

稀土改性 导电陶瓷材料

郝素娥 张巨生 著



国防工业出版社
National Defense Industry Press

稀土改性导电陶瓷材料

郝素娥 张巨生 著
邓康清 孙亮 付东升 参编
付秋月 李佳龙

国防工业出版社

·北京·

内 容 简 介

本书共分8章,主要内容有:稀土相关知识,稀土陶瓷的制备与研究现状,稀土改性钛酸钡陶瓷的制备与电性能研究,稀土改性锆钛酸钡陶瓷的制备与电性能研究,稀土改性钛酸铅陶瓷的制备与电性能研究,稀土改性导电陶瓷粉,掺合型导电涂料的制备和稀土改性陶瓷粉导电胶的制备。

本书可供从事稀土材料、陶瓷材料和电子材料的科研和生产的科技人员以及各高等院校应用化学、材料化学、复合材料等专业的师生,尤其是广大的研究生使用。

图书在版编目(CIP)数据

稀土改性导电陶瓷材料/郝素娥,张巨生著. —北京:
国防工业出版社,2009.9
ISBN 978-7-118-06430-8

I. 稀... II. ①郝...②张... III. 稀土族-改性-导电陶瓷 IV. TQ174.75

中国版本图书馆CIP数据核字(2009)第116931号

※

国防工业出版社出版发行
(北京市海淀区紫竹院南路23号 邮政编码100048)
北京奥鑫印刷厂印刷
新华书店经售

*

开本 710×960 1/16 印张 17 $\frac{3}{4}$ 字数 317千字
2009年9月第1版第1次印刷 印数 1—3000册 定价 38.00元

(本书如有印装错误,我社负责调换)

国防书店:(010)68428422
发行传真:(010)68411535

发行邮购:(010)68414474
发行业务:(010)68472764

前 言

中国是一个稀土资源大国,稀土材料的研究和开发具有重要的意义,稀土在各个领域的应用也日益广泛。陶瓷材料一般是良好的绝缘体,但经稀土改性后,能够呈现出半导性甚至导电性。导电陶瓷材料既具有金属态导电性,同时又具有陶瓷的结构特性、机械特性和独有的物理化学性质,如抗氧化、抗腐蚀、抗辐射、耐高温和长寿命等特点,具有广阔的应用前景。

本书以作者承担的国家自然科学基金项目的科研工作为基础,结合国内外相关研究现状,系统介绍稀土改性导电陶瓷材料的制备方法、国内外研究现状以及稀土改性对陶瓷材料组成、结构、性能的影响及其应用前景,重点介绍钛酸盐导电陶瓷、导电陶瓷粉以及以陶瓷粉为导电填料的导电涂料和导电胶的制备方法、结构与性能。全书共8章,主要内容有:稀土相关知识,稀土陶瓷的制备与研究现状,稀土改性钛酸钡陶瓷的制备与电性能研究,稀土改性锆钛酸钡陶瓷的制备与电性能研究,稀土改性钛酸铅陶瓷的制备与电性能研究,稀土改性导电陶瓷粉,掺合型导电涂料的制备和稀土改性陶瓷粉导电胶的制备。

本书在编著过程中,为了保证该领域知识的一定的系统性,并关注该领域的最新研究动向而引用了相关文献,在此对本书所引用文献的作者表示衷心的感谢。同时,也对参与研究工作的研究生表示感谢。在本课题组工作过的研究生有:王威力,黄金祥,左海英,穆松林,杨雪梅,邢晓旭,史瑞欣,丛华,范香容,他们为本书的完成进行了大量的实验研究工作,对本书的贡献至关重要。米南,徐晶晶对本书进行了部分校对工作,在此一并表示感谢!

还要特别感谢恩师韦永德教授,本书的重要成果都是在韦永德教授的学术思想指导下取得的,其中稀土气相扩渗方法就是韦永德教授提出并引入陶瓷领域的。借本书出版之际对恩师韦永德教授致以最崇高的敬意和最诚挚的感谢!

