

技术进展

含铈氧化物储氧材料的合成方法
研究进展

冯长根 樊国栋 王亚军

(北京理工大学爆炸灾害预防、控制国家重点实验室, 北京 100081)

摘要:含铈氧化物由于其独特的氧化还原性能及较强的储氧能力成为汽车尾气催化净化三效催化剂的关键材料。气相合成法中的气相凝结法和溅射法是制备具有低起燃温度和无团聚的纳米级非化学计量比催化材料最有效的方法;液相化学法有共沉淀法、溶胶-凝胶法、水(溶剂)热法、微乳液法、溶液燃烧法和溶液聚合配合法等,其中共沉淀法是湿化学过程通用的方法,溶胶-凝胶法能在低温条件下合成出均相多组分复合材料,水(溶剂)热晶化法是合成特定纳米晶体催化材料的最好方法;固相法中的高能球磨法可实现多组分的均匀混合,形成高浓度晶格缺陷的固溶体。综述了含铈储氧材料的气-固、液-固和固-固三大类合成技术的进展,探讨了制备方法和材料特性的关系。

关键词:铈基氧化物;储氧材料;合成方法;三效催化剂

中图分类号:TQ133.3;TQ426.96

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2004)11-0010-05

Progress in synthesis methods of ceria-based oxygen storage materials for
automotive catalysts

FENG Chang-gen, FAN Guo-dong, WANG Ya-jun

(State Key Laboratory of Prevention and Control of Explosion Disasters, Beijing Institute of Technology,
Beijing 100081, China)

Abstract: Materials containing ceria are used in three-way catalytic converters because of their unique redox properties and high oxygen storage capacity. The gas-state method such as gas condensation or sputtering is an effective one to prepare nonstoichiometric cerium oxide-based catalysts, which is of lower light-off temperature. The liquid-state method includes coprecipitation, sol-gel, hydrothermal or solvothermal synthesis, microemulsion, solution-combustion, polymer complex solution, etc. Among which, the chemical coprecipitation is a widely used method of wet process for synthesizing solid materials from solution, the sol-gel method is especially suited for the synthesis and preparation of ultrafine oxide materials at relatively low temperature, and the hydrothermal crystallization is the most popular technique in preparing ceria-based nanoparticles. Mechanical milling is a suitable method for powder preparation, the feature of this procedure is such as to obtain a solid solution with a high concentration of lattice defects. In this paper, conventional processes and recent advances in the synthesis of ceria-based materials are reviewed with the dependence of the methods on reactant and synthetic, for instance gas to solid, liquid to solid and solid to solid, also the methods and characteristics of the materials are discussed.

Key words: ceria-based oxides; oxygen storage materials; synthesis; three-way catalysts

在汽车尾气催化净化三效催化剂中起储氧作用的活性成分主要是铈的氧化物^[1]。通常情况下, CeO_{2-x} 的氧化反应在室温下即可进行, CeO_2 的还原起始温度为 473 K, 然而当温度超过 1 123 K 时, 纯 CeO_2 极易烧结, 引起比表面积降低, 导致储氧性能严重下降。为了改善其高温性能, 可在 CeO_2 中掺入其他不同价态的阳离子氧化物, 防止 CeO_2 高温烧结而失活, 同时提高材料的晶格缺陷(氧空穴)的数目,

从而提高其储氧性能。

制备方法对材料的结构和性能有重要影响。对于含铈氧化物储氧材料, 制备方法不同, 其相态结构、粒子尺寸、比表面积、催化活性及储氧能力等也不同。因此采用不同方法合成具有高比表面积及高储氧能力的含铈氧化物储氧材料, 提高储氧材料的耐热性已经成为制备优良三效催化剂的必备条件, 这也是目前三效催化剂研究的热点之一。

收稿日期:2004-06-10;修回日期:2004-09-02

基金项目:国家高新技术研究发展计划("863"计划)项目(2002AA643010)

