浅谈纳米 LaB_6 的制备及其应用开发现状[*1]

温永清[1,2]，张日成[1]，李 璐[1]，孔祥薇[1]，高乐乐[2]，段西健[1]，赵长玉[1]

（1. 天津包钢稀土研究院有限责任公司，天津 300300；
2. 包头稀土研究院，内蒙古 包头 014030）

摘 要： 文章介绍了 LaB_6 的结构、性能、研究进展及其纳米化需求和应用，总结了纳米 LaB_6 材料和浆料的制备方法，概述了 LaB_6 的隔热性能应用开发历程，展望了 LaB_6 在透明隔热领域的应用前景。

关键词： LaB_6；纳米材料；隔热；节能；透明

中图分类号： TB383 **文献标识码：** B **文章编号：** 1009－5438(2019)01－0001－04

DOI:10.13647/j.cnki.btgkj.2019.01.001

Discussions on Current Situations of Preparing and Applying and Developing Nano Material LaB_6

Wen Yong－qing[1,2], *Zhang Ri－cheng*[1], *Li Lu*[1],
Kong Xiang－wei[1], *Gao Le－le*[2], *Duan Xi－jian*[1], *Zhao Chang－yu*[1]

(1. *Tianjin Baogang Rare Earth Research Institute Co., Ltd.*, *Tianjin* 300300, *China*;
2. *Baotou Rare Earth Research Institute*, *Baotou* 014030, *Inner Mongolia Autonomous Region*, *China*)

Abstract: In this paper, it is introduced the structure, performances, research progress of LaB_6, its demand and applications of nanocrystallization, summarized the preparation methods for superfines and slurry of LaB_6 as well as the application and development process for its heat insulation performance. Finally, its application prospects in the field of transparent heat insulation are forecasted.

Key words: LaB_6; nano material; heat insulation; energy saving; transparent

纳米 LaB_6 作为一种新型重要的无机功能材料，具有熔点高、硬度高、化学稳定性高等基本特性，是一种非常理想的热阴极电子源，被广泛应用于各种扫描和透射电镜、电子探针等大型精密分析仪器以及电子束外延、电子束熔炼、焊接等电子束加工设备中[1-2]。20 世纪 60—80 年代，科研人员主要关注 LaB_6 在国防军工领域的应用开发，80 年代之后转向民用；21 世纪之初，研究者发现 LaB_6 具有自由电子的局域表面等离子体共振效应(LSPR)[3]，其共振峰值为 1 000 nm，能够阻隔波长为 750～1 400 nm 的近红外光，对太阳光中的近红外辐射有明显的吸收和散射作用，而且有良好的可见光透过性，可用于生产透明隔热夹胶玻璃，是继中空玻璃、Low－E 玻璃为代表的节能玻璃之后未来几年行业中最“耀眼”的亮点，成为新一代透明隔热功能材料的研究热点[4]。

* 收稿日期：2018－08－01

作者简介：温永清(1985－)，男，内蒙古鄂尔多斯市人，工程师，主要从事稀土产业政策和稀土新材料应用研究。

(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

1 LaB_6 的基本特性

1.1 LaB_6 的结构及性能

LaB_6 为 CsCl 晶体结构，属于简单立方体晶系，是一种稀土硼化物。最早于 1932 年由Stackelberg[5] 和 Allard[6] 等人发现 LaB_6 其独特晶体结构。LaB_6 具有抗辐射性、高温化学稳定性好、电子发射强度高等优越性能，在雷达、航空航天、电子工业、仪器仪表、医疗器械等军事及高科技领域有广泛的应用，是制作大功率电子管、磁控管、电子束、离子束、加速器阴极等器件的首选材料[7-9]。研究者发现 LaB_6 具有自由电子的局域表面等离子体共振效应(LSPR)[3]，其纳米粒子除对可见光区具有优异透过性外，还对近红外波段的热辐射有很好屏蔽作用；纳米 LaB_6 的共振峰值为 1 000 nm，吸收波长介于 750 ~ 1 400 nm之间，对太阳光中的近红外辐射有着明显的吸收和散射，被认为是新一代透明隔热功能材料，使其成为继 ITO(锡掺杂氧化铟)、ATO(锑掺杂氧化锡)以及 BTO(铋掺杂氧化锡)之后又一热门的研究对象[4,10]。

