稀土行业标准《超细氧化铈粉》预审稿

编制说明

一、工作简况

（一）任务来源

2021年12月，根据全国稀土标准化技术委员会“关于印发《各向同性稀土粘结永磁粉磁特性测量方法》等8 项国家、行业标准及外文版计划任务落实会议纪要的通知”（稀土标委〔2021〕53号），《超细氧化铈粉》行业标准制定计划正式下达，计划号为2021-0731T-XB，完成年限为2023年。本文件由全国稀土标准化技术委员会（SAC/TC 229）提出并归口，由益阳鸿源稀土有限责任公司、中国北方稀土（集团）高科技股份有限公司、包头华美稀土高科有限公司、甘肃稀土新材料股份有限公司、福建省长汀金龙稀土有限公司、包头天骄清美稀土抛光粉有限公司、内蒙古希捷环保科技有限责任公司、赣州湛海新材料科技有限公司、包头稀土研究院、中国南方稀土集团有限公司、河北雄安稀土功能材料创新中心有限公司等多家生产与应用单位共同起草。

（二）主要参加单位和工作成员及其所做的工作

1、主要参加单位情况

（1）标准牵头起草单位

标准牵头起草单位有研稀土新材料股份有限公司（简称有研稀土）负责组织标准调研、验证、标准起草、预审、审定报批工作。有研稀土是是2001年由北京有色金属研究总院作为主发起人对“稀土材料国家工程研究中心”进行整体改制而设立的股份公司，是首家在中关村科技园区德胜科技园的注册高新技术企业，被评为中关村国家自主创新示范区“十百千工程”重点培育企业。有研稀土一直致力于稀土功能材料开发及应用的相关工作，成功开发出包括特殊物性稀土化合物、高纯稀土金属、高性能稀土永磁材料、发光材料、催化材料等四十余个先进稀土新产品，丰富了我国高端稀土产品市场，部分产品甚至打破了国内空白，突破了国外技术垄断，显著提高了我国稀土行业在全球的影响力。

有研稀土一直积极开展标准的制修订工作，近五年来牵头制定国际标准1项、国家标准4项、行业标准12项、团体标准2项；参与制修订各类标准45项。其中包括绿色制造体系标准4项。2019年成为国家绿色制造系统解决方案供应商。

1）支持国际标准化组织稀土技术委员会（ISO/TC 298)开展国际标准制定工作，牵头制定国际标准1项，参与制定国际标准6项。

2017年度，公司牵头制定ISO/TC298首项国际标准《稀土术语第二部分 稀土金属及合金》；后续参与制定国际标准6项。此外，公司黄小卫院士担任国际标准化组织（ISO/TC 298）顾问，张小伟博士、张永奇博士担任国际标准化组织工作组专家，积极支持ISO/TC 298开展国际标准制定工作。

2）积极开展绿色制造体系标准制订工作，牵头制定4项，参与制定1项。

2018年度，公司牵头制定并发布了中国有色金属工业协会团体标准《绿色设计产品评价技术规范 稀土湿法冶炼分离产品》（T/CNIA 0005-2018）。这是稀土领域首个绿色设计产品评价标准，指导我国稀土湿法冶炼分离产品的绿色化生产。2019年度牵头制定中国有色金属工业协会团体标准《绿色设计产品评价技术规范 各向同性钕铁硼粘结磁粉》并完成报批。2020年度牵头相继制定了行业标准《绿色设计产品评价技术规范 稀土火法冶炼产品》、《绿色设计产品评价技术规范 离子型稀土矿产品》，参与制定行业标准《稀土采选冶行业绿色工厂评价导则》。

3）牵头制定的标准获得多项奖励

牵头制定的国家标准《钕铁硼速凝薄片合金》、行业标准《高纯金属镝》、《钆铁合金》获得中国有色金属工业科技进步二等奖1项、三等奖2项。

（2）标准参加起草单位

标准参与起草单位包括益阳鸿源稀土有限责任公司、中国北方稀土（集团）高科技股份有限公司、包头华美稀土高科有限公司、甘肃稀土新材料股份有限公司、福建省长汀金龙稀土有限公司、包头天骄清美稀土抛光粉有限公司、内蒙古希捷环保科技有限责任公司、赣州湛海新材料科技有限公司、包头稀土研究院、中国南方稀土集团有限公司、河北雄安稀土功能材料创新中心有限公司等单位，主要从事稀土资源冶炼分离、超细粉体生产加工及下游应用领域，在稀土标准的制修订方面有充足的经验。在标准的编制过程中提出了诸多修改意见，对标准的完成做出了重要贡献。。

