

* 学部活动 *

稀土材料——21世纪的新材料*

苏 锵

(长春应用化学研究所 长春 130022)

摘要 文章阐述了稀土的特性及其在新材料中的应用,当前研究开发的热点,以及发展稀土新材料的几个化学课题,就其中需加强的薄弱环节提出了建议。

关键词 稀土,新材料,化学

1 稀土的特性及其在新材料中的应用

稀土的特异性能来自于它们特异的电子构型。从镧到镥,随着原子序从57至71的增大,在内层的4f轨道中逐一填充电子。这些4f电子被外层完全充满的 $5s^2$ 和 $5p^6$ 电子所屏蔽。4f电子不同的运动方式,使稀土具有不同于周期表中其它元素的光、磁和电学等物理和化学特性。

(1)4f电子在不同能级之间的跃迁(f-f跃迁和f-d跃迁),使稀土的发光和光吸收别具一格,在发光与激光等光学材料中获得多方面的应用。在具有未充满4f电子的13个三价稀土(从 Ce^{3+} 到 Yb^{3+})离子的 $4f^n$ 组态中($n=1-13$),共有1639个能级,不同能级之间可能发生的跃迁数目高达192177个。因此,稀土是一个巨大的发光材料宝库。但目前只有48个跃迁用于激光材料,为数很少的跃迁用于发光材料。可见,稀土作为光学材料的潜力是很大的。

(2)稀土元素在4f组态中的未成对电子数可高达7个,多于d过渡元素在d层的未成对电子数(最多只有5个)。这些4f电子的自旋运动、轨道运动和较强的自旋-轨道耦合作用以及它们与周围环境的间接交换作用,使稀土的磁性不同于铁、钴、镍等d族过渡元素,具有很大的顺磁磁化率、饱和磁化强度、磁各向异性、磁致伸缩、磁光旋转和磁卡效应,因而稀土在永磁材料、磁致伸缩材料、磁光材料、磁致冷材料等各方面获得广泛的应用。

(3)在稀土与d过渡离子形成的层状结构骨架中,稀土常可稳定有利于载流子运输的结构。而且,当三价稀土离子被不等价的离子(如二价的碱土离子)取代时,可导致与其共存于同一化合物中的一些d过渡离子的价态、自旋状态和电子的离域程度发生变化,从而引起导电性能的变化。近年已利用这一特性发现钇钡铜氧高温超导体、固体氧化物燃料电池(SOFC)的电极材料等,使稀土成为探寻新型半导体、电子导体和离子导体以及高温超导体等电学材料的重要对象。

* 中国科学院第八次院士大会学术报告
收稿日期:1996年6月8日

2 稀土新材料的研究开发热点

基于上述特性,稀土已在信息、能源和环保等方面所需要的新材料中发挥日益重要的作用,形成了下列几个研究与开发热点:

2.1 光学材料

在信息传输方面,用于光通讯所需稀土光纤、光纤放大器及微小型激光器,可调谐激光器,蓝绿色激光器和上转换激光器。在信息显示方面,用于稀土发光材料,特别是蓝、绿、红等颜色发光材料。在信息的光存储方面,发展以金属间化合物薄膜制成的光盘;利用变价稀土的光谱烧孔;利用SmS等硫属化合物单晶的激光导致相变和X射线成象等存储方式。此外,还用于研制各种稀土玻璃与单晶。

2.2 磁性材料

烧结磁体、粘结磁体、非晶态磁性薄膜等永磁材料将进一步发展,成为大量应用稀土的主要领域,新的永磁、磁致伸缩、磁致冷等材料的探寻,将推动稀土金属间化合物的研究。巨磁阻材料的应用,将有可能扩大计算机硬盘的容量,制成磁驱动开关,降低集成电路的能源消耗。稀土磁光材料将在磁光存储、光纤通讯、集成光学等方面,得到进一步的发展。

2.3 储氢材料

稀土镍氢电池将取代污染环境的镍镉电池而作为新的能源,并有可能用于电动汽车。在CO₂使全球变暖、使用氟氯碳氢化合物致冷而破坏臭氧层和环境的今天,急需发展新的热利用、热输运和致冷系统。以稀土储氢材料作为热泵,利用太阳能和工业废热,有可能实现无污染、节能的空调。稀土储氢材料是又一类氢化的催化剂,可使污染环境的CO氢化成甲烷,使CO₂甲烷化。由于发展此类材料的需要,将推动稀土金属间化合物和合金的研究。

2.4 导电材料

具有高温导电性能的不等价离子取代的ABO₃(A=稀土或碱土)钙钛矿型稀土化合物将是固体氧化物燃料电池的重要研究对象。掺Li⁺和Ag⁺的非化学计量的稀土化合物,将有可能为微型化电池提供固体电解质。稀土高温超导电材料的研究和应用,仍是一个热门的课题。

