

稀土纳米材料的研究进展

刘铃声^{1,2}, 许延辉^{1,2}, 熊晓柏^{1,2}, 曹鸿璋^{1,2}, 孟志军^{1,2}, 王英杰^{1,2}

(1. 包头稀土研究院, 内蒙古 包头 014030;

2. 稀土冶金及功能材料国家工程研究中心, 内蒙古 包头 014030)

摘 要: 稀土纳米材料的研究有助于发展和开拓新材料, 是当前研究的热点。本文就稀土纳米粉体、稀土纳米薄膜、稀土纳米催化材料、稀土纳米陶瓷、稀土纳米磁性材料、稀土纳米发光材料、稀土纳米光学材料、稀土纳米贮氢材料等研究进展进行了阐述。

关键词: 稀土; 纳米; 材料

中图分类号: TB383

文献标识码: A

文章编号: 1004-0277(2012)06-0084-06

纳米是一个长度单位, 为 10^{-9} m, 大约 3 ~ 4 个原子的宽度。材料的纳米化将赋予材料许多不同于宏观的特性, 纳米粒子具有表面效应、体积效应、量子尺寸效应及宏观隧道效应, 使粒子在保持原有物理和化学性质的同时, 在电学、磁学、光学、力学、热学、化学等方面表现出奇特的性能。稀土元素原子结构特殊, 内层 4f 轨道未成对电子多、原子磁矩高; 电子能级极其丰富, 比周期表中所有其它元素电子能级跃迁的数目多 1 ~ 3 个数量级; 稀土金属活泼, 几乎可与所有元素发生作用, 容易失去电子形成多种价态多配位数(从 3 到 12)的化合物, 因此稀土被认为是新光源、新磁源、新能源等新材料的宝库, 同时也是改造传统产业、提升传统产品的“维生素”。当今世界每六项新技术的发明, 就有一项离不开稀土, 稀土是 21 世纪战略资源, 所以研究稀土纳米材料的应用尤为重要。

1 稀土纳米材料的研究进展

1.1 稀土纳米粉体

稀土化合物纳米粉体, 既是一种新材料, 又是一种新材料的原料。目前实验室和工业上制备稀土纳米粉体的方法有: 溶胶-凝胶法、沉淀法、水解法、燃烧法、热分解法等。徐国纲^[1]等以三乙醇胺和氨水为凝胶剂, 利用溶胶-凝胶方法制备了组成为

$Y_2(OH)_{5.14}(NO_3)_{0.86}H_2O$ 的前驱体在 500 °C 保温 2 h, 在 1000 °C 煅烧 2 h 得到了结晶度高、分散性好、平均粒径为 50 nm、近球形的 Y_2O_3 纳米粉体。刘志强^[2]等在 $CeCl_3$ 溶液中加入 PEG 活性剂, 碳铵为沉淀剂, 用沉淀法制备出 50 nm 的氧化铈。韩陈^[3]等以氯化镧和尿素为原料, 采用尿素水解法, 在 0.1 mol/L 氯化镧溶液中, 溶液温度控制在 80 °C ~ 90 °C, 边搅拌边滴加 0.2% CTMAB 的 0.6 mol/L 尿素溶液, 滴加完毕后, 滴加氨水溶液使反应液 pH 为 9 ~ 10, 然后超声一定时间, 制备出 10 nm ~ 20 nm 的氧化镧。王亚姣^[4]等以 $La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ 为原料, 甘油为燃烧剂, 聚乙二醇做分散剂, 调节反应物配比、pH 值、煅烧温度、煅烧时间等条件, 用低温燃烧法合成了 35 nm 颗粒均匀的 La_2O_3 粉体。潘伟^[5]等以 2-硝基苯甲酸和硝酸铈为原料利用热分解法在最佳条件下: 2-硝基苯甲酸与硝酸铈物质的量比为 2.5: 1, 溶液 pH 值 5.5, 反应时间 3 h、干燥时间 8 h, 制得了平均粒径为 15 nm 的氧化铈微粉。袁文辉^[6]等采用均相沉淀法制得颗粒为球状平均粒径 10 nm 的 CeO_2 。