本书工作是在国家自然科学基金委的资助下完成的,在此谨致衷心的感谢。

本书的特点是既有关于导电陶瓷材料的总体论述,同时又例举了如钛酸钡、氧化锌等典型实例,利于广大科技人员和高等院校的师生进行查阅和参考。本书可供从事稀土材料、陶瓷材料和电子材料的科研和生产的科技人员以及各高等院校应用化学、材料化学、复合材料等专业的师生,尤其是广大的研究生使用。

本书主要由郝素娥负责撰写,也有多位作者参与了本书的撰写工作,张巨生参与了第1章、第7章的撰写工作,邓康清参与了第1章、第8章的撰写工作,孙亮参与了第2章、第4章的撰写工作,付东升参与了第2章、第7章的撰写工作,付秋月参与了第6章、第8章的撰写工作,李佳龙参与了第8章的撰写工作。

因限于编著者的水平及时间所限,难免有错误和不妥之处,诚恳地希望读者批评指正。

郝素娥
2009年5月

目 录

第 1 章 稀土相关知识	1
1.1 稀土元素简介	1
1.2 稀土资源	5
1.2.1 稀土赋存状态	5
1.2.2 世界稀土资源	5
1.3 稀土元素的主要物理化学性质	6
1.4 稀土应用	10
1.4.1 稀土新材料及其在高技术领域的应用	10
1.4.2 稀土在医疗领域的应用	14
1.4.3 稀土在农业领域的应用	16
1.4.4 稀土在饲料添加剂领域的应用	18
1.4.5 稀土铬酵母的制备与应用	19
第 2 章 稀土陶瓷的制备与研究现状	28
2.1 半导性陶瓷与导电陶瓷的研究现状	28
2.1.1 钛酸盐陶瓷的半导化机理	28
2.1.2 半导性钛酸盐陶瓷的晶界效应	30
2.1.3 晶界层电容器陶瓷材料	30
2.1.4 BaTiO ₃ 的低阻化研究	32
2.1.5 导电陶瓷的研究开发	33
2.2 PTC 理论进展	34
2.2.1 海旺模型	34
2.2.2 丹尼尔斯模型	36
2.2.3 界面析出模型	37
2.3 陶瓷基 PTC 材料	38
2.3.1 PTC 材料的种类	38

2.3.2	BaTiO ₃ 基 PTC 陶瓷的研究进展	39
2.3.3	影响 PTC 性能的主要因素	41
2.3.4	BaTiO ₃ 基陶瓷的介电性能	43
2.4	稀土改性陶瓷的制备方法及其对结构与性能的影响	45
2.4.1	陶瓷材料的制备方法	45
2.4.2	BaTiO ₃ 陶瓷的结构特点	50
2.4.3	陶瓷材料的制备方法与结构及性能的关系	53
2.4.4	稀土的气相化学热扩渗方法及其应用	55
2.4.5	溶胶凝胶法制备 Nd ₂ O ₃ 改性钛酸钡陶瓷的工艺研究	58
2.5	稀土改性钛酸盐陶瓷材料的应用前景	60
第 3 章	稀土改性 BaTiO₃陶瓷的制备与电性能研究	62
3.1	BaTiO ₃ 陶瓷的稀土掺杂改性研究	62
3.1.1	Nd 掺杂 BaTiO ₃ 陶瓷的电性能	62
3.1.2	Sm 掺杂 BaTiO ₃ 陶瓷的电性能	67
3.1.3	Gd 掺杂 BaTiO ₃ 陶瓷的电性能	68
3.1.4	Dy 掺杂 BaTiO ₃ 陶瓷的电性能	71
3.1.5	Er 掺杂 BaTiO ₃ 陶瓷的电性能	74
3.2	BaTiO ₃ 陶瓷的气相扩渗及其电性能	77
3.2.1	BaTiO ₃ 陶瓷的气相 Nd 扩渗及其电性能	77
3.2.2	BaTiO ₃ 陶瓷的气相 Sm 扩渗及其电性能	79
3.2.3	BaTiO ₃ 陶瓷的气相 Gd 扩渗及其电性能	82
3.2.4	BaTiO ₃ 陶瓷的气相混合稀土扩渗及其电性能	84
3.2.5	稀土扩渗 BaTiO ₃ 陶瓷的 XRD 分析	85
3.2.6	稀土扩渗 BaTiO ₃ 陶瓷的电子探针 X 射线能谱分析	86
3.2.7	稀土扩渗 BaTiO ₃ 陶瓷的 SEM 分析	87
3.2.8	稀土扩渗 BaTiO ₃ 陶瓷的 XPS 分析	88
3.2.9	稀土扩渗 BaTiO ₃ 陶瓷的热稳定性分析	89
3.2.10	稀土气相扩渗产生 NTC 效应的物理结构模型初探	90
3.3	液—气 Pr—Mn 共掺 BaTiO ₃ 陶瓷的制备及其 PTC 特性	91
3.3.1	Pr—Mn 共掺 BaTiO ₃ 陶瓷的制备及其电性能	91

