩, 蒋建清, 刘刚, 等. 烧制工艺对  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$  荧光粉颗粒形貌的影响 [J]. *功能材料*, 2004, 35(3): 352-356.

[31] 宋羽, 王永钱, 袁曦明. 微波在纳米稀土发光材料制备中的应用 [J]. *化工新型材料*, 2006, 34(3): 12-13.

[32] Patra C R, Alexandra G, Patra S, et al. Microwave approach for the synthesis of rhabdo phane-type lanthanide ortho phos phate (Ln = La, Ce, Nd, Sm, Eu, Gd and Tb) nanorods under solvothermal conditions [J]. *New J Chem*, 2005, 29(5): 733-739.

[33] 刘岚.  $\text{Eu}^{2+}$ 、 $\text{Pr}^{3+}$  共激活  $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6$  基红色长余辉发光材料的研究 [D]. 天津: 天津大学, 2007.

[34] Zhang P, Li L X, Xu M X, et al. The new red luminescent  $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6:\text{Eu}^{2+}$  phosphor powders synthesized via sol-gel route by microwave-assisted [J]. *J Alloys Compd*, 2008, 456(1/2): 216-219.

[35] 张平, 李玲霞, 徐明霞. 花状  $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6:\text{Eu}^{2+}$  晶体的干燥方式与发光性能 [J]. *天津大学学报*, 2008, 41(1): 44-47.

[36] Ma L, Xu L M, Chen W X, et al. Microwave-assisted synthesis and characterization of  $\text{LaPO}_4:\text{Re}$  (Re =  $\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$ ) nanorods [J]. *Mater Lett*, 2009, 63(18/19): 1635-1637. ■