

# 稀土金属提纯方法与研究进展

李吉刚<sup>1,2</sup>, 徐丽<sup>1</sup>, 李国玲<sup>2</sup>, 付凯<sup>2</sup>, 李星国<sup>2</sup>

(1. 全球能源互联网研究院 先进输电技术国家重点实验室 电工新材料技术联合实验室, 北京 102211)

(2. 北京大学, 北京 100871)

**摘要:** 对各种提纯稀土金属方法的机理进行了阐述, 包括真空熔炼、电解精炼、真空蒸馏/升华、熔盐萃取、区域熔炼、固态电迁移、电化学脱氧、外吸气剂法、等离子体熔炼(通氢气或通氩气)等。对研究现状和提纯效果进行了总结。杂质去除需采用多种手段结合, 同时提升装备水平, 以达到提高提纯效果、降低成本、缩短生产周期的目的。

**关键词:** 稀土金属; 提纯; 真空

**中图分类号:** TF845

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1002-185X(2018)05-1648-07

稀土元素由于独特的 4f 电子层结构及其物理化学性质, 近年来在光、电、磁以及材料改性方面有广泛的应用<sup>[1-5]</sup>。20 世纪 90 年代以来, 制备中重高纯稀土金属的纯度可达到 99.9%~99.95%, 轻高纯稀土金属的制备正处于起步阶段。高纯和超高纯稀土金属的制备是高性能稀土材料研究的基础。比如, Gd<sub>5</sub>Si<sub>2</sub>Ce<sub>2</sub> 磁制冷材料在居里温度附近产生一级相变<sup>[6]</sup>, 导致巨磁热效应, 但必须使用纯度高于 99.99% 以上的超高纯 Gd, 使用 99% 级纯 Gd 在居里温度附近完全不产生一级相变<sup>[7]</sup>。使用 99% 级商业低纯 Gd 制备 Gd<sub>52.5</sub>Co<sub>18.5</sub>Al<sub>29</sub> 非晶合金, 其临界直径从 4 mm (使用 99.9% 级高纯 Gd) 减小到 3 mm<sup>[8]</sup>。新型超导材料  $\beta$ -YbAlB<sub>4</sub> 使用高纯度的 Yb, 无需苛刻条件即达到量子临界<sup>[3]</sup>。随着研究的不断深入, 对金属原料纯度要求越来越严格, 金属纯度需要达到 99.99%、99.999% 甚至 99.9999%。

稀土金属中杂质按照元素种类可以分为金属杂质和非金属杂质, 其中金属杂质可以分为稀土金属杂质和非稀土金属杂质; 按照杂质在金属基体的赋存形式可以分为代位杂质和间隙杂质, 其中代位杂质包括金属杂质和部分非金属杂质, 间隙杂质主要以原子形态固溶于金属基体中的 C、N、O、H 为主, 而 H 较为特殊, 在稀土金属中以质子形态运动。

稀土金属的提纯方法主要包括真空熔炼、真空蒸馏/升华、区域熔炼、固态电迁移、电化学除氧、通氢等离子体熔炼等方法。本工作主要描述稀土金属提纯方法原理及研究现状。

## 1 提纯方法

### 1.1 真空熔炼

稀土金属采用金属 (Ca、Mg、Li) 热还原法制备, 产品残余杂质 (包括余量还原剂、产出还原渣以及一些反应器中杂质元素) 主要采用真空熔炼方式去除。Ca 在金属 Dy 中以 CaF<sub>2</sub> 形式和游离、溶解状态存在<sup>[9]</sup>, 真空熔炼使蒸气压较高的 Ca (游离、溶解 Ca) 含量降低, 同时使 CaF<sub>2</sub> 上浮而去除。真空熔炼时间越长, 金属中杂质 Ca 含量越低, 但速度变慢, 同时坩埚基体元素在金属中含量增加; 真空度是影响真空精炼除 Ca 的另一个因素, 真空度 < 30 Pa 时, 随着杂质 Ca 的蒸发, 本体金属 Dy 挥发增大, 使金属收得率降低<sup>[10]</sup>。此外, 为获得高纯稀土金属, 在还原过程中使用高纯原料 (99.99% 及更高纯度), 为避免还原剂中引入杂质使用蒸汽进行还原, 如 La 采用 99.99% 级 LaF<sub>3</sub> 原料, 可获得金属纯度为 99.99% 的高纯 La<sup>[11]</sup>。真空熔炼适于稀土金属粗提纯, 是目前处理大批量稀土金属且应用普遍的精炼方法。

### 1.2 电解精炼

熔盐电解精炼法<sup>[12]</sup>提纯稀土金属是在一定熔盐体系 (氯化物体系、氟化物/氧化物体系以及二者混合体系), 以粗稀土金属为阳极, 纯稀土金属或高温难熔金属为阴极, 电化学活性较高的稀土金属优先溶解并沉积在阴极, 而电化学活性较弱的金属杂质 (Ta、W、Fe 等) 不发生溶解, 达到提纯稀土金属的目的。

