

# 面向 21 世纪的稀土工业

杨遇春

(北京有色金属研究总院, 北京 100088)

**[摘要]** 中国拥有世界上最丰富的稀土资源。1998年中国稀土氧化物(REO)的生产能力已达到20 000 t, 几乎为世界需求的2倍, 严重依赖出口, 出口量占生产量的2/3。文章论述了稀土在冶金、永磁、储氢合金、催化剂、固体氧化物燃料电池和激光材料等方面的应用进展; 指出我国未来稀土工业的方向是开发高技术含量和高附加值的产品, 拓宽国内和国际市场。

**[关键词]** 稀土氧化物; 永磁材料; 储氢合金; 催化剂; 燃料电池; 激光材料

稀土元素是化学活性极强的电正性元素, 除与非金属形成种类繁多的化合物(如三元混合稀土氧化物)外, 仅与非稀土金属元素形成的二元系金属间化合物就在3000种以上, 其中与铁、钴、镍形成的化合物已超过200种。

在物理性能上, 如铈的熔点为798℃, 而镱高达1663℃, 相差极为明显。在原子光谱和磁性性能上, 由于非亚层电子结构产生难以计数的能级及4f亚层未成对电子与其它元素外层电子如d电子间的相互作用, 形成性能迥异、丰富多彩的光学和磁性材料系列。目前含稀土荧光粉已达300余种, 含稀土固体激光材料的种类亦在290种以上。但是人们对4f亚层电子本身的运动规律及其与d、p、s外层电子间的相互作用研究还很不充分, 对稀土及各类含稀土合金与化合物的光、磁、电、热等性能的研究与开发, 尚待更深层次的发掘、认识和驾驭。因此, 只要不急功近利, 在深入理论研究的基础上, 将创制出更多拥有自主知识产权的稀土新材料。如北大杨应昌等人有关1:12型氮化物(如NdFe<sub>11</sub>TiN<sub>x</sub>)的研发工作。近年来, 稀土元素作为创制新材料的“点睛”组分, 其战略价值与应用潜力倍受全球关注。为迎接新千年的降临与挑战, 一个以推动稀土应用开发与工程化为特色的技术创新的浪潮已经到来。

## 1 我国稀土生产居领先地位

我国拥有全球最为丰富的稀土资源, 已探明储量大于 $3\ 600 \times 10^4$  t, 占世界总储量的43%, 并且分布广、品种全、易开采。自1998年我国稀土产量跃居世界首位以来, 依靠科技进步和产业结构调整, 到1995年稀土矿产品产量达到4.8万吨(稀土氧化物REO含有量, 下同), 1997和1998又分别攀升至53 300 t和65 000 t, 占世界总产量的60%~70%以上。特别是1998年单一和高纯稀土产量达到20 000 t表明我国已从资源和矿产供应大国转变为左右全球稀土市场的生产大国。

产能和产量的空前提高, 极大地推动了稀土产品的国内消费, 除冶金、石化、玻璃陶瓷等传统应用外, 还开辟了农轻纺及高新材料等新的领域。1997年我国稀土消费总量已达15 000 t, 成为仅次于美国的世界第二大稀土消费国。目前我国稀土产品的出口量已占世界市场的70%~80%, 在中、初级稀土产品的供应上处于最有利的竞争地位。

但是近3年来, 由于总量失控, 产业结构失衡, 及由此导致的无序竞争, 使稀土市场又跌入了低谷。解决的途径除加大行业宏观调控及政府干预力度外, 扩大稀土应用产品和高附加值产品的产量, 提高应用产品的技术含量, 乃是摆脱困境的基本出路之一。

## 2 拓展稀土的冶金应用

西部大开发战略的启动,将给我国稀土工业的发展带来空前的机遇。西气东输工程 4 200 km 天然气管道和每年 2000 km 以上铁路新线、复线的铺设,油气钻探对石油套管的迫切需求,将使稀土钢和稀土铸钢的生产进入巅峰时期。仅稀土铈重轨(75 kg/m) 2000 年的需求量将增至  $300 \times 10^4$  t,估计其中喂丝法所用混合稀土金属丝的需求将超过 600 t。重轨钢、车厢、集装箱用耐候钢、桥梁钢、石油套管及油、气管线用钢等稀土钢的扩大应用必

须立足于应用基础理论的研究,通过深入研究稀土在钢中的微合金化作用,阐释提高耐蚀、耐磨等性能的机理,才能扩大稀土钢的品种,形成含稀土低合金钢和微合金钢产品系列。

我国稀土在钢、锌、镁、贵金属为基的合金及硬质合金中的应用研发工作也取得很大成绩,但形成商用合金牌号和有影响的产品则很少。1990 年国外仅部分在航空航天等方面有应用价值的合金牌号已不下于 50 个(表 1)。表明我国在研究成果工程化方面尚存很大差距。

