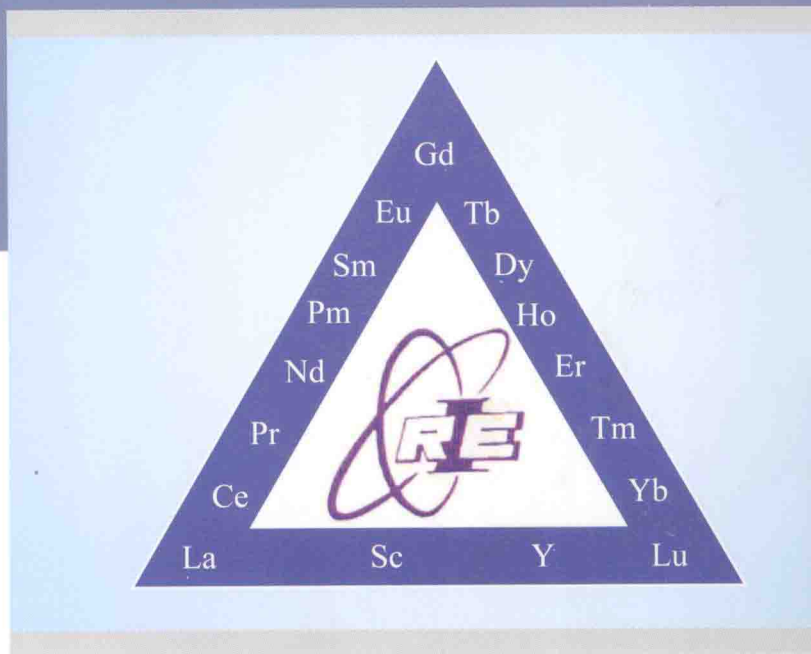


稀土化学导论

洪广言 编著



现代化学基础丛书 36

稀土化学导论

洪广言 编著

科学出版社

北 京

内 容 简 介

稀土元素约占元素周期表中元素的 1/7。对 17 种稀土元素的深入研究将不仅有助于发现新性质、探索新材料,而且将推动无机化学的发展。稀土元素优异的光、电、磁等特性被誉为新材料的宝库。稀土元素已成为重要的战略元素,并且是世界科技竞争的制高点。稀土化学渗透在稀土各个领域,是稀土科技发展的基础。然而稀土元素仍是一组神秘的元素,其许多特性有待进一步的总结与发现。我国是世界上稀土资源最丰富的国家,经过数十年来的努力已在众多领域取得辉煌的成就,举世瞩目。

本书系统地介绍稀土化学的内容,使人们对稀土化学有较为全面的了解。全书包括稀土元素概述、稀土资源与地球化学、稀土元素及其化合物的基本性质、稀土分离化学、稀土配合物、稀土金属与合金、稀土生物无机化学、稀土催化、稀土纳米化学、稀土结构化学、非化学计量比稀土化合物以及稀土材料的制备化学等。

本书可供从事化学、材料,特别是从事稀土科研和教学、相关企业的生产与管理人员以及各大专院校相关专业的师生参考。

图书在版编目(CIP)数据

稀土化学导论 / 洪言编著. —北京: 科学出版社, 2014. 5

(现代化学基础丛书: 36)

ISBN 978-7-03-049581-4

I. ①稀… II. ①洪… III. ①稀土族 IV. ①0614.33

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2014) 第 094523 号

责任编辑: 杨 震 霍志国 / 责任校对: 张怡君

责任印制: 赵德静 / 封面设计: 铭轩堂

科学出版社 出版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码: 100717

<http://www.sciencep.com>

中国科学院印刷厂 印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2014 年 5 月第 一 版 开本: 720×1000 1/16

2014 年 5 月第一次印刷 印张: 31 1/2

字数: 625 000

定价: 98.00 元

(如有印装质量问题, 我社负责调换)

《现代化学基础丛书》编委会

主 编 朱清时

副主编 (以姓氏拼音为序)

江元生 林国强 佟振合 汪尔康

编 委 (以姓氏拼音为序)

包信和 陈凯先 冯守华 郭庆祥

韩布兴 黄乃正 黎乐民 吴新涛

习 复 杨芑原 赵新生 郑兰荪

卓仁禧

《现代化学基础丛书》序

如果把牛顿发表“自然哲学的数学原理”的 1687 年作为近代科学的誕生日,仅 300 多年中,知识以正反馈效应快速增长:知识产生更多的知识,力量导致更大的力量。特别是 20 世纪的科学技术对自然界的改造特别强劲,发展的速度空前迅速。