电解精炼主要应用在 Y、Gd、Ce 上, Gd 纯度可达

收稿日期: 2017-05-10

基金项目: 国家重点基础研究发展计划 (“973”计划) (2012CBA01207); 国家自然科学基金 (U1201241, 11375020, 51431001)

作者简介: 李吉刚, 男, 1986 年生, 博士, 北京大学化学与分子工程学院, 北京 100871, E-mail: lijiganghao@yeah.net

到 99.9%, 能够满足  $Gd_2Se_3$  类电热发电机 n 型元件的要求。LiF 对 Gd 中 O 去除效果相对 LiCl 更加显著, 在熔盐中添加  $BaF_2$  能降低粘度, 若在熔盐中添加  $BaF_2$ , 因其极易含有水解物和氧化物, 需在 1300 °C 下氟化<sup>[13]</sup>。

电解精炼的困难在于温度的控制、间隙杂质 O、C 的去除以及高温熔盐对坩埚材料的腐蚀。目前, 电解精炼是稀土金属提纯手段中研究较少的一种方法。

### 1.3 真空蒸馏/升华

真空蒸馏/升华法是在高温高真空条件下, 基于基体金属与不同杂质元素蒸气压的不同提纯稀土金属的方法。该法要求被提纯金属有足够高的蒸气压, 以获得较高蒸馏/升华速率。若金属在熔点以下能获得较快提纯速率, 则选择真空升华作为提纯手段, 如 Sm、Eu、Tm<sup>[14]</sup>; 若金属在其熔点以上才能获得较高蒸发速度, 则选择蒸馏提纯, 如 Sc、Dy、Ho、Er、Yb<sup>[12]</sup>。对蒸气压较低的金属 Y 和 Lu 提纯效果较弱, 需要在更高温度下进行蒸馏, 对设备要求更严格, 成本更高。真空蒸馏/升华法是常用的提纯手段, 其生产效率高、成本低, 金属纯度一般在 99%~99.95% 之间, 随着技术手段不断改进, 真空蒸馏法可制备出更高纯度稀土金属。金属平均蒸馏速度随蒸馏温度升高而增大, 随蒸馏时间延长而减小<sup>[13]</sup>。

假定蒸馏系统为饱和蒸气压, 气体分子间无碰撞, 体系金属蒸气平衡时, 理论金属蒸发速率可以用 Langmuir 公式表示:

$$w_0 = \alpha P^0 \sqrt{\frac{M}{2\pi RT}} \quad (1)$$

式中:  $w_0$  为金属最大蒸馏速率;  $\alpha$  为凝聚系数, 于金属而言其值为 1;  $T$  为蒸馏温度(K);  $M$  为金属蒸气的分子量;  $P^0$  为  $T$  温度下的金属蒸气压。研究表明: 实际金属的蒸馏速率达不到金属理论蒸馏速率<sup>[15-17]</sup>, 由于在蒸馏过程中金属蒸气不仅与四壁碰撞, 同时金属蒸气分子间及金属蒸气与残存气体分子发生碰撞, 分子碰撞修正 Langmuir 公式为式 (2)<sup>[17]</sup>:

$$w = w_0 \exp\left(-\frac{d^2 P \sqrt{2\pi}}{kT} z\right) \quad (2)$$

式中:  $d$  为分子有效直径;  $P$  为蒸馏系统压强;  $z$  为金属液面到冷凝面的距离;  $k$  为玻尔兹曼常数。通过真空蒸馏/升华提纯后稀土金属中杂质含量见表 1。真空蒸馏/升华法难以将蒸气压接近的杂质分离。

### 1.4 熔盐萃取

将稀土金属与特定熔盐混合接触, 根据部分杂质在稀土金属与熔盐中分配不同, 使杂质从金属进入到萃取熔盐中。萃取剂应满足 2 个条件: (1) 稀土金属在熔盐中溶解度小或不溶; (2) 杂质与熔融稀土金属

结合力小于与萃取熔盐的结合力。

游离态氧更易存在于氟化稀土的斜立方晶格, 而非稀土金属密排六方晶格中。化合态的氧以  $Dy_2O_3$  或 CaO 的形式存在于稀土金属中, 根据相似相容原理, 氧化镧和氟氧稀土被萃取到氟化稀土中, 1500 °C 下, 氟氧稀土分解成氧化稀土和氟气, 氟气蒸发。游离态氟与  $CaCl_2$  反应生成  $CaF_2$  与  $Cl_2$ ; 化合态  $CaF_2$  与萃取剂  $CaCl_2$  生成低熔点、比重小的熔渣, 且易与稀土金属分离<sup>[23]</sup>。

刘永林等<sup>[24-26]</sup>采用熔盐萃取法制备低氧稀土金属镧和钇, 表明纯氟化稀土作萃取剂时, 金属 Dy<sup>[24]</sup>、Y<sup>[25]</sup> 氧含量分别从 0.25% 降低到 0.034%、0.35% 降低到 0.11%, Dy 中钙含量从 0.055% 降低到 0.01%, 但金属中的 F 含量则有所增加。采用  $CaCl_2$ -DyF<sub>2</sub> 萃取剂, Dy<sup>[26]</sup> 中氧含量降到 0.07%, F 含量降低到 0.018%。采用 Ca-CaCl<sub>2</sub> 作为萃取剂, 在温度 950 °C, 使用 Ta 坩埚 (相比 Ti 坩埚效果要好), 块状 Y 脱氧率达到 73%<sup>[27]</sup>。

