

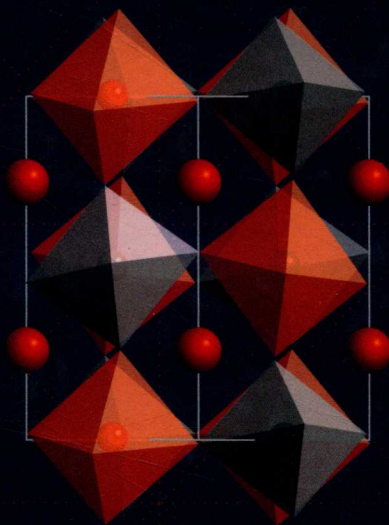
“十三五”国家重点出版物出版规划项目  
全国百种优秀出版物

纳米材料前沿 >

Rare Earth Nanomaterials

# 稀土纳米材料

张洪杰 等编著



化学工业出版社



“十三五”国家重点出版物  
出版规划项目

纳米材料前沿 >

Rare Earth Nanomaterials

# 稀土纳米材料

张洪杰 等编著



化学工业出版社

· 北 京 ·

本书依据作者研究团队以及国内外稀土纳米材料的最新研究进展,从稀土元素的特点和性质出发,系统介绍了稀土有机-无机杂化发光纳米材料、白光LED稀土发光材料、稀土上转换发光纳米材料、场发射显示器用稀土发光材料、稀土单分子磁性材料、稀土巨磁电阻材料、稀土陶瓷材料、稀土催化材料以及稀土电化学能源材料,内容涵盖稀土纳米材料在光、电、磁、催化等领域的应用。

本书可供从事稀土纳米材料及其相关领域的研究人员及高等院校相关专业师生参考使用。

#### 图书在版编目(CIP)数据

稀土纳米材料/张洪杰等编著. —北京:化学工业出版社, 2018.4

(纳米材料前沿)

ISBN 978-7-122-31670-7

I. ①稀… II. ①张… III. ①稀土金属-纳米材料  
IV. ①TB383

中国版本图书馆CIP数据核字(2018)第042741号

---

责任编辑:韩霄翠 仇志刚

文字编辑:向东

责任校对:王静

装帧设计:尹琳琳

---

出版发行:化学工业出版社

(北京市东城区青年湖南街13号 邮政编码100011)

印装:北京瑞禾彩色印刷有限公司

710mm×1000mm 1/16 印张25 字数420千字

2018年10月北京第1版第1次印刷

---

购书咨询:010-64518888 售后服务:010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书,如有缺损质量问题,本社销售中心负责调换。

---

定 价: 148.00元

版权所有 违者必究

# NANOMATERIALS

纳米材料前沿

编委会

主 任 万立骏

副主任 (按姓氏汉语拼音排序)

包信和 陈小明 成会明

刘云圻 孙世刚 张洪杰

周伟斌

委 员 (按姓氏汉语拼音排序)

包信和 陈小明 成会明

顾忠泽 刘 畅 刘云圻

孙世刚 唐智勇 万立骏

王春儒 王 树 王 训

杨俊林 杨卫民 张洪杰

张立群 周伟斌

# NANOMATERIALS

## 稀土纳米材料

### 编写人员名单

(按姓氏汉语拼音排序)

卞祖强	北京大学
曹昌燕	中国科学院化学研究所
常志文	中国科学院长春应用化学研究所
程子泳	中国科学院长春应用化学研究所
高 松	北京大学
黄春辉	北京大学
李富友	复旦大学
李焕荣	河北工业大学
李志强	河北工业大学
梁 飞	中国科学院长春应用化学研究所
林 静	中国科学院长春应用化学研究所
林 君	中国科学院长春应用化学研究所
刘孝娟	中国科学院长春应用化学研究所
刘志伟	北京大学
孟 健	中国科学院长春应用化学研究所
施伟东	江苏大学
宋术岩	中国科学院长春应用化学研究所
宋卫国	中国科学院化学研究所
唐金魁	中国科学院长春应用化学研究所
王炳武	北京大学
王立民	中国科学院长春应用化学研究所
尤洪鹏	中国科学院长春应用化学研究所
张洪杰	中国科学院长春应用化学研究所
张 鹏	中国科学院长春应用化学研究所
张新波	中国科学院长春应用化学研究所