表 1 含稀土商用合金

Table 1 Commercial alloys containing rare earth elements

牌号	合金类型	稀土	质量分数/%	备注
AiResist 13	钴基超合金	Y	0.1	高温零件
AiResist 213	钴基超合金	Y	0.1	耐高温腐蚀
AiResist 215	钴基超合金	Y	0.17	耐高温腐蚀
FSX 418	钴基超合金	Y	0.15	抗氧化
FSX 430	钴基超合金	Y	0.03~0.1	抗氧化及高温腐蚀
Haynes188	钴基超合金	La	0.05	抗氧化,提高强度
Haynes1002	钴基超合金	La	0.05	抗氧化,提高强度
Melco2	钴基超合金	Y	0.15	抗氧化,提高强度
Melco9	钴基超合金	Y	0.13	抗氧化,提高强度
Melco10	钴基超合金	Y	0.10	抗氧化,提高强度
Melco14	钴基超合金	Y	0.18	抗氧化,提高强度
253	铁基超合金	Ce	0.055	抗氧化,提高强度
GE1541	铁基超合金	Y	1.0	抗氧化,提高强度
GE2541	铁基超合金	Y	1.0	抗氧化,提高强度
Hagnes556	铁基超合金	La	0.02	耐高温,可达 1095℃
MA956	铁基 ODS 合金	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.5	耐高温,可达 1095℃
Hagnes8077	镍基 ODS 合金	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.0	耐高温,可达 1095℃
In853	镍基 ODS 合金	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.2	耐腐蚀
MA753	镍基 ODS 合金	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.3	耐腐蚀
MA754	镍基 ODS 合金	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.6	高温合金
MA758	镍基 ODS 合金	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.6	抗熔融玻璃腐蚀
MA953	镍基 ODS 合金	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.9	抗熔融玻璃腐蚀
MA957	镍基 ODS 合金	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.25	中温合金
MA6000	镍基 ODS 合金	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.1	抗蠕变
CU78	铝铁基 RS 合金	Ce	3.4	在 340℃ 保持高强
CU42	铝铁基 RS 合金	Ce	6	在 340℃ 保持高强
EK30A	Mg (Zr, Zn)	RE	3.0	抗蠕变

续表1

牌号	合金类型	稀土	质量分数/%	备注
EK31A	Mg (Zr, Zn)	Nd, Pr	3.5~4.0	室温延伸率达7%
EK41A	Mg (Zr, Zn)	RE	4.0	抗蠕变
EZ33A	Mg (Zr, Zn)	RE	3.0	抗蠕变
QE22A	Mg (Zr, Ag)	RE	1.2~3.0	抗蠕变, 可铸性、可焊性好
QE222A	Mg (Zr, Ag)	NdPr	2	抗蠕变
MRS-A	Mg (Zr, Ag)	富钕 RE	1.2~2.0	延性和屈服强度极佳
MRS-B	Mg (Zr, Ag)	富钕 RE	2.0~3.0	延性和屈服强度极佳
QH21A	Mg (Zr, Ag)	富钕 RE	0.6~1.5	抗蠕变、高强度
EQ21A	Mg (Zr, Ag)	富钕 RE	1.75~2.5	抗蠕变、高强度
WE33	Mg (Zr)	Y+Nd+重 RE	4.5~7	抗蠕变、高强度
WE43	Mg (Zr)	Y+Nd+重 RE	6.5~8	比 WE54 便宜, 适合在 250℃ 应用
WE54	Mg (Zr)	Y+Nd+重 RE	6.5~7.5	250℃ 蠕变强度高
EA55	Mg (Al, Zn)	Nd	5	室温延伸率 13%
EA65RS	Mg (Al, Zn)	Y	5	高抗蚀
EA55RS-B	Mg (Al, Zn)	Nd	5	高抗蚀
C129	钕基合金	Y	0.1	抗蠕变
Hastelloy N	镍基超合金	Y	0.26	抗蠕变
Hastelloy S	镍基超合金	La	0.05	高稳定性
Hastelloy T	镍基超合金	La	0.02	低热膨胀
Hagnes 214	镍基超合金	Y	0.02	抗氧化
Hagnes 230	镍基超合金	La	0.5	高温强度
Melni 19	镍基超合金	La	0.17	高温强度
Melni 22	镍基超合金	La	0.16	高温强度
Rene Y	镍基超合金	La	0.05~0.3	高温强度
Udimet 500 + Ce	镍基超合金	Ce	-	高温强度
Udimet 700 + Ce	镍基超合金	Ce	0.2~0.5	高温强度

注：ODS—弥散强化合金；RS—快速凝固合金；RE—稀土

具有我国资源特点的稀土铝 (Al-Mg-Si-RE) 正是在基础应用研究和技术开发不断深化的前提下走出国门的。我国稀土铝电缆线 1999 年的产能为  $(40\sim 50) \times 10^4$  t, 作为国家级电网的规范产品, 以其独有的技术, 只要在适应客户要求方面开展工作, 将成为我国大举进入国际市场的独有产品<sup>[1~3]</sup>。

### 3 奔向稀土永磁材料生产大国

稀土原子的大磁矩与钴、铁等过渡金属的高居里点相结合, 从 1967 年开始相继造就了  $\text{SmCo}_5$ 、 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ 、 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  和  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$  等四代稀土永磁材料, 推动了机电产品的微小型化, 促进了计算

机、通信设备和汽车制造等产业的发展。尤其是 NdFeB 以稀土原料价格低、工作性能好为特色, 已成为生产和需求年均增长最快 (均大于 15%) 的永磁材料。预计 2000 年全球 NdFeB 的产量将达到大约  $1.2 \times 10^4$  t。我国自 1984 年以产量不足 2 t 起步, 到 1999 年 NdFeB 的产量已接近 5 500 t, 超过日、美、欧, 居四大产区之首。但产品多以中低档烧结 NdFeB 为主, 性能超过 N35 (磁能积为  $279 \text{ kJ/m}^3$ ) 以上供音圈电机 (硬盘驱动器用, VCM) 与核磁共振谱仪 (MRI) 等高技术应用的产品及机加工性能好 (可生产净成形件) 的粘结型 NdFeB 只能少量生产。工程化资金投入的不足及低下的设备研制不能与较高水平的工艺研究相匹配, 是造成

这种局面的原因之一。

进入新千年我国的 NdFeB 工业面对国外专利失效期的临近及汽车、计算机、电子工业的高速发展,给高档产品的大发展带来了新的机遇。仅以汽车为例,为减小尺寸,提高机动性,每辆车永磁马达的数目到 2005 年将达到 31 个,如其中一半采用粘结型 NdFeB,则每辆汽车用量为 102 g,按那时汽车年产量为 5 500 万辆计,粘结 NdFeB 的总用量当在 5 600 t 以上。而 1998 年日本粘结 NdFeB 的产量只略高于 1000 t。因此,面对如此巨大的市场,及时利用 Magnequench、住友失效的专利,组织技术攻关,解决高性能烧结 NdFeB 与粘结 Nd-FeB 的规模生产,将使我国稀土永磁的开发与生产,进入一个与日、美在数量及质量上全面抗衡的新时期,成为稀土永磁的真正头等生产大国。

