

稀土工程丛书

XITU GONGCHENG CONGSHU

稀土功能材料

张胤 李霞 许剑轶 张国芳 ■ 编著

XITU
GONGNENG
CAILIAO



化学工业出版社

100

本书获得2011年度内蒙古科技大学出版基金资助
国家特色专业（稀土工程）经费资助

稀土工程丛书
XITU GONGCHENG CONGSHU

稀土功能材料

XITU
GONGNENG
CAILIAO

张胤 李霞 许剑轶 张国芳 编著



化学工业出版社

· 北京 ·

稀土是现代工业中不可或缺的“工业维生素”。如何高效合理的利用稀土资源受到国家的高度重视。本书力求先进性和实用性并重,详细介绍了稀土永磁材料、稀土磁致伸缩材料、稀土磁光和磁泡材料、稀土发光材料、稀土储氢材料、稀土催化材料以及稀土超导材料等多种稀土材料的制备、性能和应用。

本书适宜从事稀土工业或者新材料领域的技术人员使用。

图书在版编目(CIP)数据

稀土功能材料/张胤等编著. —北京:化学工业出版社, 2015.1

(稀土工程丛书)

ISBN 978-7-122-21951-0

I. ①稀… II. ①张… III. ①稀土金属—功能材料
IV. ①TB34

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2014) 第 228342 号

责任编辑:邢 涛

文字编辑:徐雪华

责任校对:边 涛

装帧设计:韩 飞

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 刷:北京永鑫印刷有限责任公司

装 订:三河市胜利装订厂

710mm×1000mm 1/16 印张20 $\frac{3}{4}$ 字数410千字 2015年1月北京第1版第1次印刷

购书咨询:010-64518888(传真:010-64519686) 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:88.00 元

版权所有 违者必究

《稀土工程丛书》序

稀土被人们誉为现代及未来工业必不可少的“工业维生素”和新材料的“宝库”，是世界上公认的战略元素和高技术元素。稀土不但在传统产业的技术进步和发展中发挥着愈来愈重要的作用，而且在信息、生物、新材料、新能源、空间、海洋六大新科技产业中有着广泛的应用。稀土作为一种不可再生的稀有资源，被广泛应用于军事、电子、环保、航天和其他尖端技术中，与高新技术和国防科技的发展息息相关。

1992年，邓小平在南巡时提出“中东有石油，中国有稀土，一定要把稀土的事情办好”；1999年，江泽民视察包头时指出，要“将稀土资源优势转化为经济优势”。为适应国家在包头建设“中国稀土谷”的重要战略和地方经济建设，2004年10月，内蒙古科技大学与包头国家稀土高新技术开发区采取联合办学、共同建设的方式，联合组建了内蒙古科技大学稀土学院，这是全国第一个以稀土命名的学院。

稀土学院成立8年来，内蒙古科技大学和包头国家稀土高新技术开发区双方以内蒙古科技大学作为教学基地，以包头稀土研究院和稀土高新技术开发区为实训基地，以包头地区的稀土企业为实习基地，通过优势互补、资源优化配置、产学研结合，目前已成为内蒙古乃至全国稀土人才培养、培训基地。

为了适应稀土产业的高速发展，总结专业建设经验，提高人才培养质量，真正把稀土工程专业建成国家特色专业，内蒙古科技大学稀土工程国家高等学校特色专业建设负责人——内蒙古科技大学稀土学院院长张胤教授与化学工业出版社合作，组织一批科研、教学经验丰富的专家教授，主持出版《稀土工程丛书》。

本丛书是为稀土工程专业精心准备的系列图书，主要面向稀土冶金及稀土材料的工程技术人员和稀土工程专业及相关专业冶金工程、材料科学与工程的本科学和研究生。

本丛书的特点是针对性强，重视基础，选材恰当。丛书体系设计针对性强，顺应了当代稀土技术发展的潮流。

本套丛书的编辑出版十分及时，是稀土界的一大喜事，对于引领我国稀土工程专业建设，规范稀土专业人才的培养，提升内蒙古科技大学稀土学院的办学水平，促进我国稀土产业深入发展有重大意义。

特别当前全世界掀起“稀土热潮”，并成为“政治说事”，本丛书的出版将有助于全国人民了解稀土，值得一读，特此推荐。

师昌绪

2012.5.7

于稀土学院

前 言

稀土不仅是“工业味精”、“战略性元素”，其应用还体现在日常生活中的点点滴滴。随着稀土冶炼技术的提高，稀土功能材料领域的应用显得越来越重要。加之，国家对稀土的调控管理，稀土在材料领域的应用技术的提高迫在眉睫。