总体来说, 采用不同组成的熔盐萃取稀土金属, 都可降低金属中氧含量, 通过改变萃取熔盐组成可以达到除 Ca、F 的效果。

### 1.5 区域熔炼

区域熔炼提纯步骤为将待提纯的金属棒外加一个或多个加热环, 沿一定方向加热移动, 由于杂质在液态金属和固态金属中溶解度不同, 杂质分布随之改变, 最终富集在金属棒一端或两端, 去掉杂质含量高的部分, 达到提纯目的。

区域熔炼示意图见图 1。为分析杂质在金属棒不同位置的浓度分布, 假定熔区宽度和行程速度保持常数; 被提纯金属固液态密度相等; 固态下溶质扩散忽略不计; 模型分析基于一维稳态<sup>[28]</sup>。简化其运算, 采用无量纲数:

$$L=1, Z=z/L (<1), X=x/L (\leq 1) \quad (3)$$

极限杂质浓度分布可以用式 (4) 表示, 经过一定次数的区熔提纯之后, 金属棒杂质浓度分布与极限分布已经很接近, 区熔次数  $n$  可由式 (5) 估算确定<sup>[29]</sup>。

$$C_s(X) = A e^{BX} \quad (4)$$

$$n=(1\sim 1.5)L/z \quad (5)$$

式 (4) 中:  $A = \frac{C_0 BL}{\exp(BL) - 1}$ ,  $k = \frac{Bl}{\exp(BL) - 1}$ 。式

中  $C_0$ 、 $C_s$  分别为杂质初始浓度、金属棒  $X$  值处浓度;  $k$  为分配系数,  $C_s^0/C_1^0$ 。采用前期宽熔区, 后期窄熔区相结合的方式可获得高纯金属和较好的收得率<sup>[30]</sup>。C. D. Ho 等<sup>[31]</sup>研究表明最佳熔区宽度随着分配系数的增大而变宽, 随区熔次数的增加变窄。

表 1 真空蒸馏/升华后稀土金属部分杂质含量

Table 1 Contents of partial impurities in rare earth (RE) metal by vacuum distillation/sublimation (μg/g)

Metal	T/K	P/Pa	O	C	N	S	Mg	Si	Ca	Fe	Cu	Purity/%
Sc <sup>[18]</sup>	1923	3.0×10 <sup>-3</sup>	1000	-	-	-	10	60	10	100	-	99.95
Y <sup>[16]</sup>	2073	1.5×10 <sup>-4</sup>	7.5	28	10	10	0.05	0.2	0.1	0.73	0.05	99.995
Pr <sup>[15]</sup>	1973	1.5×10 <sup>-4</sup>	370	15	10	10	0.05	0.05	1.1	14	1.3	99.995
Eu <sup>[19]</sup>	1373	1.0×10 <sup>-3</sup>	80	31	18	20	2	1	3	2	1	99.98
Tb <sup>[20]</sup>	1853	<1.5×10 <sup>-4</sup>	335	-	-	-	0.05	1.9	0.1	23	3.5	99.99 <sup>#</sup>
Ho <sup>[21]</sup>	1773	9×10 <sup>-2</sup>	140	99	31	-	49	9	99	320	-	-
Er <sup>[21]</sup>	1823	9×10 <sup>-2</sup>	149	99	50	-	49	9	99	230	-	-
Yb <sup>[22]</sup>	1473	1.0×10 <sup>-3</sup>	60	34	12	8	2	1	4	3	1	99.98

Note: - element content was not measured; <sup>#</sup> particular 16 metal relative purity

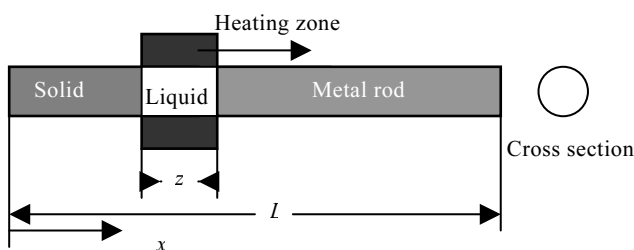


图 1 区域熔炼示意图

Fig.1 Schematic diagram of zone melting

基于分凝现象，有效分配系数  $k_{eff}$  被提出，其值与  $k$  的关系用式 (6) 表示<sup>[32]</sup>。

$$k_{eff} = \frac{k}{k + (1 - k) \exp(-v\delta / D)} \quad (6)$$

式中： $v$  为熔区移动速度； $\delta$  为扩散层厚度； $D$  为杂质在金属中扩散系数。最大熔区速度  $v$  可用式 (7) 表示。

$$v = \frac{GDk}{mC_s(1 - k)} \quad (7)$$

式中： $G$  为熔区内温度梯度。熔区速度小则分凝效果好，但熔区速度过慢则效率低，实验表明，区熔速度大于 20 cm/h 仍能达到较好的提纯效果<sup>[32]</sup>。