在工艺研究方面,当前围绕粘结稀土永磁的制造,在制粉上取得了重要进展。HDDR(氢化-歧化-脱氢-重组)法生产的 NdFeB 磁粉已达中试规模。用 MA(机械合金化)法获得的 NdFeB 纳米粉的性能已与 MQ(快淬)磁粉相当,并能生产磁能积达  $100 \text{ kJ/m}^3$  的  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$  粉。HPGA(高压气体雾化)法有可能成为一种可代替快淬过程的高效方法。最近出现的交换耦合磁粉是一种由硬磁( $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ )和软磁( $\text{Fe}_3\text{B}$ 或 $\text{Fe}_2\text{B}$ )构成的两相磁粉。该复合磁粉利用硬相的矫顽力阻止粒度足够小的软相退磁,而软相大的饱和磁化强度可提高磁能积  $(\text{BH})_{\text{max}}$ 。这种低稀土高硼材料(如  $\text{Nd}_4\text{Fe}_{77}\text{B}_{19}$ )是一种供生产粘结磁体用的既便宜又耐蚀的材料,要求用快淬法生产,目前已有市售产品。综上所述,发达国家千方百计地研发各种稀土磁粉,其推动力正是巨大的粘结磁体市场。我国在这块尚未成熟的研发领域除短兵相接、一较短长外,更应该在 SmFeN、NdFeN 等领域领先的工作上加大研发力度,加快产业化的进程,同时向磁致伸缩、磁致冷、磁光存储、巨磁阻效应等材料领域外延,估计在 5~10 年内我国有可能也有条件跻身于世界稀土磁性新材料的研发前列,通过产业化将新产品打入国际市场<sup>[4~6]</sup>。

#### 4 大有可为的稀土储氢合金

以  $\text{LaNi}_5$  型稀土储氢合金为负极材质的镍氢(Ni-MH)电池是近年来拉动稀土消费增长的另一个亮点。自 1990 年镍氢电池在日本首先实现工

业化以来,这种以  $\text{MmNi}_5$ (Mm,混合稀土金属,成本比 La 低)代替有害的镉,而同时又利用 Ni-Cd 电池工艺实现商品化生产的高容量绿色化学电源,由于在移动电话、个人电脑等便携式电器上拥有巨大的市场,很快进入了与 NdFeB 比翼齐飞的阶段。在 1994~1998 年内,镍-氢电池生产的年均增长率达到了 33.0%,超过了增长势头强劲的 NdFeB(年均增长 22.9%)。日本 1998 年镍氢电池的产量达到  $6.4 \times 10^8$  只(产值  $970 \times 10^8$  日元),已主导镍氢小型电池世界市场(占世界产量的 90%~95%),估计到 2005 年世界市场将需求  $20 \times 10^8$  只电池,稀土储氢合金年消费大于 18 000t(混合稀土金属 6 840 t、金属镍 8 680 t、金属钴 2 400 t),这给世界及我国的稀土、有色金属工业及电池产业带来了空前的商机与挑战。

我国在 863 计划的推动下,已具备年产 2 000t 稀土储氢合金和  $1.6 \times 10^8$  只电池的生产能力,但储氢合金及镍氢电池的研发水平,产业化总体规模,产品性能与质量与国外的差距较大。由于外资的介入,估计 2000 年我国储氢电池的产量将达到  $3 \times 10^8$  只。

目前在国际市场上主要以富铈和富镧混合稀土金属制成的  $\text{MmNi}_5$  基合金作负极材料。为使合金获得最佳性能,在材料设计的三个层面上对储氢合金的组成(采用取代元素微调)、显微组织及表面结构进行了深入研究。在  $\text{MmNi}_{3.6}\text{Co}_{0.7}\text{Mn}_{0.4}\text{Al}_{0.3}$  这一广泛采用的标准配方的基础上,通过合金组成的细微调整,相继开发了添加  $\text{Y}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Yb}_2\text{O}_3$  防腐,添加  $\text{RuO}_2$  或  $\text{Co}_3\text{O}_4$  提高额定容量,添加  $\text{CuO}$ 、 $\text{CoO}$ 、 $\text{Y}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Y}(\text{OH})_3$  等改善负极表面催化性能,添加 Ni、Co 形成  $\text{AB}_{5.5}$  型双相合金(如  $\text{La}_{0.8}\text{Nd}_{0.2}\text{Ni}_{2.9}\text{Mo}_{0.1}\text{Co}_{2.4}\text{Si}_{0.1}$ )以提高放电性能等明显改性的负极材料。使 Ni-MH 电池的额定容量从 1 000 mAh 提高到 1 500 mAh 甚至 2 000 mAh,体积比能量(能密度)从 180 Wh/L 提高到 360 Wh/L(重量比能量从 55 Wh/kg 提高到 70 Wh/kg),比功率亦有很大提高,放电倍率从 5C 提高到 20C。

储氢合金的冶金加工过程对控制合金显微组织(决定其工作性能)起关键作用。我国主要采用感应熔炼的方法批量生产储氢合金,所获合金粉晶粒度较大,充放电循环过程中晶格膨胀,使晶粒破碎,氧化性增加失去储氢能力;当前的工艺发展方

向是采用熔体旋淬或惰性气体雾化等急冷工艺并随之进行适当地热处理, 借以获得几乎无偏析、无晶格缺陷、无第二相的均质合金粉(晶粒尺寸 20~30  $\mu\text{m}$  甚至小于 10  $\mu\text{m}$ ), 利于抗爆裂、提高放电容量和循环寿命。

