

火焰喷雾热解法合成稀土复合物研究进展

刘永珍¹, 李慧琴^{1*}, 郝先库^{2,3}

- (1. 内蒙古科技大学 材料与冶金学院, 内蒙古 包头 014010;
2. 包头稀土研究院, 内蒙古 包头 014030;
3. 包头市京瑞新材料有限公司, 内蒙古 包头 014015)

摘 要:综述了火焰喷雾热解法合成稀土复合物条件及其产品性能和应用研究现状,阐述了不同前驱体、溶剂、火焰温度、稀土和过渡金属配比等条件对稀土复合物粒度、比表面积、相结构、热稳定性等因素的影响,重点介绍了合成稀土稳定氧化锆、稀土复合物催化剂和发光材料,以及在燃料电池电解质表面形成电极薄膜,合成了新晶相稀土复合物,并对火焰喷雾热解法合成的稀土复合物应用及未来发展前景进行了展望。

关键词:火焰喷雾热解;稀土复合物;比表面积;粒度

中图分类号: O614.33 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-0277(2019)01-0128-11

在20世纪40年代,工业上用火焰喷雾热解(FSP)法合成了 SiO_2 ,采用挥发性 SiCl_4 作为前驱体,在高温火焰中气相成核并形成 SiO_2 粉体;随后用FSP法合成的 TiO_2 、 ZnO 等产品,也实现了产业化^[1~3]。在20世纪70年代首先报道了将不可燃金属硝酸盐分散成细小液滴在火焰中蒸发和热解,合成出中空、微米和纳米级金属氧化物粉体;几年后报道了用有机金属作为前驱体,通过控制前驱体、溶剂组成合成出均匀的纳米金属氧化物。近20年,FSP法合成的新材料在工业和学术界都经历了显著的发展,研究集中在开发纳米级新材料,例如催化剂、发光材料、抛光粉和燃料电池电极材料等领域应用的材料。这种合成方法可以得到高纯度的混合金属氧化物的新晶相^[4],将会拓展金属氧化物的应

用领域,而通过常规湿法或固态法无法实现。FSP法可以容易制备稳定的多组分氧化锆的催化剂,并且还可以定制不同粒度分布的纳米材料^[5]。

FSP法经过高温火焰合成了稀土复合物粉体,粉体颗粒表面为非孔状、结晶度易于控制、具有耐高温稳定性、产品重现性好,有望将成为具有独特性质的新型稀土复合物合成方法。本文目的是对FSP法合成的稀土复合物的前驱体、火焰温度等合成条件及产品性能进行比较,并对FSP法合成稀土复合物未来发展前景进行了展望。

1 稀土稳定氧化锆

纯 ZrO_2 存在三种不同的晶相结构,室温下最稳

收稿日期:2018-05-04

作者简介:刘永珍(1982-),女,内蒙古赤峰人,讲师,主要从事冶金材料的研究。

* 通讯联系人(E-mail: lihuiqin42@163.com)

DOI:10.16533/J.CNKI.15-1099/TF.201901017

定的是单斜相,随着温度升高逐渐发生相变,分别转变成四方和立方相;通过加入稀土氧化物可以将高温四方和立方 ZrO_2 相稳定至室温,四方和立方相氧化锆在用于催化剂、固体氧化物燃料电池、氧传感器和光学的先进材料的工程中具有重要意义。

1.1 钇稳定氧化锆

以硝酸钇和有机锆或硝酸锆为前驱体溶解在有机试剂中作为原料液,原料液中含水量、进料速度和火焰温度对钇稳定氧化锆(YSZ)形貌和粒度影响较大。Jossen^[6]将 $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 分别溶解在乙醇中,正丙醇锆溶解在正丙醇中,分别配制钇锆混合溶液,总金属浓度为 0.5 mol/L ,在 CH_4/O_2 火焰中合成 YSZ。用 $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ 的钇锆混合溶液时,在进料速度较低时,合成的 YSZ 粉体由大量纳米颗粒和少量大颗粒组成;随着进料速度提高,YSZ 粉体粒度增大。用 $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的钇锆混合溶液时,在进料速度较低时,FSP 合成的 YSZ 为中空、壳层大颗粒和少量纳米颗粒两种;提高进料速度,FSP 合成的 YSZ 粉体粒度不均匀、由大颗粒为 250 nm 和少量纳米颗粒组成,没有中空颗粒,由于前驱体液滴没有经过完全蒸发而产生大颗粒,而在气相中细小液滴形成纳米颗粒;You^[7]将相同的前驱体经超声搅拌溶解在乙醇中,金属总浓度为 0.2 mol/L ,采用高温 H_2/O_2 火焰进行强烈的反应,直接合成了立方相 YSZ 粉体,YSZ 颗粒具有球形、表面光滑、亚微米尺寸 $0.2 \mu\text{m} \sim 0.6 \mu\text{m}$ 、及低的团聚粉体。Zhou^[8]用硝酸锆代替正丙醇锆作为前驱体,用乙醇作为溶剂,原料液中金属总浓度从 0.02 mol/L 升高到 0.2 mol/L 时,YSZ 平均粒度从 351.4 nm 升高到 787.9 nm ;用水代替乙醇作为溶剂,得到的 YSZ 形貌为薄膜状、平均粒度为 1435.4 nm 。用乙醇作为溶剂比水作为溶剂合成的 YSZ 粉体颗粒更均匀,虽然合成的 YSZ 也出现双峰粒度分布,但大颗粒没有显示出中空颗粒,YSZ 颗粒为球形、致密的四方相。

用不同焓值的有机盐作为前驱体,直接影响到火焰温度,进而对 YSZ 粉体粒度和形貌等物理性能

具有一定的影响。Suffner^[9]用金属醇盐作为原料液,用 FSP 法合成了球形、单晶 $\text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)-\text{Al}_2\text{O}_3$ 纳米颗粒,掺杂 $2.5\% \sim 12.5\%$ (质量分数,下同)的 Al_2O_3 显示出四方相颗粒,掺杂 Al_2O_3 量达到 66.7% 后粉体为立方相,显示出 Al_2O_3 可以高于溶解度掺入到纳米颗粒中,导致亚稳固溶体和核-壳纳米颗粒的形成。由于醇盐合成条件比较苛刻,成本较高,不易作为 FSP 法合成 YSZ 粉体的前驱体。

用硝酸盐作为前驱体,原料液中含水量和进料速度较低时,FSP 法合成出含少量大颗粒的纳米 YSZ 粉体,提高进料速度 YSZ 粉体粒度增大;通过降低原料液中的水含量或提高火焰温度可以改善 YSZ 颗粒的均匀性。用高焓值的异辛酸盐作为前驱体,合成出均匀的立方相纳米 YSZ 粉体。