作者简介:冯长根(1953-),男,博士,教授,博士生导师,主要从事物理化学和爆炸力学方面的研究,010-68912764, cgfeng@wuma.com.cn。

1 气-固合成法

气相凝结法和溅射法是气固合成中常用的方法,其原理是将固体或液体起始物加热气化,然后再将气相凝结为所需的纳米级固体材料。起始物采用金属氧化物直接气化的属于物理方法;采用金属或合金先气化,进而将蒸气氧化为目标物的属于化学方法。

萤石晶体结构的 CeO_2 , 由于其易还原性和晶格氧的高度可迁移性, 在氧化还原反应中具有较高的催化活性。研究表明, 在 CeO_2 中掺入低价的 Cu 可提高材料的催化活性^[2], 然而采用液相共沉淀法制备的铈基氧化物属于化学计量比化合物, 这种铈基氧化物虽经 CO 还原可产生非化学计量比化合物 CeO_{2-x} , 但在氧化气氛中很容易被重新氧化, Tschope 等^[3]采用气相凝结法和溅射法成功地合成出了稳定的非化学计量比化合物 CeO_{2-x} 及 Cu 或 La 掺杂的 CeO_{2-x} 催化材料, 其平均粒径约 8 nm。与液相共沉淀合成的相应化学计量比化合物相比, 非计量比催化材料对 SO_2 和 CO 的氧化还原反应以及对 CO 和 CH_4 的氧化反应均表现出较高的催化活性, 相应的起燃温度也降低了 100 ~ 180 °C 不等。

Guillou 等^[4]对气相凝结法制备的非化学计量比 CeO_{2-x} 的微粒尺寸分布和耐热性进行了研究, 实验结果表明, 其晶粒尺寸分布较窄, 比表面法测定的晶粒直径 d_{BET} 为 3.0 ~ 3.5 nm, 在 600 °C 烧结 24 h 后仍有 25% ~ 30% 晶粒尺寸不受影响, 透射电镜法测定的晶粒直径 d_{HRTEM} 和 X 射线衍射法测定的晶粒直径 d_{XRD} 与 d_{BET} 相符, 说明 600 °C 以下晶粒无团聚现象。

Skärman 等^[5]利用复合加热坩锅装置首次制备了掺杂 Cu 2% ~ 98% 的系列非化学计量比催化材料 $\text{CuO}_x/\text{CeO}_2$, 采用高分辨透射电镜、能量滤波透射电镜、X 射线光电子能谱(XPS)和高能衍射对其形貌结构研究发现: 该化合物由无定形 CeO_2 (内层) 和层束状分布的无定形 CuO_x (外层) 两部分构成, 当 Cu 掺杂量为 6% ~ 20% 时, Cu 主要分散在表面, 具有较佳的催化活性; Cu 掺杂量增至 30% ~ 70% 时形成核-壳结构。

2 固-固合成法

固-固合成法主要有陶瓷法和机械球磨法 2 种。陶瓷法的优势是工艺简单, 成本较低, 适合于工业化生产, 缺点是反应需要较高温度, 且相接触的反

应物两固相层之间会形成一产物夹层, 从而阻碍了反应物的相互扩散以及影响进一步反应。

机械球磨法属于物理分散法, 用此法可获得毫微米尺寸的微粒。在球磨过程中, 微粒承受高压及机械变形, 形成具有高密度断层结构及高浓度晶格缺陷的毫米级微粒, 因而材料具有高浓度晶格缺陷, 作为储氧材料具有较高的储氧能力^[6]。采用该方法制备的含铈氧化物的助催化材料有 $\text{CeO}_2\text{-TbO}_x$ ^[7]、 $\text{CeO}_2\text{-HfO}_2$ ^[7]、 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-MnO}_x$ ^[8] 和 $\text{ZrO}_2\text{-CuO}$ ^[8] 等。高能球磨可实现对含铈氧化物的结构修饰, 形成固溶体, 达到近原子水平的均匀混合。Trovarelli 等^[6]采用室温高能球磨的方法, 以 ZrO_2 修饰 CeO_2 , 制得了纳米尺寸的 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ 固溶体, 用 X 射线衍射法跟踪分析球磨过程中的产物结构, 研究发现: 等摩尔比立方相 CeO_2 和单斜相 ZrO_2 混合球磨, 随着时间的增加, ZrO_2 逐渐进入 CeO_2 晶格中, 形成有晶格缺陷的萤石结构的固溶体, 进而增加了材料中氧离子的迁移率, 从而提高了其储存和传导氧的能力。

