

稀土功能材料学

刘小珍 孙小玲 / 编著

XITU
GONGNENG
CAILIAOXUE

江西高校出版社

稀土功能材料学

刘小珍 孙小玲 编著

图书在版编目(CIP)数据

稀土功能材料学/刘小珍,孙小玲著. —南昌:江西高校出版社, 2003.2

ISBN 7-81075-378-9

I. 稀… II. ①刘… ②孙… III. 稀土金属-应用-功能材料 IV. TB34

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2002) 第 108505 号

江西高校出版社出版发行

(江西省南昌市洪都北大道 96 号)

邮编:330046 电话:(0791)8512093,8504319

江西恒达科贸有限公司照排部照排

南昌市光华印刷厂印刷

各地新华书店经销

*

2003 年 1 月第 1 版 2003 年 1 月第 1 次印刷

850mm × 1168mm 1/32 9.75 印张 250 千字

印数:1~1000 册

定价:15.00 元

(江西高校版图书如有印刷、装订错误,请随时向承印厂调换)

内 容 简 介

本书阐述目前国内外迅速发展的稀土功能材料组成、结构、性能、制备和应用,共 10 章,包括绪论、稀土元素的基本性质、稀土发光材料、稀土激光材料、稀土磁性材料、稀土陶瓷材料、稀土超导材料、稀土信息材料、稀土贮氢材料、稀土纳米材料等。

本书可供从事材料科学与工程、应用化学、化学工程与工艺等,尤其是新材料研究开发、生产、管理的科技人员参考。也可作为高等院校材料科学与工程、应用化学、化学工程与工艺等专业的研究生和高年级本科生的教科书和教学参考书。

前 言

我国是稀土的资源大国、生产大国和应用大国。稀土元素由于具有特殊的电子结构,独特的物理化学性质,被人们称为新材料的“宝库”,被美国、日本等国有关政府部门列为发展高技术产业的关键元素。20世纪80年代以来,一场以高技术为中心的新技术革命在欧美和日本等国兴起,并迅速波及世界各国和地区。而新材料、信息技术和生物技术被认为是新技术革命的主要标志。功能材料是指具有优良的物理、化学、生物或其相互转化的功能,用于非承载目的的材料,含有稀土元素的功能材料称为稀土功能材料。随着高技术的兴起和发展,需要许多能满足高技术要求的新材料,其中大部分属于功能材料。功能材料学科是一门新兴的综合学科。它与许多学科交叉,涉及的领域很广,现已成为材料学科中最活跃的前沿学科分支之一,而稀土功能材料一直活跃在功能材料学科的前沿。

本书内容阐述了目前国内外迅速发展的稀土功能材料组成、结构、性能、制备和应用,着重论述了稀土发光材料、稀土激光材料、稀土磁性材料、稀土陶瓷材料、稀土超导材料、稀土信息材料、稀土贮氢材料、稀土纳米材料。本书编写过程中,参考的文献很多,在每章后列出了主要参考文献。本书内容除另有说明外,均来源于参考文献,在书中不再一一注明。在此,谨向被书中引用的原作者们表示深切的谢意。

本书的出版得到了上海市重点培育学科建设项目资助。在编写过程中,得到了上海应用技术学院的支持。在此,表示感谢。

鉴于“稀土功能材料科学”这一新兴学科所涉及的内容广泛,又是多学科交叉渗透,加之作者水平所限,书中缺点和错误在所难免,恳请读者批评指正。

刘小珍

2002年11月

于上海应用技术学院

目 录

第一章 绪论	(1)
第一节 稀土功能材料的定义	(1)
第二节 稀土功能材料的分类	(3)
第三节 稀土功能材料在高技术领域的应用	(4)
主要参考文献	(7)
第二章 稀土元素的基本性质	(8)
第一节 稀土元素概论	(8)
一、稀土元素和镧系元素的概念	(8)
二、稀土元素的发现	(10)
三、稀土元素在自然界中的存在	(14)
四、稀土元素资源的分布及我国的稀土资源	(19)
五、镧系收缩	(20)
第二节 稀土元素的一般物理性质及化学反应性能	(23)
一、稀土元素的一般物理性质	(23)
二、稀土元素的化学反应性能及氧化还原电位	(25)
第三节 稀土元素的化合物	(26)
一、稀土元素氧化物	(26)
二、稀土元素的氢氧化物	(33)
三、稀土元素的几种含氧酸盐	(35)
四、稀土元素的卤化物	(41)
五、稀土元素的氢化物	(47)
六、稀土元素的硼化物	(49)
七、稀土元素的碳化物和硅化物	(51)
八、第V族元素的稀土化合物	(52)
九、稀土元素的硫化物	(54)