与 Ni-Cd 二次电池每 Wh 电能的相对成本为 1, 锂离子二次电池为 2~3 相较, Ni-MH 电池居其中约为 1.35, 而 Ni-Cd 电池的环保问题、锂离子电池的成本和安全问题, 均为镍氢电池的高速发展提供了机会。更何况 Mm(NiCoMnAl)<sub>5</sub> 组分元素中成本占 47% 的 Co (Mm 占 23%、Ni 占 30%、Mn、Al 皆大于 1%) 通过用 Cu 或 Fe 取代, 在不

影响容量和寿命的前提下尚可减少一半用量, 从而使成本进一步降低。为减少 Co 的用量, 日本还出现了组成为 Mm(Ni<sub>0.64</sub>Co<sub>0.20</sub>Al<sub>0.04</sub>Mn<sub>0.12</sub>)<sub>4.76</sub>, 用 HCl 水溶液进行表面处理的储氢合金, 此种电极材料已达实用水平。最近开发的无钴 La<sub>0.95</sub>Ni<sub>4.6</sub>Sn<sub>0.3</sub> 循环寿命和储氢能力均很高, 性能上可与 Co 质量分数 = 10% 的商用合金媲美。成本的下降使镍氢电池作为中等价格、中等性能(表 2)的小型二次电源对巨大的小型电器市场表现出强劲的竞争优势, 其发展速度与产业化规模将极大地推动稀土高技术产业的发展。

表 2 二次电池工作性能比较

Table 2 Performance comparison of rechargeable batteries

电池类型	电极		电压/V	比能量/(Wh·kg <sup>-1</sup> )		循环寿命
	正极	负极		(理论)	实际	
铅酸	PbO <sub>2</sub>	Pb	2.0	175	30~40	>300
Ni-Cd	NiOOH	Cd	1.2	210	40~50	>1000
Ni-MH	NiOOH	MH(AB <sub>5</sub> )	1.2	220	70~80	>1000
锂离子	LiCoO <sub>2</sub>	Li <sub>x</sub> C <sub>6</sub>	3.5	455	90~110	>400
钠-NiCl <sub>2</sub> (ZEBRA)	NiCl <sub>2</sub>	Na	2.5	788	80~100	>1000
Na-S	S	Na	2.1	635~760	110	≥500
Zn-空气	O <sub>2</sub>	Zn	1.4	1085	200	~200

比能量和比功率的提高, 为镍氢电池在零排放电动汽车(ZEV)的应用打开了市场。自 1996 年丰田开发成功使用镍氢电池的 RAV4LEV 型电动汽车以来, 日、美等国相继出现三种使用镍氢电池的电动汽车, 即全(或纯)电动汽车(PEV)、混合型电动汽车(HEV)和燃料电池电动汽车(FCEV)。

一次充电能使电动汽车行驶里程超过 200 km 的只有 Ni-MH 电池和锂离子电池。目前日本的丰田(RAV4LEV)、本田(EVplus)、尼桑(Altra)、美国的通用(EV1)等公司都开发了自己的 Ni-MH 电池全电动汽车。RAV4L 电动汽车由 95Ah, 12V 的电池组提供 50 kW 的动力, 每次充电驱动里程 215 km, 电池充放电寿命大于 1000 个循环, 总驱动里程 150 000 km, 价格为汽油机汽车的 2 倍以上。为降低成本许多公司一方面努力寻找额定容量接近 400 mAh/g 的新一代合金, 开发 80 Wh/kg 的储氢电池, 借以摆脱比能量的限制

(不及锂电池), 另一方面则不失时机地竞相开发混合型电动汽车。

目前丰田 Prius 混合型电动汽车月产已达 3 000 辆, 价格 215 × 10<sup>4</sup> 日元, 仅比同类汽油机汽车高 50 × 10<sup>4</sup> 日元, 是采用 Ni-MH 电池最成功的车型。这种车使用 240 个 6.5 Ah (D 型) 的 Ni-MH 电池(44 kg) 提供 20 kW 的动力。汽油机(30 kW) 除驱动作用外, 还为电池充电。加速时电池作发动机的辅助动力, 减速时电池回收废热(蓄热能)。该车型行驶里程为汽油机汽车的 2 倍, 尾气排放为规定水平的 1/10。在最佳工作条件下每升汽油的运行里程为 28 km (同种汽车的 2 倍)。以丰田 Prius 的实际月产为 3 000 辆计, 年需稀土储氢合金 1 600 t 以上。估计 3~5 年内严格的环境法将为此类汽车从而为稀土储氢合金形成较大的国际市场。

采用燃料电池驱动的汽车由于在能量转换效率(约 60%) 上是内燃机(30%) 的 2 倍, 也格外受

到青睐。戴姆勒·奔驰集团开发的 FCEV 用液氢储槽和甲醇重整器提供氢气，而马自达 (Mazda) 用的则是能密度高的  $MmNi_5$  合金储槽 (Mazda HR-X2 型 FCEV 上使用了 250 kg  $MmNi_5$  用于储氢)。丰田开发的 FCEV 采用 25 kW 燃料电池与镍氢电池构成的混合系统，后者用于作发动、加速的辅助动力并回收废热，但使用了 100 kg Ti-V 基镍氢电池 (8 kW) 以减轻重量。此外，由于燃料电池汽车以电为动力，所以活动部件会更少，结构更简单，可靠性会更强，保养费会更低。丰田、福特和戴姆勒-克莱斯勒计划在 2003~2004 年间推出燃料电池汽车。

一般认为全电动汽车可用作地区性的定期班车或投送车 (邮政车、修理车) 发挥其环保优势，而混合型电动汽车将在商业上显示强大的生命力，此种车型将为用户提供全部各种辅助能源，且其行驶里程不受电池容量的限制，不存在充电期间汽车长时期不能使用的问题。其缺点是不能实现零排放，但对环境的影响小，是当今商业开发的热门产品。目前通用汽车公司和本田公司已中断全电动汽车的生产，转而向混合型电动汽车迈进。本田混合型电动汽车的油耗为 3.4L/100km 并已达到美国加州的超低排放标准。现年产量为 14 000 辆。除这两家公司外，福特和菲亚特也都在开发这类使用 Ni-MH 电池的混合型电动车。