在科学技术的各个领域,化学与人类的日常生活关系最为密切,对人类社会的发展产生的影响也特别巨大。从合成 DDT 开始的化学农药和从合成氨开始的化学肥料,把农业生产推到了前所未有的高度,以致人们把 20 世纪称为“化学农业时代”。不断发明出的种类繁多的化学材料极大地改善了人类的生活,使材料科学成为了 20 世纪的一个主流科技领域。化学家们对在分子层次上的物质结构和“态-态化学”、单分子化学等基元化学过程的认识也随着可利用的技术工具的迅速增多而快速深入。

也应看到,化学虽然创造了大量人类需要的新物质,但是在许多场合中却未有效地利用资源,而且产生了大量排放物造成严重的环境污染。以至于目前有不少人把化学化工与环境污染联系在一起。

在 21 世纪开始之时,化学正在两个方向上迅速发展。一是在 20 世纪迅速发展的惯性驱动下继续沿各个有强大生命力的方向发展;二是全方位的“绿色化”,即使整个化学从“粗放型”向“集约型”转变,既满足人们的需求,又维持生态平衡和保护环境。

为了在一定程度上帮助读者熟悉现代化学一些重要领域的现状,科学出版社组织编辑出版了这套《现代化学基础丛书》。丛书以无机化学、分析化学、物理化学、有机化学和高分子化学五个二级学科为主,介绍这些学科领域目前发展的重点和热点,并兼顾学科覆盖的全面性。丛书计划为有关的科技人员、教育工作者和高等院校研究生、高年级学生提供一套较高水平的读物,希望能为化学在 21 世纪的发展起积极的推动作用。

朱清

作者简介



洪广言，中国科学院长春应用化学研究所研究员，博士生导师。生于1940年。

1962年毕业于山东大学化学系，同年分配到长春应用化学研究所从事稀土研究至今。从事稀土分离提取、无机液体激光器、激光晶体、发光材料和纳米材料的研究。曾应邀到日本、法国、韩国和美国等国家从事合作研究。曾任长春应用化学研究所学术委员会副主任、原国家计划委员会稀土专家组成员、中国稀土学会固体科学与新材料专业委员会副主任，曾任《人工晶体学报》、《功能材料》通讯编委，现任《稀土》杂志编委。

发表论文400余篇，获发明专利十余项及获国家、省部级奖励十余项。一些成果已经推广并实现产业化。编写《稀土发光材料——基础与应用》、《无机固体化学》等专著，与倪嘉缙院士共同主编《稀土新材料及新流程进展》、《中国科学院稀土研究五十年》，参与编写《无机合成和制备化学》、《二十一世纪无机化学进展》和《稀土在分子工业中的应用》等专著中的部分章节。

序 言

我国的稀土资源、稀土产量及稀土的应用量已处于国际前列，进入 21 世纪后正在从稀土大国向稀土强国奋进。为了适应稀土事业发展的需要，我国已出版了大量有关稀土各个领域的专著，为发展稀土的基础理论与开发应用创造了条件。早在 1978 年就出版了综合性的大型工具书《稀土》，但当时仅限于在内部发行，以后又在该书的基础上，进行了重新编写，于 1995 年出版了以徐光宪教授为主编的《稀土》巨著，该著作至今仍是深受稀土工作者欢迎的综合性参考书。与此同时，在稀土各分支学科也出版了不同的专著，如《稀土元素地球化学》、《稀土矿物化学》、《稀土元素分析化学》、《稀土元素化学》、《稀土配位化学》、《稀土金属有机化学》、《稀土生物无机化学》，《稀土元素的环境化学及生态效应》和《稀土金属材料》等。在稀土化学方面也有三四本之多，但各有侧重，其中以苏锵教授编写的《稀土化学》较为全面地概括了稀土资源，稀土元素的化学性质与结构的关系以及稀土分离，应用中的化学问题等。这些稀土化学专著出版已有二十余年，稀土领域中又出现了一些新的令人关注的问题，如稀土纳米材料的制备、结构、性能及其应用，非化学计量比稀土化合物，稀土新材料化学及与医学健康环境密切相关的稀土生物化学等。

