

稀土工程丛书

XITU GONGCHENG CONGSHU

# 稀土材料制备技术

张胤 王青春 许剑轶 王瑞芬 编著

XITU CAILIAO  
ZHIBEI JISHU



化学工业出版社

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

# 稀土材料制备技术

XITU CAILIAO  
ZHIBEI JISHU

张胤 王青春 许剑轶

王瑞芬 编著



化学工业出版社

· 北京 ·

稀土被誉为现代工业“维生素”，是公认的战略元素和高技术元素，也是电子工业、航空航天、信息产业中不可缺少的组成部分。我国是稀土大国，并非稀土强国，我国要改变出口原矿为主的局面，就需要大力发展稀土冶炼和相关材料制造技术。

本书详细介绍了稀土冶金工艺以及稀土磁性材料、储氢材料、催化材料、发光材料和相关复合材料的制备技术。

本书适宜从事稀土相关工业的技术人员以及大专院校师生使用。

#### 图书在版编目 (CIP) 数据

稀土材料制备技术/张胤等编著. —北京: 化学工业出版社, 2014. 10  
(稀土工程丛书)  
ISBN 978-7-122-21673-1

I. ①稀… II. ①张… III. ①稀土金属-金属材料-制备 IV. ①TG146.4

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2014) 第 199210 号

---

责任编辑: 邢 涛  
责任校对: 王素芹

加工编辑: 李锦侠  
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 18 字数 357 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: 68.00 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  
于徐北县大营村

# 前 言

稀土元素具有内层 4f 电子数从 0-14 逐个填充的特殊电子结构，而具有特殊的光、电、磁特性，广泛应用于冶金、化工、石油等领域。特别是在高科技领域，稀土元素发挥着无可替代的作用，因而间接地促进了国民经济和科学技术的迅速发展。而稀土材料的制备是这些稀土材料发挥其特殊的不可替代的作用的关键。在稀土材料的发展过程中，制备技术往往会成为整个稀土新材料研究和开发的关键步骤，因而稀土新材料制备原理和合成方法的研究也就成为了稀土材料领域的核心和热点，从而使得稀土材料的制备技术显得尤为重要。

目前，稀土材料制备的范畴包括了从稀土矿物原料到稀土材料的全过程，它涵盖了稀土冶金和稀土材料的制备两个重大过程。稀土冶金过程在稀土冶金及提取的相关领域具有大量的研究报道及相关书籍。因此，本书只是在第 1 章对稀土的冶金过程进行了概述，本书的重点为各种稀土功能材料的制备过程。它包括了稀土磁性材料、稀土贮氢材料、稀土催化材料、稀土发光材料、稀土精细陶瓷材料及相关的复合材料的制备方法。

本书由张胤等编著，参加本书编写的人员有张胤（第 4 章，第 6 章）、王青春（第 1~3 章）、许剑轶（第 7 章部分，第 8 章）、王瑞芬（第 5 章，第 7 章部分）。全书由张胤和王青春做统一修改、编排和定稿。

本书可作为冶金、稀土、材料专业的本科生的教学用书，也可作为研究生或从事稀土材料相关工作的人员的参考书。

感谢师昌绪先生为本书写序，有了师先生的鼓励和支持，更感觉责任重大，心中更加忐忑不安。

由于作者水平有限，再加上稀土材料制备这一新兴学科是一门多学科多领域的交叉学科，所涉及的内容十分广泛，书中难免存在疏漏及欠妥之处，敬请读者不吝赐教，给予批评和指正。