1.2 稀土纳米薄膜材料

随着科学技术的发展, 对产品的性能要求也愈

* 收稿日期: 2012-02-22

作者简介: 刘铃声(1967-), 男, 内蒙古包头人, 正高级工程师, 主要从事纳米稀土氧化物产业化研究。

来愈苛刻,要求产品超细化、超薄化、超高密度化及超充填化。为了满足用户需求,使材料复合化,可在材料表面涂覆一层约 10 nm 粒径的微粉,且根据需要可以多层涂覆,各层的厚度从数纳米至数十纳米不等。薄膜制备方法分火法和湿法两大类。火法有磁控溅射法、喷雾热解法、惰性气体冷凝法、氢或惰性气氛 CVD 法等,采用等离子、激光、电子束、电弧等加热;湿法有溶胶-凝胶法、水热法、超临界水热合成法、沉淀法等。前者设备投资大,成本高,但制备的薄膜化学稳定性及机械稳定性高;后者设备投资少,成本低,易于操作。薄膜材料有金属、非金属、高分子材料和复合材料等,经过沉积、喷涂和涂覆等手段,将不同性质、不同尺度的材料组合在一起,使其表面物理和化学性能得到提高而产生新的力学、热学、光学、电磁学及催化、敏感等性能,实现改性与功能化。如在制备稀土纳米 NdFeB 双相复合永磁材料时,就应用了现代薄膜工艺中多种取向方法,在两相复合纳米薄膜中,既保持两相纳米结构,又使得硬磁相获得高度取向,从而实现高性能的各向异性纳米复合磁体。永磁薄膜在集成微波和磁光隔离器中,尤其在微型通讯器材中发挥着重要作用。另外利用永磁薄膜制做的电磁型微型马达也将推动以微型机器人为代表的微电子机械系统的研究与开发。

当前稀土纳米薄膜开发有三大类:稀土配合物纳米薄膜、稀土氧化物纳米薄膜、稀土纳米合金薄膜。目前已经制备出 CeO_2 、 Y_2O_3 、 La_2O_3 、 Nd_2O_3 、 Eu_2O_3 、 Gd_2O_3 、 Dy_2O_3 、 Er_2O_3 、 Ho_2O_3 、 Tm_2O_3 等稀土氧化物纳米薄膜, CeO_2 - ZrO_2 、 Y_2O_3 - ZrO_2 复合物及 NdFeB 永磁材料等薄膜。在信息产业、催化、能源、交通及生命医药等方面,稀土纳米薄膜也都起着重要的作用。纳米薄膜技术最大的市场为数据存储器件。(1) 纳米 CeO_2 吸收紫外线薄膜^[1]:以 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ 为原料,采用水热法在玻璃基质上制备了 CeO_2 纳米膜,制备的薄膜厚度达 100 nm,晶型较好,膜表面平整度较高,且具有优异的可见光透过性和紫外吸收特性。(2) 纳米 Ni- La_2O_3 复合薄膜^[2]:在镍表面沉积纳米 Ni- La_2O_3 复合薄膜,提高了镍材的耐高温、抗氧化性,阻止了镍离子短路扩散,改善了氧化层的生长机制和力学性能,延长了高温时的使用寿命。(3) 稀土纳米合金热电转化薄膜^[3]:Ce/Si 超点阵纳米薄膜,其热电功率系数比常规的 SiGe 薄膜和 SiGe 合金高很多倍,是很有前途的热电转化材料,已用于制备仪器仪