3 液-固合成法

液-固合成法中反应物为液相, 产物为固相, 绝大多数属于化学方法。

3.1 沉淀法

提高储氧材料储氧能力的方法包括: 掺杂其他元素改性, 形成各种晶体缺陷; 或者形成均匀掺杂的固溶体, 提高材料的分散度。在液相中利用沉淀反应可实现对 CeO_2 的均匀掺杂, 制备出高纯度的纳米尺寸铈基氧化物。使用的沉淀剂有 NaOH、 $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ 、 $(\text{NH}_2)_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ 和草酸, 前驱体(沉淀物)多为氢氧化物或草酸盐凝胶。沉淀法是湿化学过程通用的方法, 大量的掺杂铈基混合氧化物均是采用该法合成的, 比如 $\text{CeO}_2\text{-MnO}_x$ ^[9]、 $\text{CeO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$ ^[10]、 $\text{CeO}_2\text{-TbO}_x$ ^[11]、 $\text{CeO}_2\text{-PrO}_x$ ^[12]、 $\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$ ^[13] 和 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ ^[14] 等。

沉淀法包括均匀沉淀法和共沉淀法等。均匀沉淀法制得的产品粒径小、粒度分布窄和团聚现象少, 但只适合单组分体系。共沉淀法按沉淀剂的加入方式不同分为顺序共沉淀、反序共沉淀和并流共沉淀。顺序共沉淀法用于制备混合氧化物时有如下缺点: ①由于沉淀过程中溶液离子浓度快速变化, 很难控制形成沉淀微粒的尺寸和形态, 常常得到无定形物相, 且粒度分布较宽; ②不同金属离子开始沉淀时的

pH 值不同,导致反应开始与终结时沉淀物组成的差异,使得沉淀法不可能完全形成原子水平的均相共沉淀物,很难按照溶液中各金属离子含量之比形成单一固溶体。反序共沉淀和并流共沉淀较适合制备均相共沉淀物。

在液相共沉淀法中,前驱体均相共沉淀物需经过一高温固相反应才能形成固溶体,但温度过高会引起材料的比表面积和储氧能力下降。Terribile 等^[15]以表面活性剂烷基三甲基铵盐为表面模板剂,通过对共沉淀方法的改进,在 723 K 下,制备出了比表面积达 230 m²/g 的铈锆固溶体,而用传统共沉淀法制备的相应铈锆固溶体的比表面积为 60~90 m²/g。

多种金属盐加入沉淀剂后,若能生成单一组成的沉淀物前驱体(化合物沉淀物),比如复盐形式的沉淀物,则可以在较低温度下形成均一的固溶体。张磊等^[16]以此为思路,采用适当配比的 NH₄HCO₃

和 NH₃·H₂O 混合溶液作为沉淀剂,同时添加适量表面活性剂,制备出了具有较大比表面积和较高储氧能力的铈锆固溶体。

3.2 水(溶剂)热法

沉淀法能制备出高纯度的催化材料,但很难控制形成材料的晶型结构,常常会形成无定形的物相,水(溶剂)热法克服了沉淀法的缺点,是液相制备法中合成特定纳米晶体催化材料的最好方法。用于制备金属氧化物的水热法包括水热合成、水热氧化和水热晶化法 3 种。其中水热晶化法是制备含铈氧化物纳米级微粒最常用的方法之一,典型的制备过程^[17]为:首先在含铈盐溶液中加入过量沉淀剂,将形成的沉淀凝胶密封于带有四氟乙烯夹层的高压釜中,于 423~573 K 水热处理几小时,骤冷后形成粉状晶体,经洗涤、干燥即可。采用水热晶化法制备的各种含铈氧化物见表 1。