**编著者**

**2014 年 4 月**

# 目 录

## 第 1 章 稀土材料制备方法概述 1

1.1 稀土材料制备的工作范畴 .....	1
1.2 稀土材料制备的基本原理 .....	2
1.2.1 稀土材料制备的化学热力学 .....	2
1.2.2 稀土材料制备中的化学动力学 .....	3
1.2.3 稀土材料制备中的离子取代 .....	4
1.2.4 材料设计 .....	5
1.3 稀土精矿的分解 .....	6
1.3.1 独居石精矿的分解 .....	6
1.3.2 氟碳铈精矿的分解 .....	7
1.3.3 混合型稀土精矿的分解 .....	13
1.3.4 磷钇矿的分解 .....	15
1.3.5 离子型稀土矿的提取 .....	17
1.4 稀土元素的萃取分离 .....	19
1.4.1 溶剂萃取基本知识 .....	19
1.4.2 溶剂萃取体系 .....	21
1.4.3 串级萃取理论 .....	27
1.5 稀土化合物的制备 .....	32
1.5.1 稀土元素与非稀土杂质的分离 .....	32
1.5.2 稀土氧化物及超细粉体的制备 .....	35
1.5.3 无水稀土氯化物的制备 .....	37
1.5.4 无水稀土氟化物的制备 .....	38
参考文献 .....	40

## 第 2 章 稀土金属及合金的制取 41

2.1 概述 .....	41
2.2 金属热还原法制取稀土金属及合金 .....	41
2.2.1 金属热还原的化学热力学原理 .....	41
2.2.2 钙热还原稀土氟化物 .....	43

2.2.3	钙/锂还原稀土氯化物 .....	44
2.2.4	还原-蒸馏法制备稀土金属 .....	45
2.2.5	中间合金化法制备稀土金属 .....	46
2.3	熔盐电解法制取稀土金属及合金 .....	49
2.3.1	稀土氯化物熔盐电解制取稀土金属 .....	49
2.3.2	稀土氧化物熔盐电解制取稀土金属 .....	55
2.3.3	熔盐电解制取稀土合金 .....	60
2.4	稀土金属粉末的制备 .....	61
2.4.1	机械粉碎法 .....	61
2.4.2	雾化法 .....	62
2.4.3	稀土金属粉末的制备 .....	62
2.5	稀土金属及合金的提纯 .....	63
2.5.1	概述 .....	63
2.5.2	真空熔炼法提纯稀土金属 .....	63
2.5.3	真空蒸馏法提纯稀土金属 .....	64
2.5.4	熔盐萃取法提纯稀土金属 .....	68
2.5.5	区域熔炼法提纯稀土金属 .....	68
2.5.6	电迁移法提纯稀土金属 .....	70
2.5.7	电解精炼法提纯稀土金属 .....	72
2.5.8	区熔-电迁移联合法提纯稀土金属 .....	73
2.6	稀土金属及合金的钝化 .....	73
2.6.1	稀土钝化的基本原理 .....	74
2.6.2	稀土钝化的工艺方法 .....	75
	参考文献 .....	75

### 第3章 稀土磁性材料的制备

77

3.1	真空感应熔炼制备稀土磁性材料 .....	77
3.1.1	真空感应电炉设备 .....	77
3.1.2	感应电炉的工作原理 .....	78
3.1.3	真空熔炼过程的特点 .....	79
3.1.4	真空感应熔炼稀土永磁合金工艺 .....	83
3.1.5	真空感应熔炼工艺 .....	86
3.1.6	稀土永磁合金铸锭的凝固方式及对铸锭组织的 控制 .....	87
3.2	熔体快淬法制备稀土永磁合金 .....	89
3.2.1	快淬磁各向同性 NdFeB 合金的结构与磁性能 .....	91



3.2.2 熔体快淬-黏结法 .....	91
3.3 还原扩散法制备稀土磁性材料 .....	92
3.3.1 原料的准备 .....	93
3.3.2 混料与装料 .....	95
3.3.3 还原扩散处理 .....	96
3.3.4 去除 CaO 和残留的 Ca .....	97
3.3.5 研磨 .....	97
3.4 稀土永磁合金粉制粉原理和技术 .....	98
3.4.1 粉末体性能概述 .....	98
3.4.2 对稀土永磁合金磁性粉末的要求 .....	99
3.4.3 机械球磨制粉 .....	99
3.4.4 气流磨制粉 .....	104
3.5 某些稀土磁性材料的制备 .....	108
3.5.1 稀土钴永磁材料的制备 .....	108
3.5.2 钕铁氮永磁体的制备 .....	109
参考文献 .....	111