表及热电厂所需的热电转化材料。(4) $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7/\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 纳米多层膜材料^[4]: $(\text{YBCO})_n/(\text{PrBCO})_m$ 多层膜,用高压纯氧($\text{P}_{\text{O}_2} = 300 \text{ Pa}$)连续溅射制备,膜沉积在 $\text{SrTiO}_3(100)$ 衬底上,多层膜总厚度约为 250 nm,即 PrBCO 厚度约 10 nm, YBCO 层厚度各为 3.75 nm、7.5 nm、20 nm、30 nm、37.5 nm、56.2 nm、62.5 nm,测得高温临界温度 T 为 81.5 K ~ 90.5 K。超导磁体产生 6T 磁场,可制作电动机、输电线等。(5) 磁性记忆薄膜^[5]:在 Ni-Fe 合金中复合 Eu_2O_3 微粒($0.5 \mu\text{m} \sim 0.8 \mu\text{m}$),可用来制取磁性薄膜,提高部件 Ni- VO_2 、Ni- ThO_2 复合涂层的记忆密度,可用于制备核燃料元件、控制材料、原子能反应堆燃烧室装置及零件。(6) 铝酸镧和镧铝氧氮薄膜^[6]:可代替 SiO_2 制作场效应绝缘层,使器件尺寸缩小到数十纳米大小。(7) 稀土纳米电致变色材料:据有关资料报道,将双层玻璃中的一层涂上氧化钨,另一层涂上氧化钛铈(厚度均为 200 nm),未通电时该玻璃为透明状态,通电后变成深蓝色。这种纳米涂料超硬,耐划痕。可用于建筑材料及各种车辆的玻璃上,已实现产业化。(8) 稀土纳米 Y_2O_3 红外屏蔽涂层^[7]:粒度为 80 nm 的 Y_2O_3 ,可做红外屏蔽涂层,反射热效率高,可用于隐形飞机、潜艇、导弹等。(9) 稀土纳米掺杂的电、光致发光材料^[8]:在纳米 ZnS 中掺杂稀土纳米 La、Ce、Nd、Tb、Eu、Tm、Ho、Er、Y 等元素,用不同方法可制出性能不同的发光材料及薄膜,用于制取电致发光、光致发光和阴极射线等光显示屏,还可用于涂料、油漆、橡胶、玻璃的染色过程及光学器件、透镜等。(10) 纳米光转化材料^[9]:有 Pd/Y、Pd/La 纳米材料复合膜等。

1.3 稀土纳米催化材料

稀土催化材料几乎涉及所有催化反应。纳米由于表面效应、体积效应和量子尺寸效应等,使稀土纳米技术日益引起重视。在许多化学反应中,使用稀土催化剂,若使用稀土纳米催化剂,催化活性、催化效率将大幅提高。因为纳米微粒尺寸小,表面所占的体积分数大,表面的键态和电子态与颗粒内部不同,表面原子配位不全,导致表面活性位置增加,通过对纳米微粒表面形态的研究表明,随着粒径减小,表面光滑程度变差,形成了凹凸不平的原子台阶,从而增加了化学反应的接触面,产生高扩散通道,大大增加催化反应活性点。这就意味着稀土纳米粒子催化剂具有良好的催化效果。稀土纳米催化剂一般用在石油催化裂化和汽车尾气的净化处理等方面。最

常用的稀土纳米催化材料是 CeO_2 和 La_2O_3 , 既可作催化剂和助剂, 又可以用于催化剂载体。 $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ 的氧化还原特性, 使其具有良好的储氧和放氧功能, CeO_2 是一种优良的催化剂, 将纳米粉分散在独柱石等载体上可将汽车尾气中的 H_2S 氧化成 SO_2 ^[53]; 可吸附废气中的 NO_x 、 SO_x 和 CO 等有害成分, 并与之发生反应。将纳米氧化钨引入铝-铬催化剂组成中, 制成纳米 $\text{Nd}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Cr}_2\text{O}_3$ 复合催化剂, 能改变催化剂在正辛烷脱氢和脱氢环化中的选择性, 如引入 3% Nd_2O_3 时铝-铬催化剂(8% Cr_2O_3) 用共沉淀法或浸渍法制备, 在 500 $^{\circ}\text{C}$, 当无助催化的催化剂存在时, 不饱和烃的收率为 11% ~ 13%, 芳烃收率为 34% ~ 35%, 带添加剂的催化剂则可生产 15% ~ 16% 不饱和烃, 而芳烃收率却降至 15% ~ 19%。当把 2% ~ 4.5% 的氧化钨引入铝-铬催化剂后, 环己烷脱氢时苯的收率可增加 9 倍。王丽华^[54]等采用沉淀法制备的 30 nm ~ 50 nm 的纳米 La_2O_3 催化剂, 研究了其对甲烷氧化偶联和乙烷氧化脱氢反应的催化性能, 研究表明, 纳米 La_2O_3 比商品化 La_2O_3 催化剂启动温度低 100 $^{\circ}\text{C}$, 具有较强的吸附 O_2 能力, 能在较低温度下活化甲烷和乙烷, 具有较好的低温催化性能。 CeO_2 、 La_2O_3 、 Y_2O_3 等纳米粒子可广泛应用于: 汽车燃料添加剂, 提高燃烧效率, 减少污染排放; 用作燃气燃烧催化剂, 使燃烧利用率提高 10% ~ 15%; 用作脱除废气中的有毒性的 SO_2 、 NO 、 NO_2 ; VOCs 燃烧催化净化, 提高催化剂活性、热稳定性和寿命; 在 TiO_2 纳米复合光催化剂中掺 Y^{3+} 能显著提高性能, 掺杂浓度为 1.5%, 通过苯酚光催化氧化降解研究, TiO_2 光催化活性与未掺杂的 TiO_2 相比, 其光催化活性提高 20%^[55]; 由于纳米 CeO_2 吸收紫外性能优于 TiO_2 , 可用于防晒和防涂料老化; 纳米级 GdFeO_3 复合氧化物也具有较好的光催化活性等。