3.3.2	Pr - Mn 改性 BaTiO ₃ 陶瓷的 PTC 效应	92
3.3.3	Pr - Mn 改性 BaTiO ₃ 陶瓷的 XRD 分析	93
3.3.4	Pr - Mn 改性 BaTiO ₃ 陶瓷的 XPS 分析	93
第 4 章	稀土改性锆钛酸钡陶瓷的制备与电性能研究	95
4.1	溶胶凝胶法制备 Ba(Zr,Ti)O ₃ 陶瓷与成胶机理	95
4.1.1	制备锆钛酸钡的溶胶凝胶体系选择	95
4.1.2	反应体系中影响溶胶凝胶质量的因素分析	98
4.1.3	锆钛酸钡成胶机理分析	101
4.2	不同锆钛比 Ba(Zr,Ti)O ₃ 陶瓷的结构与电性能	111
4.2.1	不同锆钛比 Ba(Zr,Ti)O ₃ 陶瓷的电性能	111
4.2.2	不同锆钛比 Ba(Zr,Ti)O ₃ 陶瓷的组成与结构	113
4.3	稀土掺杂 BaZr _{0.2} Ti _{0.8} O ₃ 陶瓷的电性能	115
4.3.1	Dy 掺杂 BZT 陶瓷的电性能	115
4.3.2	Er 掺杂 BZT 陶瓷的电性能	119
4.3.3	Nd 掺杂 BZT 陶瓷的电性能	122
4.3.4	Ce 掺杂 BZT 陶瓷的电性能	124
第 5 章	稀土改性 PbTiO₃陶瓷的制备与电性能研究	127
5.1	PbTiO ₃ 陶瓷的气相 Sm 扩渗及其电性能	129
5.2	PbTiO ₃ 陶瓷的气相 Nd 扩渗及其电性能	130
5.3	PbTiO ₃ 陶瓷的气相 Gd 扩渗及其电性能	131
5.4	PbTiO ₃ 陶瓷的气相 Pr 扩渗及其电性能	132
5.4.1	Pr 扩渗 PbTiO ₃ 陶瓷的正交试验分析及其导电性	132
5.4.2	Pr 扩渗 PbTiO ₃ 陶瓷的交流复阻抗分析	132
5.5	PbTiO ₃ 陶瓷的气相混合稀土扩渗及其电性能	134
5.6	稀土扩渗 PbTiO ₃ 陶瓷的组成与结构	135
5.6.1	稀土扩渗 PbTiO ₃ 陶瓷的 XRD 分析	135
5.6.2	稀土扩渗 PbTiO ₃ 陶瓷的电子探针 X 射线能谱分析	136
5.6.3	稀土扩渗 PbTiO ₃ 陶瓷的 SEM 分析	137
5.6.4	稀土扩渗 PbTiO ₃ 陶瓷的 XPS 分析	138
5.6.5	稀土扩渗 PbTiO ₃ 陶瓷的热稳定性分析	139

5.7	稀土扩渗 PbTiO_3 陶瓷的导电机理分析	140
第6章	稀土改性导电陶瓷粉	142
6.1	导电粉的分类	142
6.2	导电粉的制备方法	145
6.2.1	BaTiO_3 粉体的制备方法	147
6.2.2	ZnO 粉体的制备方法	151
6.3	导电粉的应用	153
6.4	导电粉的发展概况	155
6.4.1	国内发展概况	156
6.4.2	国外发展概况	159
6.5	稀土改性 BaTiO_3 粉体	160
6.5.1	BaTiO_3 的掺杂改性研究	160
6.5.2	液—气共掺稀土改性钛酸钡粉体	164
6.5.3	固—气共掺稀土及金属改性钛酸钡粉体	171
6.6	稀土改性 PbTiO_3 粉体	174
6.6.1	稀土改性 PbTiO_3 粉体的电性能	174
6.6.2	La 改性 PbTiO_3 粉体的 XRD 分析	175
6.6.3	La 改性 PbTiO_3 粉体的 SEM 分析	175
6.7	稀土改性 ZnO 粉体	176
6.7.1	ZnO 粉体的研究现状	176
6.7.2	导电 ZnO 粉体的常用制备方法	178
6.7.3	ZnO 粉体的导电机理	180
6.7.4	稀土气相扩渗 ZnO 粉体	182
6.7.5	固—气共掺稀土改性 ZnO 粉体	185
第7章	掺合型导电涂料的制备	190
7.1	导电涂料的分类和组成	190
7.1.1	导电涂料的分类	190
7.1.2	掺合型导电涂料的组成	198
7.2	复合型导电涂料的导电机理	202
7.3	导电涂料的制备方法	203
7.4	导电涂料主要组分的选择	205