目前在这三种电动汽车中，使用大规格 Ni-MH 电池的 PEV 和 HEV 的产业化已经开始，携带 Ni-MH 电池和  $MmNi_5$  型合金储槽的 FCEV 由于具有最高能量转换效率，也正在开发中。北京有色金属研究总院于上世纪末研制成功的 150 Ah 6V 电池组及在汽车上试运行成功，为我国新千年稀土新材料产品的开发开了一个好头。就材料而言，提高 Ni-MH 的性能，减轻它的质量是当今研发工作的主攻方向，估计在 2010 年内，电动汽车用 Ni-MH 电池及相关的稀土储氢合金将形成比小型电池更大、更广阔的市场。金属氢化物储槽与质子交换膜燃料电池相结合，还将为潜艇、铲车等提供高效能源，从而为稀土开拓更加广阔的未来<sup>[7~10]</sup>。

## 5 催化剂市场的需要

稀土元素有强的氧化能力，能与碳形成强键，且 5d 轨道多为空轨道，极适于电子转移，获得和失去电子，因此能加快化学反应。当前稀土作为催

剂的主要组分在石油精炼、化学加工和环保排放控制方面已经和正在形成三个重要的催化剂市场。估计到 2001 年全球的催化剂市场规模将达到  $124 \times 10^8$  美元 (表 3)，其中仅汽车催化剂将形成超过  $27.5 \times 10^8$  美元的市场。这无疑给稀土大大拓展了用武之地。

汽车行业广泛应用无铅汽油，曾使石油精炼厂不得不放弃稀土分子筛催化裂化催化剂 (稀土平均含量为 4%) 的大量应用，造成稀土消费的一落千丈。但近年来国内外转而使用含少量稀土 (0.5%~0.2%) 的部分脱铝 Y 型分子筛，在提高汽油产量和不降低辛烷值之间找到了平衡点，从而使稀土在石油精炼中的应用明显复苏。当前稀土对重质原油的催化裂化仍具有突出作用。从 20 世纪 90 年代初全球每年使用大约 200 000 t 高岭土 (作分子筛的基体) 生产裂化催化剂推测，此类催化剂到 2001 年将形成  $21 \times 10^8$  美元的全球市场。

目前全球的汽车保有量约  $6.5 \times 10^8$  辆，年排放 CO  $20 \times 10^8$  t，碳氢化物 (HC)  $4 \times 10^8$  t，氮氧化物 ( $NO_x$ )  $2 \times 10^8$  t，对城市环境造成严重危害。为此早在 1963 年就开展了把稀土组分并入汽车催化剂的开发工作，成功控制了 CO 和 HC 的排放。从 1980 年起为同时减少  $NO_x$  的排放，使含稀土汽车催化剂进入两难的境地，既要氧化 (燃烧) 除去 CO 和 HC，又要同时还原除去  $NO_x$ ，结果开发了借控制空燃比 (空气/燃料以控制在 14.5~14.6 为佳) 达到同时转化上述三种污染物的三效 (元) 催化剂。

当前应用的三效催化剂由起催化作用的微量铈、铂、钯等贵金属及  $ZrO_2$  与  $CeO_2$  等稀土元素构成。 $CeO_2$  一方面起提高整个催化剂 (活化涂层与载体) 在高排放温度 (尾气净化器靠近发动机的温度可达 800℃，借以减轻冷启动排放的污染) 下的抗氧化能力，稳定 Pd 和 Rh 颗粒的分散度，排除 Rh 与  $Al_2O_3$  的相互作用，提高催化活性的作用，另一方面在活化涂层内利用其独特的储氧、释氧能力，当 A/F 比略有变化于燃料多时释氧和助氧化 CO 和 HC；燃料少时起还原作用，借以将  $NO_x$  除去。此种催化剂的载体和活化涂层都使用稀土，尤其是  $\gamma-Al_2O_3$  载体中  $CeO_2$  的用量很大。从美国 1995 年汽车催化剂产量为  $4 \times 10^7$  套 (2000 年  $5 \times 10^7$  套)，稀土用量为  $1.1 \times 10^4$  t 粗略推算，每套汽与尾气催化净化器 (包括  $Y_2O_3-ZrO_2$  氧传

感器) 稀土 (REO) 用量大于 200 g, 很可能高达 275 g。

1998 年福特研究实验室与我国合作开展了用铈精矿 (含 60%  $\text{CeO}_2$ ) 代替纯  $\text{CeO}_2$  (纯度 > 97%) 作钎催化剂载体的研究并取得初步结果, 认为这种低成本催化剂只要老化不严重, 是适合某些特殊应用的。英国 Johnson Matthey 集团用大量  $\text{CeO}_2$  稀释贵金属, 也获得了性能颇佳的催化剂。为降低成本, 汽车催化剂除向全钎的方向发展外, 还出现以含铈 Y-型丝光沸石和  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  作钎载体的  $\text{NO}_x$  还原型催化剂。这些趋势进一步表明稀土作为汽车催化剂的重要组分, 已成为国际催化巨头广泛认同, 竞相推出抢占世界市场的重要高技术产品。和 2000 年世界各国预计将达  $1 \times 10^8$  套催化转化净化器生产规模 (约需稀土  $2.7 \times 10^4$  t) 相比, 我国的研发工作虽有一定成绩 (中试规模) 基本具备向工程化、产业化转化的条件, 但就催化剂的研究水平及开发规模而言, 目前尚难满足我国汽车工业的需要。

表 3 世界催化剂市场

Table 3 World catalyst market

应用领域	1995 年	2000 年
石油精炼/%	22	22
化工/%	42 (聚合占 16)	39 (聚合占 16)
环保/%	35	38
销售金额/ $\times 10^8$ 美元	103	124

