

铈锆复合氧化物的研究及产业化进展

翁 端, 万 杰

(清华大学材料科学与工程系, 北京 100084)



翁 端

摘 要: $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ 复合氧化物具有良好的储放氧性能 (Oxygen Storage Capacity, OSC), 可以有效地调节尾气空燃比、拓展催化剂的工作温度窗口, 是汽车尾气三效催化剂 (Three Way Catalysts, TWC) 中的关键材料之一。随着环保要求的不断提高和相关排放法规的日益严格, 对铈锆复合氧化物的热稳定性、低温还原性能和储放氧能力提出了更高的要求。简述了包括共沉淀法、溶胶-凝胶法、高能球磨法、模板法在内的铈锆复合氧化物常用合成方法, 阐述了铈锆复合氧化物的基本改性机制, 综述了常见的碱土元素以及过渡金属对铈锆复合氧化物的改性效果及原理, 介绍了我国铈锆复合氧化物的市场需求、国内外主要铈锆生产厂家的生产技术及其主要产品性能、我国铈锆复合氧化物的产业化现状及进展。最后, 从研究应用和产业化发展两个方面进行了展望。

关键词: $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ 复合氧化物; 制备; 改性; 产业化

中图分类号: O643.36 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2013)02-0107-07

Research and Industrialization Progress of Ceria-Zirconia Mixed Oxides

WENG Duan, WAN Jie

(Department of Material Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract: $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ mixed oxides, which serve as an essential material in three way catalysts (TWC), can effectively expand the catalysts operation windows by adjusting the ratio of air to fuel, and are widely applied in purification of automotive exhaust pollution, due to its unique oxygen storage and release properties (OSC). With higher environmental requirement and increasingly strict emission regulations promulgated, higher standards are required for the mixed oxides including the thermal stability, low temperature reduction, and OSC performance. The common synthesis method of $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ mixed oxides, including co-precipitation, sol-gel method, high energy ball-milling and template methods are introduced. We also summarized the basic elementary modification mechanism, together with effect of alkaline-earth elements and transition metal modification. Domestic market demand, major manufactures in and abroad, along with their current production technology and industrialization progresses are briefed. Prospects on both research and industrialization are proposed in the end.

Key words: $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ mixed oxides; preparation; modification; industrialization

1 前 言

随着我国经济的快速发展和社会需求的不断增加, 进入 21 世纪以来, 我国汽车产业呈迅猛发展趋势, 汽车产销量、保有量急速增长。机动车在为人们带来诸多生活便利的同时, 由汽车尾气排放造成的大气污染亦已成为我国许多大中型城市所面临的最主要环境问题。为

了应对日益严峻的尾气污染问题和日趋严格的排放法规, 汽车尾气催化净化技术应运而生。三效催化技术是汽车尾气净化器的核心关键技术^[1-6]。三效催化剂 (TWC) 要求在接近理论空燃比 ($A/F = 14.6$) 附近, 才能对汽车尾气主要污染物 CO、HC 和 NO_x 同时具有较高的净化效率, 而发动机实际工作过程中, 空燃比往往在偏离理论空燃比较大范围内波动^[7-10]。因此, 为了获得更加有效的催化净化效果, 需要往催化剂中添加具有储存和释放氧能力的催化助剂, 通过其调节空燃比来拓宽催化剂的操作窗口。

20 世纪 80 年代开始, 铈基储氧材料被引入催化剂设计体系中。由于铈的变价性, 可以通过 $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ 的

收稿日期: 2012-10-30

第一作者及通信作者: 翁 端, 男, 1957 年生, 教授, 博士生导师

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.2013.02.06

氧化还原循环实现氧的储存和释放循环,从而调节尾气空燃比。在实际应用中催化剂通常需耐 1 000 ℃ 以上的高温,而高温下纯 CeO_2 会发生严重烧结导致其储放氧性能(Oxygen Storage Capacity, OSC)下降甚至丧失,同时纯 CeO_2 在低温下不易被还原,从而限制其应用。1993 年, Murotal^[11] 等首次采用 ZrO_2 掺杂 CeO_2 形成 CeO_2 - ZrO_2 复合氧化物,与 CeO_2 相比, CeO_2 - ZrO_2 复合氧化物表现出以下特点:① Zr^{4+} 离子的氧配位数小于 Ce^{4+} 的氧配位数,因此 Zr^{4+} 的引入增加了铈锆固溶体内的结构缺陷,增加了氧空穴浓度,促进了氧的迁移和扩散。② Ce^{4+} , Ce^{3+} 和 Zr^{4+} 的有效离子半径分别为 0.097, 0.114 和 0.084 nm,在 CeO_2 储放氧过程中,随着 Ce^{4+} 向 Ce^{3+} 的转化, CeO_2 体积增大,体积膨胀引发的应力抑制了 Ce^{4+} 向 Ce^{3+} 的转化。引入离子半径较小的 Zr^{4+} ,可以补偿体积膨胀效应,促进氧化还原的进行。③ CeO_2 的储放氧能力以表面氧为主,比表面积的大小决定了 CeO_2 的储放氧能力,高温下 CeO_2 烧结带来的比表面积减少会降低储氧能力;而 CeO_2 - ZrO_2 复合氧化物的储氧能力以体相氧为主,对比表面积的依赖程度较小,可以一定程度上较少高温烧结对储放氧性能的影响。