1.2 LaB_6 的应用开发进展

1.2.1 LaB_6 在国防军工领域的应用开发(20 世纪 60—80 年代)

20 世纪 60—80 年代，LaB_6 的研究主要集中在热电子发射阴极材料等国防、军工领域的应用，各国实行技术封锁，除少数专利外，未作公开报道。资料显示，乌克兰国家科学院材料问题研究所是世界上最早对 LaB_6 进行系统研究的单位[11]。该研究所的 Pademo 等人经过多年的系统研究，掌握了制备硼化斓粉末、多晶体、单晶体等系列产品的工艺，其综合水平在国际上处于领先地位。此外，国际上日本、美国、德国对于 LaB_6 也开展了广泛研究，成功制备了 LaB_6 粉末系列产品，并开始进入市场。英国、法国、瑞士等国家也对 LaB_6 进行了相关研究，但仍处于实验室阶段，尚未商品化。

国内，包头稀土研究院、长沙稀土研究院、山东大学等科研机构和高校，从 20 世纪 60 年代起，已开始了 LaB_6 的制备研究[11-12]。如早在 1969 年，包头稀土研究院就开始了对六硼化镧的制备研究，并率先制备出六硼化镧粉；1979 年，包头稀土院首次在我国制备出六硼化镧单晶，自制的高纯六硼化镧粉被认定为包头稀土标样，而后在 1988 年又被鉴定为国家标样；上述成果于 1991 年被评为国家发明四等奖，并获国家专利。

1.2.2 LaB_6 在民用领域的应用开发(20 世纪 80 年代之后)

20 世纪 80 年代之后，LaB_6 材料由军用转向民用，相关研究也因此活跃起来。电子科技大学、浙江大学、南开大学、西北工业大学、东北大学等高校开始采用硼热还原法、高温自蔓延法、熔盐电解法等方法开展高性能 LaB_6 材料制备研究及纯度、密度、真空度等对晶体 LaB_6 使用影响的相关研究。包头稀土研究院、长沙稀土研究院等科研机构在制备粉末的基础上，率先制备出了块状六硼化镧、单晶、多晶体及靶材。同期，国内一大批设备厂家与 LaB_6 材料研究机构联合开发了各种实验炉和生产炉。

1.2.3 LaB_6 的纳米化研究与应用开发(21 世纪之后)

21 世纪之前，国内外主要开展了 LaB_6 材料电、磁等方面的性能研究。21 世纪之后，随着高速集成电路、微波及发光集成电路向微型化发展，材料的纳米化成为发展的必然趋势[11]，同时对 LaB_6 粉体材料也提出了纳米化的要求。纳米级 LaB_6 材料的研究成为各国研究的新方向。2003 年，澳大利亚悉尼技术大学的 Smith 和 Schelm 两位著名科学家发现，由于 LaB_6 自由电子的存在，导致其在一定波长光线照射下会发生等离子共振效应，并在某些特定波段存在吸收和散射效应，且纳米级 LaB_6 粉末在近红外和紫外波段具有优异的吸收和散射作用。从此开始了六硼化镧的纳米化和光学性能的应用开发研究[11-13]。

2 纳米 LaB_6 的制备

2.1 纳米 LaB_6 粉末的制备

目前，LaB_6 微米粉末的制备方法比较成熟，许多国家已经商品化。纳米粉末一方面由于研发周期短，另一方面由于高端合成设备所限，尚处于实验室阶段。纳米材料的制备方法主要有：机械研磨法、化学气相沉积法、激光烧蚀法、水热法、溶胶 - 凝胶法、固相法等。其中机械研磨法、固相法设备要求简单，工艺流程短，操作方便，更适合于大规模工业化生产。

山东大学钱逸泰等人，采用低温固相合成法，在实验室中制得了 150 ~ 1 000 nm 的 LaB_6 粉末；2006 年，梁丽梅等人采用固相合成法，制备出了 100 nm 的 LaB_6 粉末；2008 年，Zhang Mao - feng 等人在 Ar

(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

气环境下，利用低温固相法合成了粒度约 200 nm 的 LaB_6 粉末。以上几位研究人员利用低温固相法实现了纳米 LaB_6 粉末的百克级制备，具有公斤级以上工业化生产的前景[11-14]，低温固相合成法成为当前纳米六硼化镧粉末制备的研究热点。

近年来，利用机械研磨法和固相反应在较低的温度下合成纳米 LaB_6 粉末的研究取得了长足的进展。深圳大学、中南大学、天津包钢稀土研究院有限责任公司等单位利用机械研磨法、结合冷冻干燥等方式成功制备了 60 nm 以下 LaB_6 粉末。