2、主要工作成员所负责的工作情况

本标准主要起草单位工作职责见表1。

表1 主要单位及工作职责

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
|  | 单位名称 | 工作职责 |
| 牵头单位 | 有研稀土新材料股份有限公司 | 牵头单位内部讨论，参与稀土标委会的讨论会、预审会和审定会；负责制订计划、起草文本、数据统计、意见收集和处理、修改等工作。 |
| 参与单位 | 益阳鸿源稀土有限责任公司、中国北方稀土（集团）高科技股份有限公司、包头华美稀土高科有限公司、甘肃稀土新材料股份有限公司、福建省长汀金龙稀土有限公司、包头天骄清美稀土抛光粉有限公司、内蒙古希捷环保科技有限责任公司、赣州湛海新材料科技有限公司、包头稀土研究院、中国南方稀土集团有限公司、河北雄安稀土功能材料创新中心有限公司 | 参与标准起草及参与讨论稿、预审稿和审定稿等阶段文本，提出修改意见。 |

（三）研制背景

1、项目的必要性简述

稀土氧化物是制备稀土发光材料、光功能材料、晶体材料、陶瓷材料、催化材料等高新材料的关键基础原材料。随着稀土应用领域和层次的不断拓展，高新材料对稀土氧化物的品质要求已经从单纯的化学组成及纯度要求向晶型、粒度及分布、形貌、比表面等物性控制兼顾的方式转变。尤其是超细稀土氧化物粉体因其具有尺寸效应和稀土元素的双重特性，对所制备材料物性及应用性能具有很大提升作用。

我国生产稀土氧化物的原料主要来源于包头混合型稀土矿、四川氟碳铈矿、南方离子型稀土矿等三大稀土资源。其中氧化铈在包头混合型稀土矿、四川氟碳铈矿的配分达到50%左右，属于高丰度轻稀土元素，普通产品价值较低，直接用途较为单一。而超细氧化铈粉体材料在在很多高新领域都得到了非常广泛的应用，例如大比表面氧化铈用作汽车尾气净化催化剂的助剂，可以提供储放氧的功能以及降低贵金属用量；纳米级CeO2具有宽带强吸收能力，而对可见光却几乎不吸收，可用于防晒纤维、塑料和汽车玻璃等紫外屏蔽领域；利用纳米和亚微米CeO2作大尺度激光玻璃和光学透镜表面超高精度加工的抛光剂，满足激光可控核聚变试验的要求，为未来能源开发提供技术基础；纳米球形CeO2粉体具有优良的抛光性能，已用作液晶显示器和集成电路等的高端抛光领域。随着高新技术产业快速发展，以超细氧化铈粉为代表的超细稀土氧化物市场需求迅速增加，超细氧化铈粉的产品需求量超过1万吨/年，并且需求量逐年增加。国外在超细稀土氧化物粉体材料生产方面已经产业化，其中德国毕克化学公司、法国索尔维公司等推出的氧化铈类纳米级长效紫外吸收和稳定添加剂即为代表性产品。为满足国内稀土高新材料的市场应用需求，我国在超细稀土氧化物粉体产品开发、产品工程化转化、生产装备及工艺控制等方面取得显著进展，多家单位建立了超细稀土氧化物生产线，已逐渐形成产业规模，主要生产企业包括有研稀土高技术有限公司、甘肃稀土新材料股份有限公司、广州有色金属研究院、赣州湛海工贸有限公司、江阴加华新材料资源有限公司、淄博包钢灵芝稀土高科技股份有限公司等，总产量约5000吨。

超细稀土氧化物的制备方法有液相法、气相法和固相法。气相法优点是粉体纯度高、颗粒尺寸小，但存在能耗高、设备要求苛刻的缺点；固相法具有工艺简单、处理量大的优点，但是能量利用率低、粒度分布款、形态难控制；液相法又可分为沉淀法、水热法、溶胶-凝胶法、微乳液法和喷雾热分解法，具有化学组成精确、成分均一、颗粒形状及粒度易控制的有点，因此成为主流工艺。而超细氧化铈粉的主体生产工艺基本为液相法：以铈料液为原料，经过沉淀、烘干、焙烧得到氧化铈，再经过研磨或分级等后处理手段制备得到超细氧化铈粉，最后进行混料和包装；其中沉淀过程和后处理过程是得到合格超细氧化铈粉产品的工艺核心和技术难点，各家均有自己的控制手段，例如水热法、碳化法等各具特色。