由于 CeO_2 - ZrO_2 复合氧化物良好的热稳定性和对储放氧性能显著的提高,目前, CeO_2 - ZrO_2 复合氧化物已经成为铈基储氧材料的主流,广泛应用于三效催化剂、HC 低温起燃催化剂中。

2 CeO_2 - ZrO_2 复合氧化物的研究现状

2.1 CeO_2 - ZrO_2 复合氧化物的制备工艺

CeO_2 - ZrO_2 复合氧化物的制备通常分为 4 个步骤:前驱体的合成,前驱体预处理,前驱体转化为固溶体,固溶体的后处理。目前几乎所有用于制备粉体材料的方法均可用于制备 CeO_2 - ZrO_2 复合氧化物。但考虑到实际生产的流程及成本因素,目前大规模生产主要采用液相法和固相法,如共沉淀法和高能球磨法。模板法和溶胶-凝胶法等也是近来研究较多的制备方法。

2.1.1 共沉淀法

共沉淀法是把沉淀剂加入到金属盐混合溶液中进行共同沉淀,然后经过滤、洗涤、干燥、热分解得到粉体材料的方法。氨水是共沉淀法中较为常用的沉淀剂。目前,通常用尿素对氨水共沉淀法进行改良,由于尿素在 70 ℃ 左右发生水解生成沉淀剂 NH_4OH ,通过控制温度、浓度来控制生成 NH_4OH 的速率,进而对粒子生长速度实现调控。将一定量的氨水与尿素进行混合既可节省尿素的用量,又能得到颗粒均匀的粉体^[12]。此外,草酸^[13]和碳酸铵^[14]也是较为常见的沉淀剂。表 1 所示为部分报道过的共沉淀法制备 CeO_2 - ZrO_2 复合氧化物的制备条件及产品情况^[15-19]。共沉淀法具有操作简单易行,工艺过程易控制,便于商业化等优点,是一种经济可行、具有工业推广价值的方法,也是目前铈锆固溶体制备工业应用最广泛的方法。

表 1 共沉淀法制备 CeO_2 - ZrO_2 复合氧化物合成条件及所得产品情况

Table 1 Summary of CeO_2 - ZrO_2 mixed oxides by co-precipitation

Sample	Predecessor	Precipitant	Roasting temperature/℃	Average mid-diameter/nm	SBET/ $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$
CeO_2	$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	NH_4OH	600	35	63
$\text{Ce}_{0.83}\text{Zr}_{0.17}\text{O}_2$	$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	NH_4OH	500	—	85
	$\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$		700		58
$\text{Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2$	$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	700	15	56
	$\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$		900	17	41
			1000	34	3
$\text{Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2$	$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	NH_4OH	700	—	36
	$\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$				
$\text{Ce}_{0.67}\text{Zr}_{0.33}\text{O}_2$	$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	NH_4OH	500	—	104
	$\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$		700		70
			900		25
$\text{Ce}_{0.50}\text{Zr}_{0.50}\text{O}_2$	$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	NH_4OH	700	—	61
	$\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$				
$\text{Ce}_{0.50}\text{Zr}_{0.50}\text{O}_2$	$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3\text{aq}$	$(\text{COOH})_2$	1000	—	4
	$\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2\text{aq}$				
$\text{Ce}_{0.25}\text{Zr}_{0.75}\text{O}_2$	$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	NH_4OH	700	—	58
	$\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$				

2.1.2 溶胶-凝胶法

传统溶胶-凝胶法多以 Ce 和 Zr 的有机盐作为前驱

体,加入适当的凝固剂使盐水解、醇解或聚合生成均匀、稳定的溶胶,再经升华或干燥处理成为凝胶,最好

经热分解即可获得粉体材料。目前许多无机盐也可用作起始原料, 扩大了该法的应用范围。与共沉淀法相比, 溶胶-凝胶法反应物之间在分子水平上均匀混合, 有利于提高固溶体的成分均匀性, 在相近的焙烧条件下, 以有机盐为原料还可以获得表面积更高的产品, 但所得的 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ 复合氧化物粉末耐高温烧结性能较弱^[20]。

2.1.3 高能球磨法

高能球磨法被广泛应用于合金、固溶体和金属间化合物的制备。通常以 CeO_2 和 ZrO_2 两种粉末作为原料, 按所需化学计量比混合后, 将原料粉与磨球置于球磨罐中, 调节球磨机频率、振幅、球磨时间等参数, 可获得不同比表面积及颗粒尺寸的产物。由于高能球磨是通过碰撞产生的高压是原料粉末破碎并扩散互溶成为固溶体, 因此所得产物晶粒较细, 并具有高密度的位错。高能球磨法是制备 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ 复合氧化物最简单的方法, 其缺点是获得的粉末成分不均匀, 在球磨过程中容易引入杂质^[21]。