表 1 水热晶化法制备铈基材料的条件及微粒尺寸

产物	起始物	溶剂	温度/K	平均尺寸/nm	研究者
Ce _{1-x} Eu _x O _{2-δ}	Ce(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O, Eu(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O	NH ₃ ·H ₂ O	533	40~50	Shuk ^[17]
Ce _{1-x} Pr _x O _{2-δ}	Ce(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O, Pr(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O	NH ₃ ·H ₂ O	533	35~49	Shuk ^[18]
Ce _{1-x} La _x O _{2-δ}	Ce(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O, La(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O	NH ₃ ·H ₂ O	533	28~44	Dikmen ^[19]
Ce _{1-x} Ca _x O _{2-x}	Ce(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O, Ca(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	NH ₃ ·H ₂ O	533	40~50	Huang ^[20]
Ce _{1-x} Sm _x O _{2-x/2}	Ce(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O, Sm(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O	NH ₃ ·H ₂ O	533	40~68	Huang ^[20]
(Ce _{0.83} Sm _{0.17}) _{1-x} (Tb/Pr) _x O _{1.95+δ}	Ce(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O, Sm(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O, Pr(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O, Tb(NO ₃) ₃ ·5H ₂ O	NH ₃ ·H ₂ O	533	7~14	Huang ^[21]
Ce _{1-x} Bi _x O _{2-δ}	Ce(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O, Bi(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O	NH ₃ ·H ₂ O	533	25~40	Dikmen ^[22]
Ce _{0.12} Zr _{0.88} O ₂	Ce(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O, Bi(NO ₃) ₃ ·5H ₂ O	NaOH, H ₂ O	513	13~19	Li ^[23]
	Ce(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O	H ₂ O	523	7.5	Sato ^[24]
	ZrO(NO ₃) ₂ ·2H ₂ O	CH ₃ OH	523	6.5	
		<i>i</i> -C ₃ H ₇ OH	523	7.0	
		<i>n</i> -C ₈ H ₁₇ OH	523	6.5	

3.3 溶胶-凝胶法

溶胶-凝胶法在软化学合成中占有重要的地位,是低温条件下制备高比表面积超细氧化物催化剂或催化剂载体材料最适宜的方法。其技术路线是金属有机或无机化合物在溶液中经过水(醇)解反应生成活性单体,活性单体聚合成溶胶,进而生成凝胶而固化,再经相应的热处理形成氧化物。铈基氧化物的制备中,常用的铈起始物包括异丙氧铈、乙酰丙

酮化铈和硝酸铈等,水解反应所需要的水是直接加入或通过水合硝酸铈引入的。已合成的材料包括 CeO₂-ZrO₂^[25-27]、(Pr-Ce-Zr)O₂^[28]和掺杂 La 与 Y 的 CeO₂-ZrO₂^[27]等,具体情况见表 2。