目前，超细氧化铈粉尚未有对应的国际标准或国外先进标准，我国也尚未有超细氧化铈粉的国家、行业标准。国家标准《氧化铈》规定了稀土杂质、非稀土杂质等技术指标的要求，然而对超细氧化铈粉的粒度、比表面积等特殊物性并未进行规定。为此，建立超细氧化铈粉的相关标准，将对其研制、生产、销售和应用起到良好的规范和促进作用，为进一步拓展稀土深加工产业链提供准确、可靠的参考和评价依据。

2、项目的可行性简述

有研稀土是我国最早从事稀土研究的单位之一，是“稀土国家工程研究中心”依托单位，长期开展稀土绿色提取分离技术开发与推广应用，高端稀土磁、光、电、催化、抛光等材料关键制备技术研发与工程化。牵头组织承担了大量国家重大稀土科技攻关任务，取得500余项科技成果，获得省部级以上奖励150余项、国家级奖励40余项；申请发明专利800余项，国外专利300余项；授权专利470余项，国外专利130余项，是中国稀土工业技术的主要发源地。有研稀土已建立了较为完整的稀土化合物材料工程化实验室及稀土化合物工程化研发平台，目前拥有全自动共沉淀合成反应器、全自动压滤机、喷雾干燥器、温控高温炉、气氛炉、气流粉碎机、纳米研磨机等多台设备和先进的分析测试仪器（DTA-TG-DTG热分析仪、欧美克激光粒度仪、美国进口Plus-90粒度仪、美国康塔全自动四站比表面孔径分析仪、美国康塔全自动化学吸附仪、ICP成分分析仪、紫外-可见光分光光度仪、原子吸收光谱仪、等离子体光谱仪等）以及良好的实验条件，可为超细氧化铈粉的检测分析方面提供充足的硬件保障；此外有研稀土一直积极参与标准的制修订工作，先后牵头/参与制定了《氟化镝》、《氟化钕》、《稀土术语-稀土金属及合金》、《稀土术语-稀土矿产品及化合物》、《快淬钕铁硼永磁粉》、《粘结钕铁硼永磁材料》、《钕铁硼速凝薄片合金》、《稀土工业污染物排放标准》、《金属钬》、《高纯金属镝》、《高纯金属铽》等100多项稀土国际标准、国家标准、行业标准，具备承担标准制修订任务的能力，为本项目的顺利实施奠定基础。

（四）主要工作过程

1、起草阶段

2020年12月～2021年11月，有研稀土新材料股份有限公司通过企业调研、查阅资料，对国内关于超细氧化铈粉生产及应用的实际情况进行了了解，并组织相关人员对收集的相关资料进行讨论和消化吸收，编制出《超细氧化铈粉》标准草案。

2021年12月，全国稀土标准化技术委员会在浙江省湖州市召开了2021年全国稀土标准化技术委员会年会，对本项目进行了任务落实。有研稀土新材料股份有限公司等单位组织成立了标准编制工作组，对目标任务进行分解，明确各参加起草单位的任务要求，制定工作计划和进度安排。

2022年1月～2022年9月：编制组通过进一步调研、查阅资料，更新了国内关于超细氧化铈粉的生产及市场情况的动态，根据调研掌握的资料对标准草案进行讨论和完善，编制出《超细氧化铈粉》标准初稿、编制说明等，组织相关人员进行讨论，对标准初稿进行完善；发出《超细氧化铈粉》标准的征求意见稿。

2、征求意见阶段

2022年10月，编制组通过发函形式对《超细氧化铈粉》征询意见。本标准发送《征求意见稿》的单位数23个，回函的单位数22个，回函并有建议或意见的单位数18个。专家反馈的主要意见如下：

（1）“4 分类”修改为“4 分类与牌号”。；

（2）建议修改为4.1分类产品按化学成分和粒径分为CeO2-3N-SM、CeO2-3N-N、CeO2-5N-SM和CeO2-5N-N四个牌号；

（3）举例有4N的牌号，但在4.1和5.1给出的指标只有3N和5N的，建议举例根据标准已有的牌号进行修改；

（4）CeO2-5N-SM和CeO2-5N-N牌号含量Cl-应一致。；

（5）化学成分中的“灼减和水分（质量分数）/%, 不大于1.0%”建议改成“……不大于2.0%”；

（6）将牌号CeO2-3N-N、CeO2-5N-N比表面积修改为5-100”；

（7）标志、包装、运输、贮存部分建议引用GB 39176 稀土产品的包装、标志、运输和贮存。

二、标准编制原则、主要内容及其确定依据

1、本标准起草过程中遵循以下原则：

（1）规范性原则：本标准是根据GB/T 1.1-2020《标准化工作导则 第1部分:标准化文件的结构和起草规则》的要求进行编写的；

（2）先进性：根据目前超细氧化铈粉生产及市场具体情况，并结合实际现状，力求做到标准的合理性、实用性，对国内稀土生产企业及相关行业的技术进步产生积极的促进作用。

（3）适用性：为了使超细氧化铈粉的分类和生产规范化，制订该项超细氧化铈粉行业标准。本标准属于新制订行业标准，预期目标是研究制订出合理、实用、与时俱进的超细氧化铈粉标准。本标准适用于适用于化学法制得的表观平均粒径不大于1 μm的超细氧化铈粉，供催化材料、抛光材料、紫外屏蔽材料、医学等领域使用，标准适应性强。