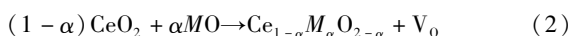
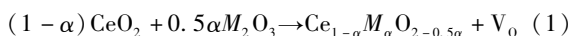
2.1.4 模板法

模板法是指利用表面活性剂作为模板剂, 获得规则的介孔结构, 从而制备高比表面积的介孔材料。目前模板法已成为催化材料设计和制备研究的热点之一。在 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ 复合氧化物成分和焙烧条件相近的情况下, 由模板法制得的固溶体粉末往往能够保持更高的比表面积和更小的粒径, 其原因主要是在干燥和焙烧过程中, 表面活性剂能够通过降低毛细管力而降低孔内部的表面张力。但模板法所得样品在高温下容易因孔结构坍塌而导致比表面积急剧损失^[22], 同时模板法工艺复杂, 所需周期长, 工业应用推广困难。

2.2 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ 复合氧化物的改性设计

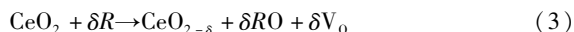
为了应对日益严格的排放法规要求, 研究的焦点集中在对 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ 复合氧化物制备方法改进和材料体系进行优化, 以期进一步改善其使用性能和寿命。如之前所述, $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ 复合氧化物其优良的储放氧能力来源于表面和体相氧空位的大量存在。因此目前对 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ 复合氧化物的改性研究思路主要包括如下3个方面。

电价效应 通过引入低于 Ce^{4+} 和 Zr^{4+} 价态的阳离子掺杂, 利用晶格的电价平衡原理使晶体中产生氧空位, 提高体相内的氧扩散速率。其掺杂原理如式(1)、(2)所示:



半径效应 通过改变掺杂离子半径, 使晶体结构发生重组而产生结构缺陷, 增大氧离子在晶格中的迁移通

道, 降低氧在晶格中的扩散阻碍。其掺杂原理如式(3)所示:

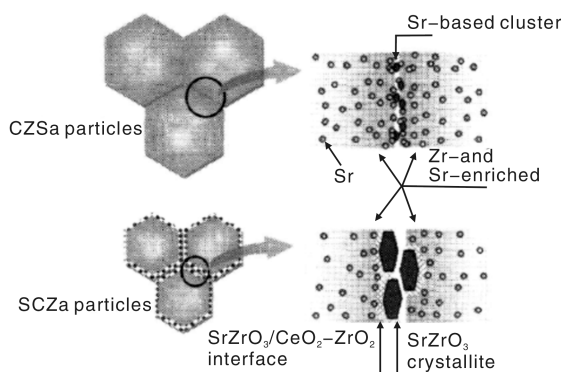


氧化还原效应 通过掺杂和 Ce 类似的具有变价能力的金属原子, 利用第三组元的氧化还原性能和 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ 复合氧化物的稳定性, 形成完全或部分互溶的 Ce-Zr-M 三元固溶体, 改善铈锆固溶体的储氧性能, 同时掺杂元素作为活性组分, 也可以提高样品的催化性能。

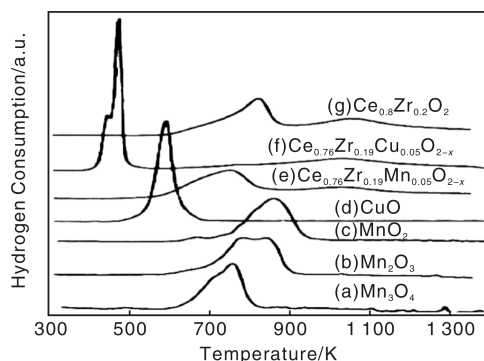
实际的改性应用中, 往往是上述3个效应综合作用的结果。目前主要研究的改性元素包括稀土元素($\text{Y}^{[23]}$, $\text{La}^{[24]}$, $\text{Pr}^{[25]}$, $\text{Nd}^{[26]}$, $\text{Td}^{[27]}$ 等)、碱土元素($\text{Ca}^{[28-29]}$, $\text{Mg}^{[29]}$ 等)、过渡金属($\text{Mn}^{[30]}$, $\text{Fe}^{[23]}$, $\text{Cu}^{[31-32]}$ 等)以及贵金属(Pt , Pd , Rh)。Rossignol^[33]等发现 Pr 的适量添加可以提高富铈相铈锆的储放氧能力。三价 La^{3+} 、 Nd^{3+} 、 Y^{3+} 、 Gd^{3+} 离子的掺杂, 能够促成伪立方相的形成从而提高储氧能力和热稳定性^[34-35]。Fernandez-Garcia^[28]等人研究表明 Ca 的掺杂能够引起表面 Ce 位的损耗以及表面 Ce 电子结构的改变, 同时显著提高体相氧的扩散能力。Hegde M S 等^[36]采用燃烧制得了掺杂性 Pd、Pt-CeO₂ 催化剂, 其对烷烃氧化反应表现出了更优的活性, 对催化剂结构及氧化还原性能进一步表征表明掺杂体系中存在 $-\text{O}^{2-}-\text{Ce}^{4+}-\text{O}^{2-}-\text{M}^{2+}-\text{O}^{2-}-$ 结构, 造成氧空位增加, 氧迁移速率加快, 提高反应活性。