第四节 稀土配位化合物	(55)
一、稀土配位化合物配位键的特点	(55)
二、稀土配位化合物的配位数和几何构型	(56)
三、稀土配位化合物的稳定性	(59)
四、铜系配合物性质与原子序数关系中的四分组效应	(61)
五、稀土配合物的类型	(63)
第五节 非正常价态稀土化合物	(64)
一、稀土元素的价态异常与异常价态稀土离子	(64)
二、电离辐射作用下晶体中稀土的价态	(66)
三、非正常价态稀土化合物	(68)
四、非正常价态稀土化合物的发展趋势	(68)
主要参考文献	(68)
第三章 稀土发光材料	(71)
第一节 材料的发光机理	(71)
一、稀土离子的 $f-f$ 跃迁, $f-d$ 跃迁和电荷迁移带	(71)
二、材料的发光机理	(72)
三、发光材料的发光特征	(73)
第二节 射线致发光材料	(75)
一、稀土阴极射线致发光材料	(75)
二、X射线稀土发光材料	(82)
三、稀土光激励发光材料	(84)
四、稀土闪烁体	(88)
五、射线致发光材料的应用	(91)
第三节 稀土光致发光材料	(92)
一、荧光灯用稀土荧光体	(92)
二、稀土上转换发光材料	(97)
三、光致发光材料的应用	(98)
第四节 稀土电致发光材料	(98)
一、电致发光机理	(99)
二、电致发光材料的发光特性	(99)

三、稀土电致发光材料	(100)
主要参考文献	(101)
第四章 稀土激光材料	(105)
第一节 激光产生的原理	(105)
一、光的吸收和发射	(105)
二、激光产生的原理	(106)
三、激光工质材料的特征值	(108)
第二节 稀土激光材料	(111)
一、稀土固体激光材料	(111)
二、稀土液体激光材料	(123)
三、稀土气体激光材料	(124)
四、激光工质材料的应用	(125)
主要参考文献	(126)
第五章 稀土磁性材料	(127)
第一节 材料的磁性	(127)
一、材料磁性的来源	(127)
二、磁场及其特征参量	(127)
三、物质的磁性的分类	(128)
四、磁化曲线和磁滞回线	(130)
第二节 稀土永磁材料	(131)
一、永磁材料的特征值	(131)
二、稀土永磁材料	(134)
三、稀土永磁材料的制备	(137)
四、稀土永磁材料的应用	(142)
第三节 稀土超磁致伸缩材料	(142)
一、稀土离子大磁致伸缩的原因	(142)
二、磁致伸缩材料的特征值	(143)
三、稀土超磁致伸缩材料	(144)
四、稀土超磁致伸缩材料的制备	(146)
五、稀土超磁致伸缩材料的应用	(146)
第四节 稀土磁致冷材料和磁蓄冷材料	(146)

一、磁致冷的起源	(146)
二、磁致冷材料的特征值	(147)
三、稀土磁致冷材料	(148)
四、稀土磁蓄冷材料	(149)
五、稀土磁致冷和磁蓄冷材料的应用	(149)
主要参考文献	(150)
第六章 稀土陶瓷材料	(152)
第一节 稀土压电陶瓷	(152)
一、压电效应	(152)
二、压电材料的特征值	(153)
三、晶体的铁电性	(154)
四、稀土压电陶瓷	(156)
五、稀土压电陶瓷的制备	(157)
六、压电陶瓷的应用	(158)
第二节 稀土透明电光铁电陶瓷	(158)
一、电光效应	(158)
二、稀土透明电光铁电陶瓷	(160)
三、稀土透明电光铁电陶瓷的制备	(162)
四、稀土透明电光铁电陶瓷的应用	(163)
第三节 稀土半导体陶瓷	(163)
一、半导体的能带结构	(163)
二、稀土陶瓷半导体机理	(166)
三、稀土半导体陶瓷的晶界效应	(168)
四、稀土半导体陶瓷	(168)
五、稀土半导体陶瓷的制备	(171)
六、稀土半导体陶瓷的应用	(172)
第四节 稀土电介质陶瓷	(172)
一、电介质的特征值	(172)
二、稀土电介质陶瓷	(174)
三、稀土电介质陶瓷的制备	(176)
四、稀土电介质陶瓷的应用	(176)