充分了解和学习国内外关于稀土在功能材料领域的应用及其原理是做好稀土工作的前提。稀土元素因其独特的4f电子层而拥有特殊的光、电、磁、热性能，因此被人们称之为新材料的“宝库”。我国的稀土资源丰富，而且具有矿床分布广、类型多、品种全和综合利用价值高等特点，为我国稀土工业发展提供了得天独厚的优势。在徐光宪先生串级萃取技术的带领下，稀土提取纯度可以超过99.99%。目前，中国已经成为稀土生产大国和出口大国。但是，我国在稀土科研，尤其是稀土功能材料应用领域的技术还有待提高，使稀土资源优势真正的转换为经济优势。特别是自主知识产权和技术创新的稀土新材料研究开发和应用方面还有较大的差距。世界各国，尤其是发达国家在研究和开发稀土功能材料方面十分重视，投入了大量的人力和物力。鉴于此，本书希望对稀土感兴趣的研究者和初学者提供一个全面了解稀土功能材料的平台。

本书在编写过程中力求体现先进性、基础性和实用性相结合的编写宗旨。全书系统介绍了目前国内外研究开发和应用的主要稀土功能材料。包括稀土永磁材料、稀土磁致伸缩材料、稀土磁光和磁泡材料、稀土发光材料、稀土储氢材料、稀土催化材料、稀土玻璃和抛光粉材料和稀土超导材料等。重点阐述了这些的定义、分类、应用现状和基础原理介绍。

本书共分11章，参加编写工作的有张胤编写第1章、第6章、第11章，李霞编写第2章、第3章、第7章；许剑轶编写第4章、

第8章和第10章部分内容，张国芳编写第5章、第9章和第10章其余内容。全书由张胤和李霞进行定稿。

由于稀土功能材料种类繁多，且发展迅速，有关国内外参考文献更新非常快，加之编者水平有限，因此在章节安排和内容取舍方面难免有不妥之处，敬请专家和读者批评指正。同时对本书编写过程中所参考的书籍和文献资料的作者致以诚挚的谢意。

编著者

2014年6月于包头

目 录

第1章 绪 论

1

1.1 稀土元素及其电子层结构	1
1.1.1 稀土元素	1
1.1.2 稀土元素的电子层结构	2
1.2 稀土元素的物理化学性质	3
1.2.1 稀土元素的物理性质	3
1.2.2 稀土元素的电学性质	4
1.2.3 稀土元素的光学性质	4
1.2.4 稀土元素的化学性质	5
1.3 稀土材料应用现状与展望	6
1.3.1 稀土在传统材料领域的应用	8
1.3.2 稀土在新材料领域的应用	9

第2章 稀土永磁材料

17

2.1 磁学基础	19
2.1.1 磁学量的定义	19
2.1.2 原子磁矩	20
2.2 稀土永磁材料基本概念	24
2.2.1 物质的磁性	24
2.2.2 永磁材料的磁参量	25
2.2.3 自发磁化理论要点	28
2.3 稀土永磁材料分类	31
2.3.1 稀土永磁合金分类	32
2.3.2 稀土永磁材料发展及应用历史	33
2.4 第一代稀土永磁材料	35
2.4.1 SmCo_5 永磁材料的成分与磁性能的关系	36
2.4.2 SmCo_5 永磁合金的 750℃ 回火效应	36

2.4.3	SmCo ₅ 合金烧结和热处理工艺与磁性能的关系	39
2.4.4	PrCo ₅ 和(Sm, Pr)Co ₅ 永磁材料	43
2.4.5	MMCo ₅ 和Ce(Co, Cu, Fe) ₅ 永磁材料	45
2.5	稀土第二代2:17型Sm(Co, Cu, Fe, Zr) _z 永磁材料	46
2.5.1	合金磁性能与热处理工艺	47
2.5.2	合金组分对Sm(Co, Cu, Fe, Zr) _{7.4} 永磁合金磁性能 影响	48
2.6	第三代稀土永磁材料	51
2.6.1	NdFeB永磁材料相结构和磁性能	52
2.6.2	影响Nd-Fe-B永磁体性能的因素	55
2.6.3	烧结永磁材料的成分与性能	58
2.6.4	Nd-Fe-B系永磁材料的烧结、热处理原理与技术	61
2.6.5	RE ₂ Fe ₁₄ B化合物的居里温度和磁极化强度	65
2.6.6	烧结Nd-Fe-B系永磁材料的矫顽力	69
2.7	Sm-Fe-N系永磁材料	72
2.7.1	Sm ₂ Fe ₁₇ N _x 合金的晶体结构和磁性能	72
2.7.2	Sm ₂ Fe ₁₇ 化合物的氮化过程	73
2.7.3	Sm-Fe-N磁体的制造工艺	74