2.2.1 碱土元素改性

碱土元素均能与 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ 复合氧化物形成三元固溶体, 但固溶度随掺杂离子半径变化差异较大。 Ca^{2+} 和 Sr^{2+} 具有相对适宜的离子半径, 因此固溶度分别可达 23%, 8%, 而 Mg^{2+} , Ba^{2+} 的固溶度却非常小。不同碱土元素掺杂改性对 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ 复合氧化物性能的影响也各不相同。Fan Jun^[37]等以 Sr 掺杂和负载 2 种不同方式改性 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$, 系统研究了 Sr 改性对固溶体的组织结构、热稳定性及 OSC 性能的影响。研究表明掺杂引入的 Sr 在 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ 晶格中均匀分布, 而负载样中的 Sr 主要分布在晶界上。Sr 的引入可以明显阻止水热老化条件下 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ 载体的烧结和分相, 提高了热稳定性及 OSC 性能, 且负载样性能优于掺杂样。这主要是由于不同的引入方式导致 Sr 与 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ 载体的相互作用方式不同。掺杂样活性氧主要来源于晶格畸变、电价平衡和尺寸效应, 而负载样的活性氧主要源于 $\text{SrZrO}_3/\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ 界面, 如图 1 所示。Garcia^[38]等研究了 Ca 掺杂 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ 改性效果, 表明 Ca 掺杂产生氧空位等结构缺陷, 从而增强了体相氧的迁移能力, 同时 Ca 的加入改变了 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ 中 Zr^{4+} 周围的化学环境, 通过其相互作

图 1 Sr 改性 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ 复合氧化物微观结构示意图Fig. 1 Microstructure scheme of Sr modified $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ mixed oxides表 2 Cu/Mn 改性 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ 复合氧化物的动态储放氧性能Table 2 DOSC performances of Cu/Mn modified $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ mixed oxides

Catalyst	DOSC/mmole $\text{O} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$				DOSR/mmole $\text{O} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$			
	200 $^{\circ}\text{C}$	300 $^{\circ}\text{C}$	400 $^{\circ}\text{C}$	500 $^{\circ}\text{C}$	200 $^{\circ}\text{C}$	300 $^{\circ}\text{C}$	400 $^{\circ}\text{C}$	500 $^{\circ}\text{C}$
$\text{Ce}_{0.67}\text{Zr}_{0.33}\text{O}_2$	0.007 8	0.027 3	0.287 5	0.707 7	0.000 2	0.000 9	0.031 0	0.061 2
$\text{Ce}_{0.6}\text{Zr}_{0.3}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$	0.089 4	0.276 6	0.642 0	0.953 4	0.001 3	0.045 8	0.088 7	0.090 2
$\text{Ce}_{0.6}\text{Zr}_{0.3}\text{Cu}_{0.1}\text{O}_2$	0.583 9	0.868 9	0.983 8	1.107 5	0.026 2	0.106 7	0.115 5	0.150 2

图 2 Cu/Mn 改性 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ 复合氧化物 H_2 -TPR 图Fig. 2 H_2 -TPR profiles of Cu/Mn modified $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ mixed oxides

3 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ 复合氧化物的产业化进展

3.1 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ 复合氧化物的市场需求

据中国汽车工业协会统计, 2010 年我国汽车产、销量达到 1 826.47 万辆和 1 806.19 万辆, 分别增长 32.44% 和 32.37%, 稳居世界第一。截至 2010 年底我国汽车保有量已达到 9 086 万辆, 与去年相比增长 19.3%。而与此同时, 我国尾气净化装置的生产却相对落后。以 2005 年为例, 2005 年我国汽车销量为 575 多万辆, 而国内各主要催化剂厂商的尾气净化催化剂产量却不足 100 万余套, 远远不能满足市场需求。国内主要催化剂厂商所需 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ 复合氧化物一半以上从国外进口。最新的统计数据表明, 2011 年全年我国汽车销

用改善了 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ 的热稳定性。

2.2.2 过渡元素改性

过渡金属 Cu, Mn, Fe, Ni 等本身就具有一定的催化活性, 常用于替代贵金属作为活性组分。过渡金属掺杂 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ 复合氧化物后, 抗烧结性能一般有所下降, 但由于过渡金属的氧化还原性能以及与 CeO_2 的协调效应等原因, 可以显著地降低 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ 的还原温度, 从而提高其 OSC 性能。Jia Liwei^[30,39] 及 Terrible^[40] 等研究了 Cu、Mn 掺杂对 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ 的影响, 结果表明 Cu 和 Mn 掺杂都可以与 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ 形成固溶体, 明显改善其 OSC 性能和低温还原性(表 2, 图 2), 其中 Cu 的改性效果更为突出。