7.4.1	导电粉体的选择	205
7.4.2	成膜物质和固化剂的选择	206
7.4.3	稀释剂的选择	208
7.4.4	添加剂的选择	208
7.5	导电涂料的主要影响因素研究	209
7.5.1	导电涂料表面状态的影响因素	209
7.5.2	导电涂料沉降时间的影响因素	214
7.5.3	导电涂料固体含量的影响因素	217
7.5.4	导电涂料黏度的影响因素	218
7.5.5	导电涂料干燥时间的影响因素	218
7.5.6	导电涂料电阻率的影响因素	219
7.6	BaTiO ₃ 陶瓷粉导电涂料的制备与性能	221
7.6.1	导电涂料的配方确定和性能参数	222
7.6.2	导电涂料的红外分析	222
7.6.3	导电涂料的扫描电镜分析	223
7.7	PbTiO ₃ 陶瓷粉导电涂料的制备与性能	224
7.7.1	PbTiO ₃ 陶瓷粉导电涂料的制备	224
7.7.2	PbTiO ₃ 陶瓷粉导电涂料的影响因素确定	224
7.8	水性导电防腐涂料的制备与表征	225
7.8.1	水性导电防腐涂料的制备工艺	226
7.8.2	水性导电防腐涂料的影响因素	226
7.8.3	水性导电防腐涂料的性能分析	229
7.9	导电涂料的研究现状与发展趋势	233
7.9.1	导电涂料的应用领域	233
7.9.2	国外研究现状	234
7.9.3	国内研究现状	235
7.9.4	发展趋势	236
第8章	稀土改性陶瓷粉导电胶的制备	238
8.1	导电胶的分类	239
8.2	导电胶的组成对性能的影响	241
8.2.1	树脂体系	241

8.2.2	导电填料	242
8.2.3	固化剂和固化工艺	244
8.2.4	稀释剂	244
8.2.5	导电胶中的助剂	245
8.3	固化技术研究	246
8.3.1	UV 固化胶黏剂的组成及其发展方向	247
8.3.2	UV 固化导电胶的固化机理及固化设备	252
8.3.3	UV 固化导电胶的应用及发展趋势	253
8.4	导电胶的导电原理	254
8.5	导电胶的制备与性能研究	257
8.5.1	导电胶的制备方法	257
8.5.2	金属粉导电胶的性能	257
8.5.3	稀土改性 AZO 粉体导电胶的性能	259
8.6	导电胶的研究现状与发展趋势	261
8.6.1	导电胶的现状及其存在问题	261
8.6.2	导电胶的研究进展	263
8.6.3	导电胶的发展趋势	265
	参考文献	267

第 1 章 稀土相关知识

1.1 稀土元素简介

化学元素周期表中的镧系元素—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),以及与镧系元素密切相关的两个元素—钪(Sc)和钇(Y),称为稀土元素(Rare Earth),简称稀土(RE、Re 或 R)。

稀土元素最初是从瑞典产的比较稀少的矿物中发现的,按当时的习惯,称不溶于水的物质为“土”,故称稀土。

根据稀土元素原子的电子层结构和物理化学性质,以及它们在矿物中的共生情况和离子半径将 17 种稀土元素分为二组。

轻稀土(又称铈组)包括:镧、铈、镨、钕、钷、钐、铕、钆。

重稀土(又称钇组)包括:铽、镝、钬、铒、铥、镱、镱、钆、铈。

称铈组或钇组,是因为矿物经分离得到的稀土混合物中,常以铈或钇占优势。

镧(La)是 1839 年由瑞典人莫桑德从铈土中发现的,并借用希腊语中“隐藏”一词将其命名为“镧”。镧在压电材料、电热材料、热电材料、磁阻材料、发光材料、储氢材料、光学玻璃、激光材料以及各种合金材料等领域都有广泛应用。也可用于催化剂的制备及光转换农用薄膜等方面,并具有促进农作物的种子萌发,促进根系生长,促进植物光合作用等功效。在国外,科学家把镧对作物的作用赋予“超级钙”的美称。