D. Fort 等<sup>[33]</sup>采用 RF 加热对 Ce 和 La 进行区熔，Ce 中杂质 O、N 沿区熔方向移动，La 中金属杂质 Fe、Cu、Ni 沿区熔方向移动，但分离效果不显著。采用悬浮区熔<sup>[25]</sup>方式可避免稀土金属在熔炼过程中被坩埚材料污染，实现稀土金属单晶生长<sup>[34]</sup>，达到提纯目的。

### 1.6 固态电迁移

采用固态电迁移 (SSE) 能够有效去除 O、N、C、H 间隙杂质，同时可以将少量扩散速度较快的过渡元素分离开来，Y 在 SSE 提纯过程中，浓度较低的 Fe、Al、Si、Ta、Cu、Ag、V 扩散系数较高<sup>[35]</sup>。SSE 作用温度一般为  $0.9 T_m$ <sup>[36]</sup>，适当提高温度和电场强度、使用尽量长样品能够有效提高 SSE 提纯效果和效率。

SSE 提纯过程中，当金属棒中溶质迁移达到稳态，可得到式 (8)， $x$  处杂质浓度用式 (9) 计算，对于间隙杂质，式 (10) 简化为式 (11)。

$$D \frac{dC}{dx} + UEC = 0 \quad (8)$$

$$C(x, \infty) = Ke^{-UEx/D} \quad (9)$$

$$K = \frac{C_0UEL}{D} / (1 - e^{-UEL/D}) \quad (10)$$

$$K = C_0UEL/D \quad (11)$$

式中： $U$  为电迁移率； $E$  为电场强度； $D$  为扩散系数， $K$  为平衡时杂质富集端的杂质最高浓度。

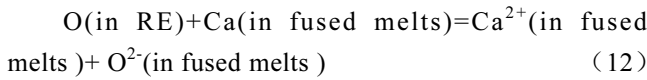
SSE 方法提纯稀土金属，为减少挥发，对蒸气压较高稀土金属通入惰性氩气以提高体系压强，如 Dy<sup>[37]</sup>；试样两端夹头材料使用高纯材料或与基体金属杂质迁移方向相反金属材料制成，以减少污染。为获得更高金属纯度，可将区域熔炼和 SSE 方法结合提纯<sup>[38]</sup>。

C. K. Lee 等<sup>[39]</sup>采用 SSE 方法提纯 Gd，真空度  $10^{-4}$  Pa，经  $10^6$  s 处理，氧、氮去除率为 50%， $10^{-5}$  Pa 下，经  $10^5$  s 处理，氧、氮去除率达到 90%；真空达到  $10^{-5}$  Pa 时，碳开始被去除，去除率为 70%~80%， $10^{-6}$  Pa 条件下，碳去除率达到 98%，较高温度可加快提纯速度，但同时要求更高真空度，由于氧有较高的扩散和迁移率，与氮、碳相比更易被分离。Gd 中 Ti 在 SSE 过程中从阳极向阴极移动，元素电负性对杂质迁移有很大作用<sup>[40]</sup>。

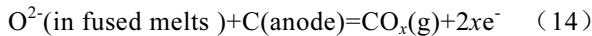
### 1.7 电化学脱氧

电化学脱氧，一般采用熔点较低  $CaCl_2$  作电解质，被提纯稀土金属作阴极，高纯石墨或碳棒作为阳极，在两极之间施加一定直流电压 3.2~3.8 V (高于  $CaCl_2$  分解电压，3.2 V)<sup>[41]</sup>。稀土金属电化学脱氧电解槽示意图 2<sup>[42,43]</sup>。熔盐、电解槽 (Ti 金属或钢制备)、工作

电极安装在密封不锈钢容器中，CaCl<sub>2</sub> 装入电解槽前需进行预脱水处理<sup>[43]</sup>，在熔盐中无需加入金属 Ca，避免金属 Ca 中氧污染稀土金属<sup>[41]</sup>，预电解除去熔盐中残留氧。电解生成 Ca 与金属中氧发生反应 (12) 生成 CaO 溶解于熔盐中，平衡氧浓度可用式 (13) 计算<sup>[43]</sup>。O<sup>2-</sup> 在电场作用下扩散到阳极区域与阳极发生反应 (14)<sup>[42,44]</sup>，熔盐中氧离子以 CO 或 CO<sub>2</sub> 形式脱离熔盐。



$$[pctO] = (\alpha_{CaO} / \alpha_{Ca}) (1/f_0) \exp(\Delta G^0 / RT) \quad (13)$$



式中：ΔG<sup>0</sup> 是反应 (15) 标准自由能；α<sub>CaO</sub>、α<sub>Ca</sub> 分别是 CaO、Ca 活度；f<sub>0</sub> 为金属中氧活度系数。