量突破 1 850 万辆, 按目前的排放法规要求, 需要 1 850 万套尾气净化装置(催化剂), 按每套催化剂消耗 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ 150 g 计算, 全国的 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ 复合氧化物年需求量应在 2 500 至 3 000 t。按照我国汽车销量年增长 8%~10% 的速度计算, 2015 年我国汽车产量将达到 2 000 万辆, 2020 年将超过 2 500 万辆, 对 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ 复合氧化物的需求将超过 5 500 t。同时, 为了满足日益严格的排放法规要求, 在原有三效催化剂的基础上增加紧密耦合型催化剂也成为必然的发展趋势, 因此单车 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ 复合氧化物用量也不断呈现增长趋势, 估计将突破 200~250 g 每套。此外, 根据近年来我国相关政策的调整和国际汽车行业发展的趋势, 包括汽车尾气催化剂在内的汽车配件供应在实现国产化的同时, 也必将进一步出口占领国际市场, $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ 产品的远期销售对象除国内厂商外, 还将包括欧美、日本等汽车尾气催化剂生产厂商。市场、政策、技术、环境等多方面因素的共同作用下, 可以预测 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ 复合氧化物及相关催化剂产业在未来 5 年内仍将是产值高、潜力大、发展快的关键产业之一。

3.2 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ 复合氧化物的产业化现状及进展

世界较大的汽车尾气催化剂生产商主要为 Johnson Matthey、Umicore、BASF(原美国 Engelhard, 于 2006 年被 BASF 收购)和 Cataler, 产量占整个市场的 95% 以上, 前 3 家企业在 2010 年收入都超过 100 亿欧元。 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ 复合氧化物通常是这些厂商成套催化剂产品的核

心技术或者关键组分。目前国外主流 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ 复合氧化物产品的主要技术指标为: 新鲜产品比表面积为 $70 \sim 80 \text{ m}^2/\text{g}$; 950°C , 2h 老化后的比表面积为 $60 \text{ m}^2/\text{g}$; $1\,050^\circ\text{C}$, 2h 老化后的比表面积为 $30 \text{ m}^2/\text{g}$; 储放氧能力为 $500 \mu\text{mol}/\text{g}$ 。主要的 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ 复合氧化物供应厂商^[41]包括: 法国 Rhodia 电子与催化材料公司 是世界最大的稀土氧化物生产厂商, 其经营的单一稀土产品占到世界的 20% 以上。目前过 Rhodia 在我国成立了两家合资企业: 包头罗地亚稀土有限公司和溧阳罗地亚方正稀土新材料有限公司, 两家企业均处理氟碳铈矿精炼。其中包头罗地亚稀土公司与世界最大的包头稀土矿床毗邻, 原料为氟碳铈精矿, 年产量 5 000 t REO(年生产能力为 6 000 t REO), 约占中国稀土产量的 4% ~ 5%。加拿大 AMR 技术公司 前身为新材料资源公司, 总部位于加拿大多伦多, 子公司遍及世界各地。其稀土氧化物的生产主要在我国的两家合资企业(江苏江阴加华新材料资源公司 JAMR 和山东淄博加华新材料资源公司 ZAMR)中进行, 两家企业年生产能力均在 2 500 t REO 以上, 其中铈产品占 25% 以上。

此外日本的部分企业如信越化工有限公司、住金铝业公司(日本住友金属与美国铝业公司合资)、日立金属有限公司、昭和电工有限公司、三井金属矿业公司等也生产相关产品, 但由于日本无可以工业利用的稀土矿, 稀土原料完全依靠进口, 而日本本身又是最大的稀土消费国, 因此在全球市场竞争力受限。

由于我国尾气净化催化剂产业起步较晚, 受到国内科研及生产技术条件限制。国内主要生产厂家主要采用共沉淀工艺制备 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ 复合氧化物, 与国外厂家相比, 差距主要体现在产品储放氧能力不足、制备成的催化剂在烯燃条件下净化处理能力偏弱, 同时热稳定性也需要提高。

目前国内形成一定规模的 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ 复合氧化物生产厂家主要有: 部分外资控股企业(如上文的 JAMR 和 ZAMR)、天津海赛特种材料有限公司、浙江海亮环境材料有限公司、北京有色金属研究总院有研稀土新材料股份有限公司。国内还有许多生产厂家可以提供 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ 复合氧化物, 但多数还没有形成以 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ 产品作为主打产品的格局, 其中包括云南同冉、瑞尔新材料科技有限公司、上海高纳、上海跃龙、上海同济、北京格瑞等公司^[42]。

浙江海亮环境材料有限公司成立于 2011 年, 注册资本 5 000 万元, 是浙江海亮集团下属的一级子公司, 从事环境材料的研发、生产、销售、技术咨询和技术服务。其与清华大学合作开发的 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ 复合氧化物粉

体比表面积大、晶相稳定, 尤其具有突出的 Redox 性质和热稳定性高(主要性能指标见表 3)。目前已建成年产 50 t $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ 生产线。

表 3 浙江海亮环境材料有限公司 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ 复合氧化物产品性能指标

Table 3 Properties of $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ mixed oxides by Zhejiang Hailiang Co., Ltd.