## 第 4 章 稀土贮氢材料的制备

112

4.1 稀土贮氢材料概述 .....	112
4.2 稀土贮氢合金制备方法 .....	113
4.2.1 稀土贮氢合金常用原料及其基本制造方法 .....	113
4.2.2 稀土贮氢合金的制取工艺及设备 .....	115
4.3 稀土贮氢合金的热处理技术 .....	122
4.4 稀土贮氢合金的制粉技术 .....	123
4.4.1 干式球磨制粉技术 .....	123
4.4.2 湿式球磨制粉技术 .....	124
4.4.3 合金氢化制粉 .....	124
4.5 稀土贮氢合金的表面处理 .....	125
4.5.1 表面包覆金属膜 .....	126
4.5.2 贮氢合金的碱液处理 .....	127
4.5.3 贮氢合金的酸处理 .....	128
4.5.4 贮氢合金的氟化处理 .....	128
4.5.5 其他表面处理方法 .....	129
4.6 贮氢合金粉的包装 .....	130
参考文献 .....	130

5.1 概述 .....	132
5.1.1 催化剂及其特征值 .....	132
5.1.2 催化剂的组成 .....	135
5.2 稀土催化材料的特性和类型 .....	136
5.2.1 石油裂化催化剂 .....	136
5.2.2 化工催化剂 .....	138
5.2.3 机动车尾气净化催化剂 .....	140
5.2.4 合成橡胶催化材料 .....	142
5.2.5 固体氧化物燃料电池 .....	143
5.2.6 有毒有害废气、废水的催化净化 .....	143
5.3 稀土催化剂的制备原理 .....	144
5.3.1 催化剂的生产方法和工艺 .....	145
5.3.2 单元操作 .....	146
5.3.3 催化剂或载体的成型 .....	149
5.3.4 催化剂的活化 .....	150
5.4 稀土催化剂的制备方法 .....	151
5.4.1 沉淀法 .....	152
5.4.2 浸渍法 .....	157
5.4.3 混合法 .....	161
5.4.4 热熔融法 .....	162
5.4.5 离子交换法 .....	164
5.5 几种重要稀土催化剂的制备方法及流程 .....	167
5.5.1 石油裂化催化剂的制备 .....	167
5.5.2 化工应用催化剂的制备 .....	169
5.5.3 机动车尾气净化催化材料的制备 .....	171
5.5.4 合成橡胶催化剂的制备 .....	172
5.5.5 固体氧化物燃料电池 .....	174
5.5.6 有毒有害废气、废水的催化净化 .....	174
5.6 催化剂制备技术的新进展 .....	175
5.6.1 微乳液技术 .....	176
5.6.2 超临界技术 .....	177
5.6.3 化学气相沉积法 .....	179
5.6.4 膜技术 .....	179
参考文献 .....	180

6.1 高温固相反应法 .....	184
6.1.1 高温固相法概述 .....	184
6.1.2 高温固相法稀土发光材料制备实例 .....	185
6.2 溶胶-凝胶法 .....	186
6.2.1 溶胶-凝胶法概述 .....	186
6.2.2 高温固相法稀土发光材料制备实例 .....	187
6.3 燃烧法 .....	188
6.3.1 燃烧法概述 .....	188
6.3.2 燃烧法制备稀土发光材料实例 .....	188
6.4 水热法合成稀土发光材料 .....	189
6.4.1 概述 .....	189
6.4.2 水热合成的基本原理及反应装置 .....	190
6.4.3 水热合成的工艺 .....	191
6.4.4 水热反应的类型 .....	191
6.5 沉淀法合成稀土发光材料 .....	192
6.5.1 直接沉淀法 .....	192
6.5.2 配合沉淀法 .....	193
参考文献 .....	194

7.1 精细陶瓷材料概述 .....	195
7.1.1 精细陶瓷的分类 .....	196
7.1.2 稀土在精细陶瓷新材料中的应用 .....	197
7.2 原料及粉体制备 .....	201
7.2.1 从液相制备微粉的方法 .....	202
7.2.2 从气相制备微粉的方法 .....	206
7.3 成型技术 .....	207
7.3.1 干法成型 .....	208
7.3.2 湿法成型 .....	211
7.3.3 其他成型 .....	216
7.4 烧结技术 .....	217
7.4.1 烧结及烧结过程 .....	217
7.4.2 主要烧结技术 .....	221
7.5 精细陶瓷的烧后处理 .....	231