纳米材料是国家战略前沿重要研究领域。《中华人民共和国国民经济和社会发展第十三个五年规划纲要》中明确要求：“推动战略前沿领域创新突破，加快突破新一代信息通信、新能源、新材料、航空航天、生物医药、智能制造等领域核心技术。”发展纳米材料对上述领域具有重要推动作用。从“十五”期间开始，我国纳米材料研究呈现出快速发展的势头，尤其是近年来，我国对纳米材料的研究一直保持高速发展，应用研究屡见报道，基础研究成果精彩纷呈，其中若干成果处于国际领先水平。例如，作为基础研究成果的重要标志之一，我国自2013年开始，在纳米科技研究领域发表的SCI论文数量超过美国，跃居世界第一。

在此背景下，我受化学工业出版社的邀请，组织纳米材料研究领域的有关专家编写了“纳米材料前沿”丛书。编写此丛书的目的是为了及时总结纳米材料领域的最新研究工作，反映国内外学术界尤其是我国从事纳米材料研究的科学家们近年来有关纳米材料的最新研究进展，展示和传播重要研究成果，促进学术交流，推动基础研究和应用基础研究，为引导广大科技工作者开展纳米材料的创新性工作，起到一定的借鉴和参考作用。

类似有关纳米材料研究的丛书其他出版社也有出版发行，本丛书与其他丛书的不同之处是，选题尽量集中系统，内容偏重近年来有影响、有特色的新颖研究成果，聚焦在纳米材料研究的前沿和热点，同时关注纳米新材料的产业战略需求。丛书共计十二分册，每一分册均较全面、系统地介绍了相关纳米材料的研究现状和学科前沿，纳米材料制备的方法学，材料形貌、结构和性质的调控技术，常用研究特定纳米材料的结构和性质的手段与典型研究结果，以及结构和性质的优化策略等，并介绍了相关纳米材料在信息、生物医药、环境、能源等领域的前期探索性应用研究。

丛书的编写，得到化学及材料研究领域的多位著名学者的大力支持和积极响应，陈小明、成会明、刘云圻、孙世刚、张洪杰、顾忠泽、王训、杨卫民、张立群、唐智勇、王春儒、王树等专家欣然应允分别

担任分册组织人员，各位作者不懈努力、齐心协力，才使丛书得以问世。因此，丛书的出版是各分册作者辛勤劳动的结果，是大家智慧的结晶。另外，丛书的出版得益于化学工业出版社的支持，得益于国家出版基金对丛书出版的资助，在此一并致以谢意。

众所周知，纳米材料研究范围所涉甚广，精彩研究成果层出不穷。愿本丛书的出版，对纳米材料研究领域能够起到锦上添花的作用，并期待推进战略性新兴产业的发展。

万立骏

识于北京中关村

2017年7月18日

稀土元素因具有独特的4f电子构型、大的原子磁矩、强的自旋-轨道耦合等特点，在光、电、磁和催化等领域展现出优异的性能，不仅广泛用于冶金、石油化工、玻璃陶瓷等传统行业，更是清洁能源、新能源汽车、半导体照明、新型显示、生物医药等新兴高科技产业和国防尖端技术领域不可或缺的关键材料，在国际上被誉为高新技术材料的“宝库”。我国是世界上稀土资源最丰富的国家，而且矿种齐全，开展稀土研究与应用具有得天独厚的条件。目前我国已建立了完整的稀土采、选、冶、用的工业体系，特别是在稀土发光与激光材料、稀土磁性材料、稀土催化材料、稀土陶瓷材料、稀土能源材料及稀土轻合金材料等一批新型功能材料研发与应用方面，已经取得了长足的进步。稀土功能材料的应用不仅极大地改造和提升了传统产业，而且对开发高新技术、发展新兴产业起着关键性的作用，因此进一步研究和开发新型、高性能、具有自主知识产权的高附加值稀土功能材料，对我国的现代工业和国防尖端技术的发展具有极其重要的战略意义。

纳米科学是一门探索微观世界的新兴学科，它最初的设想源于诺贝尔物理学奖获得者费曼（R. P. Feynman）1959年在美国加州理工大学的一次著名演讲。随着微观表征技术的发明和发展，纳米科学得到了飞速的发展，已经成为世界范围内的研究热点。纳米材料因其独特的物理和化学性质，例如小尺寸效应、宏观量子隧道效应、表面和界面效应等，在光学、电学、磁学、催化、传感和生物医学等方面都具有广阔的应用前景。将纳米材料特有的物理和化学性质与稀土元素独特的4f电子层构型相结合，使稀土纳米材料增加了许多新颖的性质，展现出不同于传统材料的更加优异的性能，发挥出更大的潜能，并为稀土资源的利用开辟了新的途径，进一步扩展了其在尖端技术、高科技制造、国防军工等领域的应用范围。