第3章 稀土磁致伸缩材料

76

3.1	概述	76
3.2	稀土磁致伸缩效应及机理	78
3.2.1	磁致伸缩效应	78
3.2.2	磁致伸缩起源与机理	79
3.2.3	实用的磁致伸缩材料必须具备的条件	82
3.3	REGMM的晶体结构和技术参数	82
3.3.1	REFe ₂ 化合物的晶体结构	82
3.3.2	REFe ₂ 化合物的易磁化方向	82
3.3.3	REGMM技术参数	83
3.4	Tb-Dy-Fe系合金的磁致伸缩材料	84
3.4.1	Tb-Dy-Fe系合金的磁致伸缩特性	84
3.4.2	磁致伸缩与合金组成的关系	85
3.4.3	磁致伸缩与温度的关系	85
3.5	稀土磁致伸缩材料的制备	85
3.6	稀土磁致伸缩的应用	86
3.6.1	磁致伸缩材料的应用基础	86

3.6.2	声学领域的应用	87
3.6.3	伺服领域的应用	88
3.6.4	力学传感领域	89

第4章 稀土磁制冷材料

90

4.1	磁制冷基本原理	90
4.1.1	磁热效应原理	91
4.1.2	磁热效应的测试方法	93
4.2	磁制冷循环	94
4.3	稀土磁制冷材料	95
4.3.1	磁制冷材料的选择依据	95
4.3.2	稀土磁制冷材料的主要分类	96
4.4	稀土磁制冷研究应用	101

第5章 稀土磁光材料

104

5.1	光的偏振和磁光效应	104
5.1.1	光的偏振	104
5.1.2	磁光效应及其表征	105
5.1.3	稀土磁光的来源	108
5.2	稀土铁石榴石磁光材料	109
5.2.1	稀土铁石榴石磁光材料的结构特征	109
5.2.2	钇铁石榴石磁光材料	111
5.2.3	高掺 Bi 系列稀土铁石榴石磁光材料	112
5.2.4	掺 Ce 系列稀土铁石榴石磁光材料	112
5.2.5	钇钆复合石榴石磁光材料	113
5.3	稀土石榴石单晶及薄膜磁光材料	113
5.3.1	稀土石榴石单晶磁光材料	113
5.3.2	稀土薄膜磁光材料	114
5.4	稀土磁光材料的制备	117
5.4.1	高温溶液(助溶剂)法	117
5.4.2	等温浸渍液相外延法	118
5.4.3	溅射法	118
5.4.4	真空蒸发	119
5.5	稀土磁光材料的应用及发展	119
5.5.1	磁光材料的应用	119
5.5.2	磁光材料的发展趋势	122

第6章 稀土磁泡材料

123

6.1 磁泡材料的构造和特性	123
6.1.1 磁泡的构成	123
6.1.2 磁泡的特性	124
6.2 磁泡材料应具备的条件	125
6.3 磁泡材料	126
6.4 磁泡器件的制作	127
6.4.1 GGG 单晶的生长	128
6.4.2 GGG 基片制备	128
6.4.3 磁泡外延膜制备	129
6.5 磁泡技术的发展	130
6.6 稀土磁泡材料及应用	131

第7章 稀土发光材料

133

7.1 发光现象及发光材料的技术参数	133
7.1.1 发光现象	133
7.1.2 发光材料基本概念	138
7.1.3 彩色光的三基色原理和色度图	144
7.2 稀土元素的发光特点	146
7.2.1 稀土的电子层结构和光谱特性	146
7.2.2 非正常价态稀土离子的光谱特性	150
7.2.3 稀土发光材料的优点	151
7.2.4 稀土发光材料的主要类型	152
7.3 稀土光致发光材料	153
7.3.1 灯用稀土发光材料	153
7.3.2 PDP 发光材料	164
7.3.3 长余辉发光材料	171
7.3.4 上转换发光材料	180
7.4 阴极射线发光材料	185
7.4.1 CRT 显示原理	185
7.4.2 阴极射线荧光粉	189
7.5 稀土电致发光材料	195