7.5.1	机械加工	231
7.5.2	表面上釉	232
7.5.3	金属化	232
	参考文献	233

## 第8章 复合材料的制备

235

8.1	复合材料的一般概念	235
8.1.1	复合材料定义及分类	235
8.1.2	复合材料的性能特点	238
8.1.3	复合材料的结构组成	239
8.1.4	稀土在复合材料中的应用	242
8.1.5	复合材料的应用	244
8.2	金属基复合材料制备技术	245
8.2.1	固态法	248
8.2.2	液态法	251
8.2.3	其他制造方法	257
8.3	聚合物基复合材料制备技术	260
8.3.1	手工成型法	262
8.3.2	喷涂成型法	263
8.3.3	模压成型法	263
8.3.4	注射成型法	264
8.3.5	拉挤成型法	265
8.3.6	树脂传递模塑料成型法	266
8.3.7	真空热压成型法	266
8.3.8	纤维缠绕成型法	267
8.4	陶瓷基复合材料制备技术	268
8.4.1	粉体制备	270
8.4.2	成型烧结	270
	参考文献	276



# 第 1 章 稀土材料制备方法概述

## 1.1 稀土材料制备的工作范畴

通过各种化学方法和物理方法把各种原子、分子以及更高一级聚合状态结合起来制成材料即是材料制备。针对稀土材料的制备，广义来讲应包括从稀土矿物原料到稀土材料的全过程，具体是指以稀土精矿为原料，经过稀土提取、分离及金属制备的稀土冶金过程得到稀土金属或（和）化合物，并且很多情况下它们可以直接作为稀土材料产品来应用；然后将稀土化合物或金属按设计要求配以相关的原料，采用一定的制备技术和工艺制备出符合要求的各种稀土材料，如图 1-1 所示。在这一全过程中，包括了稀土冶金过程和材料制备过程两个大的主体，通过这两个过程，可直接制备出各种稀土金属、合金和多种多样的稀土化合物材料。同时材料设计是达到这一目标的技术保障，化学成分、显微结构及理化性能的控制和监测则是能否制备出高质量稀土材料的关键。

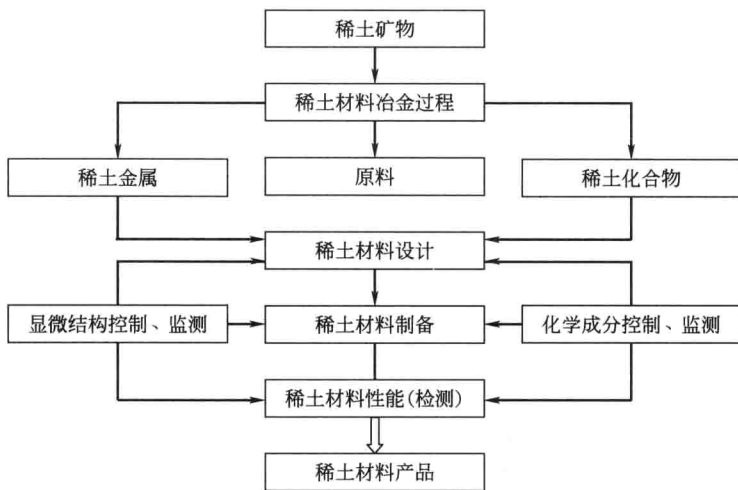


图 1-1 稀土材料制备的工作范畴

稀土材料制备的特点包括：①由于稀土材料的组成与结构复杂，因此对化学成分、显微结构要求严格；②对温度、压力、介质、溶剂及保护气氛等环境条件要求苛刻，这是由稀土元素的活泼性及光、电、磁、热等特性决定的；③更多地采用高新技术条件、新的合成方法和工艺，以制备各种单晶、多晶、非晶态材料及纳米材料；④采用的原料纯度高、制备条件苛刻且多限于小量设备，因此生产成本高，制得的产品价格也高；⑤技术保密性和知识产权性强。