1.2 铈稳定氧化锆

共沉淀法能够制备出高比表面积铈锆氧化物(CSZ)粉体,但在高温下比表面积降低很大。用 FSP 法在高温下制备出高比表面积的 CSZ 粉体,并具有高结晶度、无孔的纳米颗粒和高的热稳定性,用 FSP 法合成的 CSZ 粉体在高温催化领域具有潜在的应用前景。

Stark^[10,11]用醋酸铈和乙酰丙酮锆溶解在月桂酸和醋酸混合溶液中,溶液中总金属浓度为 0.15 mol/L ,用 FSP 法合成了 CSZ 粉体,粉体粒度为 $4 \text{ nm} \sim 10 \text{ nm}$ 和比表面积为 $130 \text{ m}^2/\text{g} \sim 170 \text{ m}^2/\text{g}$,CSZ 比表面积随着铈掺杂量降低而降低,经过 900°C 灼烧 2 h ,CSZ 比表面积为 $68 \text{ m}^2/\text{g} \sim 82 \text{ m}^2/\text{g}$,粒度分布较窄,显示出 FSP 法合成的 CSZ 粉体具有很好结晶度和高的热稳定性,改善了高温催化应用的长期稳定性。

FSP 法可以合成不同 Ce 掺杂量的 CSZ 粉体,掺杂量对其相结构、粒度和比表面积也产生影响。Sutorik^[12]用金属羧酸盐乙醇溶液作为原料,用 FSP 法合成了 $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ 纳米粉体,当 $0.5 \leq x \leq 1$ 时,CSZ 为立方萤石结构;当 $0 < x < 0.5$ 时,粉体为 $\text{CeO}_2-\text{ZrO}_2$ 固溶体; $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ 粉体平均粒度为 $50 \text{ nm} \sim 85 \text{ nm}$,比表面积为 $11 \text{ m}^2/\text{g} \sim 17 \text{ m}^2/\text{g}$ 。Jossen^[13]将

正丙醇锆、异辛酸铈溶解在甲苯溶剂中,总金属浓度为 0.5 mol/L,在 CH_4/O_2 燃烧火焰中,合成了 Ce 掺杂量 35% 的 CSZ 粉体,粉体粒度和比表面积分别为 10 nm 和 $95 \text{ m}^2/\text{g}$,在 900 °C 灼烧 6 h 后粒度和比表面积分别为 11 nm 和 $60 \text{ m}^2/\text{g}$,灼烧前后粉体显示相同规则的形貌,说明 FSP 法合成的 CSZ 具有很好的结晶度。Ce 掺杂量 42% 的 CSZ 粉体粒度为 8.5 nm,在 900 °C 灼烧 6 h 后颗粒尺寸为 9.5 nm。在相同合成条件下,用 La 代替部分 Ce 作为前驱体溶液,合成的 CSZ 粒度和比表面积分别为 11.7 nm 和 $80 \text{ m}^2/\text{g}$,在 900 °C 灼烧 6 h 后,粒度和比表面积分别为 13.5 nm 和 $71 \text{ m}^2/\text{g}$,掺杂 10% La_2O_3 合成的粉体热稳定性最高。

前驱体组成强烈影响固相铈锆氧化物的性能。低焓值前驱体形成分离的 CeO_2 和 ZrO_2 相;而高焓值金属异辛酸盐前驱体形成均匀的固相 $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ 粉体,比表面积为 $150 \text{ m}^2/\text{g}$,并具有较高的热稳定性,归因于 FSP 法合成的氧化物具有高结晶度、无孔的纳米颗粒,然而,与沉淀法合成的催化剂相比,这些固溶体显示出相当低的氧交换容量,这归因于其高结晶度和低缺陷浓度。

2 催化剂合成

用 FSP 法合成纳米催化材料具有高比表面积,独特的颗粒结构,改善了各种催化剂应用性能,在各种催化反应中提高性能。

2.1 稀土复合物催化剂

稀土和过渡金属有机盐或硝酸盐溶液直接用 FSP 法合成了二元、三元纳米稀土复合物催化剂,催化剂具有较高的比表面积,显示出非常高的催化活性。

2.1.1 CeO_2 - TiO_2 催化剂

用 FSP 法合成 CeO_2 - TiO_2 粉体可以通过 CeO_2 含量来控制其粒度、形貌。Chaisuk^[14]用硝酸铈铵代替异辛酸铈作为前驱体,总金属浓度为 0.3 mol/L,在 CH_4/O_2 火焰中,合成的 Ce 含量为 13.34% ~ 74.53% 的 CeO_2 - TiO_2 粉体,由 10 nm ~ 13 nm 的单晶球形组成的颗粒,比表面积为 $34.8 \text{ m}^2/\text{g}$ ~ $76.6 \text{ m}^2/\text{g}$;

当 Ce 掺杂 59.78% 时, CeO_2 - TiO_2 粉体的吸附带移动到可见光范围。

2.1.2 CuO - CeO_2 催化剂

通过 FSP 合成了高度分散的 CuO - CeO_2 作为 CO 氧化催化剂。Kydd^[15]将 0.5 mol/L 的异辛酸铈和异辛酸铜溶解在二甲苯溶剂中作为原料液,合成了高活性 Cu 二聚体形态的 CuO - CeO_2 纳米粉体,活性 Cu 富集在 CeO_2 表面,随着 Cu 掺杂量从 0 提高到 12%,比表面积从 $112 \text{ m}^2/\text{g}$ 下降到 $70 \text{ m}^2/\text{g}$,形貌从立方相经多面体转变到球形,由于掺杂 Cu 在高温颗粒形成过程中加速热烧结效应,增大了微晶尺寸,但仍然保持萤石结构;Cu 掺杂 4% 的粉体比表面积为 $93 \text{ m}^2/\text{g}$,含二聚体的催化剂对 CO 的低温优先氧化显示出较高的催化活性和选择性^[16]。Pati^[17]将醋酸铈和醋酸铜溶解在水中作为原料液,总金属浓度为 0.3 mol/L,在 $\text{CH}_4/(\text{O}_2+\text{N}_2)$ 火焰下,合成了含 Cu 为 4.88% ~ 23.55% 的 CuO - CeO_2 粉体,粉体平均粒度为 6 nm ~ 7 nm,比表面积为 $153 \text{ m}^2/\text{g}$ ~ $156 \text{ m}^2/\text{g}$,在核心 CeO_2 表面形成 CuO 非晶薄层,FSP 法合成的 13.35% Cu 含量的 CuO - CeO_2 催化剂对水煤气转移反应显示出最高的活性。