第8章 稀土储氢材料

198

8.1 储氢材料概述	198
------------------	-----

8.2 稀土储氢电极合金的基本物理和化学性质	200
8.2.1 储氢合金的化学和热力学原理	200
8.2.2 储氢合金主要性能	203
8.2.3 储氢合金的吸氢反应机理	208
8.2.4 储氢合金中氢的位置	208
8.2.5 储氢合金电化学原理	209
8.3 储氢合金分类及研究现状	212
8.3.1 稀土系 AB_5 型储氢合金	213
8.3.2 AB_2 型 Laves 相储氢合金	219
8.3.3 AB 型储氢合金	221
8.3.4 Mg 基 A_2B 型储氢合金	222
8.3.5 V 基固溶体型储氢合金	223
8.4 储氢合金的制备方法及表面处理	226
8.4.1 储氢合金的主要制备方法	226
8.4.2 储氢合金的表面处理	234
8.4.3 在储氢材料的实际应用中的问题	240
8.5 储氢合金的其他应用	241

第9章 稀土催化材料

244

9.1 稀土裂化催化剂	245
9.1.1 催化裂化工艺及裂化催化剂	245
9.1.2 裂化催化剂中的发展及应用	246
9.1.3 稀土裂化催化剂的应用及发展	247
9.1.4 金属钝化剂	251
9.2 稀土化工催化材料	252
9.2.1 稀土在化工催化材料中的作用	252
9.2.2 稀土有机化工催化材料	256
9.2.3 稀土无机化工催化材料	258
9.3 稀土合成橡胶催化剂	259
9.3.1 合成橡胶稀土催化剂的组成及影响因素	260
9.3.2 稀土催化合成橡胶的结构与性能	263
9.3.3 合成橡胶用稀土体系的特点	265
9.4 稀土催化剂在汽车尾气催化剂中的应用	266
9.4.1 汽车尾气净化催化剂的研究和发展	267
9.4.2 稀土对净化催化剂的作用	268
9.4.3 稀土尾气净化催化剂展望	270

10.1 稀土在光学玻璃中的作用	272
10.1.1 稀土光学玻璃的组成及结构	272
10.1.2 稀土在玻璃结构中的作用	273
10.1.3 稀土在光学玻璃中的作用	274
10.1.4 稀土光学玻璃工艺特点	275
10.2 稀土光学功能玻璃	276
10.2.1 稀土光学眼镜玻璃	276
10.2.2 稀土有色光学玻璃	277
10.2.3 稀土红外光学玻璃	278
10.2.4 稀土光敏玻璃和光致变色玻璃	279
10.2.5 稀土磁光玻璃	280
10.2.6 稀土防辐射及耐辐射玻璃	281
10.2.7 稀土发光玻璃	282
10.2.8 稀土激光玻璃	283
10.3 稀土玻璃光纤	283
10.3.1 稀土氧化物玻璃光纤	284
10.3.2 稀土氟化物玻璃光纤	286
10.3.3 稀土氟化物玻璃光纤的应用	288
10.4 稀土抛光材料	289
10.4.1 稀土抛光粉的抛光机理和抛光工艺	290
10.4.2 稀土抛光粉的种类和制备方法	291
10.4.3 稀土抛光粉的性能与生产状况	294

11.1 超导材料概述	297
11.1.1 超导材料发展概况	297
11.1.2 超导材料的基本物理性质	298
11.2 低温超导材料	301
11.2.1 金属元素超导体	301
11.2.2 合金超导体	301
11.2.3 化合物超导体	302
11.2.4 其他超导体	303
11.3 高温超导材料	303
11.3.1 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 系	304

11.3.2	BiSrCaCuO 和 TlBaCaCuO 化合物	306
11.4	超导材料的制备及应用	306
11.4.1	超导材料的制备	306
11.4.2	超导材料主要应用领域	308
11.4.3	展望	311

第1章

绪论

1.1 稀土元素及其电子层结构

1.1.1 稀土元素

稀土元素系指元素周期中第ⅢB族，包括原子序数由57~71的15个镧系元素：镧（La）、铈（Ce）、镨（Pr）、钕（Nd）、钷（Pm）、钐（Sm）、铕（Eu）、钆（Gd）、铽（Tb）、镝（Dy）、钬（Ho）、铒（Er）、铥（Tm）、镱（Yb）、镱（Lu）以及物理化学性质与镧系元素相似的21号元素钪（Sc）和39号元素钇（Y）共17个元素。

稀土元素最早由芬兰科学家J. 加多林（J. Gadolin）于1794年发现，到1947年马林斯基（L. A. Marinsky）用人工方法从核反应堆中铀的分裂碎片里分离出最后一个稀土元素钷，前后历时150多年。

其中钪在自然界与其他稀土元素共生关系不甚密切，而且至今尚未发现含钪的单独矿物，它属典型的分散元素。同时钷是一种放射性元素，在自然界矿物中存在极少，常见的稀土矿物又不含钷，所以通常在处理稀土矿的过程中，实际上只包含15个稀土元素。