第五节 稀土磁性陶瓷·····	(176)
一、稀土磁性陶瓷·····	(176)
二、稀土磁性陶瓷的制备·····	(179)
主要参考文献·····	(180)
第七章 稀土超导材料·····	(182)
第一节 超导材料的基本特征和超导电性理论基础·····	(182)
一、超导现象·····	(182)
二、超导体的特征值·····	(182)
三、超导体的种类·····	(185)
四、超导电性理论基础·····	(186)
五、超导材料研究的经验规律·····	(191)
第二节 稀土超导材料·····	(192)
一、稀土超导材料·····	(192)
二、稀土超导的性质·····	(194)
第二节 稀土超导材料的制备·····	(196)
一、稀土铜氧化物超导体的合成·····	(196)
二、稀土铜氧化物中的缺陷和超导性·····	(198)
三、YBCO 薄膜的制备·····	(203)
第四节 超导材料的应用·····	(205)
主要参考文献·····	(207)
第八章 稀土信息材料·····	(208)
第一节 稀土磁光材料·····	(208)
一、磁光效应·····	(208)
二、稀土磁光的来源·····	(209)
三、稀土磁光材料·····	(210)
四、稀土磁光材料的制备·····	(212)
五、磁光材料的应用·····	(215)
第二节 稀土磁泡材料·····	(215)
一、磁晶各向异性的概念·····	(216)
二、磁泡材料的特征值·····	(217)
三、稀土磁泡材料·····	(219)

四、稀土磁泡材料的制备	(220)
五、稀土磁泡材料的应用	(221)
第三节 稀土玻璃光纤	(221)
一、光导原理	(222)
二、光纤材料的特征值	(224)
三、稀土玻璃光纤	(226)
四、稀土玻璃光纤的制备	(230)
五、光纤材料的应用	(231)
主要参考文献	(232)
第九章 稀土贮氢材料	(233)
第一节 储氢的方法及贮氢作用机理	(233)
一、储氢方法	(233)
二、贮氢作用机理	(235)
三、金属氢化物的结构	(239)
四、贮氢材料的特征值	(241)
五、贮氢材料应具备的条件	(243)
第二节 稀土贮氢材料	(243)
一、稀土元素的影响	(244)
二、LaNi 三元系	(245)
三、钴、铜和镍的影响	(245)
四、稀土钛系合金	(248)
五、稀土镁系合金	(249)
六、合金的表面改性	(251)
七、金属氢化物流体化	(251)
八、金属氢化物薄膜化	(252)
九、贮氢合金多孔体	(252)
第三节 稀土贮氢材料的制备	(252)
一、合金熔炼法	(252)
二、化学合成法	(253)
三、物理气相沉积法	(253)
第四节 贮氢材料的应用	(254)

一、用于氢气的储存和运输	(254)
二、用于氢气的提纯和分离	(255)
三、高性能充电电池	(256)
四、氢化物热泵用于空调与采暖	(257)
五、用于催化	(258)
主要参考文献	(261)
第十章 稀土纳米材料	(263)
第一节 纳米材料和发展的历史	(263)
第二节 纳米微粒材料	(265)
一、纳米微粒的基本特征	(265)
二、纳米微粒的结构	(267)
三、纳米微粒的特性	(268)
第三节 纳米块体材料	(271)
一、纳米块体材料的特征	(271)
二、纳米块体的结构	(272)
三、纳米块体的特性	(274)
第四节 纳米复合材料	(278)
一、纳米复合材料的特征	(278)
二、纳米复合材料的种类	(279)
第五节 稀土纳米材料	(281)
一、稀土纳米发光材料	(281)
二、稀土纳米磁性材料	(287)
三、稀土纳米陶瓷材料	(289)
四、稀土纳米复合材料	(290)
五、稀土纳米合金	(295)
主要参考文献	(299)