铈(Ce)是 1803 年德国人克劳普罗斯,瑞典人乌斯伯齐力、希生格尔发现的,为纪念 1801 年发现的小行星——谷神星而命名为铈。铈主要作为玻璃添加剂,大量应用于汽车玻璃。不仅能防紫外线,还可降低车内温度,从而节约空调用电。目前铈也应用到汽车尾气净化催化剂中,可有效防止大量汽车废气排到空气中。硫化铈可以取代铅、镉等对环境和人类有害的金属应用到颜料中,可对塑料着色,也可用于涂料、油墨和纸张等行业。另外,铈在固体激光器、抛光粉、储氢材料、热电材料、铈钨电极、陶瓷电容器、压电陶瓷、铈碳化硅磨料、燃料电池、汽油催化剂、永磁材料、各种合金钢及有色金属等方面也有广泛应用。

镨(Pr)1885 年奥地利人韦尔斯巴赫成功地将“镨钕”分离,一个取名为“钕”,

另一个则命名为“镨”。镨是用量较大的稀土元素，主要用于玻璃、陶瓷和磁性材料中。选用廉价的镨钕金属代替纯钕金属制造永磁材料，其抗氧化性能和力学性能明显提高，可加工成各种形状的磁体。镨也用于石油催化裂解，如以镨钕富集物的形式加入 Y 型沸石分子筛中制备的石油裂解催化剂，具有较高的活性、选择性和稳定性。镨还可用于磨料抛光和光纤等领域。

钕(Nd) 钕是伴随着镨元素而诞生的，且在稀土领域扮演着重要角色。金属钕的最大用户是钕铁硼永磁材料，钕铁硼磁体磁能积高，被称作当代“永磁之王”，广泛用于电子、机械等行业。钕还应用于有色金属材料，在镁或铝合金中添加 1.5% ~ 2.5% 钕，可提高合金的高温性能、气密性和耐腐蚀性，广泛用作航空航天材料。掺钕的钇铝石榴石可产生短波激光束，在工业上广泛用于厚度在 10mm 以下薄型材料的焊接和切削；在医疗上掺钕钇铝石榴石激光器可代替手术刀用于摘除手术或消毒创伤口。钕也用于玻璃和陶瓷材料的着色以及橡胶制品的添加剂。随着稀土科技领域的拓展和延伸，钕元素将会有更广阔的利用空间。

钷(Pm) 是 1947 年由马林斯基、格伦丹宁和科里尔从原子能反应堆用过的铀燃料中分离出来的，并根据希腊神话中的普罗米修斯命名为钷。钷为核反应堆产生的人造放射性元素。钷可用作热源，为真空探测和人造卫星提供辅助能量。也可用于制造钷电池，作为导弹制导仪器及钟表的电源。此外，钷还用于便携式 X 射线仪、荧光粉以及航标灯中。

钐(Sm) 是 1879 年波依斯包德莱从钕钇矿得到的“镨钕”中发现的新的稀土元素，并根据这种矿石的名称命名为钐。钐呈浅黄色，是钐钴系永磁体 SmCo_5 和 $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ 的原料。氧化钐还用于陶瓷电容器和催化剂领域。另外，钐可用作原子能反应堆的结构材料、屏蔽材料和控制材料，使核裂变产生的巨大能量得以安全利用。

铕(Eu) 是 1901 年德马凯从“钐”中发现的新元素，根据欧洲(Europe)一词命名为铕。氧化铕大部分用于荧光粉(Eu^{3+} 用于红色荧光粉的激活剂， Eu^{3+} 用于蓝色荧光粉)。 $\text{Y}_2\text{O}_3\text{:Eu}^{3+}$ 是发光效率、涂敷稳定性、回收成本等最好的荧光粉。近年来氧化铕还用于新型 X 射线医疗诊断系统的受激发射荧光粉。氧化铕还可用于制造有色镜片和光学滤光片，用于磁泡储存器件，在原子反应堆的控制材料、屏蔽材料和结构材料中也有广泛应用。