3.4 其他方法

除了以上所介绍的常用方法外,还有微乳液法^[29]、助熔剂法^[30]、燃烧法^[31]、浸渍法^[32]和溶液配合法^[33]。其特点见表 3。

表 2 溶胶-凝胶法制备铈基材料的条件及微粒尺寸

产物	起始物	温度/K	平均尺寸/nm	比表面积/m ² ·g ⁻¹	研究者
Ce _{0.9} Zr _{0.1} O ₂	Ce(CH ₃ COCHCOCH ₃) ₃ , Zr(OC ₄ H ₉) ₄	775	4.7	94.0	Overbury ^[25]
Ce _{0.8} Zr _{0.2} O ₂	Ce(CH ₃ COCHCOCH ₃) ₃ , Zr(OC ₄ H ₉) ₄	775		109.0	Overbury ^[25]
Ce _{0.75} Zr _{0.25} O ₂	Ce(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O, ZrOCl ₂ ·8H ₂ O	773		115.1	Thammachart ^[26]
		1173		9.6	
Ce _{0.7} Zr _{0.3} O ₂	Ce(CH ₃ COCHCOCH ₃) ₃ , Zr(OC ₄ H ₉) ₄	775	4.2	187.0	Overbury ^[25]
Ce _{0.6} Zr _{0.4} O ₂	Ce(CH ₃ COCHCOCH ₃) ₃ , Zr(OC ₄ H ₉) ₄	775		138.0	Overbury ^[25]
Ce _{0.5} Zr _{0.5} O ₂	Ce(CH ₃ COCHCOCH ₃) ₃ , Zr(OC ₄ H ₉) ₄	775		154.0	Overbury ^[25]
Ce _{0.5} Zr _{0.5} O ₂	Ce(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O, ZrOCl ₂ ·8H ₂ O	773		125.3	Thammachart ^[26]
		1173		28.6	
Ce _{0.65} Zr _{0.35} O ₂	Ce(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O, ZrO(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	773	6	40.6	杨志柏 ^[27]
		1073	10	15.9	
		1373	21	2.6	
Ce _{0.25} Zr _{0.75} O ₂	Ce(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O, ZrOCl ₂ ·8H ₂ O	773		133.7	Thammachart ^[26]
		1173		34.1	
La _{0.05} Ce _{0.65} Zr _{0.32} O ₂	Ce(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O, ZrO(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O, La(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O	773	6	47.6	杨志柏 ^[27]
		1073	10	15.9	
		1373	22	—	
Y _{0.10} Ce _{0.65} Zr _{0.25} O ₂	Ce(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O, ZrO(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O, Y(NO ₃) ₃ ·5H ₂ O	773	5	36.0	杨志柏 ^[27]
		1073	9	9.9	
		1373	25	—	
Pr _{0.03} Ce _{0.63} Zr _{0.34} O ₂	Ce(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O, ZrO(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O, Pr ₆ O ₁₁	773		72.5	汪文栋 ^[28]
		1173		42.8	
Pr _{0.06} Ce _{0.60} Zr _{0.34} O ₂	Ce(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O, ZrO(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O, Pr ₆ O ₁₁	773		76.6	汪文栋 ^[28]
		1173		40.3	
Pr _{0.11} Ce _{0.55} Zr _{0.34} O ₂	Ce(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O, ZrO(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O, Pr ₆ O ₁₁	773		90.9	汪文栋 ^[28]
		1173		37.2	

表 3 几种制备铈基材料方法的比较

方法	产物	平均尺寸/nm	比表面积/m ² ·g ⁻¹	反应特征	研究者
微乳液法	CeO ₂ -ZrO ₂ /Al ₂ O ₃	2	186(10% 负载) 164(33% 负载)	以反相微胞为反应器	Fernandez-Garcia ^[29]
助熔剂法	Ce _{1-x} Zr _x O ₂ (x = 0 ~ 1.0)	10 ~ 20		反应介质为高温熔盐	Bondioli ^[30]
燃烧法	Ce _x Zr _{1-x} O ₂ (x = 0.25 ~ 1.0)	10 ~ 20	40 ~ 50	微波诱导	Fu ^[31]
浸渍法	Ce _{1-x} Zr _x O ₂ /Al ₂ O ₃ (x = 0.09 ~ 0.5)		82 ~ 88	制备高分散度负载催化剂方法	Yao ^[32]
溶液聚合配合法	Ce _{0.12} Zr _{0.88} O ₂			低温少有机溶剂的聚合物溶胶法	Yamamoto ^[33]

4 结语

总之,作为三效催化剂储氧材料的铈基氧化物,其颗粒大小、粒径分布、储氧能力和催化活性不仅与掺杂元素的化学性质相关,而且与材料的晶型、结构及形貌形态有密切关系。在含铈氧化物中掺杂低电离电位、化合价易变、与 Ce⁴⁺ 半径相近的其他氧化物,能形成固溶体或在化合物中形成空位(如减掺杂)、填隙子(如间隙掺杂)及电子缺陷(如异价离子