2.5 高分子材料

塑料等高分子材料将成为继钢铁之后用量最多的一大产业。含稀土的高分子材料已用于粘结磁体、光转换农膜和具有我国特色的稀土橡胶等方面;利用稀土的纳米微粉填充在塑料中已出现一些有趣的性能;稀土在发展功能高分子材料中,将发挥日益引人注目的作用。

3 发展稀土新材料的几个化学课题

3.1 非化学计量化合物与缺陷化学

很多有应用价值的稀土材料都是非化学计量的、或存在缺陷的、或存在镶嵌原子的化合物。缺陷给材料带来不利的影响;另一方面,缺陷的存在正是制备探测辐射剂量的固体剂量器和制备X射线的成像材料所必需。利用带电子的空位缺陷也可作为一些变价稀土的还原剂,即使在空气中不使用化学还原剂,也可以合成出含二价稀土的发光材料。制备非化学计量化合物并产生缺陷的最有效和简易的方法,就是利用不等价离子的相互取代,以此可产生很多重要的稀土材料。

3.2 低维化合物

近年在这类化合物中已发现一些重要的电学材料,其中对层状化合物的研究最为活跃,特

别是对 ABO_3 钙钛矿型化合物和 A_2BO_4 (K_2NiF_4) 型化合物的研究最多。高温超导体 $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ 就是由此衍生出来的。为探寻新的高温超导体, 现已发展研究层数更多的含过渡元素 B 的 Ruddlesden-Popper 型的复合氧化物 $A_{n+1}B_nO_{3n+1-x}$, 以及探寻不含铜的高温超导体系、钙钛矿型的巨磁阻材料 $La_{1-x}A'_xMnO_3$ 和 SOFC 的电极材料。

3.3 变价稀土化合物

稀土的稳定价态是三价。现已发现其中有 5 个可制成四价、6 个可制成二价的固体化合物, 并观察到价态起伏现象, 实现了 Tb^{3+} 的光氧化和萃取分离。在稀土的分离流程中引入氧化还原的方法, 是研究新分离流程的重要途径。变价稀土(如 Ce^{4+} 和 Sm^{2+}) 常是优良的催化剂, 其中 Ce 已成为用量日益增多的处理汽车尾气的催化剂, Sm^{2+} 已成为有机合成的一种重要催化剂, Eu^{2+} 已广泛用作发蓝光的磷光体和 X 射线增感屏。在即将到来的世纪里, 由我国学者发现新的变价稀土元素是完全可能的。

3.4 不含氧的化合物

稀土复合氧化物易于在有空气条件下制备, 今后仍然是探寻稀土新材料的重要来源。但不含氧的稀土化合物已日益增加, 如卤化物、硫属化合物、氮属化合物和硼化物等已显示出不同于含氧化合物的特性, 并产生了一些新材料。这是一个尚待开发、可提供大量稀土新材料的宽广领域。

3.5 金属间化合物

除了永磁、储氢、磁致伸缩等材料是一类高附加值的、量大面广可加以利用的稀土金属间化合物外, 近年, 一类含 Ce 和 Yb 的重费米子化合物引起了国际上的兴趣, 有可能从中发现一些超导材料和电学材料。

3.6 功能配合物

在医疗诊断方面, 稀土的双功能配合物制成的“荧光药物”可用于荧光免疫分析, 代替“放射性药物”; Gd 的顺磁配合物可制成的“磁性药物”, 用于诊断的核磁成像; 在超分子化学中, 利用发荧光的稀土离子的天线效应, 可作为发光元件而进行组装。一些稀土配合物的 LB 膜具有很大的非线性系数。

4 几点建议

为发展稀土新材料, 建议加强以下几个薄弱环节:

(1) 加强纯稀土金属制备和金属间化合物的研究。(2) 在京外地区增加液氮供应点, 为开展稀土光、电、磁等低温性能的测定和研究创造条件。(3) 对一些长期积压、目前暂未找到广泛用途的稀土产品如 Dy、Gd、Er、Tm、Yb 等, 加强应用研究工作。(4) 提高一些稀土的纯度。例如, 发光材料用高纯级的 Gd_2O_3 作原料, 其性能将优于目前已广泛使用的 Y_2O_3 。(5) 镧系(4f) 和镧系(5f) 是性能密切相关的两族元素, 必须加强彼此间研究工作的联系、合作与交流。(6) 为加强稀土新材料研究, 除需继续更新和增添测试性能、表征的仪器外, 还需要增加材料合成与加工的仪器设备。(7) 加强各学科之间、需求之间的信息与学术交流, 科研、开发和生产之间的接力合作, 材料、器件和整机之间的衔接配合。机不可失, 我们怀着历史的紧迫感, 迎接发展稀土新材料的机遇和挑战, 开垦这一片“希望之土”。