钆(Gd) 1880 年瑞士的马里格纳克将“钐”分离成两个元素，其中一个被证实是钐元素，另一个元素经波依斯包德莱的研究确认命名为钆。钆的主要用途有：
①其水溶性顺磁络合物在医疗上可提高人体的核磁共振(NMR)成像信号。
②其硫化物可用作特殊亮度的示波管和 X 射线荧光屏的基质栅网。
③钆石榴石中的钆是磁泡记忆存储器中理想的单晶片。
④可用作固态磁致冷介质。
⑤用作控制核电站的连锁反应级别的抑制剂，以保证核反应的安全。
⑥用作钐钴磁体的添

加剂,以提高性能的温度稳定性。另外,氧化钇与镧一起使用,有助于玻璃化区域的变化和提高玻璃的热稳定性。氧化钇还可用于制造电容器、X射线增感屏。钇及其合金在磁致冷方面的应用研究也已取得突破性进展,室温下采用超导磁体、金属钇或其合金为致冷介质的磁冰箱已经问世。

铽(Tb)是1843年瑞典的莫桑德通过对钇土的研究而发现并命名的。铽主要应用于高技术领域:①其荧光粉用于三基色荧光粉中的绿粉的激活剂,如铽激活的磷酸盐基质、铽激活的硅酸盐基质、铽激活的铈镁铝酸盐基质,在激发状态下均发出绿色光。②磁光储存材料,近年来铽系磁光材料已达到大量生产的规模,用Tb-Fe非晶态薄膜研制的磁光盘作为计算机存储元件,其存储能力提高10倍~15倍。③磁光玻璃,含铽的法拉第旋光玻璃是制造在激光技术中广泛应用的旋转器、隔离器和环形器的关键材料。特别是铽镨铁磁致伸缩合金(Terfenol)的开发研制,开辟了铽的新用途。铽镨铁开始主要应用于声纳领域,目前已广泛应用于多种领域,从燃料喷射系统、液体阀门控制、微定位到机械致动器、太空望远镜的调节机构和飞机机翼调节器等领域。

镨(Dy)1886年法国人波依斯包德莱成功地将钇分离成两个元素,一个仍称为钇,另一个则根据“难以得到”的意思命名为镨。镨的最主要用途有:①作为钕铁硼系永磁体的添加剂使用,添加2%~3%左右的镨,可提高其矫顽力。②用作荧光粉激活剂,三价镨是单发光中心三基色发光材料的激活离子,它主要由两个发射带组成,一为黄光发射,另一为蓝光发射,掺镨的发光材料可作为三基色荧光粉。③镨是制备磁致伸缩合金铽镨铁合金的必要原料,能使一些机械运动的精密活动得以实现。④镨金属可用做磁光储存材料,具有较高的记录速度和读数敏感度。⑤以碘化镨的形式用于镨灯的制备,镨灯具有亮度大、颜色好、色温高、体积小、电弧稳定等优点,已用于电影、印刷等照明光源。⑥由于镨元素具有中子俘获截面大的特性,在原子能工业中用来测定中子能谱或用做中子吸收剂。⑦也可用作磁致冷用磁性工作物质。

钬(Ho)是1879年瑞典人克利夫发现并以瑞典首都斯德哥尔摩命名的。钬的应用领域还有待进一步开发,用量不是很大,目前其主要用途有:①用作金属卤素灯添加剂,主要使用碘化钬,在电弧区可以获得较高的金属原子浓度,大大提高了辐射效能。②用作钕铁或钕铝石榴石的添加剂,掺钬的钕铝石榴石可发射2 μm 激光,人体组织对2 μm 激光吸收率高,用Ho:YAG激光器进行医疗手术时,不但可以提高手术效率和精度,而且可使热损伤区域减至更小。钬晶体产生的自由光束可消除脂肪而不会产生过多的热量,从而减少对健康组织的热损伤。③在磁致伸缩合金Terfenol中,也可以加入少量的钬,降低合金饱和磁化所需的外场。另外,用掺钬的光纤可以制作光纤激光器、光纤放大器、光纤传感器等光通信器件,在光纤通信迅猛发展的今天将发挥更重要的作用。