（4）充分考虑国家法律、安全、卫生、环保法规的要求。

2、主要技术内容及其确定的依据：

（1）确定标准适用的范围

本文件规定了超细氧化铈粉的分类、技术要求、试验方法、检验规则、标志、包装、运输、贮存及随行文件。

本文件适用于化学法制得的表观平均粒径不大于1 μm的超细氧化铈粉，供催化材料、抛光材料、紫外屏蔽材料、医学等领域使用。

（2）分类与牌号

**1）产品分类与牌号**

参照GB/T 17803 稀土产品牌号表示方法，产品按化学成分分为3N和5N两类，按粒径大小分为SM（100 nm ~1 μm）和N（＜100 nm）两类，即CeO2-3N-SM、CeO2-3N-N、CeO2-5N-SM和CeO2-5N-N四个牌号。

**2）牌号表示方法**

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| CeO2 - ××- ×× |  |  |
|  |  | 粒径规格 |
|  | 相对纯度 |
|  |  | 氧化铈化学式 |

示例：CeO2-5N-SM表示产品为相对纯度不小于99.999%，平均粒径100 nm ~1 μm的超细氧化铈粉。

（3）技术要求

**1）化学成分**

产品的化学成分应符合表1的规定。需方如有特殊要求，供需双方可另行协商。

表1 产品化学成分表

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 产品牌号 | CeO2-3N-SM | CeO2-3N-N | CeO2-5N-SM | CeO2-5N-N |
| 化学成分（质量分数）/% | REO，不小于 | 99 | 99 | 99 | 99 |
| CeO2/REO，不小于 | 99.9 | 99.9 | 99.999 | 99.999 |
| 稀土杂质合量，不大于 | 0.1 | 0.1 | 0.001 | 0.001 |
| 非稀土杂质含量，不大于 | Fe2O3 | 0.006 | 0.006 | 0.0003 | 0.0003 |
| CaO | 0.035 | 0.035 | 0.001 | 0.001 |
| SiO2 | 0.01 | 0.01 | 0.002 | 0.002 |
| Cl- | 0.035 | 0.035 | 0.01 | 0.01 |
| 灼减和水分（质量分数）/%，不大于 | 2.0 |
| 注1：“稀土杂质”是指除去主稀土元素Ce 以及Sc、Pm以外的稀土元素。注2：表内所有化学成分检测均为去除水分和灼减后测定。 |

**2）物理性能与微观形貌**

①产品的物理性能应符合表2的规定。需方如有特殊要求，供需双方可另行协商。

表 2 产品物理性能表

|  |  |
| --- | --- |
| 物理性能 | 产品牌号 |
| CeO2-3N-SM | CeO2-3N-N | CeO2-5N-SM | CeO2-5N-N |
| 表观平均粒径 (TEM/SEM) | 100 nm~1 μm | ＜100 nm | 100 nm~1 μm | ＜100 nm |
| 分散度 [D(V,90)-D(V,10)]/2D(V,50) | <1 | — | <1 | — |
| 比表面积(m2/g) | 5 ~ 100 | ＞50 | 5 ~ 100 | >50 |

②电镜下产品应为单一形貌，分为立方形或近球形、纺锤形、片状、棒状等。

**3）外观质量**

①产品为粉末状，颜色可呈淡黄色、奶白色、黄褐色或浅红色。

②产品应洁净，无目视可见夹杂物。

（4）标准解释

**1）牌号说明**

超细氧化铈粉产品是以普通氧化铈为原料的深加工产品，主要特征是超细，即平均粒径在亚微米或纳米等级。在国际上，纳米级颗粒是指粒径在0.1纳米到100纳米之间的微粒，对应在产品的牌号上使用纳米的英文Nanometer的首字母“N”表示；而亚微米级颗粒是指粒径在100纳米到1微米之间的微粒，对应在产品的牌号上使用亚微米的英文Sub-Micron的首字母“SM”表示，这是国际公认的。