本书的特点是作者根据其从事稀土研究五十多年的实践经验，结合他本人的工作成果编写而成，书中增加了稀土纳米材料、非化学计量比稀土化合物及稀土材料制备化学等新内容，同时比较全面地收集了稀土化学的多个分支学科的资料，如稀土催化、稀土金属与合金、稀土生物无机化学等，因此该书内容较全面，并兼顾基础性与实用性，通俗易懂。该书将成为稀土科研、教学及应用工作者有价值的参考书。我与洪广言教授同事数拾载，他命为序，书以此志。

中国科学院院士 倪嘉缙

2014 年初春

前 言

稀土元素是周期表中ⅢB族元素，包括原子序数21的钪(Sc)、39的钇(Y)和57的镧(La)至71的镥(Lu)等共17种元素，约占元素周期表中元素的1/7。人们全部发现它们的时间较晚，又不易分离，是一组未被人们完全认识的神秘元素，有待于深入研究、认识和掌握。

稀土元素特殊的4f电子构型，使其具有许多优异的光、电、磁、热等特性，加之它们化学性质十分活泼，能与其他元素组成种类繁多、功能千变万化、用途各异的新型材料，故被誉为“新材料的宝库”。随着世界经济和社会格局的深刻变革，新科技革命的迅猛发展，稀土新材料已成为世界科技、经济和国防竞争的制高点，稀土元素也被列为重要的战略元素。

对17种稀土元素的深入研究将有助于发现新性质、探索新材料，将推动无机化学的新发展。同时，对稀土元素的研究也有助于研究同样含有f电子的镧系元素的性质。尽管对稀土元素的性质和f电子的规律已进行了大量的研究，但目前仍有许多值得深入研究、探索的问题。

我国是世界上稀土资源最丰富的国家，在国家的支持下，在科研单位和产业部门的共同努力下，经过六十多年的艰辛奋斗，创造了中国稀土事业的辉煌。我国稀土发展首次高潮出现在20世纪60年代后，着重发展稀土冶炼和分离技术，组织了针对白云鄂博矿的“415”会战，获得15个单一纯稀土元素，为稀土新材料研究与开发提供了物质基础；20世纪90年代后在邓小平“中东有石油，中国有稀土”的指示下，我国稀土事业的发展又迎来了一个新的高潮，推向一个新的层次，不仅使我国稀土的藏量、产量居世界首位，还使我国稀土的出口量、应用量也居世界首位，更可喜的是稀土高技术新材料的应用量已超过传统产业的用量。

作者从事稀土研究、开发与应用五十余年，随着我国稀土事业的发展而成长，对稀土怀有深厚和难以割舍的感情。五十余年来在苏锵、任玉芳、姚克敏、金凤鸣、李有谟、倪嘉缙等老师指导下进行稀土研究，先后从事稀土配合物、稀土分离提取、稀土无机液体激光材料与稀土激光晶体、高温超导材料、稀土发光材料和稀土纳米材料等与稀土化学相关的研究和开发应用，积累了一些知识和经验。在五十余年的科研生涯中，有幸在倪嘉缙院士的领导下参与中国科学院稀土重大项目“南方离子型稀土矿地质地化、分离分析及综合利用”和“稀土新材

料的研究及其开发应用”的研究与管理,有机会学习到稀土矿物、分离分析、高纯稀土制备和各种新材料应用等各方面的知识,实地考察了白云鄂博矿和南方离子型稀土矿。通过调研、考察使作者对稀土各领域研究与开发应用有了更广泛、更具体、更深刻的了解,对稀土事业更加热爱。

关于稀土化学的内容散见于许多文献资料中,而稀土化学的专著主要有1987年张若桦先生所写的《稀土元素化学》和1993年由苏锵院士编著的《稀土化学》,这些专著已成为稀土化学教学与科研的重要参考资料。这些专著已发行二十余年,而这二十余年是我国稀土事业蓬勃发展的时期,人们期待着一本符合现代科技发展的新的稀土化学专著的出现。

本书根据稀土发展趋势和应用需求进行编写。书中除涵盖稀土元素概述、稀土元素及其化合物的基本性质、稀土分离化学、稀土配合物、稀土金属与合金、稀土催化等内容,也适应科技的发展、学科的交叉渗透,包含如稀土生物无机化学、稀土资源与地球化学等内容。同时,结合读者的需求,本书还增加了如稀土纳米化学、非化学计量比稀土化合物、稀土材料的制备化学等新内容。

本书实际上是在前辈、同仁工作基础上归纳、整理,并结合作者五十余年来科研、教学 and 学习的体会,以及对稀土化学发展前沿的了解编写而成。书中引用了大量的文献资料,这是前辈们辛勤劳动的成果。在此,作者对他们表示深深的敬意!