编写本书的宗旨是试图以稀土元素独特的电子结构及其相关特征为基础，以光、磁、电、催化功能为导向，以应用为目标，比较系统、全面地介绍稀土纳米材料研究与应用现状、存在的问题以及未来的发展方向，以引导稀土纳米材料的基础研究与应用向纵深发展。



本书共分10章，第1章概述了稀土元素的特点和性质，以及稀土纳米材料在光、电、磁、催化等领域的应用。第2章介绍了稀土有机-无机杂化发光纳米材料特点、分类、设计、制备方法及其光学性质。第3章从白光LED的应用角度综述了铝酸盐体系、硅酸盐体系、磷酸盐体系、氮（氧）化物体系和白光LED稀土材料的研究进展及应用。第4章主要介绍了稀土上转换发光纳米材料的几种上转换发光机制、组成、制备及表面功能化的方法，并进一步结合生物成像应用实例，介绍了稀土上转换发光纳米材料在生物医学领域的应用。第5章首先介绍了场发射显示器的原理及应用，根据FED对发光材料的要求，从应用的角度详细地介绍了稀土FED发光材料的制备方法、性能的调控与优化以及薄膜和图案化FED的制备技术。第6章首先介绍了单分子磁体的基本知识，然后详细介绍了稀土单分子磁性材料的研究进展，包括稀土单分子磁体、稀土单离子分子磁体、双核稀土单分子磁体以及多核稀土单分子磁体。第7章主要从计算机理论模拟和实验研究两方面介绍了稀土在半金属性巨磁电阻材料中的应用，以及对磁介电材料结构及电性能的影响。第8章首先介绍了稀土在陶瓷中的作用机理，然后详细介绍了稀土对超导陶瓷、压电陶瓷、导电陶瓷、介电陶瓷和敏感陶瓷等功能陶瓷的改性作用。第9章首先介绍了稀土元素在催化剂中的作用机理，然后重点介绍了稀土催化材料在工业废气、汽车尾气和光催化环境净化等方面的研究进展。第10章从稀土纳米材料在电化学能源中的应用角度详细综述了其在镍氢电池、锂电池、固体氧化物燃料电池和超级电容器中的应用研究进展。

本书是一本阐述稀土纳米材料原理和技术的专著，全面和系统地介绍了稀土纳米材料的相关知识，及其在光、磁、电、催化等领域的应用。本书对从事稀土纳米材料事业的人员，尤其对从事稀土纳米材料的研究及应用的人员有很好的参考价值，也可作为大专院校、科研院所纳米材料专业师生的参考书。

随着我国稀土基础和应用研究的不断深入和发展，更多的新观点、

新材料和新应用将不断地涌现。但总的来说，稀土纳米材料的研究和应用尚在发展之中，很多方面还有待深入的研究。受编著者知识面和水平所限，书中难免有不足之处，恳请各位专家学者和广大读者批评指正。

在编写本书的过程中，参加编写的各位专家密切合作，宋术岩研究员做了大量细致而卓有成效的工作，并得到化学工业出版社的大力支持，在此，我们谨表示衷心的感谢。

张洪杰

中国科学院长春应用化学研究所

稀土资源利用国家重点实验室



# NANOMATERIALS

稀土纳米材料

# Chapter 1

## 第1章

### 绪论

001

刘志伟, 卞祖强, 黄春辉  
(北京大学化学与分子工程学院)

1.1 稀土元素简介	002
1.1.1 稀土元素的概念	002
1.1.2 稀土元素的电子结构	002
1.1.3 稀土元素的价态	003
1.1.4 稀土元素的化学键	005
1.1.5 稀土元素的半径	006
1.2 稀土化合物的性质	008
1.2.1 稀土化合物的发光性质	008
1.2.2 稀土化合物的磁学性质	012
1.3 稀土化合物纳米材料及其应用	017
1.3.1 稀土有机-无机杂化发光纳米材料	017
1.3.2 白光LED稀土发光材料	018
1.3.3 稀土上转换发光纳米材料	019
1.3.4 稀土单分子磁体	020
1.3.5 稀土巨磁电阻材料	021
1.3.6 稀土催化材料	022
1.3.7 稀土电化学能源材料	023
参考文献	024

# Chapter 2

## 第2章

### 稀土有机-无机杂化发光纳米材料

027

李焕荣, 李志强, 张洪杰  
(河北工业大学化工学院, 中国科学院长春应用化学研究所)