2.1.3 Fe_2O_3 - CeO_2 催化剂

Channei^[18]用浓度为 0.5 mol/L 的 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 乙醇溶液,添加乙酰丙酮铁,在 CH_4/O_2 火焰中合成单晶 Fe 掺杂 CeO_2 光催化剂,随着 Fe 掺杂量从 0.25% (摩尔分数) 升高到 2% (摩尔分数),粉体平均粒度从 6.70 nm 缓慢降低到 6.22 nm,比表面积从 $133.38 \text{ m}^2/\text{g}$ 缓慢升高到 $140 \text{ m}^2/\text{g}$,纳米颗粒的形状是由球形或等轴晶粒组成的。在可见光照射下,2% (摩尔分数) Fe 掺杂的 CeO_2 纳米颗粒具有最高的光催化活性,甲酸和草酸光催化效率达到 100%^[19];随着 Fe 掺杂量的增大, Fe_2O_3 - CeO_2 粉体吸附水量也增大,吸附水后的粉体形成了 $\text{CeO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$,所以对粉体光催化性能影响不大^[20]。

2.1.4 其它稀土复合物催化剂

FSP 法还可以合成分别掺杂 Mn、Ni 和 Zn 的

CeO₂ 基二元复合物,复合物作为催化剂具有较高的比表面积,并显示出较高的催化活性。Liu^[21]将醋酸铈和醋酸锰溶解在冰醋酸中作为原料液,合成了 12.5% (摩尔分数) 的 Ce 含量立方萤石结构的 MnO_x-CeO₂ 混合氧化物粉体,粉体粒度为 24.6 nm、比表面积为 47.42 m²/g,该氧化物在低温下对苯氧化显示出极好催化活性。Xiong^[22]将硝酸铈和硝酸锌溶解在乙醇中作为原料液,在 CH₄/O₂ 火焰下,合成了 ZnO-CeO₂ 纳米粉体,纳米粉体由纤锌矿 ZnO 和立方相 CeO₂ 组成,随着 CeO₂ 含量的增加,Zn/Ce 摩尔比从 2 到 0.5,粉体的平均粒度从 4.3 nm 降低到 3.3 nm,比表面积从 51.7 m²/g 增加到 64 m²/g,ZnO-CeO₂ 纳米粉体在 UV-Vis 光照射下,对 CO₂ 显示出很强的光催化还原作用。

FSP 法还可以合成三元稀土复合物催化剂。Kam^[23]将铈、镧和铜异辛酸盐溶解在二甲苯中作为原料液,总浓度为 0.5 mol/L,合成了 Cu/ZnO-La₂O₃ 水煤气转换反应催化剂。随着 La 含量从 1.1% 增加到 11%,催化剂比表面积从 72 m²/g 增加到 80.4 m²/g,最佳 La 含量为 2.3%,降低了催化剂的表观活化能,并对催化剂活性起到稳定作用。

用 FSP 法合成的过渡金属掺杂稀土复合物均具有高比表面积,根据过渡金属性质和掺杂量,过渡金属可分散在氧化稀土表面和进入氧化稀土晶格中,可以通过掺杂量控制稀土复合物粒度和比表面积。

2.2 稀土复合物负载贵金属催化剂

FSP 法合成的载体为氧化稀土及其复合物负载的贵金属催化剂,贵金属在载体上具有很好的分散性能。

2.2.1 稀土复合物负载银催化剂

Beier^[24]将硝酸银溶解在乙醇和二乙二醇单丁醚溶剂中,添加六甲基硅氧烷、异辛酸铈和异辛酸,混合后作为原料液,原料液中 Si 和 Ce 总浓度为 0.6 mol/L,合成了 1% Ag/*x*% CeO₂-SiO₂ 催化剂,用于在无溶剂条件下有效地催化烷基芳族化合物侧链氧化催化剂,催化剂中 CeO₂ 掺杂量从 10% 增加

到 50% 时,催化剂比表面积从 273 m²/g 降低到 152 m²/g,粒度从 3 nm 增大到 8 nm;用 FSP 法比浸取法合成的催化剂对二甲苯氧化具有非常高的催化活性,掺杂 10% 的 CeO₂ 催化剂具有最高的催化活性。

2.2.2 稀土复合物负载铑催化剂

Cavusoglu^[25]用异辛酸铈和乙酰丙酮铑溶解在二甲苯中作为原料液,在 CH₄/O₂ 火焰中,合成了 Rh/CeO₂ 催化剂,Rh 含量从 1.9% 升高到 3.1% 时,催化剂比表面积从 125 m²/g 降低到 105 m²/g。Rh 含量为 3.1% 时,直径为 2.6 nm 球形 Rh 高度分散在纳米 CeO₂ 基体上,Rh/CeO₂ 作为水煤气转换反应的催化剂时,不足之处在 250 °C 有甲烷副产品生成。Hotz^[26]将铈、铈和铑异辛酸盐溶解在二甲苯中作为原料液,总金属浓度为 0.8 mol/L,用 FSP 法合成 Rh/Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂ 纳米粉体,用于丁烷催化剂完全转化为 H₂ 和 CO 合成气。Rh 在催化剂表面具有较好的分散,添加 Rh 对粉体形貌没有影响,如 Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂ 纳米粉体比表面积为 103 m²/g,粉体再经过 1000 °C 灼烧 16 h,Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂ 和 Rh/Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂ 粉体比表面积分别降低到 28 m²/g 和 22 m²/g,添加铑对载体材料的烧结影响很小。

2.2.3 稀土复合物负载钯催化剂

Strobe^[27]仲丁醇铝、异丙醇镧和乙酰丙酮钯溶解在二甲苯中,用 FSP 法合成了小于 5 nm 的 Pd 颗粒分散在 La₂O₃-Al₂O₃ 支撑体上催化剂,比表面积为 55 m²/g~175 m²/g,最高比表面积催化剂经过 1200 °C 灼烧后,比表面积仍为 80 m²/g,用 FSP 法合成的催化剂具有较高的热稳定性。Chiarello^[28]将 La 和 Co 的醋酸盐溶解在丙酸、丙醇和水混合溶液中,总浓度为 0.15 mol/L,再加入定量的醋酸钯,在 CH₄/O₂ 火焰中,合成了 Pd-LaCoO₃ 催化剂,比表面积为 106 m²/g,形貌为球形,单晶粒度为 4 nm~10 nm,钯分散在 LaCoO₃ 粉体上,部分钯进入钙钛矿晶格中,与传统浸渍方法相比,FSP 法合成的催化剂显示出更高的活性和耐久性^[29]。

2.2.4 稀土复合物负载铂催化剂

Pisduangdaw^[30] 乙酰丙酮铂、异辛酸锡、异辛酸铈和丁醇铝溶解在二甲苯中作为原料液,金属总浓度为 0.3 mol/L,合成了单晶 Pt-Ce/Al₂O₃、Pt-Sn-xCe/Al₂O₃($x=0.5, 1$ 和 1.5)作为丙烷脱氢催化剂,催化剂粒度为 9 nm~10 nm、孔体积为 19 cm³/g~21 cm³/g, Pt-Ce/Al₂O₃ 比表面积为 93 m²/g,随 Ce 掺杂量从 $x=0.5$ 升高到 $x=1.5$ 时, Pt-Sn-xCe/Al₂O₃ 比表面积从 95 m²/g 降低到 83 m²/g。掺杂 Ce 提高了 Pt-Ce/Al₂O₃、Pt-Sn-Ce/Al₂O₃ 催化性能和催化剂稳定性,最佳 Ce 负载量为 $x=1$,Pt 在催化剂载体上分散最优。用 FSP 法还可以合成了 Pt/Ti_xCe_(1-x)O₂ 纳米催化剂,催化剂形貌为球形、比表面积为 58 m²/g~104 m²/g;典型的催化剂 Pt/Ti_{0.9}Ce_{0.1}O₂ 负载的金属 Pt 粒径为 3 nm~4 nm、并均匀分散在颗粒表面,在反应温度 70 °C 时,催化剂对 CO 的转化率达到 100%^[31]。