采用稀土离子和分子的激活催化手段, 在禁带中增加新的表面能级, 增加活性氧自由基在可见光条件下产生光催化作用, 由此提高了材料的抗菌和空气净化效果, 纳米空调应运而生。

中国首创纳米稀土空调利用纳米材料独特的理化性能, 将合成稀土纳米材料安装于空调进风口处。该材料由多种稀土金属、稀有金属、多种氧化物经过高科技方法合成而得, 其中纳米材料和多种稀土金属、稀有金属联合作用, 构成了带有特殊化学配位结构的微孔活性中心。在空调运行时对吸入的室内空

气进行化学过滤、分解甲醛、苯类有毒有机化合物, 处理空气中的病毒、病菌, 起到真正意义上的净化空气作用。

稀土纳米材料还是塑料的优良改性变质添加剂。纳米稀土经过表面改性和分散处理, 使纳米微粒充分分散到聚丙烯等高分子体系中, 对高分子材料有催化和络合作用, 产生晶核作用, 使聚丙烯结晶速率提高近 10 倍, 使冲击强度提高 1 ~ 3 倍, 热变形温度提高 10 $^{\circ}\text{C}$ ~ 30 $^{\circ}\text{C}$ 进而提高聚丙烯的韧性、抗冲击性、热变温度等。同时氧化铈纳米粒子还对紫外线有强烈的吸收和屏蔽作用, 使高分子材料更耐老化。

1.4 稀土纳米陶瓷

纳米陶瓷粉可显著降低烧结温度, 比相同成分的非纳米粉烧结温度可降低 200 $^{\circ}\text{C}$ ~ 300 $^{\circ}\text{C}$ 。陶瓷中添加纳米 CeO_2 可降低烧结温度, 抑制晶格生长, 提高陶瓷的致密性。在 ZrO_2 中添加 Y_2O_3 、 CeO_2 或 La_2O_3 等稀土元素, 可防止 ZrO_2 高温相变和变脆, 得到 ZrO_2 相变增韧陶瓷结构材料。将稀土激活光催化复合材料加在釉料配方中, 可制备抗菌陶瓷。使用超细或纳米级的 CeO_2 、 Y_2O_3 、 Nd_2O_3 、 Sm_2O_3 等制备的电子陶瓷(电子传感器、PTC 材料、微波材料、电容器、热敏电阻等), 电性能、热性能、稳定性得到改善。纳米 Y_2O_3 、 ZrO_2 在低温烧结的陶瓷, 具有很高的强度和韧性, 用于轴承刀具等耐磨器件。 $\text{Y}_2\text{O}_3-\text{ZrO}_2$ 纳米陶瓷粉(纯度 > 99.9%), 平均粒径 30 nm, 结晶性高, 烧结材料强度和韧性高, 离子导电性能好, 可用于制造切削工具、模具、氧传感器、轴承和陶瓷发动机等部件。用纳米 Nd_2O_3 、 Sm_2O_3 等制作的多层电容微波器件, 性能大大提高。

1.4.1 纳米 $\text{ZrO}_2-\text{Y}_2\text{O}_3$ 陶瓷材料^[56]