第一章 绪 论

稀土元素由于具有特殊的电子结构,独特的物理化学性质,被人们称为新材料的“宝库”,是国内外科学家,尤其是材料专家最关注的一组元素,被美国、日本等国家有关政府部门列为发展高技术产业的关键元素,有人认为,随着稀土元素的开发,将会引发一场新的技术革命。材料的使用和发展是标志人类进步的重要里程碑。一个国家生产材料的品种、数量和质量是衡量其科学技术和经济发展水平的重要标志。20世纪80年代以来,一场以高技术为中心的新技术革命在欧美和日本等国兴起,并迅速波及世界各国和地区。而新型材料、信息技术和生物技术被认为是新技术革命的主要标志。高技术对科技、经济、军事、政治乃至整个社会产生深刻的影响。功能材料是指具有优良的物理、化学和生物或其相互转化的功能的材料。含有稀土元素的功能材料称为稀土功能材料。随着高技术的兴起和发展,需要许多能满足高技术要求的新材料,一般把这些新材料称为高技术新材料,其中大部分属于功能材料。因此,材料的开发的重点越来越转向功能材料。功能材料学科也成为材料学科中一个最活跃的前沿学科,而稀土功能材料一直活跃在功能材料学科的前沿。

第一节 稀土功能材料的定义

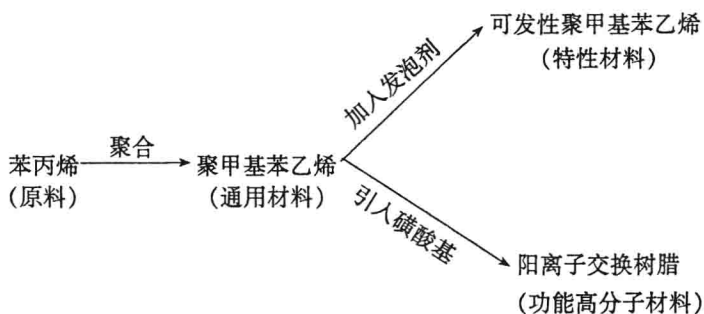
功能材料的概念是美国 Morton JA 于 1965 年首先提出来的。功能材料是指具有优良的物理、化学和生物或其相互转化的功能,用于非承载目的的材料。迄今为止,功能材料还没有统一的和严格的定义。

从物质到原材料,从通用材料到特性材料,再从特性材料到功能材料,都有着本质上的区别。要把功能材料、通用材料和特性材料区

别开来,首先要分清性能和功能两个词的区别。通常我们常说这样的一句话“材料的性质”,但从工程学规范的语言则是称“材料的性能及功能”。材料性能的含义是指材料对于外部的各种刺激(水、外力、热、光、电、磁、化学品等)的抵抗。通常称为耐水性、耐热性、透光性、耐化学品性。材料的功能性是指当对材料输入“信号”(能量)时就会发生质和量的变化,其中任何一种变化有输出作用(如:离子交换,光致变色,膜分离,生物降解等)。

例如,苯乙烯是基本化工原料,它经过聚合制成聚甲基苯乙烯粒料就成了通用材料(通过再加工能成片、板、棒等)。但是使聚甲基苯乙烯粒料中含有发泡剂那就成了特性材料(不同于通用聚甲基苯乙烯,有了发泡性,能制成减震、保温的泡沫塑料)。而聚甲基苯乙烯的苯环上引入磺酸基团,它就有了交换钙、镁离子的功能,成了功能高分子材料。上述的苯乙烯各种制品中唯有带磺酸基团的聚甲基苯乙烯对于化学品能发生质和量的变化,它能和硬水中钙、镁离子起化学反应使水软化,又能通过再生,“恢复原状”。

上述例子用下示意式可以表示:



结构材料是指能承受外加载荷而保持其形状和结构稳定的材料,如建筑材料、机器制造材料等,它具有优良的力学性能,在物件中起着“力能”的作用。从广义来看,结构材料实际上是一种具有力学功能的材料,因此也是一种功能材料。但是由于对应于力学功能的

机械运动是一种宏观物体的运动,它与对应于其他功能的微观物体的运动有着显著的区别。因此,习惯上不把结构材料包括在功能材料范畴之内。这样,一般就把材料分成结构材料和功能材料两大类。然而,由于宏观运动和微观运动之间的是互有联系的,在适当条件下,还可以互相转化。因此,结构材料和功能材料有共同的科学基础,有时也很难截然划分。此外,有时一种材料同时具有结构材料和功能材料两种属性,如结构隐身材料就兼有承载、气动力学和隐身三种功能。有时,用途不同,一种材料也可属于不同的范畴,如弹性材料作为弹簧,属结构材料范畴,但作为储能用,则应视为功能材料。

稀土功能材料:是指含稀土元素的功能材料。随着高新技术的发展,对稀土新功能材料的需求更加急迫,从而使稀土新功能材料的开发与应用更加引人注目。这是因为稀土元素内层 4f 电子数从 0 到 14 逐个填充所形成的特殊组态,造成稀土元素在光学、磁学、电学等性能上出现明显的差别,繁衍出许多不同用途的新功能材料。同时,稀土元素还能与其它金属和非金属形成各种各样的合金和化合物,并派生出各种新的化学和物理性质,这些性质是开发新稀土功能材料的基础。由于国内外科学家、尤其是材料专家的研究开发,已开发出的稀土功能材料已渗透到功能材料的许多分支,并有些为功能材料的新分支。

第二节 稀土功能材料的分类

稀土功能材料的种类繁多,目前,尚无统一的分类标准。目前主要有以下六种分类方法。

(1)按功能分类可分为稀土物理(如光、电、磁、声、热等)、稀土化学(如感光、催化、含能、降解等)、稀土复合、稀土生物和稀土核功能材料。

(2)按化学成分分类可分为稀土金属、稀土无机非金属,稀土有机和稀土复合功能材料。

(3)按聚集态分类可分为稀土气态、稀土液态、稀土固态和稀土混合功能材料。其中,固态又分为晶态、准晶态和非晶态。

(4)按材料形态分类可分为稀土体积、膜、纤维和颗粒等功能材料。

(5)按维度分类可分为稀土三维、二维、一维和零维功能材料。三维材料即为固态体相材料。二维、一维和零维材料分别为其厚度、径度、粒度小到纳米量级的薄膜、纤维和微粒,统称为低维材料,其主要特征是具有量子化效应。

(6)按用途分类可分为电子、航空、航天、兵工等稀土材料。

应该指出,由于稀土功能材料的种类很多,应用领域广泛,上述的分类是相对的,本书采用混合分类法。

第三节 稀土功能材料在高技术领域的应用

稀土元素具有独特的4f电子结构,内层4f轨道未成对电子多,电子轨道相互作用较强,因而决定物质磁性强弱的原子磁矩高。稀土与铁、钴(3d元素)结合形成具有强大磁力的超级永磁、旋磁(微波)、旋电(磁光)、压磁(磁致伸缩)、磁致冷材料和器件对科学技术产生着极大的影响。很多稀土离子具有丰富的能级,现已查明,仅三价离子的4f组态中就有1639个能级,能级对之间的可能跃迁数目高达199177个,在199177个可能跃迁能级之中只有48个已被用于激光和发光材料,只占可能跃迁数目的4000分之一,有待研究开发的潜力很大。稀土金属活泼,几乎可与所有元素发生作用,容易失去外层电子显示极高的化学活性,它们的配位数可以从3到12大范围内变化,并且稀土化合物的晶体结构也是多样化的,由稀土元素开发的稀土功能材料在高技术领域发挥着重要的作用。表1是某些稀土功能材料的发展历史。可以看出:1964年以来的36年间有十多项重要的稀土功能及其应用成果被研究开发出来,每一项都对科技和国民经济及国防产生了巨大的影响。