Dreyer^[32] 双喷嘴 FSP 装置合成了用于 CO 优先氧化的 Pt-FeOx-CeO₂ 催化剂,FSP 喷嘴 1 喷出浓度为 0.22 mol/L 的异辛酸铈二甲苯溶液合成 CeO₂ 的原料液,FSP 喷嘴 2 喷出浓度为 0.044 mol/L 的异辛酸铁和 0.0107 mol/L 的乙酰丙酮铂二甲苯溶液合成 Pt-FeOx 的原料液,通过调整双喷嘴火焰交点距离,可以控制催化剂的形貌和催化活性,Pt 选择性地沉积在 FeO_x 上并与 CeO₂ 晶体颗粒间紧密接触而组成的催化剂。Strobel^[33] 用 Ce、Zr 异辛酸盐溶解在异辛酸和甲苯中作为第一个喷嘴的原料液,原料液中 Ce 和 Zr 总浓度为 0.2 mol/L,异辛酸钡和乙酰丙酮铂溶解在异辛酸和甲苯中作为第二个喷嘴的原料液,在 CH₄/O₂ 火焰中,通过双喷嘴合成了 Pt/Ba/Ce_xZr_{1-x}O₂ 催化剂,比表面积为 90 m²/g,FSP 法合成的催化剂显示出高的 NO_x 储存能力。

用 FSP 合成的稀土复合物负载贵金属催化剂具有高比表面积和高的催化活性,贵金属在载体上具有高分散性,对载体比表面积和热稳定性影响较小。

2.3 甲烷无焰燃烧钙钛矿结构催化剂

钙钛矿型混合氧化物用于甲烷无焰燃烧催化

剂目前得到广泛的研究,研究表明,用 FSP 法合成的催化剂具有较高的比表面积,显示出较高的催化活性,可代替贵金属催化剂。

2.3.1 La_{1-x}M_xCoO_{3±δ} 催化剂

Kryukov^[34] 将相应金属的硝酸盐溶解在丙酸和 2-乙基己酸的混合物中(体积比 1:1),金属离子的总浓度为 0.1 mol/L,合成了高表面积纳米 La_{0.9}M_{0.1}CoO₃(M=Ce, Pr, Tb) 催化剂;LaCoO₃ 和 La_{0.9}Pr_{0.1}CoO₃ 具有菱形对称 LaCoO₃ 结构,比表面积分别为 48.8 m²/g 和 46.7 m²/g;而 La_{0.9}Ce_{0.1}CoO₃ 和 La_{0.9}Tb_{0.1}CoO₃ 具有立方 LaCoO₃ 结构,比表面积分别为 59.1 m²/g 和 49.1 m²/g;LaCoO₃ 和 La_{0.9}Ce_{0.1}CoO₃ 形貌为球形,粒度为 30 nm~60 nm 球形颗粒形成大的团聚体;LaCoO₃ 再经过 900 °C 灼烧 2 h,得到粒度为 500 nm 的烧结细长颗粒;合成的 La_{0.9}M_{0.1}CoO₃(M=Ce, Pr, Tb) 对甲烷焰燃烧显示出非常高的催化活性,在反应温度 495 °C~515 °C,甲烷转化率均达到 100%,其中 La_{0.9}Ce_{0.1}CoO₃ 具有最高的催化活性。

Buchneva^[35] 将醋酸铜、钴和银溶解在丙酸中作为原料液,通过 FSP 法合成了 La_{1-x}Ag_xCoO₃($x=0, 0.05, 0.1, 0.2$) 的一系列钙钛矿结构的催化剂, x 从 0 增加到 0.2 时,催化剂比表面积从 43 m²/g 缓慢升高到 53 m²/g,催化剂 La_{0.8}Ag_{0.2}CoO₃ 的平均粒度为 6 nm,所有催化剂在反应温度 600 °C 下,甲烷转化率达到 100%。

2.3.2 LaBO_{3±δ} 催化剂

Rossetti^[36] 用金属醋酸盐和硝酸盐作为前驱体,FSP 法合成了 B 位不同过渡金属的 LaBO_{3±δ}(B=Co, Mn, Fe) 和 La₂NiO_{4±δ} 催化剂,合成的 LaBO_{3±δ}(B=Co, Fe) 为纯的晶体钙钛矿相,而 LaMnO_{3±δ} 含有杂相,La₂NiO_{4±δ} 为四方结构的纯相,属于钙钛矿相的同系物。LaFeO_{3±δ}、LaMnO_{3±δ}、LaCoO_{3±δ} 和 La₂NiO_{4±δ} 的比表面积分别为 15.6 m²/g、19.3 m²/g、17.9 m²/g 和 22.8 m²/g;合成的催化剂粉体由 20 nm~60 nm 微球团聚成 100 nm~500 nm 颗粒,具有高的热稳定

性,对甲烷催化无焰燃烧具有较高的催化活性^[37]。

2.3.3 其它钙钛矿结构催化剂

Rossetti^[38]用金属醋酸盐和硝酸盐作为前驱体,在 CH_4/O_2 火焰中, FSP 法合成了 $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_{3\pm\delta}$ ($\text{A}=\text{Sr}$, $x=0, 0.1, 0.2$ 和 $\text{A}=\text{Ce}$, $x=0.1$) 催化剂。随着 Sr 掺杂量 x 从 0 增大到 0.2 时, 催化剂比表面积从 $56 \text{ m}^2/\text{g}$ 增大到 $70 \text{ m}^2/\text{g}$; $\text{La}_{0.9}\text{Ce}_{0.1}\text{MnO}_{3\pm\delta}$ 比表面积为 $84 \text{ m}^2/\text{g}$, 用 Ce 部分取代 La 提高了晶格中氧的迁移率, 改善了 LaMnO_3 催化剂的活性; 所有催化剂粒度在 $20 \text{ nm} \sim 60 \text{ nm}$ 范围内。

FSP 法合成的钙钛矿结构的氧化物相纯度非常高, 特别是 $\text{La}_{0.9}\text{Ce}_{0.1}\text{CoO}_3$ 替代贵金属作为氧化碳氢化合物的催化剂, 钙钛矿结构的催化剂具有好的热稳定性、催化活性高、成本低。碳氢化合物无焰燃烧催化剂反应需要催化剂活性和热稳定性的适当组合, 催化活性随着粉末表面积的增大而增加。