用水热法以 ZrOCl_2 和 YCl_3 为原料加入尿素沉淀剂, 合成的纯度大于 99.99%, 平均粒径 30 nm 的陶瓷粉。具有强度高、韧性好、离子导电性强等特点, 可制作刀具、耐磨零件及陶瓷发动机部件、密封圈、陶瓷轴承等。

1.4.2 纳米 Y_2O_3 稳定的 ZrO_2 氧敏传感器

用水热法等可制取 Y_2O_3 稳定的纳米 ZrO_2 氧敏传感器, 具有使用温度低、灵敏度高、气敏通道多等特点, 装在汽车引擎上, 可监测燃料燃烧状况, 减少环境污染。

1.4.3 纳米 Y_2O_3 稳定的 $\text{ZrO}_2(3\text{Y})$ 增韧陶瓷材料^[57]

将纯度为 99% 的 $Zr(NO_3)_4$ 和 $Y(NO)_3$ 溶于蒸馏水中,并逐渐将其加入含 3% 乳化剂的二甲苯中,通入 NH_3 气,使液滴胶化,再共沸蒸馏处理,烘干,煅烧得纳米 $ZrO_2(3Y)$ 微粉,可用于制备在室温条件下具有高强度与断裂韧性的陶瓷材料。

1.5 稀土纳米磁性材料

稀土永磁材料已经历了 $SmCo_5$ 、 Sm_2Co_7 及 $Nd_2Fe_{14}B$ 三个发展阶段,目前烧结 $Nd_2Fe_{14}B$ 稀土永磁材料的磁能积已高达 432 kJ/m^3 (54 MGOe),进入规模生产。作为粘结永磁体材料的快淬 $NdFeB$ 磁粉,晶粒尺寸为 $20\text{ nm} \sim 50\text{ nm}$,为典型的纳米晶稀土永磁材料。

稀土纳米磁性材料由于尺寸小、具有单磁畴结构、矫顽力很高的特性。用于制作磁记录材料可以提高信噪比,改善图像质量。由于其体积小、可靠性高等优点,用于微型电机系统,是新一代航空、航天和航海电机发展的重要方向。用于磁存储器、磁流体、巨磁阻材料,性能可大大提高,使器件变得高性能、小型化。 $NdFeB$ 产值在逐年增长,但 $NdFeB$ 永磁体的主要缺点是居里温度偏低,化学稳定性较差。新研究方向是探索新型稀土永磁材料,如纳米复合稀土永磁材料。将软磁相与永磁相在纳米尺度范围进行复合,就可以获得具有两者优点的纳米复合稀土永磁材料。尽管目前所获得的纳米复合永磁体的最大磁能积远低于理论值($NdFeB + \alpha - Fe$ 为 800 kJ/m^3),其磁性能高于铁氧体的 $5 \sim 8$ 倍,比烧结的 $NdFeB$ 磁体稀土含量减少了 50%。目前,纳米稀土永磁合金已进入实用化阶段,能大规模生产 $Nd_2Fe_{14}B + \alpha - Fe$ ^[6],其最突出的优点是高剩磁和易充磁性。另外,因其含较少的稀土金属,故具有较好的温度稳定性、抗氧化、耐腐蚀等特点。同时铁的含量增加,可望改善合金的脆性和可加工性。这种磁体可望用于机器人、军用微特电机、火箭固体燃料分离磁极、军用大功率微波器件磁体等设备中的相关永磁元件。

1.6 稀土纳米发光和光学材料

1.6.1 纳米发光材料

纳米稀土发光材料的颗粒尺度通常小于激发或发射光波的波长,因此光场在微粒范围内可以近似为均匀的,不存在对光波的限域作用引起的微腔效应,对超细颗粒而言,尺寸变小,其比表面积亦显著增加,产生大的表面态密度。这两方面的综合作用使稀土纳米发光材料表现出很多独特的性质,将更