## 1.2 稀土材料制备的基本原理

### 1.2.1 稀土材料制备的化学热力学

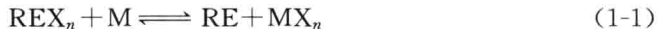
材料制备过程是一个包括冶金过程、相变过程等的极其复杂的物理和化学的综合变化过程，在这些复杂的变化中均伴随着能量转换和传递的热力学——反应的驱动力问题。

对于一个化学反应，在给定的条件（反应系统的温度、压力和组成）下反应向哪个方向进行？反应的最高限度是什么？如何控制反应条件，使反应朝人们需要的方向进行？这些问题都是我们在采取化学方法制备材料前，在设计合成工艺参数时需要弄清楚的问题。化学平衡的判定就是运用热力学原理研究化学反应的方向和限度，通过化学热力学有关函数的计算，来判断反应的方向和限度。

#### (1) 判断反应进行的方向

根据热力学第二定律： $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ ，只有  $\Delta G < 0$  时，反应才能自发进行。

由于稀土氧化物  $\Delta G$  负值很大，所以一般用稀土卤化物作为原料制备单一稀土金属。其化学反应方程式可用式（1-1）表示：



式中  $\text{REX}_n$ ——被还原的稀土卤化物；

$\text{MX}_n$ ——还原剂金属卤化物；

$\text{M}$ ——金属还原剂。

此式即为金属还原稀土卤化物的化学反应方程式。此式的反应取决于稀土金属卤化物的化学亲和力，如表 1-1 所示，如果此金属卤化物  $\text{MX}_n$  的生成自由能负值远大于被还原稀土卤化物  $\text{REX}_n$  的自由能负值，则该金属  $\text{M}$  可作为还原剂。表 1-1 所列为稀土金属卤化物和常见还原剂金属卤化物的标准生成焓和生成自由能值，由此表可以看出，金属钙的卤化物的生成自由能的负值远大于稀土卤化物的生成自由能的负值，所以一般用金属钙作为还原剂从稀土卤化物中制得稀土金属。

#### (2) 判断反应进行的程度

$$\Delta G^\ominus = -RT \ln K^\ominus \quad (1-2)$$

平衡常数  $K$  表示化学反应进行程度的尺度， $K$  与温度的关系可用范霍夫方程可表示为：

$$\frac{d \ln K^\ominus}{dT} = \frac{\Delta H^\ominus}{RT^2} \quad (1-3)$$

在一般的火法冶金温度范围内， $\Delta H^\ominus$  值很小，可看做常数，则式（1-3）可积分为：

$$\lg K^\ominus = -\frac{\Delta H^\ominus}{4.575T} + A \quad (1-4)$$

式中  $A$ ——积分常数。

表 1-1 稀土金属卤化物和还原剂金属卤化物的标准生成焓和生成自由能值

单位: kJ/g

金属	氯化物			氟化物		
	$-\Delta H_{298}^{\ominus}$	$-\Delta G_{298}^{\ominus}$	$-\Delta G_{1000}^{\ominus}$	$-\Delta H_{298}^{\ominus}$	$-\Delta G_{298}^{\ominus}$	$-\Delta G_{1000}^{\ominus}$
Y	77.6	71.7		132.3	131.2	
La	88.0	82.3	69.7	140.3	134.0	120.0
Ce	86.7	81.0	68.7	138.7	132.3	118.3
Pr	86.0	80.3	68.3	134.3	131.3	116.7
Nd	84.7	79.0	67.0	136.7	130.3	116.3
Pm	84.0	78.3	66.7	136.0	129.7	115.7
Sm	82.7	77.3	65.7	135.0	128.7	114.7
Eu	77.7	72.3	61.0	130.3	124.3	110.3
Gd	81.7	76.3	65.6	134.7	128.7	114.7
Tb	70.3	65.0	54.0	133.3	127.3	113.3
Dy	78.7	73.3	62.0	132.7	126.7	112.7
Ho	77.7	72.3	60.3	131.7	125.7	112.0
Er	77.3	72.0	60.0	130.7	124.7	111.0
Tm	76.3	71.0	58.7	130.3	124.3	111.0
Yb	71.3	66.0	53.7	125.3	129.3	106.0
Lu	76.0	70.3	112.7	130.7	124.7	111.3
Na	98.3	92.0	76.7	136.0	129.0	112.6
Li	97.7			146.3	139.5	
Ca	95.3	90.0	78.2	145.1	139.1	124.8
Mg	76.6	75.5	57.6	131.5	126.0	112.8
Al	55.6	56.0		107.7	102.0	89.7