在编著过程中,作者力求通俗、易懂,深入浅出,期待着本书能反映稀土化学的最新进展,能将稀土化学的基本知识描述清楚,并能总结一些规律。若本书能给读者点滴收益,作者甚感欣慰。

稀土化学涵盖的知识面广泛,涉及领域众多,文献资料也较为丰富,由于作者能力有限,因此,在编写过程中难免有不妥和疏漏之处,恳请读者批评指正。

在编写过程中得到诸多老师、同仁、学生和家人的热情关怀、鼓励与帮助,特别是倪嘉缙院士在百忙中为本书作序。在此,一并深表最诚挚的谢意!

感谢中国科学院长春应用化学研究所对作者的培育和稀土资源利用国家重点实验室的资助。

本书献给为我国稀土事业默默无闻、无私奉献的朋友们。

洪广言

2013年冬于长春

目 录

《现代化学基础丛书》编委会

《现代化学基础丛书》序

作者简介

序言

前言

第 1 章 概述	1
1.1 稀土元素	1
1.1.1 稀土元素与镧系元素	1
1.1.2 稀土元素的发现史	2
1.1.3 稀土元素的应用	4
1.2 稀土元素和离子的电子组态	6
1.2.1 稀土元素的电子组态	6
1.2.2 镧系元素离子的价电子层结构	9
1.2.3 稀土元素的离子半径	14
1.3 稀土元素的价态	16
1.4 稀土离子的颜色	18
参考文献	19
第 2 章 稀土资源与地球化学	20
2.1 稀土元素的地壳丰度	20
2.2 稀土资源	22
2.2.1 世界稀土资源的储量及分布	22
2.2.2 中国稀土资源的储量及分布	23
2.3 稀土矿物	25
2.3.1 稀土的主要工业矿物及分布	25
2.3.2 稀土矿物分类	28
2.3.3 稀土成矿	30
2.4 内蒙古白云鄂博矿（简称包头矿）	34
2.4.1 白云鄂博稀土矿的发现	34
2.4.2 白云鄂博矿资源	34

2.5 离子吸附型稀土矿	38
2.5.1 离子吸附型稀土矿资源	38
2.5.2 离子吸附型稀土矿物的形成、组成及赋存状态	39
2.5.3 南方离子型稀土矿床的地质、地球化学研究	41
参考文献	42
第3章 稀土元素及其化合物的基本性质	43
3.1 稀土元素的基本性质	43
3.1.1 稀土金属的性质	43
3.1.2 稀土元素的化学性质	45
3.2 稀土化合物	48
3.2.1 稀土氧化物 (RE_2O_3)	49
3.2.2 稀土氢氧化物	52
3.2.3 稀土卤化物 (三价稀土卤化物)	54
3.2.4 稀土氢化物	57
3.2.5 稀土硫属化合物	59
3.2.6 稀土氮化物	64
3.2.7 稀土碳化物	65
3.2.8 稀土碳酸盐	65
3.2.9 稀土磷酸盐	66
3.2.10 稀土草酸盐	68
3.2.11 稀土硝酸盐	71
3.2.12 稀土硫酸盐	73
3.2.13 稀土卤酸盐	74
3.2.14 稀土硅化物和硅酸盐	76
3.2.15 变价稀土离子化合物	77
参考文献	82
第4章 稀土分离化学	83
4.1 稀土采选	83
4.2 稀土冶炼 (精矿的分解)	85
4.2.1 稀土精矿的分解	86
4.2.2 独居石精矿分解	88
4.2.3 包头混合型稀土精矿分解	89
4.3 稀土元素的分离方法	93
4.3.1 稀土分离的基本原理	93