有利于发现新的发光材料。红色荧光粉是利用 Eu^{3+} 作为激活剂, Y_2O_3 等为基体,其质量决定了彩色电视和稀土三基色节能灯的质量,但由于 Y 、 Eu 价格昂贵,使材料的应用受到一定限制,因此为了提高红粉的发光性能,将稀土氧化物纳米化,同时尽量减少稀土用量。由于纳米荧光粉的比表面积增大,发光颗粒数增加,从而可以减少稀土三基色荧光粉的用量,致使成本降低。用粒径小于 40 nm 的稀土纳米氧化物涂在投影屏上,其视场角度增大,接近 180° 观察,视屏仍然清晰且亮度不减,颜色鲜艳,可用于背投影电显示屏。

纳米 CeO_2 有宽带吸收能力,而对可见光却几乎不吸收,因此如在玻璃中掺入纳米 CeO_2 ,则可使玻璃具有防紫外线功能,同时又不影响玻璃的透光性。纳米 CeO_2 还用于吸收荧光灯管中的 185 nm 短波紫外线,以提高灯管寿命。另外纳米 Nd_2O_3 在可见光范围内具有丰富的吸收响应,其最典型的应用是 $YAG: Nd^{3+} (Y_3Al_5O_{12}: Nd^{3+})$ 激光器,纳米 Nd_2O_3 的光学特性使得 $YAG: Nd^{3+}$ 激光器具有较大的受激辐射面积,从而激发效率高,输出功率大。稀土纳米发光材料受纳米尺寸效应的影响,呈现出很多不同于体相材料的光谱特性。如电荷迁移态的红移,发射峰谱线的宽化,猝灭浓度的升高,荧光寿命和量子效率的改变等。目前对稀土纳米材料发光性质发生变化的机理还仍然是众说纷纭,还没有建立一套有指导意义的系统理论,需要在这方面进行更加深入地研究以便为稀土纳米发光材料的应用提供理论和实验依据。

1.6.2 纳米光学材料

利用纳米颗粒的特殊光学性质制备光学材料在日常生活和高技术得到广泛应用。稀土纳米粒子的光学性能正在开拓。

CeO_2 具有高折射率和高稳定性,纳米 CeO_2 薄膜可以用于制备各种光学薄膜,如微充电电池的减反射膜,还可以做各种增透膜、保护膜和分光膜。用纳米 CeO_2 制成的汽车玻璃抗雾膜,平均厚度只需 $30\text{ nm} \sim 60\text{ nm}$,能有效防止在汽车玻璃上形成雾气。太阳光长期暴晒,对人体就会带来危害,发生急性皮炎,促进皮肤老化,甚至患皮肤癌。日光中对皮肤造成损伤的光线是中波紫外 $UVB(280\text{ nm} \sim 320\text{ nm})$ 和长波紫外 $UVA(320\text{ nm} \sim 400\text{ nm})$ 。它们对皮肤的损害具有累积性且不可逆,会导致皮肤癌,特别是高纬度、高海拔地区。 CeO_2 纳米粒子在 300

nm ~ 450 nm 范围内有宽的吸收带,并随着粒径减小,吸收带红移,对紫外光具有良好的吸收性能,可以用于制备紫外吸收材料。国外已将 CeO_2 用于防晒霜。作者研究表明,纳米 CeO_2 对紫外光吸收性能优于常用的 TiO_2 是更好的紫外吸收剂。用纳米 CeO_2 作为紫外吸收剂,可望用于防止塑料制品紫外照射老化,坦克、汽车、舰船、储油罐等的紫外老化。纳米涂层材料是近年来纳米材料研究的热点,主要的研究聚集在功能涂层上。美国采用 80 nm 的 Y_2O_3 作为红外屏蔽涂层,反射热的效率很高,在玻璃等产品表面上涂覆,可减少光的透射和热传递效果,产生隔热作用。利用纳米 Y_2O_3 对红外线的吸收作用,涂覆于织物上制成军服,可保温和夜间行动的保密性。