3 发光材料

3.1 $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{RE}^{3+}$ 发光材料

Williams^[39]用 $[\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_3\text{Al}]$ 和 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 、 $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3$ 溶解在乙醇中作为原料液, 在火焰温度 2000°C 下, 得到颗粒未团聚的 $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{Ce}^{3+}$ 和 $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{Pr}^{3+}$ 纳米粉体激光材料, 其比表面积分别为 $80 \text{ m}^2/\text{g}$ 和 $43 \text{ m}^2/\text{g}$ 。Kim^[40]将 $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_3\text{Al}$ 和 $\text{Ce}(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_3)_3$ 溶解在乙醇中作为原料液, 用 FSP 法火焰温度在 $1500^\circ\text{C} \sim 2000^\circ\text{C}$ 下合成了 $(\text{CeO}_x)_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{1-x}$ 纳米粉体, 粉体粒度均小于 20 nm , 比表面积不小于 $50 \text{ m}^2/\text{g}$; 当 $\text{CeO}_x \geq 15\%$ (摩尔分数) 时, 形成了核-壳纳米颗粒。

3.2 YAG 发光材料

Taylor^[41]将 $\text{Y}(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_3)_3$ 和 $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_3\text{Al}$ 溶解在乙醇中作为原料液, FSP 法合成颗粒尺寸为 37 nm 、比表面积为 $36 \text{ m}^2/\text{g}$ 的均匀球形 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (YAG)。Marchal^[42,43]用乙酰丙酮铝代替 $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_3\text{Al}$ 作为前驱体, 合成了纯相、易分散、球形、新的六角形相的钇铝石榴石纳米粉体 YAG,

平均粒度为 13 nm 、比表面积为 $92 \text{ m}^2/\text{g}$ 粉体, 该粉体具有较低的活化能, 在 850°C 灼烧 7 天即可得到钇铝石榴石晶体, 此晶体比其他方法合成的钇铝石榴石晶体致密度高 20% 。

3.3 $\text{Y}(\text{Lu})\text{AG} : \text{RE}^{3+}$ 发光材料

Lee^[44,45]用金属硝酸盐溶解在乙醇中, 添加 3 mol/L 的尿素, 用 FSP 法合成具有高结晶度和高发光强度的黄色发光材料 $\text{YAG} : \text{Ce}^{3+}$, 经灼烧温度 1100°C 处理后, $\text{YAG} : \text{Ce}^{3+}$ 荧光粉典型的发光光谱在 524 nm 处显示出最强的发射峰, FSP 方法与固相法相比通过简单的方法产生高质量的纳米荧光粉。Nd 掺杂的 YAG 粉体是最常见的固态激光放大器材料, 用 FSP 合成的粉体显示球形形貌和很好的分散颗粒, 粒度为 $30 \text{ nm} \sim 70 \text{ nm}$, 比表面积为 $31.2 \text{ m}^2/\text{g}$ ^[46]。Kuntz^[47]用 FSP 法合成掺杂铈的镨铝石榴石 ($\text{LuAG} : \text{Ce}$) 纳米粉体, 粉体具有窄的粒度分布、均匀的组成、没有团聚的球形颗粒, 粒度为 30 nm , 该粉体经过冷压、真空烧结和热等静压, 得到纯相、透明陶瓷; 而用高能研磨合成的粉末得到多相、半透明陶瓷。

3.4 多掺杂铝酸盐发光材料

Jung^[48]将金属硝酸盐前驱体溶解在水中, 总浓度为 0.4 mol/L , 用 FSP 法合成了细小颗粒、球形和填充结构的 $\text{Ce}_{0.6}\text{Tb}_{0.4}\text{MgAl}_{11}\text{O}_{19}$ 荧光粉, 荧光粉为纳米和亚微米双峰粒度分布的粉体, 纳米粉体组成与原料组成相比铈富集, 而亚微米粉体组成与原料组成相比铈缺乏, 得到的前驱体粉体在 1400°C 下使用还原气体处理 3 h , 粉体组成与原料液组成相符, 具有小颗粒、球形和高的发光强度的绿色荧光粉。Kang^[49]钛酸四异丙酯、醋酸(或硝酸)锶、硝酸铝和硝酸镨溶解到水中作为原料液, 总浓度为 0.4 mol/L , 合成了未团聚的球形、粒度分布窄、具有好的结晶度 $\text{SrTiO}_3 : \text{Pr}$, Al 颗粒, 在 1200°C 灼烧后, 颗粒具有致密、表面没有孔隙、高的热稳定性、高的发光强度, 原料液用醋酸锶合成的颗粒发光强度高于硝酸锶。用 FSP 法生产易于转化成纯相透明陶瓷 $\text{Gd}_{1.485}\text{Y}_{1.485}\text{Al}_5\text{O}_{12}(\text{Ce}_{0.03})$ 、 $\text{Gd}_{2.98}\text{Sc}_2\text{Al}_3\text{O}_{12}(\text{Ce}_{0.02})$ 和 $\text{Lu}_2\text{O}_3(\text{Eu})$ 的原料, 合成的闪烁晶体具有

优良的光学性能^[50]。

3.5 稀土硅酸盐发光材料

Qin^[51]将硅酸四乙酯、钇和铕硝酸盐溶解在乙醇中, FSP 法合成了球形、非团聚、粒度分布窄的 $Y_2SiO_5 : Eu^{3+}$ 荧光粉, 制备的荧光粉由填充形态的球形纳米颗粒组成, 金属总浓度从 0.001 mol/L 升高到 0.5 mol/L 时, 平均粒径从 136 nm 升高到 915 nm, 改变前驱体配比对粉体形貌和粒度几乎没有影响。用 FSP 法合成的 $Y_2SiO_5 : Eu^{3+}$ 荧光粉在工业应用具有潜在的优势。Hasegawa^[52]用硝酸铕、硝酸钇和胶体纳米 SiO_2 溶解在水中作为原料液, 总浓度为 0.5 mol/L, 在高温火焰和高浓度 SiO_2 条件下, 用 FSP 法一步合成了理想的核壳荧光粉 $Y_2Si_2O_7 : Eu/SiO_2$, 核壳荧光粉发射良好的光致发光。

3.6 $Sr_5(PO_4)_3Cl : Eu^{2+}$ 蓝色发光材料

Kang^[53] $SrCl_2 \cdot 6H_2O$ 、 $NH_4H_2PO_4$ 和 Eu_2O_3 作为前驱体, 在 C_3H_8/O_2 火焰下, 合成了六方晶系结构、球形、蓝色发光粉体 $Sr_5(PO_4)_3Cl : Eu^{2+}$, FSP 法合成的球形颗粒在后处理 NH_4Cl 气氛、1000 °C 下形貌发生改变, 产生较小致密颗粒, 提高了发光颗粒的结晶度, 同时提高了发光强度, 可作为 LED 器件应用的高亮度荧光粉体材料。而在 C_3H_8 /空气火焰下, 合成的球形颗粒在后处理 NH_4Cl 气氛、1000 °C 下颗粒明显发生团聚现象, 发光强度较弱。