替代掺杂)等晶体缺陷,得到含杂质缺陷的非化学计量化合物,这些均能提高其储氧能力及催化活性。同样地,对于给定元素和组成的铈基氧化物,采取不同的制备或改性方法,对催化材料进行结构修饰和表面改性,也能制备出高比表面、高储氧能力和高活性的催化材料。当然,各种制备方法各有所长,优缺点互补。气相法比液相法和固相法具有纯度高、粒径小、分散性好、组分更易控制等优点,但装置和生产成本高,不适合工业化大生产。固相法和液相法

更具有工业化前景,但固相法温度高、能耗大、制备的材料范围有限,液相法最大的问题是团聚。相信随着合成方法和技术的进步,加上一些目前比较成熟的纳米合成与结构修饰技术的引入,汽车尾气催化净化将会更加经济有效,成为催化技术应用潜力最大的领域之一。

参考文献

- [1] Kašpar J, Fornasiero P, Graziani M. [J]. *Catalysis Today*, 1999, 50(2): 85 - 298.
- [2] Liu W, Flytzani-Stephanopoulos M. [J]. *Journal of Catalysis*, 1995, 153(2): 304 - 316.
- [3] Tschöpe A, Schaadt D, Birringer, *et al.* [J]. *Nanostructured Materials*, 1997, 9(1 - 8): 423 - 432.
- [4] Guillou N, Nistor I. C, Fuess H, *et al.* [J]. *Nanostructured Materials*, 1997, 8(5): 545 - 557.
- [5] Skårman B, Nakayama T, Grandjean D, *et al.* [J]. *Chemistry of Materials*, 2002, 14(9): 3686 - 3699.
- [6] Trovarelli A, Zamar F, Liorca J, *et al.* [J]. *Journal of Catalysis*, 1997, 169(2): 490 - 502.
- [7] Zamar F, Trovarelli A, De Leitenburg C, *et al.* [J]. *Studies in Surface Science and Catalysis*, 1996, 101: 1283 - 1292.
- [8] Primavera A, Trovarelli A, Liorca J, *et al.* [J]. *Materials Research Society Symposia Proceedings*, 1997, 454: 247 - 252.
- [9] Machida M, Uto M, Kurogi D, *et al.* [J]. *Chemistry of Materials*, 2000, 12(10): 3158 - 3164.
- [10] Colon G, Navio J A, Monaci R, *et al.* [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2000, 2(19): 4453 - 4459.
- [11] Blanco G, Calvino J J, Cauqui M A, *et al.* [J]. *Chemistry of Materials*, 1999, 11(12): 3610 - 3619.
- [12] Graham G W, Haack L P, Shelef M. [J]. *Journal of Materials Research*, 1996, 11(8): 1960 - 1971.
- [13] 胡玉才, 冯长根, 王丽琼, 等. [J]. *精细化工*, 2003, 20(2): 72 - 73, 104.
- [14] Kirichenko O A, Graham G W, Chun W, *et al.* [J]. *Studies in Surface Science and Catalysis*, 1998, 118: 411 - 420.
- [15] Terribile D, Trovarelli A, Liorca J, *et al.* [J]. *Catalysis Today*, 1998, 43(1 - 2): 79 - 88.
- [16] 张磊, 刘源, 白雪. [J]. *中国稀土学报*, 2002, 20(专辑): 99 - 103.
- [17] Shuk P, Greenblatt M, Croft M. [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2000, 303/304: 465 - 471.
- [18] Shuk P, Greenblatt M. [J]. *Solid State Ionics*, 1998, 116(3 - 4): 217 - 223.
- [19] Dikmen S, Shuk P, Greenblatt M. [J]. *Solid State Ionics*, 1999, 126(1 - 2): 89 - 95.
- [20] Huang W, Shuk P, Greenblatt M. [J]. *Chemistry of Materials*, 1997, 9(10): 2240 - 2245.
- [21] Huang W, Shuk P, Greenblatt M. [J]. *Solid State Ionics*, 1998, 113 - 115: 305 - 310.
- [22] Dikmen S, Shuk P, Greenblatt M. [J]. *Solid State Ionics*, 1998, 112(3 - 4): 299 - 307.
- [23] Li G, Mao Yachun, Li Liping, *et al.* [J]. *Chemistry of Materials*, 1999, 11(5): 1259 - 1266.
- [24] Sato T, Dosaka K, Yoshioka T, *et al.* [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 1992, 75(3): 552 - 556.
- [25] Overbury S H, Huntley D R, Mullins D R, *et al.* [J]. *Catalysis Letters*, 1998, 51(3 - 4): 133 - 138.
- [26] Thammachart M, Meeyoo V, Risksomboon T, *et al.* [J]. *Catalysis Today*, 2001, 68(1 - 3): 53 - 61.
- [27] 杨志柏, 林培琰, 肖莉, 等. [J]. *功能材料*, 2000, 31(6): 657 - 659.
- [28] 汪文栋, 林培琰, 孟明, 等. [J]. *中国稀土学报*, 2002, 20(3): 265 - 269.
- [29] Fernandez-Garcia M, Martinez-Arias A, Iglesias-Juez A, *et al.* [J]. *Journal of Catalysis*, 2000, 194(2): 385 - 392.
- [30] Bondioli F, Corradi A B, Manfredini T. [J]. *Chemistry of Materials*, 2000, 12(2): 324 - 330.
- [31] Fu Yen-Pei, Li Cheng-Hsiung. [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2003, 354(1 - 2): 232 - 235.
- [32] Yao M H, Baird R J, Kunz F W, *et al.* [J]. *Journal of Catalysis*, 1997, 166(1): 67 - 74.
- [33] Yamamoto S, Kakihana M, Kato S. [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2000, 297(1 - 2): 81 - 86. ■