1.7 稀土纳米贮氢材料

为了解决能源、环境、资源等问题,贮氢材料的开发已成为当前材料的研究热点,碳纳米管、纤维类成本高,高比表面活性炭的贮氢温度又太低,应用范围受限,用有机液体贮氢脱氢困难;而用稀土纳米合金材料贮氢成本较低,可大规模生产。贮氢合金是由可吸氢的金属 A (Mg、Ti、Zr、V、Ca、Hf 和稀土元素 La 等) 和不吸氢的金属 B (Ni、Co、Cr、Fe、Mn、Cu、Zn、Al) 组成,合金的性能与 A 和 B 的组合关系有关,主要用于制作镍氢电池负极,它以易活化、平台平坦、滞后小、抗中毒性好等优点而被认为是理想的材料,为了降低成本,多用混合稀土金属或富 La 混合稀土取代金属 La,材料成本可大幅降低。以 LaNi_5 为代表的 AB_5 型贮氢合金材料在 Ni/MH 电池中得到广泛应用。用快淬法制备的具有纳米晶格结构的贮氢材料,呈现出较好的吸放氢电动力学特性,但是由于熔体在由液态变为固态的急冷过程中会产生内应力、无序化以及品格缺陷,因此它的吸放氢循环稳定性比较差,具体表现在它的比容量衰减速度较快,不能满足制备 Ni/MH 电池对合金粉技术性能的要求。对合金进行热处理,是消除内应力、无序化和品格缺陷等缺点的有效方法。经过热处理后的合金,可以有效地提高它的吸放氢循环的稳定性,但是必须严格控制热处理的工艺条件,使热处理后的合金尽量避免晶格变大和纳米晶的结晶构型不受破坏,在保持较高比容量的同时,又具有很好的电化学充放电循环稳定性。近年来引起了许多科研工作者的关注。卢其云^[21]等用快淬法制备纳米晶稀土贮氢合金,经 950 °C 退火 2 h,再在 800 °C 退

火 1 h 两个阶段热处理后的合金仍能保持纳米晶结构,用 2C 充放电 300 次循环后,其比容量由初始的 305.1 mA · h/g 下降至 269.9 mA · h/g,比容量下降了 11.5%,用该合金制成电极各项技术指标已达到电池生产对合金粉的技术要求。彭能^[22]等用双辊快淬法制备纳米晶 AB_3 型稀土镁基合金,该贮氢合金具有比容量高、循环性能稳定的优异电性能,合金在 72 mA/g 下充电放电比容量达 369 mA · h/g,以 720 mA/g 充电放电测试循环寿命,460 次循环后容量衰减仅为 19.4%,可满足高容量和动力型镍氢电池的要求。

1.8 其他功能材料

1.8.1 稀土纳米润滑材料^[23]

润滑油脂是由基础润滑油和添加剂组成,添加剂决定润滑油的使用性能。通过二烷基二硫代磷酸吡啶盐 (pyDDP)、纳米 NaF 、 $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ 合成的 LaF_3 - DDP 纳米粉做添加剂,做成的润滑油承载能力和抗磨损能力得到显著提高。

1.8.2 超高强耐热合金^[24]

航天、原子能等方面需要能耐高温、韧性好和重量轻的金属材料。往往在合金中加入一些添加剂以增加强度,但在高温下一般添加物有粗化的趋向,在高温下长期使用其性能恶化。用在高温下稳定的 Y_2O_3 纳米粉末均匀地弥散到合金中,能获得强化的超耐热合金,可用于火焰喷射器喷嘴。

2 结语

我国是稀土资源大国,稀土纳米材料的开发应用,是开辟稀土资源有效利用新途径,为扩展稀土的应用范围,促进了新功能材料的发展,在材料学理论上应建立新理论体系,以适应纳米尺度的研究需要,使稀土纳米材料具有更佳的性能,使新的性能、功能的出现成为可能。

对于形态各异的稀土纳米材料,重要的是研究其生长过程与成因,以及各种形态与纳米效应的相关性:对于具有 4f 电子的稀土元素,由于外壳层的屏蔽使其在某些性质不如半导体纳米晶变化那么明显,如何真正确认纳米化后稀土材料的特性,有待深入研究;更重要的是发挥稀土纳米材料的优异特性,开发其新的应用。

参考文献:

[1] 徐国纲,张旭东,何文,等. 溶胶-凝胶法制备纳米

- Y_2O_3 粉体 [J]. 材料科学与工艺, 2008, 16(2): 247-249.
- [2] 刘志强, 梁振锋, 李杏英. 碳铵沉淀法制备纳米氧化铈的研究 [J]. 稀土, 2006, 27(5): 11-14.
- [3] 韩陈, 廖静, 曹秀军. 超声波均匀沉淀法制备纳米氧化镧 [J]. 无机盐工业, 2008, 40(10): 18-20.
- [4] 王亚姣, 储刚, 郭琴, 等. 燃烧法合成纳米氧化镧及其表征 [J]. 精细石油化工, 2012, 29(1): 17-20.
- [5] 潘伟, 张智敏, 于慧娟. 热分解法制备纳米氧化钆 [J]. 化学研究, 2007, 18(3): 27-74, 79.
- [6] 袁文辉, 毕怀庆, 韦朝海. 均相沉淀法制备的纳米 CeO_2 颗粒的结构表征 [J]. 华南理工大学学报: 自然科学版, 2004, 32(4): 52-56.
- [7] 周丽, 刘连利, 孙彤. 水热法制纳米 CeO_2 膜及紫外吸收性能研究 [J]. 化学研究与应用, 2012, 24(2): 237-241.
- [8] 杨红川, 张世荣, 徐静, 等. 稀土金属功能材料研究进展与趋势 [J]. 新材料产业, 2003, (9): 43-47.
- [9] 朱宏伟, 吴德海, 徐才录. 碳纳米管 [M]. 北京: 机械工业出版社, 2003.
- [10] 周瑞发, 韩雅芳, 陈祥宝. 纳米材料技术 [M]. 北京: 国防工业出版社, 2003.
- [11] 张立德. 超微粉体制备与应用 [M]. 北京: 中国石化出版社, 2001.
- [12] 张立德. 第四次浪潮 - 纳米冲击波 [M]. 北京: 中国经济出版社, 2003.
- [13] 张立德, 牟季美. 纳米材料和纳米结构 [M]. 北京: 科学出版社, 2001.
- [14] 徐滨士, 梁秀兵, 马世宁, 等. 实用纳米表面技术 [J]. 中国表面工程, 2001, 14(3): 13-17.
- [15] 洪广言. 稀土产业与纳米科技 [J]. 稀土信息, 2002, (5): 5-9.
- [16] 王丽华, 伊晓东, 翁维正, 等. 石油化工 [J]. 2007, 36(5): 437-440.
- [17] 樊彩梅, 薛鹏, 丁光月, 等. 掺杂 Y^{3+} 的纳米 TiO_2 微粒的制备及其光催化性能 [J]. 稀有金属材料与工程, 2005, 34(7): 1094-1097.
- [18] 洪广言. 稀土产业与纳米科技 [J]. 稀土信息, 2002, (5): 5.
- [19] 高濂, 李蔚. 纳米陶瓷 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2002.
- [20] 洪广言. 稀土产业与纳米科技 [J]. 稀土信息, 2002, (5): 5-9.
- [21] 卢其云, 康仁衡, 肖方明, 等. 纳米晶稀土贮氢合金的热处理研究 [J]. 广东有色金属学报, 2003, 13(2): 99-104.
- [22] 彭能, 梁振峰, 肖方明, 等. 纳米晶 AB_3 型稀土镁基贮氢合金研究 [J]. 材料研究与应用, 2007, 1(1): 23-26.
- [23] 周瑞发, 韩雅芳, 陈祥宝. 纳米材料技术 [M]. 北京: 国防工业出版社, 2003. 441-444.
- [24] 周瑞发, 韩雅芳, 陈祥宝. 纳米材料技术 [M]. 北京: 国防工业出版社, 2003. 361-362.

Progress in Nanocrystalline Materials of Rare Earths

LIU Ling-sheng, XU Yan-hui, XIONG Xiao-bai, CAO Hong-zhang, MENG Zhi-jun, WANG Ying-jie

(1. Baotou Research Institute of Rare Earths, Baotou 014030, China;

2. National Engineering Center of Rare Earth Metallurgy and Functional Materials, Baotou 014030, China)

Abstract: The study of nanometer materials will help to develop new materials. In this paper, the development of rare earth nanopowders, rare earth nanofilms, rare earth nano catalytic materials, rare earth nano ceramics, rare earth nanomagnetic materials, rare earth nano optical materials, rare earth nano environmental protection materials and rare earth nano hydrogen storage materials et al has been summarized.

Key words: rare earths; nanometer; materials