铒(Er)是1843年瑞典的莫桑德发现的。铒的光学性质非常突出,成为关注的焦点:① Er^{3+} 在1550nm处的光发射具有特殊意义,因为该波长正好位于光纤通信的光学纤维的最低损失,铒离子受到波长980nm、1480nm的光激发后,从基态跃迁至高能态,当处于高能态的 Er^{3+} 再跃迁回至基态时发射出1550nm波长的光,1550nm频带的光在石英光纤中传输时光衰减率最低(0.15dB/km),几乎为下限极限衰减率。因此,光纤通信在1550nm处作信号光时,光损失最小。如果把适当浓度的铒掺入合适的基质中,可依据激光原理作用,放大器能够补偿通信系统中的损耗,因此在需要放大波长1550nm光信号的电信网络中,掺铒光纤放大器是必不可少的光学器件。目前掺铒的二氧化硅纤维放大器已实现商业化。②掺铒的激光晶体及其输出的1730nm激光和1550nm激光对人的眼睛安全,大气传输性能较好,对战场的硝烟穿透能力强,保密性好,不易被敌人探测,照射军事目标的对比度较大,已制成军事上应用的便携式激光测距仪。③ Er^{3+} 加入到玻璃中可制成稀土玻璃激光材料,具有输出脉冲能量大、输出功率高的特点。④ Er^{3+} 还可做稀土转换激光材料的激活离子。⑤铒也可用于眼镜片玻璃、结晶玻璃的脱色和着色等。

铥(Tm)是1879年瑞典的克利夫发现并以斯堪迪那维亚的旧名Thule而命名的。铥广泛应用于医用轻便X光机射线源、临床诊断和治疗肿瘤、X射线增感屏荧光粉激活剂以及新型照明光源金属卤素灯和稀土玻璃激光材料等领域。

镱(Yb)是1878年查尔斯和马利格纳克在“铒”中发现的新稀土元素并由伊特必命名为镱。镱主要用于热屏蔽涂层材料、磁致伸缩材料、测定压力的镱元件、磨牙空洞的树脂基填料、荧光粉激活剂、无线电陶瓷、电子计算机记忆元件(磁泡)添加剂和玻璃纤维助熔剂以及光学玻璃添加剂等。

镱(Lu)是1907年韦尔斯巴赫和尤贝恩用不同的分离方法从“镱”中得到的新元素,韦尔斯巴赫将其命名为Cp(Cassiopeium),尤贝恩根据巴黎的旧名Lutece将其命名为Lu(Lutetium)。后来发现Cp和Lu是同一元素,统一称为镱。镱主要用于:①制造某些特殊合金。例如镱铝合金可用于中子活化分析。②稳定的镱核素在石油裂化、烷基化、氢化和聚合反应中起催化作用。③作为钇铁或钇铝石榴石的添加元素,改善性能。④磁泡储存器的原料。⑤晶体生长和改性。掺镱四硼酸铝钇钷在光学均匀性和激光性能方面均得到显著改善。此外,镱还用于电池技术以及荧光粉的激活剂等,在电致变色显示和低维分子半导体中也具有潜在用途。

钇(Y)是1788年瑞典军官卡尔·阿雷尼乌斯发现了一种外观像沥青和煤的黑色矿物,1794年芬兰化学家约翰·加多林分析了这种矿物样品,发现其中除铍、硅、铁的氧化物外,还含有约38%的未知元素的氧化物,1797年瑞典化学家埃克贝格确认了这种“新土”并命名为钇土。钇是一种用途广泛的金属,主要用途有:①钢铁及有色合金的添加剂。钇能够增强不锈钢的抗氧化性和延展性,改善合金的综合性能。例如,在Al-Zr合金中加入少量富钇稀土,可提高合金导电率;

在铜合金中加入钇,可提高其导电性和机械强度。②用含钇 6% 和铝 2% 的氮化硅陶瓷材料可研制发动机部件。③用功率 400W 的钇钼铝石榴石激光束可对大型构件进行钻孔、切削和焊接等机械加工。④由 Y - Al 石榴石单晶片构成的电子显微镜荧光屏,荧光亮度高,对散射光的吸收低,抗高温和抗机械磨损性能好。⑤含钇达 90% 的高钇结构合金,可应用于航空和其它要求低密度和高熔点的场合。⑥掺钇 SrZrO₃ 高温质子传导材料,对于燃料电池、电解池和要求氢溶解度高的气敏元件的生产,具有重要的意义。此外,钇还用于耐高温喷涂材料、原子能反应堆燃料的稀释剂、永磁材料添加剂以及在电子工业中作吸气剂等。