从上式可以看出:当化学反应为吸热反应,即  $\Delta H^{\ominus} > 0$  时,提高温度会使平衡常数增大,当化学反应为放热反应(多数金属热还原为放热反应),即  $\Delta H^{\ominus} < 0$  时,温度升高,  $K^{\ominus}$  减小。进而在材料制备的过程中可以根据  $\Delta H^{\ominus}$  的大小来控制反应温度,使反应的平衡常数增大。但是在实际的冶炼过程中,所选择的工艺条件不仅要使平衡常数值尽量大,还要求反应速率快、生产效率高、消耗小、操作简便等,以获得较好的技术经济综合指标。

### 1.2.2 稀土材料制备中的化学动力学

稀土材料制备中的化学热力学研究物质变化过程的能量效应及过程的方向与限度,即平衡的规律,用来判断一个反应是否能够进行及反应能够进行的程度,而稀土材料制备中的化学动力学则是用来判断反应进行的速率,只有在化学热力学和动力学上均可行的反应才能用于材料制备中。

非催化多相反应的特征是反应物或产物存在于一个以上的相中,反应速率受反应物浓度和反应物向相间界面迁移速率两方面的影响,此类反应如果为“扩散控制”的反应,可通过搅拌和增加界面面积来提高反应速率。这类反应的活化能

除受温度影响外，还与多种因素有关，主要包括杂质（或加入物）等外来离子的影响；气氛的影响；扩散离子及介质的影响等。

对于一般均相反应，其反应速率可用反应物和产物浓度的变化表示，也可以用热力学温度、活化熵  $\Delta S^*$ 、活化焓  $\Delta H^*$  表示为

$$k_r = \frac{kT}{h} e^{(\Delta S^*/R)} e^{-\Delta H^*/RT} \quad (1-5)$$

式中  $k_r$ ——速率常数；

$k$ ——玻尔兹曼常数；

$h$ ——普朗克常数。

每一个反应途径均有特征的活化熵  $\Delta S^*$  和活化焓  $\Delta H^*$ ，由  $e^{-\Delta H^*/RT}$  这项可以看出：随温度的上升，速率常数呈指数上升。

综上所述，有两种方法调节反应速率：改变在速率定律中出现的物质浓度、抑制或改变温度。

### 1.2.3 稀土材料制备中的离子取代

在稀土功能材料（特别是稀土发光材料）的制备过程中经常应用到离子取代的方法，根据结晶化学原理，离子半径相近的离子易于相互取代。离子半径的大小与配位数（CN）及价态有关，CN 越大， $r$  越大，还原成低价时， $r$  也变大。

#### (1) 等价离子取代

① 稀土离子之间的离子取代 三价稀土离子半径相近，易发生相互取代，利用此性质可制备各种离子掺杂的稀土固体材料，如发光材料和激光材料。 $\text{Ce}^{3+} \sim \text{Yb}^{3+}$  的 13 个具有未充满壳层的三价发光离子都可等价取代作为基质的具有充满壳层的四个离子  $\text{Sc}^{3+}$ 、 $\text{Y}^{3+}$ 、 $\text{La}^{3+}$ 、 $\text{Lu}^{3+}$ ，从而形成发光和激光材料。例如：可用于彩色电视的红色荧光粉  $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S} : \text{Eu}^{3+}$  即为三价稀土离子之间的离子取代。

② 非稀土离子与稀土离子之间的离子取代 非稀土的三价金属离子（如  $\text{Bi}^{3+}$ ）与三价稀土离子（如  $\text{La}^{3+}$ ）之间，半径相似，可发生相互取代，可用于发光材料的敏化剂。