根据图 3<sup>[42]</sup>，可看出稀土金属中氧浓度可被降低到 10~100 μg/g，与熔盐萃取法<sup>[24]</sup>相比有了很大提高

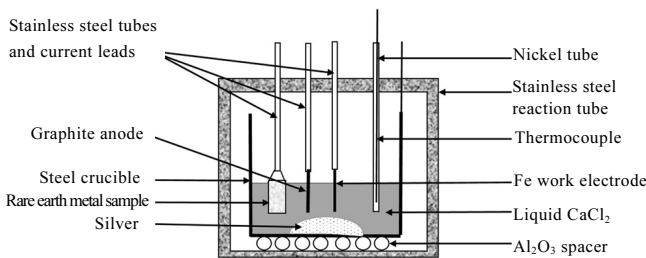


图 2 稀土金属电化学脱氧电解槽示意图

Fig.2 Schematic diagram of electrolytic cell for RE metal electrochemical deoxidation

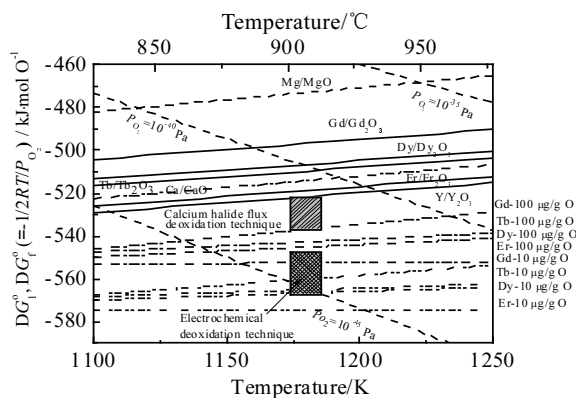


图 3 10 和 100 μg/g RE-O (RE = Gd, Tb, Dy, Er) 固溶体和 M/MO 氧势 Ellingham 图，电化学脱氧和钙卤化物脱氧氧势范围估算

Fig.3 Ellingham diagram showing the oxygen chemical potential of RE-O (RE = Gd, Tb, Dy, Er) solid solutions containing 10 and 100 μg/g of oxygen, and selected M/MO couples (the range of oxygen potentials established in electrochemical deoxidation and calcium halide flux deoxidation processes are also involved)

(Dy 中氧浓度降低到 340 μg/g)。为除去非金属杂质 (非氧, 诸如 S、N、C 等), 可通过改变熔盐组成 (BaCl<sub>2</sub>、LiCl、CsCl、MgCl<sub>2</sub> 等), 或在熔盐中添加第 3 种活性金属达到提纯目的<sup>[45]</sup>。

为减少 C 污染, 选用质量好、密度高石墨电极; 其次将稀土金属块装入 Ti 篮, 或在石墨电极与阴极间加装带微孔挡板; 最后, 在兼顾脱氧速度和效果前提下选用低电压, 减少石墨阳极损失及对稀土金属的污染<sup>[42]</sup>。

### 1.8 外吸气剂法

外吸气剂法提纯稀土金属, 选择外吸气剂有两个原则, 首先外吸气剂与 O、N 亲和力要高于被提纯稀土金属, 稀土金属与氧亲和力 Y>Er>Dy>Tb>Gd<sup>[46]</sup>; 其次外吸气剂在稀土金属中溶解度非常小或不溶 (H<sub>2</sub> 除外)。

将吸气剂 Y 以薄膜形式附着在 Gd、Tb 表面<sup>[47,48]</sup>, 经外吸气剂处理后, Gd、Tb 中 O 含量见表 2。常温下稀土金属 Gd 固溶低于 950 μg/g 的氢气, 在 1100 °C 保温 240~300 min, 可以脱除 Gd 中的大部分氧、氮, 其值见表 2, 作为吸气剂的 Y 在 Gd、Tb 中的含量小于 1 μg/g, 不增加 Gd、Tb 中金属杂质含量。当金属 Gd 中固溶一定量氢 (氢气作为脱气剂)<sup>[49]</sup>, Gd 晶格变形, 随固溶含量的增加 (320~901 μg/g), Gd 晶格变形加剧。

### 1.9 等离子体熔炼

等离子弧是一种压缩弧, 能量集中, 弧柱细长, 电弧温度最高可达 10 000 K<sup>[50]</sup>, 原料规格形式多样 (粉末、棒状、板状等), 可制备高纯难熔金属棒材、板材和管材, 但设备系统复杂, 设备成本昂贵<sup>[51]</sup>。通常熔炼金属时, 用来产生等离子弧的气体为高纯惰性氩气<sup>[52]</sup>, 将等离子体加热与区域熔炼<sup>[52,53]</sup>相结合可以有效降低金属中杂质; 或将等离子体加热与外吸气剂法结合可以显著降低稀土金属中氧含量<sup>[54]</sup>。或在 Ar 中通入部分 H<sub>2</sub> 可对金属产生很好的提纯效果, 如 Hf<sup>[55]</sup>。根据等离子体对稀土金属的提纯研究现状, 主要针对 La<sup>[53]</sup>、Ce<sup>[53]</sup>、Gd<sup>[54, 56]</sup>、Tb<sup>[57,58]</sup> 进行论述。