我国稀土三效催化转化净化器总生产能力只有  $2 \times 10^6$  套/a, 但生产厂家多达 100 余个, 不足以形成规模经济, 和 2005 年国内市场年需求 600 万套 (年耗稀土氧化物 2 300 余 t) 的预计, 有明显的需求缺口。因此, 采取多学科、多部门的联合攻关, 仍不失为加快产业化进程, 进入国内及世界市场的最佳解决途径。

稀土作为制造与加工工业化学制品的催化剂重要组成元素, 发挥着日益重要的作用 (表 3)。铈的离子半径较大, 为碳和氢的强烈键合提供了进行反应的表面, 已用来生产聚丁二烯。被誉为“绿色”轮胎生产所用的聚丁二烯橡胶, 就是用铈的羧酸酯作催化剂生产的。铈作为催化组分元素之一用于生产芳纶纤维的前驱物丙烯腈。最近的技术开发表明, 以碳酸镧  $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3$  和碳酸镨  $\text{Pr}_2(\text{CO}_3)_3$  作载体的氧化铬  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  是异丁烷氧化脱氢生产异丁

烯最理想的催化剂, 碳酸镧低于  $250^\circ\text{C}$  的选择性为 95%, 是最有前途的载体。异丁烯是生产甲基-特丁基醚 (MTBE) 的关键反应物, 而 MTBE 则是提高汽油辛烷值重整汽油的主要氧化添加剂, 这种所谓的醚化技术对我国用稀土催化裂化生产的辛烷值偏低的汽油改性具有重大意义。为消除部分燃烧产物的排放, 汽油经重整后的氧质量分数可达 2.7%, 这相当于体积分 15% 的 MTBE。1990~1994 年间, MTBE 的年需求量呈高达 21% 的增长, 到 2000 年 MTBE 的全球产量将达到  $2.1 \times 10^7$  t。鉴于大量的异丁烷可从天然气和石油精炼过程中获得, 因此用  $\text{Ce}_2\text{O}_3/\text{La}_2(\text{CO}_3)_3$  催化生产异丁烯继而大量生产 MTBE, 作提高裂化汽油氧含量和辛烷值的添加剂, 对我国生产无铅汽油极有发展前景, 这无疑又会成为稀土应用开发的一个亮点。

可以说, 稀土的催化应用已成为推动世界经济发展的“催化剂”。美国从 20 世纪 80 年代后期开始其 GNP 的 20%~30% 是直接或间接从催化过程取得的, 其中稀土的作用令人刮目。美国 1996 年消费的  $2.95 \times 10^4$  t 稀土 (REO) 中汽车催化剂和石油裂化催化剂分别占到 46% 和 25%。催化已成为美国稀土的主流 (>71%) 应用。可见, 稀土的应用与涉及能源、交通、环保等支柱产业及高技术的密切结合, 才是丰富和壮大稀土自身, 使稀土工业平稳、健康发展的主要出路。

当前, 迫于经济、市场竞争及环保法规等方面的压力。开发性能不断提高的产品以适应不同使用对象及日趋严格的环保标准, 是发展稀土催化应用的主攻方向。如开发能快速点火以满足超低排放要求的金属基载体催化剂及耐  $1100^\circ\text{C}$  高温的催化转化净化器等等<sup>[11~16]</sup>。

## 6 第四代发电技术的需要

近年来日益受到青睐的燃料电池, 以高效率、低污染、无噪声、燃料无需燃烧等特点被誉为水电、火电、核电之后的第四代发电技术, 其中的固体氧化物燃料电池 (SOFC) 因工作温度约为  $1000^\circ\text{C}$  而无需使用贵金属催化剂; 所用天然气可在电池内部重整 (不需要昂贵的外重整系统), 所用电极材料多以稀土为主成分, 成本相对便宜, 再结合我国西部稀土资源、天然气资源十分丰富的特点, 故应成为开发洁净能源的首选课题。

表4 SOFC 所用材料及制造过程

Table 4 Materials and Fabrication Processes for SOFC

元件	材料	厚度	制造方法
管状空气电极 (阴极)	Sr: LaMnO <sub>3</sub>	2.2 mm	挤压烧结
电解质	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -ZrO <sub>2</sub>	40 μm	电化学气相沉积 (EVD)
互连元件	Ca (Mg, Sr): LaCrO <sub>3</sub>	85 μm	等离子喷涂
燃料电极 (阳极)	Ni-YSZ	100 μm	粉浆涂层烧结

YSZ——以 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 为稳定剂的 ZrO<sub>2</sub>

SOFC 结构相对简单, 具有模块 (积木) 化的特点, 目前与燃气轮机已形成最大 250 kW 的加压 SOFC/燃气轮机混合动力系统 (2000 年运转), 效率约 57% (有可能达到 70%)。其中 SOFC 组件由 1152 个各长 150 cm、直径 2.2 cm 的电池束组成, 产生 200 kW 电力 (燃气轮机产生 50 kW)。和同等规格发电系统比, 由于高效率、高可获性及低维修成本, 估计在价格上有竞争力。SOFC 每 kW 电力的造价为 700 美元, 除通过开发新的设计及新工艺降低成本外, 寻找和开发低温 SOFC 用固态材料, 如可在 600℃ 工作的镓酸镧电解质 (以其为电解质的 SOFC 输出功率为 0.4 W/cm<sup>2</sup>, 已达实用化水平) 是降低成本, 走向商品化的主要途径。

预计 SOFC 将成为 21 世纪的主要清洁能源。有报道说西屋公司最早可于 2001 年出售 SOFC 电力工厂。2010 年美国计划安装 SOFC 的发电能力为 1.3 × 10<sup>5</sup> kW, 同时世界 SOFC 的发电能力为 5.5 × 10<sup>5</sup> kW。SOFC 每生产 1 kW 电力约需 1 kg 左右的稀土陶瓷 (表 4)<sup>[17-19]</sup>。