2.2　纳米 LaB_6 浆料的制备

纳米材料浆料常存在团聚、沉降等分散稳定性差的问题。制备稳定性好的纳米浆料，关键在于分散介质、分散剂、分散方法的选择及分散剂用量的控制，而颗粒大小对浆料的稳定性也有极大影响。

据报道纳米 LaB_6 分散剂，主要有水性分散剂、有机溶剂分散剂、表面覆盖的六硼化镧粒子分散剂[14]。水性分散剂廉价实惠，但由于表面张力大，而纳米粒子粒径小，且纳米粒子比表面积大，两者很难相融在一起；有机溶剂分散剂，如无水乙醇、丙酮的润湿作用比水强，介电常数较高，还可以减低分散介质的粘度，有利于分散容易团聚的纳米粉体[4]；而 Hiromitsu、Masayuki、Tofuku 等人利用不同改性剂对六硼化镧纳米粒子进行表面处理，尽管可以提高浆料稳定性，但会引起浆料成膜后的透光性、机械强度及化学稳定性下降等问题。

研究发现无水乙醇和 PVP 是 LaB_6 浆料制备比较理想的分散介质和分散剂选择。中南大学张鹏飞、深圳大学阮文科等人，采用研磨－超声波相结合的方法，选用无水乙醇为分散介质、PVP 为分散剂，通过控制研磨和超声时间，成功制备了稳定性优异、平均粒径约 100 nm 的纳米 LaB_6 浆料。

3　LaB_6 的隔热性能研究

3.1　透明隔热材料研究进展

3.1.1　传统透明隔热材料的研究进展

目前透明隔热材料主要有 ITO（锡掺杂氧化铟）、ATO（锑掺杂氧化锡）两种类型，而其高质量、高通透率的隔热涂膜的研发主要集中在美日等发达国家。早在 20 世纪 80 年代，美国专利 4594182 已研发出一种性能稳定的 ITO 涂料。美国 Nanophase Technologies Corporation 以纳米材料（ITO、ATO、TiO_2、ZnO、Al_2O_3）的水性分散液和溶剂型分散液为功能填料，将其应用于涂料中，制得透明、隔热、耐磨、紫外屏蔽、红外屏蔽等多功能膜。

韩国 Nanomag Corporation 公司生产的 ITO、ATO、TiO_2 等溶胶涂层具有较高的可见光透过率和红外阻隔能力，也被广泛用于建筑、电子显示屏、窗户、汽车和医疗设备等方面。日本三箭公司研制了一种高性能隔热膜，对红外光和紫外光的阻隔率分别为 68% 和 95%，且不影响室内采光，已被广泛应用于日本的建筑玻璃上。

3.1.2　LaB_6 的隔热性能研究进展

自从 2003 年澳大利亚科学家 Schelm 和 Smith 首次报道了 LaB_6 纳米粉末具有对近红外光和紫外光优异的吸收/散射作用，可用于制备能阻隔热辐射的玻璃涂膜后，世界主要的发达国家都开始对含有纳米 LaB_6 的隔热涂料进行研究[11]。日本、美国相继研发出了纳米 LaB_6 隔热涂料，涂覆在玻璃表面形成透明隔热涂膜，可见光透过率和红外线阻隔率均大于 70%。国内透明隔热材料大多停留在高校和科研机构，尚未形成产业化。稀土纳米隔热材料及透明隔热胶膜，受限于稀土纳米材料规模化制备技术及透明隔热膜透光率等性能影响，尚处于研发阶段。

3.2　LaB_6 透明隔热材料发展展望

3.2.1　节能减排的需要

近年来，能源紧张局势越来越受到重视，节能减排已成为时代的主旋律。联合国环境规划署 2009 年 12 月 11 日发表的一份报告称：全球温室气体排放有 1/3 与建筑物耗能有关。建筑能耗问题，在中国显得尤其严峻。我国建筑面积总量巨大，90% 以上采用的是普通玻璃。按照 2010 年我国节能目标计算，平均每年需新增隔热玻璃约 13.2 亿 m^2；据统计，国外纳米透明隔热膜的使用率非常高，在美国，纳米透明隔热膜的在建筑玻璃上的普及率已达到 90%；澳大利亚、新西兰等国家普及率也达 75% 左右，而国内这一指标不足 10%，亟待开发节能、减排新产品。