表 2 外吸气法对稀土金属中 O、N 含量的影响

Table 2 Content of O, N in RE metal by external gettering

Metal Getter	T/K	t/min	$\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$			
			C <sub>O</sub> -initial	C <sub>O</sub> -final	C <sub>N</sub> -initial	C <sub>N</sub> -final
Gd <sup>[47]</sup>	900-O、1273-N	120	187	55	97	33
Tb <sup>[48]</sup>	1273-1373	300	490	62	-	-
Tb <sup>[20]</sup>	Ca	873	335	1.8	-	-
Gd <sup>[49]</sup>	H <sub>2</sub>	1373	200	30	100	19

K. Mimura等<sup>[53]</sup>采用等离子体电弧加热对La和Ce进行区域熔炼。压强0.1 MPa, 氩气等离子体弧加热, 金属杂质Fe、Cu、Al、Si沿着区熔的方向移动, 棒头部金属杂质去除非常有效。区熔10次以上, Ca、Mg、Zn含量降低到1 μg/g以下。La中O、N沿着与区熔方向相反的方向移动, 而C、S沿区熔的方向移动。Ce中O、N、C、S杂质则在金属棒头部富集, 而杂质Fe、Cu、Ca的浓度变化和分布与La相似。

李里等<sup>[54]</sup>采用Ar等离子体加热除去Gd中杂质, 蒸气压与Gd相差较大的金属杂质有一定程度的降低, Al、Ca、Mg的去除效果尤其明显, 而蒸气压与Gd相近的Er几乎不能去除。李国玲等<sup>[56]</sup>采用Ar+H<sub>2</sub>作为等离子体源, 与采用Ar做等离子体源相比, 稀土金属Gd中金属杂质的去除率显著提高。氢等离子体电弧熔炼同时可以除掉Gd中非金属杂质O, 且去除效果随着氢气含量(5%~20%)的增加而提高, 氧含量可降低到55 μg/g以下。

G. L. Li等<sup>[57,58]</sup>采用Ar+H<sub>2</sub>作为等离子体源熔炼金属Tb, 非金属杂质O、N、C的含量显著降低, 可将O、N的含量降低到10 μg/g以下, O、N、C含量随熔炼时间的延长、通氢量增加而降低<sup>[57]</sup>。采用氢等离子体电弧熔炼技术制备出纯度分别为99.98%、99.95%的Gd和Tb, 与区域熔炼后经两次电迁移处理后的稀土金属Gd相比<sup>[59]</sup>, 其纯度相当, 提纯效率显著提高。

氢等离子体与氩等离子体熔炼相比, 氢等离子体有更高的导热系数和化学活性; 金属表面温度更高, 氢气含量每增加10%, 在0.1 MPa压力下, 金属表面温度提高200~300 K<sup>[60]</sup>, 高表面温度有利于杂质从金属本体向金属表面扩散, 并且与活性H原子反应。

## 2 结论与展望

介绍了稀土金属提纯的方法及原理, 真空熔炼适宜于处理大批量的稀土金属, 但达不到很高的纯度; 真空蒸馏/升华可去除稀土金属中绝大部分金属杂质, 但非金属杂质含量仍比较高。熔盐萃取、区域熔炼、固态电迁移、电化学脱氧、吸气剂法、通氢等离子体熔炼等对于稀土金属中非金属杂质的去除有一定效果, 尤其是除O。熔盐萃取法适用于含氧量较高稀土金属脱氧; 区域熔炼能够将稀土金属中部分金属杂质和非金属杂质在区熔过程中富集, 达到提纯目的; 电化学脱氧法能够将稀土金属中氧含量降到10 μg/g, 但可能使稀土金属中C含量升高; 外吸气剂法可将稀土金属中氧含量降到50 μg/g, 某些金属中氧含量甚至低至1 μg/g; 通氢等离子体熔炼由于氢离子的高活性以及金属表面较高的温度, 有利于杂质在金属中扩散

和反应, 达到降低杂质含量的目的; SSE适用于各种手段提纯后的稀土金属, 能够得到超高纯稀土金属, 但SSE处理稀土金属周期长, 生产成本较高。

综上, 目前提纯稀土金属没有单一的方法可以达到去除所有杂质的效果, 一般是先去除大部分的金属杂质, 然后再去除特定的一种或几种非金属杂质。稀土金属的蒸气压、熔点和反应活性决定了其所采用的提纯方法。稀土金属提纯下一步研究方向将是各种提纯手段结合, 并尽可能提升装备水平, 提高真空度, 进一步增强稀土提纯效果, 降低成本以及缩短生产周期。