	Raw material	Ce series	
		Zr series 1	Zr series 2
Main element/%	CeO_2	30 ~ 40	45 ~ 65
	Zr(Hf)O_2	50 ~ 60	15 ~ 45
Doped element/%	Nd_2O_3	0 ~ 5	0 ~ 5
	Pr_6O_{11}	0 ~ 5	0 ~ 5
	La_2O_3	0 ~ 5	0 ~ 5
	Y_2O_3	0 ~ 3	0 ~ 3
Impurity content/%	Na_2O	< 0.02	< 0.02
	SiO_2	< 0.04	< 0.04
	Fe_2O_3	< 0.02	< 0.02
	CaO	< 0.02	< 0.02
	Cl^-	< 0.01	< 0.01
	SO_4^{2-}	< 0.02	< 0.02
Specific surface area(fresh state)/ $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$		90 ~ 100	80 ~ 90
Physical parameters	Specific surface area (1 050 $^\circ\text{C}$ hydrothermal aging/12 h)/ $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	25 ~ 35	25 ~ 30
	$D_{90}/\mu\text{m}$	< 10	< 10

北京有色金属研究总院有研稀土新材料股份有限公司经过多年研究, 采用独特创新工艺开发的高性能 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ 复合氧化物材料, 具有粒度小($< 2 \mu\text{m}$)、晶化程度高、比表面积大积大(新鲜产 $> 130 \text{ m}^2/\text{g}$)、稳定性好(950°C , 2 h 老化后比表面积 $> 65 \text{ m}^2/\text{g}$; $1\,050^\circ\text{C}$, 2 h 老化后比表面积 $> 35 \text{ m}^2/\text{g}$)、储放氧能力强($> 600 \mu\text{mol}/\text{g}$)的优点。其主产品有富铈系列($\text{Zr} < 20\%$, 质量分数)、富锆系列($\text{Zr} > 65\%$, 质量分数)、中铈中锆($\text{Zr} 40\%$, 质量分数)^[42]。

4 结 语

我国是稀土资源大国, 稀土资源的探明储量为 8 495 万 t, 占世界探明储量的 57%, 位居世界首位。与此形成鲜明对比的是, 我国并不是稀土强国。在我国稀土矿中, 镧、铈等轻稀土约占 60%, 随着我国稀土永磁材料、稀土荧光材料(主要使用重稀土)等产量逐年增加, 高丰度的铈、镧等轻稀土却未受到足够重视, 导致稀土产业结构发展失衡。以 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ 复合氧化物为代表的轻稀土催化材料的研究开发, 为我国稀土资源的综合利用和稀土产业结构的优化调整找到了很好的出路, 对推动我国资源利用和环境保护领域技术创新, 实

现稀土、能源、环境、催化等高技术产业群的跨越式发展具有重大意义。

在研究方面,随着实际应用对 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ 复合氧化物性能要求的不断提高,一直以来主要是针对铈锆进行进一步改性研究,包括改性元素的选择及改性机理的探讨等。贯穿始终的是关于其合成方法,结构表征,以及组成、结构与 OSC、热稳定性之间关系的研究。今后铈锆催化助剂的研究热点仍将集中在增大总储放氧量、加快动态储放氧速率、增强热稳定性以及降低氧化还原温度等方面。

在产业化方面,我国汽车工业的迅猛发展和汽车尾气排放标准的日趋严格,对汽车尾气处理催化剂所需 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ 复合氧化物性能的要求也将会相应提高,这对国内生产厂家来说,研究、开发、改进制备工艺,进一步提高 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ 复合氧化物的性能是十分必要和迫切的, $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ 复合氧化物产品竞争的核心已由配方转向了制造工艺、产品性能和产品价格的竞争。只有有了独特创新的工艺技术,才能提高产品的性能,降低生产成本,从而提升产品的核心竞争力。这也是立足 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ 复合氧化物产品市场,扩大市场份额的根本。