用 FSP 法合成的纳米稀土复合物发光材料具有很好的发光性能, 不仅能合成稀土与过渡金属复合物和硅酸盐发光材料, 还可以合成稀土和过渡金属的磷酸盐^[54], FSP 法有望在工业化生产中成为发光材料合成方法。

4 抛光粉和电极材料

4.1 抛光粉

Song^[55]将硝酸铈水溶液加入到正硅酸酯和脱水山梨醇单油酸酯甲苯溶液, 经超声波处理形成乳液, 用 FSP 法合成了氧化硅包覆的 CeO_2 , 氧化硅包覆 CeO_2 提高了在水分散性, 但略微降低了抛光

效率。在温度 680 °C 下, 制备核-壳型二氧化硅包覆的 CeO_2 颗粒, 在 CeO_2 表面氧化硅层厚度为 5 nm, 在这种低温下, 没有显著的均匀成核发生, 以异质成核占优势。在温度 970 °C 下, 得到 CeO_2 颗粒表面附着 3 nm~5 nm 无定形氧化硅颗粒。在温度 1180 °C 下, 得到晶型 CeO_2 和无定形氧化硅的混合物。Feng^[56]丙酸铈和异丙醇钛(IV)作为原料液, 合成了 $Ce_{1-x}Ti_xO_2$ ($0 \leq x \leq 0.25$) 纳米球形颗粒, 颗粒为 1 nm~2 nm TiO_2 壳包裹着内部单晶核心的 CeO_2 , 随着 Ti 掺杂量增大, 球形纳米颗粒更加完美, 由于其具有特殊的球形和结晶结构特性, 可以用作先进集成电路晶片的研磨材料。

用传统方法很难制备出纳米级、球形抛光粉, 特别是抛光液所需的粉体; FSP 法合成的粉体符合制备抛光液, 有望在工业化生产中为抛光液提供粉体, 同时 FSP 法还可以作为特殊材料抛光粉合成方法。

4.2 电极材料

FSP 法不仅可以合成电极材料粉体, 还可以辅助合成固体氧化物燃料电池沉积电极材料, 具有简单、成本低的有效方法。

Yoon^[57,58]将醋酸钇、硝酸锆和硝酸镍溶解在甲醇中作为原料液, 在 H_2/O_2 火焰中, 合成了粒度为双峰分布, 球形大颗粒 300 nm~600 nm 和纳米颗粒 10 nm~20 nm 的 NiO/YSZ 粉体, 用 NiO/YSZ 粉体作为燃料电池阳极材料, 在 700 °C 下电导率达到 10^{-1} S/cm。

Jung^[59]将 $La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ 、 $SrCl_2 \cdot 6H_2O$ 和 $Mn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 在超声搅拌下溶解在甲醇中作为原料液, 总金属浓度为 0.1 mol/L, 用 FSP 法合成了球形钙钛矿结构 $La_{0.8}Sr_{0.2}MnO_3$ 阴极材料粉体, 比表面积为 55.26 m²/g, 粒度为 7.71 nm; Charojrochkul^[60]将相同前驱体溶解在水中, 添加乙醇, 乙醇与水比例为 75/25, 总金属浓度为 0.05 mol/L, 在电解质膜上形成致密和多孔的电极材料薄膜。

5 展望

1. FSP 法可连续和快速合成常规的稀土复合

物、以及支撑的贵金属催化剂,还可以合成出与常规方法不同性质和不同相结构的氧化物,FSP法将作为常规方法合成氧化物的互补方法。

2. FSP法还有希望成为工业化生产磷酸稀土复合物、硅酸稀土复合物和特殊抛光粉合成方法。

3. 用FSP法沉积技术合成的燃料电池电极薄膜显示出优越的性能,还需继续研究完全致密的电解质膜。

4. 用高熔值的异辛酸盐作为前驱体,合成的纳米稀土复合物粉体具有粒度均匀、比表面积大、结晶度好、热稳定性高,异辛酸盐合成简便,有望成为FSP法首选前驱体,将会拓展稀土复合物的应用领域。

5. 进一步研究FSP法工艺的系统设计、在火焰反应过程中发生的物理和化学反应过程,以及各种参数对产品性能的影响,拓宽合成稀土复合物产品范围,期望最终产品实现产业化。

参考文献:

- [1] Jung K Y, Kang Y C. Preparation of $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}$: Eu blue phosphor by flame-assisted spray pyrolysis: photoluminescence properties of powder and film under VUV excitation[J]. *Materials Letters*, 2004, 58(16):2161-2165.
- [2] Chiarello G L, Rossetti I, Forni L. Flame-spray pyrolysis preparation of perovskites for methane catalytic combustion[J]. *Journal of Catalysis*, 2005, 236(2):251-261.
- [3] Giacomuzzi R A M, Portinari M, Rossetti I, et al. A new method for preparing nanometer-size perovskitic catalysts for CH_4 flameless combustion[J]. *Studies in Surface Science and Catalysis*, 2000, 130:197-202.
- [4] Schimmoeller B, Pratsinis S E, Baiker A. Cover picture: flame aerosol synthesis of metal oxide catalysts with unprecedented structural and catalytic properties [J]. *Cheminform*, 2011, 3(8):1234-1256.
- [5] 黄绍东,郝先库,张瑞祥,等. 火焰喷雾热解法合成稀土氧化物[J]. *稀土*, 2017,38(6):125-136.
- [6] Jossen R, Mueller R, Pratsinis S E, et al. Morphology and composition of spray-flame-made yttria-stabilized zirconia nanoparticles.[J]. *Nanotechnology*, 2005, 16(7):S609-S617.
- [7] You H, Cho K, Yoon Y, et al. Synthesis of yttria-stabilized zirconia film by aerosol flame pyrolysis deposition [J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2008, 81(1):14-19.
- [8] Zhou X, Kong W J. Synthesis of yttria-stabilized zirconia particles by flame spray pyrolysis method[J]. *Advanced Materials Research*, 2013, 629:70-74.
- [9] Suffner J, Wang D, Kübel C, et al. Metastable phase formation during flame spray pyrolysis of $\text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$ - Al_2O_3 , nanoparticles[J]. *Scripta Materialia*, 2011, 64(8):781-784.
- [10] Stark W J, Mädler L, Maciejewski M, et al. Flame synthesis of nanocrystalline ceria-zirconia: effect of carrier liquid[J]. *Chemical Communications*, 2003, 5(5):588-589.
- [11] Stark W J, Maciejewski M, Mädler L, et al. Flame-made nanocrystalline ceria/zirconia: structural properties and dynamic oxygen exchange capacity[J]. *Journal of Catalysis*, 2003, 220(1):35-43.
- [12] Sutorik A C, Baliai M S. Solid solution behavior of $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ nanopowders prepared by flame spray pyrolysis of solvent-borne precursors[J]. *Journal of Metastable and Nanocrystalline Materials*, 2002, 13:371-376.
- [13] Jossen R, Heine M, Pratsinis S, et al. Thermal stability of flame-made zirconia-based mixed oxides[J]. *Chemical Vapor Deposition*, 2010, 12(12):614-619.
- [14] Chaisuk C, Wehatoranawee A, Preampiyawat S, et al. Preparation and characterization of $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$, nanoparticles by flame spray pyrolysis[J]. *Ceramics International*, 2011, 37(5):1459-1463.
- [15] Kydd R, Teoh W Y, Wong K, et al. Flame-synthesized ceria-supported copper dimers for preferential oxidation of CO[J]. *Advanced Functional Materials*, 2009, 19(3):369-377.
- [16] Huang S D, Hao X K, Zhang R X, et al. Synthesis of rare earth oxides by flame spray pyrolysis [J]. *Chinese Rare Earths*, 2017, 38(6):125-136.