浙江丰利粉碎设备获全国工业产品生产许可证

日前,浙江丰利粉碎设备有限公司生产的 QWJ 气流涡旋微粉机、高效节能 CWJ 超微粉碎机 and CWM - 80 型超级涡流磨等超微粉碎设备,获得国家质量监督检验检疫总局颁发的全国工业产品生产许可证(证书编号: XK06 - 047 - 00009)。

QWJ 气流涡旋微粉机是浙江丰利开发成功的国家重点新产品,一种集粉碎与气流分级双重功能于一体的新一代气流微粉设备,能同时完成微粉碎和微粒分选两道加工工序,适合加工各行业莫氏硬度 4 ~ 5 级以下的多种物料,不停机可任意调节细度。产品粒度均匀,细度达 5 ~ 10 μm ,是一种高细度、低噪声、高效率的节能理想型粉碎机。其各项性能可达到国外同类产品水平,价格只有进口价的 1/10,产品已出口到泰国、马来西亚等东南亚国家,并替代进口设备在国内各行业企业中使用,取得

了较好的经济效益和社会效益。

浙江丰利开发成功的新一代微粉设备 CWM - 80 型超级涡流磨,攻克了常温下有机物料超细粉碎的难题,已被评为国家重点新产品和国家火炬项目。该机结构原理先进,适用于无机物、有机物的通用粉碎,能产生高频振动,连续工作,具有同时进行干燥和粉碎的双重功能。粉碎率高,粉体粒度细,能耗小、噪声低,且能自动调节细度。广泛适用于化工、农药、染料、助剂、医药、食品、饲料、非金属矿、塑料、有色金属(镁、锌等)以及国防尖端技术等各个行业的不同领域,尤其对特殊物料和热敏性物料的粉碎,能加工一般微粉机难以粉碎的韧性、纤维性、热敏性和含水较高的潮湿物料,其主要技术指标达到国际同类产品先进水平,可替代进口同类产品,每年可为国家节约大量外汇。(吴宏富)