参考文献 References

- [1] Ifeng (凤凰网), *China's Automobile Possession will Hit 70 Million Till 2010* (中国汽车保有量 2010 年将突破 7000 万辆) [EB/OL]. (2009-12-25) [2012-11-01]. <http://auto.ifeng.com/news/internationalindustry/20091225/178359.shtml>.
- [2] Chen Ying (陈颖). 浅谈机动车尾气污染无排放控制[J]. *Science & Technology Information* (科技信息), 2010, 23: 941-942.
- [3] Jia Chenxia (贾晨霞), Bao Junjiang (包俊江), Tian Rui (田瑞). 机动车尾气对城市大气环境的影响及控制[J]. *Northern Environmental* (北方环境), 2011, 23(8): 104-106.
- [4] Zhan Sheling (湛社玲), Xi Kang (细康). 广州市车用 LPG 的燃油代替和环保效果研究[R]. Guangzhou: Centre for Environmental Economics & Policy Research, Guangdong Academy of Social Sciences, 2008.
- [5] CNR.cn (中国广播网). *Census of Pollution Sources: Motor Vehicle Emissions Have Great Effect on Urban Air Pollution* (污染源普查显示: 机动车排放对城市空气污染影响大) [EB/OL]. (2010-02-09) [2012-11-01].
- [6] Li Jiahui (李佳徽), Li Daohua (李道华). 我国汽车尾气污染的危害及其防治[J]. *Journal of NeiJiang Teachers* (内江师范学院报), 2009, 24: 70-75.
- [7] Hao Shoujin (郝守进), Yin Niansong (尹年松), Li Guilan (李桂兰), et al. 环境中低浓度挥发性有机化合物的吸收及其代谢动力学评估方法[J]. *Health Research* (卫生研究), 2000, 29(2): 99-101.
- [8] Xiao Yiheng (肖益鸿), Cai Guohui (蔡国辉), Zhan Yingying (詹瑛瑛), et al. 汽车尾气催化净化技术发展动向[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals* (中国有色金属学报), 2004, 14: 347-353.
- [9] Environmental Protection Bureau of the People's Republic of China (中华人民共和国国家环境保护总局). GB18352.3-2005. *The Non Rease Restriction and Measure Meathod of Pollute for Light Motors* (轻型汽车污染无排放限制及测量方法) (中国 III、IV 阶段) [S]. Beijing: Chinese Standardization Publishing House, 2005-04-15.
- [10] Sun Guobin (孙国斌). 轻型车低温下冷启动后排放规律的实验探讨[J]. *Beijing Motors* (北京汽车), 2006, 3: 30-32.
- [11] Murota T, Hasegawa T, Aozasa S. Production Method of Cerium Oxide with High Storage Capacity of Oxygen and Its Mechanism [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 1993, 193(1-2): 298-299.
- [12] Li Mei (李梅), Liu Zhaogang (柳召刚), Hu Yanhong (胡艳宏), et al. 铈基稀土氧化物粉体的制备及应用[J]. *Journal of the Chinese Society of Rare Earths* (中国稀土学报), 2003, 21: 16-21.
- [13] Wei Kun (魏坤), He Dibao (何地宝), Ze Jianwei (翟建伟). 沉淀法制备稀土氧化物纳米分体研究[J]. *Rare Earths* (稀土), 1999, 20: 27-30.
- [14] Li Mei (李梅), Liu Zhaogang (柳召刚), Liu Lingsheng (刘铃生), et al. 氧化铈超细粉体的制备研究[J]. *Journal of the Chinese Society of Rare Earths* (中国稀土学报), 2003, 21(4): 465-467.
- [15] Zhang Y, Andersson S, Muhammed M. Nanophase Catalytic Oxides: I. Synthesis of Doped Cerium Oxides as Oxygen Storage Promoters[J]. *Appl Catal B: Environ*, 1995(6): 325-337.
- [16] Kawabata A, Hirano S, Yoshinaka M, et al. Solid Solutions of Metastable Tetragonal ZrO_2 and Ce_3ZrO_8 in the System $\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2$ [J]. *J Mater Sci*, 1996(31): 4945-4949.
- [17] Bozo C, Guilhaume N, Garbowski E, et al. Combustion of Methane on $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ Based Catalysts [J]. *Catal Today*, 2000(59): 33-45.
- [18] Sergent N, Lamonier J F, Aboukais A. Electron Paramagnetic Resonance in Combination with the Thermal Analysis, X-ray Diffraction, and Raman Spectroscopy to Follow the Structural Properties of $\text{Zr}_x\text{Ce}_{1-x}\text{O}_2$ Solid Systems and Precursors [J]. *Chem Mater*, 2000(12): 3830-3835.
- [19] Masui T, Peng Y M, Machida K, et al. Reduction Behavior of $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ Solid Solution Prepared from Cerium Zirconyl Oxalate [J]. *Chem Mater*, 1998(51): 133-138.
- [20] Rossignol S, Madier Y, Duprez D. Preparation of Zirconia-Ceria Materials by Soft Chemistry [J]. *Catal Today*, 1999(50): 261-270.
- [21] Trobareli A, Zamar F, Llocra J, et al. Nanophase Fluorite-Structured $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ Catalysts Prepared by High-Energy Mechanical