## 参考文献 References

- [1] Korotin M A, Skorikov N A, Efremov A V *et al.* *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*[J], 2016, 397: 115
- [2] Gupta S, Suresh K G, Lukoyanov A V *et al.* *Journal of Alloys & Compound*[J], 2015, 650: 542
- [3] Matsumoto Y, Nakatsuji S, Kuga K *et al.* *Science*[J], 2011, 331(6015): 316
- [4] Li Mingzhao(李明照), Zhang Junyuan(张俊远), Wang Xiaomin(王晓敏) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2007, 36(9): 1689
- [5] Yang Wei(杨伟), Zhang Yanlong(张燕龙), Yu Huan(余欢) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2014, 43(10): 2402
- [6] Gschneidner K A, Pecharsky V K. *Journal of Applied Physics*[J], 1999, 85(8): 5365
- [7] Chen Yuanfu(陈远富). *Thesis for Doctorate*(博士学位论文)[D]. Chengdu: Sichuan University, 2001: 16
- [8] Guo Maoshuang(郭茂双), Fu Hao(付浩), Zu Xiaotao(祖小涛). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2011, 40(7): 1243
- [9] Volkov V T, Ionov A M, Nikiforova T V. *Vacuum*[J], 1999, 53(53): 105
- [10] Kang Jinhua(康金华), Yang Hui(杨惠), Jiang Haizhen(姜海珍). *Jiangxi Nonferrous Metals*(江西有色金属)[J], 2001, 15(4): 18
- [11] Masahiro T, Takeshi G. *United Stated Patent*, US9234257 B2[P], 2016
- [12] Zhang Weiping(张卫平), Yang Qingshan(杨庆山), Chen Jianjun(陈建军). *Metal Materials and Metallurgy Engineering*(金属材料与冶金工程)[J], 2007, 35(3): 61
- [13] Zwilling G, Gschneidner K A. *Journal of the Less Common Metals*[J], 1978, 60(2): 221
- [14] Ionov A M, Nikiforova T V, Rytus N N. *Vacuum*[J], 1996, 47: 879

- [15] Zhang Z Q, Wang Z, Chen D *et al.* *Vacuum*[J], 2014, 102(4): 67
- [16] Zhang Z Q, Wang Z, Miao R Y *et al.* *Vacuum*[J], 2014, 107(18): 77
- [17] Yun Yuehou(云月厚), Zhang Changzai(张常在). *Chinese Journal of Vacuum Science and Technology*(真空科学与技术学报)[J], 2015, 35(4): 386
- [18] Su Zhengfu(苏正夫). *Jiangxi Nonferrous Metals*(江西有色金属)[J], 2002, 16(2): 13
- [19] Chen Weiping(陈卫平), Liu Shuping(柳术平), Yang Qingshen(杨庆山) *et al.* *Rare Metals and Cemented Carbides*(稀有金属与硬质合金)[J], 2005, 33(4): 17
- [20] li G L, Li L, Miao R Y *et al.* *Vacuum*[J], 2016, 125: 21
- [21] Hao Zhanzhong(郝占忠), Jiang Yinju(姜银举), Yang Jiayong(杨家勇) *et al.* *Chinese Rare Earths*(稀土)[J], 1999, 20(5): 65
- [22] Huang Meisong(黄美松), Cheng Wei(成维), Yang Luhui(杨露辉) *et al.* *Mining and Metallurgical Engineering*(矿冶工程)[J], 2013, 33(6): 94
- [23] Li Guoyun(李国云), Li Guodong(李国栋), Liu Yonglin(刘永林). *Journal of the Chinese Rare Earth Society*(中国稀土学报)[J], 2002, 20(S): 263
- [24] Liu Yonglin(刘永林), Li Guoyun(李国云), Li Guodong(李国栋). *Journal of the Chinese Rare Earth Society*(中国稀土学报)[J], 2002, 20(S): 33
- [25] Li Guoyun(李国云), Li Guodong(李国栋), Liu Yonglin(刘永林). *Science Technology and Engineering*(科学技术与工程)[J], 2004, 4(2): 106
- [26] Yun Yuehou(云月厚), Huang Jiaohong(黄焦宏), Liu Wensheng(刘文生) *et al.* *Chinese Rare Earths*(稀土)[J], 2006, 27(3): 91
- [27] Zhang Changzai(张常在), Li Guodong(李国栋), Yun Yuehou(云月厚) *et al.* *Chinese Rare Earths*(稀土)[J], 2008, 29(1): 19
- [28] Ghosh K, Mani V N, Dhar S. *Journal of Crystal Growth*[J], 2009, 311(6): 1521
- [29] Liang Yaqiong(梁雅琼), Li Guodong(李国栋), Yun Yuehou(云月厚). *Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Neimongol* (内蒙古大学学报, 自然科学版)[J], 2002, 33(3): 257
- [30] Li Siyuan(李思渊). *Journal of Lanzhou University, Natural Sciences*(兰州大学学报, 自然科学版)[J], 1962(1): 51
- [31] Ho C D, Yeh H M, Yeh T L. *Canadian Journal of Chemical Engineering*[J], 1998, 76(1): 113
- [32] Jr J A S, Bernadou M J S, Garcia A. *Journal of Alloys & Compounds*[J], 2000, 298: 299
- [33] Fort D, Jones D W, Beaudry B J *et al.* *Journal of the Less Common Metals*[J], 1981, 81(2): 273
- [34] Moest B, Glebovsky V G, Brongersma H H *et al.* *Journal of Crystal Growth*[J], 1998, 192(3): 410
- [35] Volkov V T, Nikiforova T V, Ionov A M *et al.* *Journal of the Less Common Metals*[J], 1981, 79(2): 199
- [36] Jordan R G. *Contemporary Physics*[J], 1974, 15(4): 375
- [37] Fort D, Pecharsky V K, Gschneidner K A. *Journal of Alloys & Compounds*[J], 1995, 226: 190
- [38] Malang E U, Oglesby C S, Siegrist T *et al.* *Physica B Condensed Matter*[J], 1995, 204: 363
- [39] Lee C K, Park J S, Yeon S H *et al.* *Metals & Materials International*[J], 2001, 7(4): 343
- [40] Miao R Y, Zhang X W, Zhu Q *et al.* *Journal of Rare Earths*[J], 2014, 32(11): 1073
- [41] Zhang Changzai(张常在), Li Guodong(李国栋), Yun Yuehou(云月厚). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2006, 35(5): 736
- [42] Hir ota K, Okabe T H, Saito F *et al.* *Journal of Alloys & Compounds*[J], 1999, 282: 101
- [43] Wang B, Liu K R, Chen J S. *Rare Metal Materials and Engineering*[J], 2011, 40(11): 2014
- [44] Tripathy P K, Gauthier M, Fray D J. *Metallurgical & Materials Transactions B*[J], 2007, 38(6): 893
- [45] Fray D J, Copcutt R C. United Stated Patent, US7879219 B2[P]. 2011
- [46] Okabe T H, Hirota K, Kasai E *et al.* *Journal of Alloys & Compounds*[J], 1998, 279(2): 184
- [47] Li Li(李里), Li Guoling(李国玲), Han Lihui(韩丽辉) *et al.* *Journal of Function Materials*(功能材料)[J], 2014, 45(17): 17 034
- [48] Li Guoling(李国玲), Li Li(李里), Fu Kai(傅凯) *et al.* *Journal of Functional Materials*(功能材料)[J], 2015, 46(23): 23 061
- [49] Li G L, Li L, Fu K *et al.* *Journal of Alloys & Compounds*[J], 2015, 648: 29
- [50] Isshiki M, Mimura K, Uchikoshi M. *Thin Solid Films*[J], 2011, 519(24): 8451
- [51] Hu Zhongwu(胡忠武), Zhang Wen(张文), Yin Tao(殷涛) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2014, 43(10): 2549
- [52] Lalev G M, Lim J W, Uchikoshi M *et al.* *Materials Transactions*[J], 2009, 50(3): 618
- [53] Mimura K, Sato T, Isshiki M. *Journal of Materials*