## 7 向工程领域全面渗透的稀土激光材料

利用激光束产生的热与光可实现材料的切割、焊接、打孔及表面处理等作业, 尤其在材料的微机械加工方面激光具有传统加工行业不可比拟的优势。因此近年来以钕铝石榴石 (Nd: Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> 即 Nd: YAG) 为代表的稀土固体激光器与功率输出高但体积大的 CO<sub>2</sub> 激光器在改造传统产业方面向机械和汽车等支柱产业发起了冲击, 使激光材料加工迅速实现了产业化。

含稀土固体激光材料按基质可分为激光晶体和激光玻璃两大类, 它们绝大部分 (290 种以上) 都利用稀土作激活离子, 尤以用 Nd<sup>3+</sup> 作激活离子的居多。典型的激光晶体有 Nd: YAG、钕: 钆镱石

榴石 (Nd: GGG), 钕, 铬: 钆钪镱石榴石 (Nd, Cr: GSGG)、钕: 铝酸钇 (Nd: YAP)、钕: 氟化钪钇 (Nd: YLF) 等, 这些晶体硬度高、稳定性好、光学各向同性、热导率好、能在高平均功率下运作。其中 Nd: YAG 激光器已拥有 380 个品种 (脉冲运转 202 个、连续运转 178 个), 为适应材料加工的需要, 商业上已能得到的平均输出功率高达 4 kW。近几年由于 3 kW 连续波 Nd: YAG 激光器的商品化, 不但为汽车工业焊接、切割涂层钢板和铝材提供了有效的工具, 同时还能切割 13 mm 厚的钛板 (600 mm/min) 和 38 mm 厚的因科镍 (Inconel 600) 板, 尤其是 Nd: YAG 激光器采用光纤进行传输, 给大到汽车及核反应堆用机器人加工和组装, 小到电子元器件的微机械加工 (点焊、缝焊) 和高精度组装带来了极大方便, 在自动控制、小公差和加工方面显示了巨大优势。预计 2000 年 Nd: YAG 将形成 3.12 × 10<sup>8</sup> 美元的世界市场。

掺镱 YAG (Yb: YAG) 和 Nd: YLF 在某些方面比 Nd: YAG 更可取。Yb: YAG 发射截面 (为获得给定增益, 发射截面越大要求泵浦强度越高) 比 Nd: YAG 小得多, 更适合作高平均功率连续波激光器或高脉冲重复频率 (PRF) 激光器。目前用规格 80 mm × 4 mm (d) Yb: YAG 晶棒已获得 1 kW 的连续波多模输出。掺钪 YAG 激光器则在外科、牙科治疗中获得增长, 1997-1998 年间销量增加 3 倍。

Nd: YAG 的发射波长为 1064 nm, 属近红外激光器。近年来在一些重大应用的推动下, 掺稀土激光器在相应材料取得进展的同时, 正在向可见波长激光器和紫外激光器等短波长的方向发展。其中最重要的可见激光系统多是在掺 Pr<sup>3+</sup>、Tm<sup>3+</sup>、Er<sup>3+</sup> 和 Nd<sup>3+</sup> 材料的基础上利用上转换 (升频) 泵浦技术取得的。如 Nd: YCa<sub>4</sub>O (BO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> (Nd: YCOB) 和 Nd: YAl<sub>3</sub> (BO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> (YAB) 通过自倍频 (SFD) 或

自和频混频已获得绿色、蓝色和红色辐射。掺  $\text{Ce}^{3+}$   $\text{LiCaAlF}_6$  和  $\text{LiSrAlF}_6$  已获 280~315 nm (紫外) 的激光调谐能力。最新报道说, 用  $\text{Nd}:\text{YVO}_3$  已制成世界上波长最短的全固态连续波激光器 (202 nm)。

除激光晶体外, 激光玻璃以易于制备、均匀性好、光学质量高、规格大 (或易于拉制成光纤)、易于改变组成、激活离子掺入浓度高而获得较快发展。

掺  $\text{Er}^{3+}$  和掺  $\text{Ho}^{3+}$  铈钨镧铝钠氟化物玻璃光纤 ( $\text{Er}^{3+}$ : 和  $\text{Ho}^{3+}$ : ZBLAN) 激光器的激光波长为 3.4 和 3.9  $\mu\text{m}$ , 刚好在大气透过窗口之内, 由于对各种军事和空间应用以及气态污染物的环保监控极端重要, 近年来发展极快。 $\text{Tm}^{3+}$ : ZBLAN 上转换光纤激光器在 482 nm 的蓝光输出为 106 mW 对高密度光学数据存储、彩色显示、激光印刷和医学诊断等应用亦颇为关键。

掺钕硅酸盐、磷酸盐和硼酸盐等构成的钕玻璃在激光玻璃中性能最好。目前已制成长 1 m、直径 10 cm 的钕玻璃激光棒, 直径 90 cm、厚数 cm 的盘状激光玻璃。掺钕磷酸盐玻璃在美国惯性约束聚变国家点火装置 (NIF) 计划和法国激光兆焦耳计划等核聚变研究的推动下, 作为高峰值功率激光器的工作物质, 取得了重大进展。这种激光器产生每兆焦耳功率需使用大约 5 000 块规格为 78.8 mm  $\times$  44.8 mm  $\times$  44 mm 的矩形钕玻璃板, 其总质量为 150~200 t。按正在开发的连续熔炼法, 每天能熔铸 20 块此种规格的玻璃, 比目前用的两步法快了 10 倍。

对眼睛安全的掺  $\text{Er}^{3+}$  磷酸盐玻璃也获得了满意的发展。已制出长 80 mm、直径 3 mm 的激光棒, 平均功率输出已突破瓦的限制, 增至 20 W (Q 开关)<sup>[20~22]</sup>。

## 8 结语

稀土因元素成分、结构、晶界、缺陷以及与周期表大多数元素形成合金和化合物能力的不同, 衍生出形态各异、种类繁多的光学、磁性、电子等功能材料以及力学性能优异的耐蚀、耐磨、耐高温、耐严酷环境的结构材料。笔者以介绍国内外量大面广、技术含量高、有深远经济意义的应用开发为主旨, 企盼有关部门从保护资源及可持续发展的战略高度出发, 扼制对我国稀土资源不合理的过度采掘