2.1 概述	028
2.1.1 稀土离子的光谱性质	028
2.1.2 有机-无机杂化材料的特点	033
2.1.3 有机-无机杂化材料的分类	034
2.1.4 稀土有机-无机杂化材料研究的发展历程	035

2.2	稀土有机-无机凝胶杂化发光材料	036
2.3	稀土有机-无机微孔杂化发光材料	039
2.4	稀土有机-无机介孔杂化发光材料	049
2.5	稀土有机-无机高分子杂化发光材料	054
2.5.1	单一体系	054
2.5.2	复合体系	056
2.6	稀土有机-无机多功能杂化材料	058
2.7	其他稀土有机-无机杂化发光材料	059
2.7.1	稀土配合物插层发光材料	060
2.7.2	稀土配合物-离子液体杂化发光材料	063
	参考文献	065
3.1	概述	074
3.1.1	白光LED的发光原理	075
3.1.2	白光LED稀土发光材料的特性	077
3.2	铝酸盐体系发光材料	079
3.2.1	YAG:Ce <sup>3+</sup> 系列发光材料	079
3.2.2	Sr <sub>3</sub> AlO <sub>4</sub> F:RE (RE=Eu, Tb, Er, Tm, Ce) 系列发光材料	081
3.2.3	LaSr <sub>2</sub> AlO <sub>5</sub> :Ce <sup>3+</sup> 黄色发光材料	083
3.2.4	BaAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> :Eu <sup>2+</sup> 黄色发光材料	084
3.3	硅酸盐体系发光材料	086
3.3.1	Li <sub>2</sub> SrSiO <sub>4</sub> :Eu <sup>2+</sup> 发光材料	088
3.3.2	Ca <sub>3</sub> Sc <sub>2</sub> Si <sub>3</sub> O <sub>12</sub> :Ce <sup>3+</sup> 发光材料	089

## Chapter 3

### 第3章

### 白光LED稀土发光材料

073

尤洪鹏  
(中国科学院长春应用化学研究所)

# Chapter 4

## 第4章

### 稀土上转换发光纳米材料

133

李富友  
(复旦大学化学系)

3.3.3	$(\text{Ca}, \text{Sr})_7(\text{SiO}_3)_6\text{Cl}_2:\text{Eu}^{2+}$ 发光材料	090
3.3.4	$\text{K}_2\text{Ba}_7\text{Si}_{16}\text{O}_{40}:\text{Eu}^{2+}$ 发光材料	091
<b>3.4</b>	<b>磷酸盐体系发光材料</b>	<b>093</b>
3.4.1	稀土掺杂的 $\text{ABPO}_4$	095
3.4.2	$\text{Sr}_3\text{GdNa}(\text{PO}_4)_3\text{F}:\text{Eu}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$	097
3.4.3	$\text{Ba}_3\text{LaNa}(\text{PO}_4)_3\text{F}:\text{Eu}^{2+}, \text{Tb}^{3+}$	098
<b>3.5</b>	<b>氮(氧)化物发光材料</b>	<b>099</b>
3.5.1	$\text{SrAlSi}_4\text{N}_7:\text{Eu}^{2+}$ 发光材料	102
3.5.2	$\text{M}[\text{LiAl}_3\text{N}_4]:\text{Eu}^{2+}(\text{M}=\text{Sr}, \text{Ca})$ 发光材料	103
3.5.3	$(\text{Ca}, \text{Sr})[\text{Mg}_3\text{SiN}_4]:\text{RE}$ 发光材料	105
<b>3.6</b>	<b>白光LED稀土发光材料的应用</b>	<b>107</b>
3.6.1	$\text{Ce}^{3+}$ 激活的稀土石榴石基发光材料	107
3.6.2	$\text{Eu}^{2+}$ 激活的碱土硅酸盐发光材料	109
3.6.3	$\text{Eu}^{2+}$ 激活的氮化物发光材料	110
3.6.4	$\text{Eu}^{2+}$ 激活的氮氧化物发光材料	115
	<b>参考文献</b>	<b>119</b>
<b>4.1</b>	<b>概述</b>	<b>134</b>
4.1.1	稀土上转换发光纳米材料的几种 上转换发光机制	134
4.1.2	稀土上转换发光纳米材料的组成	137
4.1.3	影响上转换发光效率的因素	139
4.1.4	影响上转换发射颜色的因素	140
<b>4.2</b>	<b>稀土上转换发光纳米材料的制备方法</b>	<b>143</b>
4.2.1	水热/高沸点溶剂热法	143
4.2.2	高温热分解法	144
4.2.3	其他方法	144