- Science*[J], 2008, 43(8): 2721
- [54] Li Li(李 里), Li Guoling(李国玲), Tian Feng(田 丰) *et al.* *Materials Protection*(材料保护)[J], 2013(S2): 28
- [55] Mimura K, Matsumoto K, Isshiki M. *Materials Transactions*[J], 2011, 52(2): 159
- [56] Li Guoling(李国玲), Tian Feng(田 丰), Li Li(李 里) *et al.* *Materials Protection*(材料保护)[J], 2013(S2): 25
- [57] Li G L, Li L, Yang C *et al.* *International Journal of Hydrogen Energy*[J], 2015, 40: 7943
- [58] Li Guoling(李国玲), Li Li(李 里), Guo Heng(郭 恒) *et al.* *High Voltage Engineering*(高电压技术)[J], 2013, 41(9): 2925
- [59] Long Kechang(龙克昌). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 1991, 20(2): 1
- [60] Elanski D, Mimura K, Isshiki M. *Vacuum*[J], 1996, 47: 845

## Rare Earth Metal Purification Technology and Its Research Progress

Li Jigang<sup>1,2</sup>, Xu Li<sup>1</sup>, Li Guoling<sup>2</sup>, Fu Kai<sup>2</sup>, Li Xingguo<sup>2</sup>

(1. Global Energy Interconnection Research Institute, State Key Laboratory of Advanced Transmission Technology, Material Laboratory of State Grid Corporation of China, Beijing 102211, China)

(2. Peking University, Beijing 100871, China)

**Abstract:** The purification mechanisms of rare earths metals were briefly explained. The methods for purifying rare earth metal mainly included vacuum melting, electrolytic refining, vacuum distillation/sublimation, fused-salt extraction, zone refining, solid-state electrotransport, electrochemical deoxidation, external getter method, plasma arc melting (Ar or Ar+H<sub>2</sub>), etc. The research progress and purification effects were summarized. Multiple means for removing impurities should be combined and the level of equipment should be promoted in order to improve the effects of purification, reduce the cost and shorten production cycle.

**Key words:** rare earth (RE) metal; purification; vacuum

---

Corresponding author: Li Xingguo, Ph. D., Professor, College of Chemistry and Molecular Engineering, Peking University, Beijing 100871, P. R. China, Tel: 0086-10-62765930, E-mail: xgli@pku.edu.cn