- [16] Kydd R, Ferri D, Hug P, et al. Temperature-induced evolution of reaction sites and mechanisms during preferential oxidation of CO[J]. *Journal of Catalysis*, 2011, 277(1):64-71.
- [17] Pati R K, Lee I C, Hou S, et al. Flame synthesis of nanosized Cu-Ce-O, Ni-Ce-O, and Fe-Ce-O catalysts for the water-gas shift (WGS) reaction[J]. *Acs Applied Materials and Interfaces*, 2009, 1(11):2624-35.
- [18] Channei D, Inceesungvorn B, Wetchakun N, et al. Photocatalytic activity under visible light of Fe-doped CeO₂ nanoparticles synthesized by flame spray pyrolysis[J]. *Ceramics International*, 2013, 39(3):3129-3134.
- [19] Channei D, Inceesungvorn B, Wetchakun N, et al. Kinetics study of photocatalytic activity of flame-made unloaded and Fe-loaded CeO₂ nanoparticles[J]. *International Journal of Photoenergy*, 2013, 2013(3-4):1-9.
- [20] Channei D, Phanichphant S, Nakaruk A, et al. Aqueous and surface chemistries of photocatalytic Fe-doped CeO₂ nanoparticles[J]. *Catalysts*, 2017, 7(2):45.
- [21] Liu G, Yue R, Jia Y, et al. Catalytic oxidation of benzene over Ce-Mn oxides synthesized by flame spray pyrolysis[J]. *Particuology*, 2013, 11(4):454-459.
- [22] Xiong Z, Lei Z, Xu Z, et al. Flame spray pyrolysis synthesized ZnO/CeO₂ nanocomposites for enhanced CO₂ photocatalytic reduction under UV-Vis light irradiation[J]. *Journal of CO₂ Utilization*, 2017, 18:53-61.
- [23] Kam R, Selomulya C, Amal R, et al. The influence of La-doping on the activity and stability of Cu/ZnO catalyst for the low-temperature water-gas shift reaction[J]. *Journal of Catalysis*, 2010, 273(1):73-81.
- [24] Beier M J, Schimmoeller B, Hansen T W, et al. Selective side-chain oxidation of alkyl aromatic compounds catalyzed by cerium modified silver catalysts[J]. *Journal of Molecular Catalysis A Chemical*, 2010, 331(1):40-49.
- [25] Cavusoglu G, Miao D, Lichtenberg H, et al. Structure and activity of flame made ceria supported Rh and Pt water gas shift catalysts[J]. *Applied Catalysis A General*, 2015, 504:381-390.
- [26] Hotz N, Stutz M J, Loher S, et al. Syngas production from butane using a flame-made Rh/Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂ catalyst[J]. *Applied Catalysis B Environmental*, 2007, 73(3-4):336-344.
- [27] Strobel R, Pratsinis S E, Baiker A. Flame-made Pd/La₂O₃/Al₂O₃ nanoparticles: thermal stability and catalytic behavior in methane combustion[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2005, 15(5):605-610.
- [28] Chiarello G L, Grunwaldt J D, Ferri D, et al. Flame-synthesized LaCoO₃-supported Pd: 1. Structure, thermal stability and reducibility[J]. *Journal of Catalysis*, 2007, 252(2):127-136.
- [29] Chiarello G L, Ferri D, Grunwaldt J D, et al. Flame-synthesized LaCoO₃-supported Pd: 2. Catalytic behavior in the reduction of NO by H₂, under lean conditions[J]. *Journal of Catalysis*, 2007, 252(2):137-147.
- [30] Pisduangdaw S, Praserttham P, Panpranot J, et al. One-step preparation of Pt-Ce and Pt-Sn-Ce/Al₂O₃ catalysts by flame spray pyrolysis in propane dehydrogenation[J]. *Reaction Kinetics Mechanisms and Catalysis*, 2014, 113(1):149-158.
- [31] 徐南, 李云峰, 于俊茹, 等. 喷雾燃烧法制备 Pt/Ti_xCe_(1-x)O₂ 纳米颗粒及其 CO 催化氧化性能[J]. *华东理工大学学报*, 2018, 44(1):47-54.
Xu N, Li Y F, Yu J R, et al. Synthesis of Pt/Ti_xCe_(1-x)O₂ nanoparticles by flame spray pyrolysis and their catalytic activities for CO oxidation[J]. *Journal of East China University of Science and Technology*, 2018, 44(1):47-54.
- [32] Dreyer J A H, Grossmann H K, Chen J, et al. Preferential oxidation of carbon monoxide over Pt-FeO_x/CeO₂, synthesized by two-nozzle flame spray pyrolysis[J]. *Journal of Catalysis*, 2015, 329:248-261.
- [33] Strobel R, Krumeich F, Pratsinis S E, et al. Flame-derived Pt/Ba/Ce_xZr_{1-x}O₂: Influence of support on thermal deterioration and behavior as NO_x storage-reduction catalysts[J]. *Journal of Catalysis*, 2006, 243:229-238.
- [34] Kryukov A Y, Vishniakov A V, Oliva C, et al. Catalytic activity for methane flameless combustion and thermal