4.3.2 分级结晶法	95
4.3.3 分级沉淀法	95
4.3.4 离子交换色层分离技术	96
4.3.5 溶剂萃取法	101
4.3.6 萃取色层法	119
4.3.7 氧化还原法	120
参考文献	124
第5章 稀土配合物	125
5.1 引言	125
5.2 稀土配合物的配位数与空间结构	128
5.3 稀土配合物的化学键	134
5.3.1 稀土与无机配体生成的配合物	134
5.3.2 稀土与有机配体通过氧生成的配合物	135
5.3.3 稀土与有机配体通过氮原子或氮与氧原子生成的配合物	139
5.3.4 稀土与大环配体及其开链类似物生成的配合物	140
5.3.5 稀土通过碳生成的金属有机化合物	142
5.3.6 稀土配合物的主要类型	142
5.4 稀土配合物的合成	143
5.5 稀土配合物的稳定性	144
5.6 稀土三元配合物	146
5.6.1 三元配合物的形成	146
5.6.2 三元配合物的稳定性与稳定常数	148
5.6.3 三元配合物的类型	150
5.6.4 三元配合物的特性与应用	156
参考文献	163
第6章 稀土金属与合金	165
6.1 稀土金属与合金	165
6.1.1 稀土金属	165
6.1.2 稀土金属合金	170
6.2 稀土金属及合金冶炼的原料制备	183
6.2.1 无水稀土氯化物的制备	184
6.2.2 无水稀土氟化物的制备	189
6.3 热还原法制取稀土金属	193
6.3.1 钙热还原法制取稀土金属	194

6.3.2	锂热还原法制取稀土金属	196
6.3.3	还原-蒸馏法制备稀土金属	196
6.3.4	中间合金法制备稀土金属	197
6.3.5	稀土金属粉末	198
6.4	熔盐电解法制取稀土金属 (钐除外) 和稀土合金	200
6.4.1	稀土熔盐电解的特点及其影响电流效率的因素	201
6.4.2	稀土氯化物熔盐电解	202
6.4.3	稀土氧化物在氟化物熔盐中电解	205
6.4.4	稀土氯化物电解与稀土氧化物-氟化物电解制取稀土金属工艺的比较	208
6.4.5	熔盐电解法制取稀土合金	209
6.5	高纯稀土金属制备	212
6.5.1	稀土金属的提纯或精炼方法	213
6.5.2	稀土金属单晶的制备	219
	参考文献	220
第7章	稀土生物无机化学	222
7.1	稀土在动植物中的分布	223
7.1.1	稀土在植物体内的分布	223
7.1.2	稀土在人体和动物体内的分布	226
7.2	稀土与生物分子的作用	229
7.2.1	稀土与氨基酸的作用	229
7.2.2	稀土与肽链的作用	233
7.2.3	稀土与蛋白质和酶的作用	234
7.2.4	稀土与核酸和核苷酸的作用	239
7.2.5	稀土与糖类化合物的作用	240
7.2.6	稀土与维生素的作用	241
7.2.7	稀土与卟啉的作用	241
7.2.8	稀土与磷脂的作用	242
7.3	稀土离子与细胞膜作用	243
7.4	稀土的生物效应	245
7.4.1	稀土与钙离子的生物效应	245
7.4.2	纳米氧化铈的生物效应	248
7.5	稀土药用	249
7.5.1	稀土的临床药用	250
7.5.2	稀土的药理	253

7.5.3 稀土的毒性	253
7.6 稀土生物探针	255
7.6.1 核磁共振成像	256
7.6.2 稀土荧光探针	256
7.6.3 吸收光谱	260
7.6.4 稀土用于磷酸化蛋白的富集	261
参考文献	262
第8章 稀土催化	263
8.1 稀土的催化	263
8.2 汽车尾气净化稀土催化剂	267
8.3 合成橡胶稀土催化剂	270
8.4 石油裂化稀土催化剂	275
8.5 石油化工稀土催化剂	279
8.6 燃烧催化剂	283
8.7 催化净化	286
参考文献	287
第9章 稀土纳米化学	289
9.1 稀土纳米材料的制备技术	289
9.1.1 固相法制备纳米粒子	290
9.1.2 液相法制备纳米粒子	292
9.1.3 气相法制备纳米粒子	313
9.2 特殊形态的稀土纳米结构材料	316
9.2.1 一维的稀土纳米线、纳米棒、纳米管	316
9.2.2 二维的稀土纳米薄膜	319
9.2.3 三维的稀土纳米材料	320
9.2.4 影响纳米晶形态的因素	320
9.3 稀土纳米材料的复合与组装	325
9.3.1 稀土纳米材料的复合	325
9.3.2 稀土纳米材料的组装	327
9.3.3 无机-有机纳米复合	328
9.4 纳米粒子的表征	329
9.4.1 X射线衍射分析	329
9.4.2 比表面积法测粒径	331
9.4.3 红外光谱分析	331