钪(Sc)是 1879 年瑞典化学教授尼尔森和克莱夫同时在稀有的矿物硅铈钇矿和黑稀金矿中发现的一种新元素。钪与钇和镧系元素相比,具有离子半径小、氢氧化物碱性弱等特点。钪能与热水作用放出氢,也易溶于酸,是一种强还原剂。在冶金工业中,钪常用于制造合金,以改善合金的强度、硬度和耐热性能。如,在铁水中加入少量的钪,可显著改善铸铁的性能;少量的钪加入铝中,可改善其强度和耐热性。在电子工业中,钪可用于研制各种半导体器件,含钪的铁氧体在计算机磁芯中也颇有前途。在化学工业中,钪化合物可用作酒精的脱氢及脱水剂,也用作生产乙烯和用废盐酸生产氯时的催化剂。在玻璃工业中,可以制造含钪的特种玻璃。在电光源工业中,含钪和钠制成的钪钠灯,具有效率高和光色正的优点。在医学上,用⁴⁶Sc 医治癌症有发展前景。

1.2 稀土资源

1.2.1 稀土赋存状态

稀土元素在地壳中主要以矿物形式存在,其赋存状态主要有三种:①矿物的基本组成元素。稀土以离子化合物形式赋存于矿物晶格中,构成矿物必不可少的成分,如独居石、氟碳铈矿等。②矿物的杂质元素。以类质同相置换的形式,分散于造岩矿物和稀有金属矿物中,如磷灰石、萤石等。③呈离子状态被吸附于矿物的表面或颗粒间。如各种粘土矿物、云母类矿物。这类状态的稀土元素较容易提取。

已经发现的稀土矿物约有 250 种,但具有工业价值的稀土矿物只有 50 种 ~ 60 种,具有开采价值的仅有 10 种左右,目前用于工业提取稀土元素的矿物主要有氟碳铈矿、独居石矿、磷钇矿和风化壳淋积型矿,独居石矿和氟碳铈矿中轻稀土含量较高,磷钇矿中重稀土和钇含量较高。

1.2.2 世界稀土资源

稀土元素在地壳中丰度并不稀少,只是分散而已。虽然稀土的绝对量很大,但

能真正成为可开采的稀土矿并不多,而且在世界上分布极不均匀,主要集中在中国、美国、印度、苏联、南非、澳大利亚、加拿大、埃及等几个国家,其中中国的占有率最高。稀土的储量分布见表1-1。

表1-1 1998年世界稀土储量(REO,万吨)

国 家	工业储量	远景储量	国 家	工业储量	远景储量
中国	4300	4800	马来西亚	3	3.5
苏联	1900	2100	南非	39	40
美国	1300	1400	斯里兰卡	1.2	1.3
澳大利亚	520	580	泰国	0.1	0.11
印度	110	130	刚果	0.1	0.1
扎伊尔	100	100	其它	2100	2100
加拿大	94	100	总计	10000	11000
巴西	28	31			

注:来源于《世界稀土经济》(第十一版)

中国是一个名符其实的稀土资源大国。稀土资源极为丰富,分布也极其合理,主要稀土矿有白云鄂博稀土矿、山东微山稀土矿、冕宁稀土矿、江西风化壳淋积型稀土矿、湖南褐钨铋矿和漫长海岸线上的海滨砂矿等。

美国的稀土资源主要有氟碳铈矿、独居石矿及在选别其它矿物时作为副产品可回收的黑稀土矿、硅铍钇矿和磷钇矿等。

我国拥有得天独厚的稀土资源,随着技术经济时代的到来和稀土应用的不断普及深入,稀土产业将得到健康和迅速发展,不但会对我国的经济建设发挥重要作用,对世界经济的繁荣发展也必将作出巨大贡献。

1.3 稀土元素的主要物理化学性质

稀土元素的应用性能与稀土元素的性质密切相关。原子和离子半径是决定晶体的构型、硬度、密度和熔点等物理性质的重要因素。稀土元素的主要物理性质见表1-2。

稀土金属除了镨、铽呈淡黄色外,其余均为银白色有光泽的金属。通常由于稀土金属易被氧化而呈暗灰色。

镧系金属的物理性质有一定的变化规律,但铈和镱有明显异常。这是因为铈和镱的原子体积不仅不随原子序数的增加而减小,反而却增大很多,密度也减小很多,主要是因为它们的4f亚层的电子处于半充满或全充满状态,电子屏蔽效应好,原子核对6s电子的吸引力减小。稀土金属的硬度不大,镧、铈与锡相似,一般情况