3.2.2　透明隔热材料的研究热点

由于 ATO 只能阻隔光波长 1 400～2 500 nm 的近红外光，ITO 能阻隔光波长 1 100～2 500 nm 的近红外光，而 LaB_6 纳米粒子却能阻隔能量更高的光波长为 750～1 400 nm 的近红外光。LaB_6 用量为 ITO 或 ATO 用量的 1/40 以下就能达到其隔热效果，高透明隔热膜用的 LaB_6 纳米粒子具有纳米粉末 ITO、

(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

ATO 不可比拟的光学特性，是继中空玻璃、Low－E 玻璃为代表的节能玻璃之后未来几年行业中最“耀眼”的亮点，被认为是新一代透明隔热功能材料。

3.2.3 广泛市场应用前景

传统透明隔热涂料由于施工难度大，很难向建筑玻璃行业推广。LaB_6 纳米材料可均匀分散至 EVA、PVB 等高分子材料中，制成透明隔热胶膜，该胶膜可广泛应用于汽车和节能型建筑玻璃，能有效解决汽车和建筑内部温度高、隔热型玻璃造价高、空调能耗大等问题，产值可达几十亿甚至百亿元以上。建筑和汽车透明隔热节能玻璃、隔热膜，已成为当今社会的迫切需求，节能、环保的高性能透明隔热材料将具有极高应用价值和广阔市场前景。

4 结束语

纳米 LaB_6 材料的隔热性能应用研究，在国内可以说刚刚起步，仍停留在高校、科研院所实验室阶段。我国具有丰富的稀土资源，尤其稀土 La 元素储量丰富，积压造成了浪费，而稀土的真正价值体现于应用，因此，亟待开发稀土 La 元素新用途；纳米 LaB_6 材料与某些高分子材料结合，可制成透明隔热膜、板，应用于汽车和建筑行业，带动稀土 La 元素的应用，促进稀土资源的平衡利用。

目前，国内尚未有成熟的纳米 LaB_6 隔热材料市售产品。纳米 LaB_6 材料制备透明隔热膜、板等的应用研究大有可为；此外，纳米 LaB_6 材料是一种结构稳定的无机功能材料，可尝试添加至透明陶瓷、玻璃等无机材料中，进而制成透明隔热产品；LaB_6 也具有紫外线吸收性能，可尝试研制紫外线吸收剂。研究发现 LaB_6 纳米隔热涂料的性能是否优异关键取决于纳米隔热浆料的制备和母材的均匀分散性。因此，能否制备出稳定持久而不沉降的隔热浆料和分散技术的研究是下一步产品能否顺利推向市场的重要影响因素。

参 考 文 献

[1] 成建波，冉启钧. LaB_6 阴极 [M]. 成都：成都电讯工程学院出版社，1988.

[2] 朱炳金，陈泽祥，张强. 六硼化镧薄膜的制备及发射特性的研究 [J]. 真空电子技术，2007，(5)：44－47.

[3] 肖立华. LaB_6 光学性质的第一性原理计算及实验研究 [D]. 昆明：昆明理工大学，2010.

[4] 阮文科. LaB_6 纳米隔热浆料的制备及其在隔热透明涂料的应用研究 [D]. 深圳：深圳大学，2017.

[5] Stackelberg M，Neuman F. Crystal structure of borides of omposition MeB6 [J]. Journal of Physical Chemistry，1932，9(6)：314－320.

[6] Allard G. X－Ray study of some borides [J]. Chemical Society Reviews，1932，51(5)：79－81.

[7] 王小菊，将亚东，林祖伦，等. 单晶六硼化镧的制备及主要应用 [J]. 材料导报网刊，2006，(2)：13－15.

[8] 郑树起，闵光辉，于化顺，等. LaB_6 功能陶瓷材料的研究现状 [J]. 材料导报，2000，14(3)：50－51.

[9] 祁康成. LaB_6 场发射尖锥的场发射特性研究 [J]. 强激光与粒子束，2007，19(3)：511－514.

[10] 阮文科，周小楚，王亚可，等. 纳米六硼化镧隔热浆料的制备及性能研究 [J]. 广东化工，2016，43(16)：3－4.

[11] 张鹏飞. 六硼化镧粉末的制备及隔热性能研究 [D]. 长沙：中南大学，2010.

[12] 徐秀华. 六硼化镧粉末的制备及其烧结性能研究 [D]. 长沙：湖南大学，2011.

[13] 仪修超. 六硼化镧纳米粉末制备技术的研究 [D]. 四川：电子科技大学，2012.

[14] 肖立华. 窗用透明隔热材料第一原理性能预测及纳米 LaB_6 分散液的制备与性能 [D]. 长沙：中南大学，2013.

(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net