和生产, 制定相关政策, 发挥政府的引导、鼓励、扶植和干预职能, 将大部分科研力量纳入稀土创新产品和高新材料的发掘、开发和产业化的轨道上来, 组织技术攻关, 分工协作, 制止浪费人、财、物力一窝蜂式地重复开发, 以高效率服务于我国的经济建设, 以高效益主导和控制稀土产品的国际市场。稀土不是换汇创收的廉价商品, 和熊猫一样, 它们也是我国的国宝, 要十分珍重。

## 参考文献

- [1] Gschneidner K A Jr, Beaudry B J, Capellen J. Rare earth metals, in properties and selection: nonferrous alloys and Special-purpose materials [M]. ASM International, 1990, 720~732
- [2] Gschneidner K A Jr, Daane A H. Physical metallurgy, in handbook on the physics and chemistry of rare earths [M]. Elsevier Science Publishers, 1998, 409~484
- [3] Tourre J M. Rare earth raw materials and application markets, in rare earths: science, technology and application III [M]. CTMS, 1997, 223~234
- [4] 中国磁性材料与器件行业协会. 磁性材料与器件行业“十五”规划[J]. 新材料产业快讯, 2000, (9): 6~10
- [5] 杨遇春. 稀土永磁的商品化现状与工艺上的新进展[J]. 宇航材料工艺, 1998, 28 (6): 16~21
- [6] Bounds C O. The rare earths: Enablers of Modern Living [J]. JOM, 1998, 50 (10): 38~41
- [7] Zhang L Y. Rare earth based metal hydrides and Ni-MH rechargeable batteries, in rare earths: science, technology and application III [M]. TMS, 1997, 235~257
- [8] Tetsuo Sakai, Ituki Uehara, Hiroshi Ishikawa. R & D on metal hydride materials and Ni-MH batteries in Japan [J]. Journal of Alloys and Compounds, 1999, 293~295: 762~769
- [9] Geng Minming, Han Jianwen, Feng Feng, et al. Electrochemical measurements of a metal hydride electrode for the Ni-MH battery [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2000, 25 (3), 203~210
- [10] Guther V, Otto A. Recent developments in hydrogen storage applications based on metal hydrides [J]. Journal of Alloys and Compounds, 1999, 293~295: 889~892
- [11] Murray H H. Catalysis, in industrial minerals and rocks (6th ed.), Society for mining Metallurgy and Exploration. Inc Littleton, Colorado, 1994, 191~

- 193
- [12] Jäcoly M. Getting auto exhausts to pristine [J]. C&EN, 1999, 77 (4): 36~44
- [13] Anon. Innovation in autos and chemicals sparks growth [J]. Chemical Week, 1997, 159 (39): 40~42
- [14] Manh Hoang, Mathews J F, Pratt K C. How to get higher selectivity and yields of isobutylene [J]. Chemtech, 1999, 29 (9), 45~48
- [15] 杨遇春, 稀土在汽车尾气净化中的应用[J]. 稀有金属, 1998, 22 (5): 361~368
- [16] McCabe R W, Jen H W, Chun W, et al. Evaluation of low-grade ceia as a Pd-catalyst support material [J]. Applied catalysis A: General, 1999, 184 (2): 265~272
- [17] Singal S C. Science and technology of solid oxide fuel cells [J]. MRS Bulletin, 2000, 25 (3): 16~26
- [18] Mab D T, Weidner J W, Motupally S. Report on the electrolytic industries for the year 1998 [J]. Journal of the Electrochemical Society, 1999, 146 (10), 3924~3947
- [19] Williams M C, US solid oxide fuel cell power plant development and commercialization, in solid oxide fuel cells V, The Electrochemical Society Inc, Pennington, 1997, 2~5
- [20] 杨遇春, YAG 固体激光器与激光材料加工[J]. 激光与红外, 1997, 27 (6): 326~329
- [21] Moncorge R, Meikle L D, Eandi B. UV-Visible Lasers based on rare earth ions [J]. MRS Bulletin, 1999, 24 (9): 21~25
- [22] Adam Jean-Luc, Lucas J, Jiang Shilin. Recent developments in rare earth-doped glasses, in SPIE, 1996, 8~15

## Rare Earth Industry Towards the 21st Century

Yang Yuchun

(General Research Institute for Non-ferrous Metals, Beijing 100088, China)

[Abstract] China has the richest rare earth resources in the world. The annual processing capacity of REO (rare earth oxides) had reached 110 kt in 1998, which was almost twice the world demand. As a result, its rare earth has to rely on export. The exported rare earth accounts for two thirds of its total production. The better way out for this problem is to develop new products, especially the high-tech materials and high value-added products, then industrialize them and exploit further domestic and overseas markets. The application of rare earth in fields of metallurgy, permanent magnet, hydrogen storage alloys (nickel metal hydride battery, power source for electromobile, etc.), catalysis (in petroleum cracking and automobile exhaust emission control), solid oxide fuel cell and laser materials, etc., is described in this paper.

[Key words] rare earth oxides; permanent magnetic materials; hydrogen storage alloy; catalyst; fuel cell; laser materials

## 中国科学界成功实现 B 型血向 O 型血转变

摘自新浪网: 中国军事医学科学院输血研究所的专家们, 最近利用基因工程, 成功实现了 B 型血向 O 型血的转变, 从而使中国血型改造研究获得重大突破。

据新华社报道, 中国军事医学科学院教授章扬陪从 1998 年开始和其他科研人员就像爱迪生寻找做灯丝的材料一样, 从中国海南的咖啡豆中提取了阿尔发半乳糖苷酶。这种酶可以把 B 型血中最外端的半乳糖切除掉, 使 B 抗原活性丧失, 呈现 O 型血的典型特征, 从而成功地使 B 型血转变成 O 型血