<b>4.3 稀土上转换发光纳米材料的表面修饰</b>	<b>145</b>
4.3.1 两步法合成亲水的稀土上转换 发光纳米材料	145
4.3.2 一步法合成亲水的稀土上转换 发光纳米材料	148
4.3.3 稀土上转换发光纳米材料的表面功能化	149
<b>4.4 稀土上转换发光纳米材料在生物 医学领域的应用</b>	<b>151</b>
4.4.1 在分子检测中的应用	151
4.4.2 在细胞和活体荧光成像上的应用	152
<b>参考文献</b>	<b>164</b>
<b>5.1 概述</b>	<b>172</b>
5.1.1 场发射显示器的工作原理及 研究进展	173
5.1.2 场发射显示对发光材料的要求	175
5.1.3 FED常用的发光材料	176
<b>5.2 FED用发光材料的合成</b>	<b>177</b>
5.2.1 Pechini溶胶-凝胶法	178
5.2.2 沉淀法	180
5.2.3 水热/溶剂热法	182
5.2.4 静电纺丝法	185
5.2.5 喷雾热解法	187
5.2.6 构建核壳结构	188
<b>5.3 FED用发光材料的性能调控与优化</b>	<b>190</b>
5.3.1 材料组分的优化	190
5.3.2 导电性的提高	193
5.3.3 稳定性的提高	208

# Chapter 5

## 第5章

### 场发射显示器用稀土发光材料

171

林君, 程子泳  
(中国科学院长春应用化学研究所)

# Chapter 6

## 第6章

### 稀土单分子磁性材料

223

唐金魁, 张鹏, 王炳武, 高松  
(中国科学院长春应用化学研究所,  
北京大学化学与分子工程学院)

5.4 薄膜和图案化FED发光材料	210
5.4.1 软石印技术	211
5.4.2 喷墨打印法	214
5.5 总结与展望	217
参考文献	217
6.1 单分子磁体的理论基础	226
6.1.1 弛豫动力学	226
6.1.2 各向异性能垒	232
6.2 稀土单分子磁体	235
6.2.1 镧系离子的磁学性质	236
6.2.2 静电排斥模型	238
6.2.3 理论计算	240
6.2.4 先进实验测试方法	241
6.3 稀土单离子分子磁体	247
6.3.1 量子隧穿	248
6.3.2 双酞菁夹心稀土单离子分子磁体	249
6.3.3 多酸类稀土单离子分子磁体	251
6.3.4 $\beta$ -二酮类单离子分子磁体	252
6.3.5 金属有机类单离子分子磁体	254
6.4 双核稀土单分子磁体	256
6.4.1 $N_2^3$ 自由基桥联的双核稀土单分子磁体	257
6.4.2 源于酞腙配体的不对称双核稀土单分子磁体	258
6.4.3 各向异性磁相互作用	258
6.4.4 桥联配体的选择	260
6.5 多核稀土单分子磁体	262
6.5.1 单分子磁环(SMT)	262
6.5.2 高能垒多核稀土单分子磁体	265
参考文献	267



7.1	巨磁电阻效应	278
7.2	稀土在设计半金属性 (half-metal) 巨磁电阻材料中的特殊应用	279
7.3	HM 稀土巨磁电阻材料的计算机理论模拟	280
7.3.1	密度泛函理论概述	280
7.3.2	LDA+ $U$ 及GGA+ $U$ 法	284
7.3.3	稀土诱导的半金属性质及其对磁性的微调谐	285
7.3.4	稀土对扩展超交换磁耦合强度的微调谐	288
7.3.5	外延应力对HM稀土巨磁电阻材料的性能影响	290
7.4	稀土在巨磁电阻材料中应用的实验研究	293
7.4.1	阳离子有序度的微调控	293
7.4.2	阳离子有序度对磁耦合性能的影响	299
7.5	稀土对磁介电材料结构及电性能的影响	301
7.5.1	稀土离子镧系收缩对晶体结构和磁性质的影响	301
7.5.2	稀土镧系收缩对介电性能的影响	305
	参考文献	307
8.1	稀土在陶瓷中的作用机理	314
8.2	稀土改性超导陶瓷	316
8.3	稀土改性压电陶瓷	318
8.4	稀土改性导电陶瓷	319
8.5	稀土改性介电陶瓷	320

# Chapter 7

## 第7章

### 稀土巨磁电阻材料

277

孟健, 刘孝娟  
(中国科学院长春应用化学研究所)

# Chapter 8

## 第8章

### 稀土陶瓷材料

313

施伟东, 宋术岩  
(江苏大学化学化工学院, 中国科学院长春应用化学研究所)