9.4.4	漫反射光谱	332
9.4.5	表面光电电压光谱	333
9.4.6	电镜分析	334
9.5	稀土纳米材料的特性与应用	335
9.5.1	稀土纳米磁性材料	335
9.5.2	稀土纳米发光材料	337
9.5.3	稀土纳米催化剂	340
9.5.4	稀土纳米光学材料	340
9.5.5	在储氢材料中的应用	341
9.5.6	在生物学上的应用	341
9.5.7	其他应用领域	342
	参考文献	343
第10章	稀土结构化学	350
10.1	结构化学基础	350
10.1.1	金属键	350
10.1.2	球密堆积和金属的晶体结构	351
10.1.3	合金的结构	353
10.1.4	离子晶体和离子键	355
10.1.5	共价键	357
10.2	稀土金属与合金的结构	358
10.2.1	稀土结构化学的特征	358
10.2.2	稀土金属的晶体结构	359
10.2.3	稀土合金的晶体结构	360
10.3	若干重要稀土化合物的晶体结构	366
10.3.1	稀土氧化物	366
10.3.2	稀土氢氧化物	370
10.3.3	稀土氟化物	371
10.3.4	水合稀土氯化物	373
10.3.5	稀土氢化物	373
10.3.6	稀土硫属化合物	374
10.3.7	稀土硝酸盐	375
10.3.8	稀土硫酸盐	375
10.3.9	稀土碳酸盐	376
10.3.10	稀土草酸盐	378

10.3.11 钇铝石榴石	380
10.3.12 稀土磷酸盐	382
10.3.13 稀土卤酸盐结构	389
10.3.14 稀土氧化物高温超导体与铜酸盐结构	390
10.3.15 一维结构的 Sr_2CeO_4	392
参考文献	394
第 11 章 非化学计量比稀土化合物	395
11.1 非化学计量比化合物	395
11.1.1 引言	395
11.1.2 非化学计量比化合物和点阵缺陷	399
11.2 非化学计量比稀土化合物	403
11.2.1 萤石型稀土氧化物	403
11.2.2 $\text{ZrO}_2\text{-Sc}_2\text{O}_3$	406
11.2.3 稀土氟氧化物和氟化物	408
11.2.4 ABO_3 钙钛矿化合物	410
11.2.5 稀土氧化物高温超导体	413
11.2.6 稀土氢化物	414
11.3 非化学计量比化合物的合成	416
11.3.1 非化学计量比化合物的稳定区域	416
11.3.2 非化学计量比化合物的合成	417
11.4 非化学计量比化合物的表征与应用	425
11.4.1 非化学计量比化合物的导电性	425
11.4.2 非化学计量比化合物的测定	431
11.4.3 非化学计量比化合物的应用	435
参考文献	438
第 12 章 稀土材料的制备化学	439
12.1 引言	439
12.2 材料的制备方法	441
12.2.1 固相反应合成	441
12.2.2 燃烧法	443
12.2.3 溶胶-凝胶法	444
12.2.4 沉淀法	445
12.2.5 水热和溶剂热合成法	446
12.2.6 喷雾热分解法	447

12.3 稀土材料制备的影响因素	448
12.3.1 原材料纯度与晶形的影响	448
12.3.2 原料的选择和配比	450
12.3.3 助熔剂的影响	451
12.3.4 混合	452
12.3.5 温度的影响	453
12.3.6 灼烧时间	456
12.3.7 气氛的影响	456
12.3.8 粉体粒度控制	458
12.3.9 后处理与表面包覆	459
12.4 晶体生长	462
12.4.1 从固相中生长晶体	464
12.4.2 从溶液中生长晶体	465
12.4.3 从熔体中生长晶体	467
12.4.4 助熔剂法生长单晶	473
12.4.5 用气相法生长晶体	479
参考文献	479