- stability of nano-sized lanthanum cobaltites doped with Ce, Pr and Tb[J]. *Solid State Phenomena*, 2007, 128 (128):255-260.
- [35] Buchneva O, Rossetti I, Biffi C, et al. La-Ag-Co perovskites for the catalytic flameless combustion of methane [J]. *Applied Catalysis A General*, 2009, 370 (1-2):24-33.
- [36] Rossetti I, Forni L. Catalytic flameless combustion of methane over perovskites prepared by flame-hydrolysis [J]. *Applied Catalysis B Environmental*, 2001, 33 (4):345-352.
- [37] Campagnoli E, Tavares A, Fabbri L, et al. Effect of preparation method on activity and stability of LaMnO_3 , and LaCoO_3 , catalysts for the flameless combustion of methane[J]. *Applied Catalysis B Environmental*, 2005, 55(2):133-139.
- [38] Rossetti I, Allietta M, Biffi C, et al. Oxygen transport in nanostructured lanthanum manganites [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2013, 15 (39):16779-16787.
- [39] Williams G R, Bayram S B, Rand S C, et al. Laser action in strongly scattering rare-earth-metal-doped dielectric nanophosphors[J]. *Physical Review A*, 2001, 65 (1):337-339.
- [40] Kim M, Hinklin T R, Laine R M. Core-shell nanostructured nanopowders along $(\text{CeO}_x)_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{1-x}$ tie-line by liquid-feed flame spray pyrolysis (LF-FSP) [J]. *Chemistry of Materials*, 2008, 20(16):5154-5162.
- [41] Taylor N J, Laine R M. Extrusion of YAG tubes shows that bottom-up processing is not always optimal [J]. *Advanced Functional Materials*, 2014, 24 (8):1125-1132.
- [42] Marchal J, John T, Baranwal R, et al. Yttrium aluminum garnet nanopowders produced by liquid-feed flame spray pyrolysis (LF-FSP) of metalloorganic precursors [J]. *Chemistry of Materials*, 2004, 16(5):822-831.
- [43] Laine R M, Marchal J, Sun H, et al. A new $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ phase produced by liquid-feed flame spray pyrolysis (LF-FSP) [J]. *Advanced Materials*, 2005, 17 (7):830-833.
- [44] Lee J S, Gupta S, Kumar P, et al. Synthesis and characterization of $\text{YAG} : \text{Ce}^{3+}$ nanophosphor prepared by flame spray pyrolysis [J]. *Ecs Transactions*, 2009, 16 (30):1-6.
- [45] Lee J S, Kumar P, Gupta S, et al. Enhanced luminescence properties of $\text{YAG} : \text{Ce}^{3+}$ nanophosphor prepared by flame spray pyrolysis [J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2010, 157(2):K25-K29.
- [46] Hollingsworth J P, Kuntz J D, Soules T F. Neodymium ion diffusion during sintering of $\text{Nd} : \text{YAG}$ transparent ceramics [J]. *Journal of Physics D Applied Physics*, 2009, 42(5):052001(1-5).
- [47] Kuntz J D, Roberts J J, Hough M, et al. Multiple synthesis routes to transparent ceramic lutetium aluminum garnet [J]. *Scripta Materialia*, 2007, 57(10):960-963.
- [48] Jung D S, Cho J S, Koo H Y, et al. Characteristics of $\text{Ce}_{0.6}\text{Th}_{0.4}\text{MgAl}_{11}\text{O}_{19}$ phosphor powders prepared by high temperature flame spray pyrolysis [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2009, 472(472):367-372.
- [49] Kang Y C, Seo D J, Park S B, et al. Direct synthesis of strontium titanate phosphor particles with high luminescence by flame spray pyrolysis [J]. *Materials Research Bulletin*, 2002, 37(2):263-269.
- [50] Cherepy N J, Drury O B, Payne S A. Transparent ceramic scintillator fabrication, properties, and applications [J]. *Proceedings of SPIE-The International Society for Optical Engineering*, 2008, 7079(7):791-796.
- [51] Qin X, Ju Y G, Bernhard S, et al. Europium-doped yttrium silicate nanophosphors prepared by flame synthesis [J]. *Materials Research Bulletin*, 2007, 42(8):1440-1449.
- [52] Hasegawa H, Ueda T, Yokomori T. $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7 : \text{Eu}/\text{SiO}_2$ core shell phosphor particles prepared by flame spray pyrolysis [J]. *Proceedings of the Combustion Institute*, 2013, 34(2):2155-2162.
- [53] Kang Y C, Sohn J R, Yoon H S, et al. Improved photoluminescence of $\text{Sr}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl} : \text{Eu}^{2+}$ phosphor particles prepared by flame spray pyrolysis [J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2003, 150(2):H38-H42.
- [54] Liang B, Keshishian V, Liu S, et al. Processing liquid-

- feed flame spray pyrolysis synthesized $\text{Mg}_{0.5}\text{Ce}_{0.2}\text{Zr}_{1.8}(\text{PO}_4)_3$, nanopowders to free standing thin films and pellets as potential electrolytes in all-solid-state Mg batteries[J]. *Electrochimica Acta*, 2018, 272:144-153.
- [55] Song S A, Park S B. Synthesis of silica-coated ceria particles for STI-CMP in a single step by flame spray pyrolysis with an emulsion[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2011, 158(8):K170-K174.
- [56] Feng X D, Sayle D C, Wang Z L, et al. Converting ceria polyhedral nanoparticles into Single-crystal nanospheres[J]. *Cheminform*, 2006, 37(36):1504-1508.
- [57] Yoon Y S, Im J M, Shin D W. Microstructure and electrical conductivity of NiO-YSZ nan70o-powder synthesized by aerosol flame deposition[J]. *Ceramics International*, 2008, 34(4):873-876.
- [58] Yoon Y S, Im J M, You H, et al. Fabrication of NiO/YSZ anode for solid oxide fuel cells by aerosol flame deposition[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2007, 27(13-15):4257-4260.
- [59] Jung Y G, Choi J, Yoon Y, et al. Characterization of $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_{3+\delta}$ nanopowders synthesized by aerosol flame synthesis for SOFC cathode[J]. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 2011, 11(8):7475.
- [60] Charojrochkul S, Choy K L, Steele B C H. Flame assisted vapour deposition of cathode for solid oxide fuel cells. 1. Microstructure control from processing parameters[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2004, 24(8):2515-2526.

Research Progress on Synthesis of Rare Earth Complexes by Flame Spray Pyrolysis

LIU Yong-zhen¹, LI Hui-qin^{1*}, HAO Xian-ku^{2,3}

(1.School of Materials and Metallurgy, Inner Mongolia University of Science and Technology, Baotou 014010, China;

2.Baotou Research Institute of Rare Earths, Baotou 014030, China;

3.Baotou Jing Rui New Material Company Limited, Baotou 014015, China)

Abstract: The research status of the conditions of the synthesis of rare earth complexes by flame spray pyrolysis and the performance of their products and their applications were reviewed. The effects of the different precursors, solvents, flame temperature and ratio of rare earth to transition metal on the particle size, specific surface area, phase structure, thermal stability of rare earth complexes were detailed. The synthesis of rare earth-stabilized zirconia, the catalysts and luminescent materials of rare earth complex, as well as the formation of electrode films on the surfaces of fuel cell electrolytes, and the synthesis of new crystalline rare earth composites were especially introduced. The application of rare earth complexes synthesized by flame spray pyrolysis and its future development prospect were prospected.

Key words: flame spray pyrolysis; rare earth complexes; specific surface area; particle size