二价的稀土离子如  $\text{Sm}^{2+}$ 、 $\text{Eu}^{2+}$ 、 $\text{Tb}^{2+}$ 、 $\text{Tm}^{2+}$ 、 $\text{Yb}^{2+}$  在配位数  $\text{CN}=7$  时与碱土金属离子  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Sr}^{2+}$ 、 $\text{Ba}^{2+}$  的离子半径类似，因此他们之间也可发生离子取代，生成一些稀土固体材料，如用于 X 射线增感屏的  $\text{BaFCl} : \text{Eu}^{2+}$  等。

#### (2) 不等价离子取代

不等价离子取代在稀土新材料的制备中具有重要作用，它是产生带电子的空位或陷阱等缺陷的简便方法，例如不等价离子取代可以通过过渡金属离子发生价态和自旋态的改变或生成氧的空穴等缺陷，加入电荷补偿剂或者对化合物中某一可变组分进行价态改变可以对空位陷阱的缺陷进行电荷补偿。近年来，利用不等价离子取代，特别是三价稀土离子与二价碱土金属离子相互取代，产生了很多具



有特异发光性能、电性能及磁性能的稀土新材料。其中研究得最多的就是稀土 A 与可变价的过渡金属离子 B 形成钙钛矿型化合物  $ABO_3$  和层状化合物  $A_2BO_4$ 。例如, 在固体氧化物燃料电池中作连接材料的掺碱土 M 的铬酸镧  $La_{1-x}M_xCrO_3$ , 作为阴极材料的掺碱土的锰酸镧  $La_{1-x}M_xMnO_3$ , 作为催化材料的  $La_{1-x}M_xCoO_3$  等都属于这类不等价离子取代化合物。

### 1.2.4 材料设计

#### (1) 材料设计的目的和范围

① 目的 材料设计的目的是按指定性能指标出发, 确定材料成分或相的组合, 按生产要求设计最佳的制备方法和工艺流程, 以制得合乎要求的各种材料。

② 工作范围 日本学者三岛良绩对材料设计在材料研制过程中的工作范围作了如下描述, 如图 1-2 所示, 从材料的制备到试用都是材料设计的工作范围。

从实用出发, 制备成的材料必须通过实用的考验, 而实用系统的设计要以材料能达到的性能为依据。材料的性能依赖于材料的结构。为了制备预定结构的材料, 必须设计出该材料的制备方法。因此, 材料设计有两方面的含义: a. 从指定目标出发规定材料性能, 并提出制备方法; b. 新材料开发、新效应、新功能研究的指导原理。

#### (2) 材料设计的主要内容

① 材料结构性能关系的研究设计 物质的固有性质是材料使用的基本依据。物质的固有性质大都取决于物质的电子结构、原子结构和化学键结构, 原则上可根据材料的固有性质, 利用固体物理、量子化学、分子动力学及计算机模拟等方法进行预测和计算, 从而构成了材料的结构性能关系的研究设计。

② 材料使用性能预测设计 材料使用性能预测设计大都是利用人工智能或计算机模拟方法预报在使用过程中材料发生的疲劳断裂、抗辐射、腐蚀等的变化, 往往是材料应用成败的关键。

③ 材料成分结构研究设计 材料的结构尺寸分成不同的层次。最基本的是原子-电子层次 (以  $10^{-8}cm$  为尺度), 其次是以原子、电子运动为基础的微观或显微结构, 材料的成分和结构是材料的中心环节。因此, 只有弄清成分、结构和性能之间的关系, 才能按指定性能设计材料的成分 (配方) 和结构; 另一方面, 只有了解材料的制备 (合成)、加工和产品成分、结构的关系, 才能为指定性能的材料设计制造与加工的方法和条件, 以控制材料的成分和结构。这两个问题都

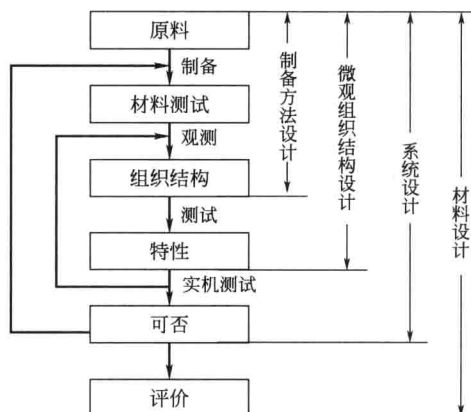


图 1-2 材料设计的工作范围