- Milling-Analysis of Low Temperature Redox Activity and Oxygen Storage Capacity[J]. *J Catal*, 1997(169): 490–502.
- [22] Zamar F, Trovarelli A, de Leitenburg C, *et al.* The Direct Room-Temperature Synthesis of CeO₂-Based Solid Solutions: A Novel Route to Catalysts with a High Oxygen Storage/Transport Capacity[J]. *Stud Surf Sci Catal*, 1996(101): 1 283–1 292.
- [23] Singh P, Hegde M S. Controlled Synthesis of Nanocrystalline CeO₂ and CeMO₂ Solid Solutions by the Hydrothermal Method: Structure and Oxygen Storage Capacity[J]. *J Solid State Chem*, 2008(181): 3 248–3 256.
- [24] Matsouka V, Konsonlakis M, Lambert R M, *et al.* In Situ DRIFTS Study of the Effect of Structure (CeO₂-La₂O₃) and Surface (Na) Modifiers on the Catalytic and Surface Behaviour of Pt/ γ -Al₂O₃ Catalyst under Simulated Exhaust Conditions[J]. *Appl Catal B: Environ*, 2008, 84 (3–4): 715–722.
- [25] Wu X D, Wu X D, Liang Q, *et al.* Structure and Oxygen Storage Capacity of Pr/Nd Doped CeO₂-ZrO₂ Mixed Oxides[J]. *Solid State Sci*, 2007(9): 636–643.
- [26] Guo J X, Wu D D, Zhang L, *et al.* Preparation of Nanometric CeO₂-ZrO₂-Nd₂O₃ Solid Solution and Its Catalytic Performances [J]. *J Alloys Compd*, 2008(460): 485–490.
- [27] Reddy B M, Saikia P, Bharali P, *et al.* Structural Characterization and Catalytic Activity of Nanosized Ceria-Terbium Solid Solutions[J]. *J Phys Chem C*, 2008, 112(42): 16 393–16 399.
- [28] Fernandez-Garcia M, Martinez-Arias A, Guerrero-Ruiz A, *et al.* Ce-Zr-Ca Ternary Mixed Oxides: Structural Characteristic and Oxygen Handling Properties [J]. *J Catal*, 2002(211): 326–310.
- [29] An Y, Shen M Q, Wang J. Comparison of the Microstructure and Oxygen Storage Capacity Modification of CeZrO₂ from CaO and MgO Doping[J]. *J Alloys Compd*, 2007(441): 305–310.
- [30] Jia L W, Shen M Q, Hao J J, *et al.* Dynamic Oxygen Storage and Release over MnCeO_x and MnCeZrO_x Complex Compounds and Structural Characterization [J]. *J Alloys Compd*, 2008(454): 321–326.
- [31] Wu X D, Lin F, Weng D, *et al.* Simultaneous Removal of Soot and NO over Thermal Stable Cu-Ce-Al Mixed Oxides[J]. *Catal Commun*, 2009, 9(14): 2 428–2 432.
- [32] Liang Q, Wu X D, Weng D, *et al.* Selective Oxidation of Soot over Cu Doped Ceira/Ceria-Zirconia Catalyst[J]. *Catal Commun*, 2008, 9(2): 202–206.
- [33] Rossignol S, Descorme C, Kappenstein C, *et al.* Synthesis, Structural Studies of Oxygen Availability of the Mixed Oxides PrMO[J]. *J Mater Res*, 1996, 11(8): 1 960–1 971.
- [34] Vidmar P, Fornasiero P, Kaspar J, *et al.* Effects of Trivalent Dopants on the Redox Properties of CeZrO Mixed Oxide[J]. *J Catal*, 1997, 171(1): 160–168.
- [35] Ikryannikova L N, Aksenov A A, Markaryan G L, *et al.* The Redox Treatments Influence on the Structure and Properties of M₂O₃-CeO₂-ZrO₂ solid Solutions[J]. *Appl Catal A: Gen*, 2001, 210(1–2): 225–235.
- [36] Yahiro H, Ohuchi T, Eguchi K, *et al.* Electrical Properties and Microstructure in the System Ceria Alkaline Earth Oxide[J]. *J Mater Sci*, 1988(23): 1 036.
- [37] Fan Jun, Weng Duan, Wu Xiaodong, *et al.* Modification of CeO₂-ZrO₂ Mixed Oxides by Coprecipitated/Impregnated Sr: Effect on the Microstructure and Oxygen Storage Capacity[J]. *J Catal*, 2008, (258): 177.
- [38] Marcos Fernandez-Garcia, Wang Xianqin, *et al.* Ca Doping of Nanosize Ce-Zr and Ce-Tb Solid Solutions: Structural and Electronic effects[J]. *Chem Mater*, 2005, (17): 4 181.
- [39] Jia Liwei, Shen Meiqing, Wang Jun, *et al.* Dynamic Oxygen Storage and Release over Cu_{0.1}Ce_{0.9}O_x and Cu_{0.1}Ce_{0.6}Zr_{0.3}O_x Complex Compounds and Structural Characterization[J]. *J Alloys Compd*, 2009(473): 293.
- [40] Daniela Terribile, Alessandro Trovarelli, *et al.* Catalytic Combustion of Hydrocarbons with Mn and Cu doped Ceria-Zirconia Solid Solutions[J]. *Catal Today*, 1999(47): 133.
- [41] Liu Yao(刘跃), Wang Yan(王彦), Zhang Hua(张烨). *Weld Rare Earth Economy*(世界稀土经济)[M]. London: Roskill UK Information Service Corporation, 2005: 56–72.
- [42] Long Zhiqi(龙志奇), Cui Meisheng(崔梅生), Zhu zhaowu(朱兆武), *et al.* 铈锆复合氧化物的研究、应用与展望[J]. *Rare Metals Letters*(稀有金属快报), 2007, 26(1): 40–44.