由于18世纪发现的稀土矿物较少，当时只能用化学法制得少量不溶于水的氧化物，历史上习惯地把这种氧化物称之为“土”，因而得名稀土。其实在自然界稀土矿物并不稀少，稀土也不是土，而是典型的金属元素，其活泼性仅次于碱金属和碱土金属。它们在地壳中的含量比常见的铜、锡、锌、钴、镍还要多。

稀土元素还包括钪和钇。一般以钆为界，把从镧到钆的一组元素叫做轻稀土或钪组稀土（也有人把钆划为重稀土），把从铽到镱包括钇在内的一组元素叫做重稀土或钇组元素（见表1-1）。钇的化学性质与重稀土更相似，且在矿物中与之共生共存。

表 1-1 稀土元素的分组

轻稀土(钪组)								重稀土(钇组)								
57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	39	68	69	70	71	
镧	铈	镨	钕	钷	钐	铕	钆	铽	镝	钬	钇	铒	铥	镱	镱	
La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Y	Er	Tm	Yb	Lu	

稀土的符号,有些国家用“R”表示,也有用“TR”,俄文用“P3”,而我
国用“RE”表示。单独表示镧系则用“Ln”表示,表示混合稀土用 Mm。

1.1.2 稀土元素的电子层结构

众所周知,元素的化学性质及一些物理性质,主要取决于其最外电子层的结
构。稀土元素间化学性质十分相近,这可由它们的电子层结构的特点来解释。稀
土元素原子的外部电子层结构如表 1-2 所示。

表 1-2 稀土元素的电子层结构和半径

原子 序数	元素 名称	元素 符号	原子的电子层结构					原子半径 /nm	RE ³⁺ 离子的 电子层结构	RE ³⁺ 离子半径 /nm
			4f	5s	5p	5d	6s			
57	镧	La	0	2	6	1	2	0.1879	[Xe]4f ⁰	0.1061
58	铈	Ce	1	2	6	1	2	0.1824	[Xe]4f ¹	0.1034
59	镨	Pr	3	2	6		2	0.1828	[Xe]4f ²	0.1013
60	钕	Nd	4	2	6		2	0.1821	[Xe]4f ³	0.0995
61	铈	Pm	5	2	6		2	(0.1810)	[Xe]4f ⁴	(0.098)
62	钐	Sm	6	2	6		2	0.1802	[Xe]4f ⁵	0.0964
63	铕	Eu	7	2	6		2	0.2042	[Xe]4f ⁶	0.0950
64	钆	Gd	7	2	6	1	2	0.1802	[Xe]4f ⁷	0.0938
65	铽	Tb	9	2	6		2	0.1782	[Xe]4f ⁸	0.0923
66	镝	Dy	10	2	6		2	0.1773	[Xe]4f ⁹	0.0908
67	钬	Ho	11	2	6		2	0.1766	[Xe]4f ¹⁰	0.0894
68	铒	Er	12	2	6		2	0.1757	[Xe]4f ¹¹	0.0881
69	铥	Tm	13	2	6		2	0.1746	[Xe]4f ¹²	0.0869
70	镱	Yb	14	2	6		2	0.1940	[Xe]4f ¹³	0.0858
71	镱	Lu	14	2	6	1	2	0.1734	[Xe]4f ¹⁴	0.0848
			3d	4s	4p	4d	5s			
21	钪	Sc	1	2				0.1641	[Ar]	0.0680
39	钇	Y	10	2	6	1	2	0.1801	[Kr]	0.0880

从表 1-2 可以看出,在 17 个稀土元素中,钪和钇的电子层构型分别为 [Ar] 3d¹4s² 和 [Kr] 4d¹5s²。镧系元素原子的电子层构型为 [Xe]4f^{0~14}5d^{0~1}6s²。其中,[Ar]、[Kr]、[Xe] 分别为稀有气体氩、氪、氙的电子构型。钇与钪原子的外层电子结构相似,虽然钪和钇没有 4f,但其外层有 (n-1)d¹ns² 的电子层构型,因此在化学性质方面与镧系元素相似,这是将它们划为稀土元素的原因。镧系元素原子电子层结构的特点是:原子的最外层电子结构相同(都是 2 个电子);次外电子层结构相似;倒数第 3 层 4f 轨道上的电子数从 0→14,随着原子序数的增加,新增加的电子不填充到最外层或次外层,而是填充到 4f 内层,又由于 4f 电子云的弥散,使它并非全部地分布在 5s、5p 壳层内部。因此,当原子序数增加 1 时,核电荷增加 1,4f 电子虽然也增加 1,但是由于 4f 电子只能屏蔽所增加