为使得该标准在国际上也能有一定的适用性，故取“SM”与“N”两个不同粒径等级的牌号来区分不同粒径等级超细氧化铈粉产品。

参照GB/T 17803-2015 稀土产品牌号表示方法，增加了符号“3N”或“5N”用于表示产品的化学成分中稀土相对纯度为99.9%或99.999%。即产品牌号分三段，第一段为氧化铈化学式；第二段表示产品的相对纯度；第三段表示产品平均粒径。以此方法区分现有产品。

综上所述，构成本标准中现有的四个牌号：CeO2-3N-SM、CeO2-3N-N、CeO2-5N-SM和CeO2-5N-NB。

**2）化学成分说明**

 超细氧化铈是由含有铈离子的溶液与沉淀剂在特殊工艺条件下反应得到前驱体，之后经过除杂和煅烧，最终得到超细氧化铈粉产品。CeO2-3N-SM、CeO2-3N-N的杂质含量与国标《纳米二氧化铈》GB/T 38061-2019中的杂质含量保持一致，CeO2-5N-SM和CeO2-5N-NB的杂质含量与国标《氧化铈》GB/T 4155-2012中021050牌号产品的杂质含量保持一致。

**3）分散度说明**

在国家发布的《重点新材料首批次应用示范指导目录》(2018年版)中，对稀土功能材料提出一定的要求，对于超细粉体稀土氧化物的分散度 (D90-D10)/(2D50)为0.5~1。根据该指导目录，本文件提出分散度(D90-D10)/(2D50)该项指标，并推荐其要求为小于1。

以现有粒度检测方法，粒度检测下限为100nm，小于100nm的产品尚无类似于激光粒度检测方法能给出粒度累积分布，故仅对1μm~100nm的产品给出要求。

**4）形貌说明**

超细氧化铈粉产品可以根据客户的需要对形貌进行定制，但单一批次仅能有一个形貌，比如合成全部为近球形的超细氧化铈粉产品。根据现实客户的需求与现有合成工艺，形貌可在在立方形或近球形、纺锤形、片状、棒状中由客户自行选择。通过物理方法将大颗粒氧化铈进行粉碎后也能得到中心粒径在亚微米或纳米范围的氧化铈粉产品，但不能对形貌进行控制，得到的产品是杂乱无序的粒子，这是本标准规定的超细氧化铈粉与物理破碎法得到的氧化铈粉的最大区别之一。

**5）比表面积说明**

超细氧化铈粉产品有不同的粒径。通常粒径越小，比表面积越大。但是产品比表面积也和产品的形貌有一定关系，不同的形貌有不同的比表面积。通常来说近球形的粒子比表面积最小，而片状或其他形状的粒子比表面积均大于近球形的粒子，而且此效应在粒径越小时越明显。故在物理性能表中比表面积数值有一定的重合。

三、试验验证的分析、综述报告，预期达到的社会效益

1、试验方法

（1）稀土总量(REO)的分析方法按GB/T 14635的规定进行。当测得稀土总量在99%以上，以差减法计算稀土总量的实际值，即(100%－Σ非稀土杂质量)。

（2）稀土杂质的分析方法按GB/T 18115.2的规定进行。

（3）非稀土杂质及灼减和水分的分析方法按GB/T 12690的规定进行。

2、标准的先进性、创新性、标准实施后预期产生的经济效益和社会效益

随着下游产业的快速发展，超细氧化铈粉市场需求也与日俱增，有必要建立相应的超细氧化铈粉产品行业标准，为生产方、用户、贸易方提供有效指导。本标准填补了国内外有关超细氧化铈粉的标准空白，标准的制定有利于规范超细氧化铈粉产品市场，提升超细氧化铈粉产品质量，对国内生产企业及相关行业的技术进步将产生积极的推动作用。

四、与国际、国外同类标准技术内容的对比情况

国外在超细稀土氧化物粉体材料生产方面已经产业化，并规模应用于MLCC、紫外屏蔽材料、晶体材料等高端领域，其中德国毕克化学公司、法国索尔维公司等推出的氧化铈类纳米级长效紫外吸收和稳定添加剂即为代表性产品。为满足国内稀土高新材料的市场应用需求，我国在超细稀土氧化物粉体产品开发、产品工程化转化、生产装备及工艺控制等方面取得显著进展，近年国内在超细稀土氧化物粉体领域也取得了显著的进展，多家单位建立了超细稀土氧化物生产线，已逐渐形成产业规模，主要生产企业包括有研稀土高技术有限公司、甘肃稀土新材料股份有限公司、广州有色金属研究院、赣州湛海工贸有限公司、江阴加华新材料资源有限公司等。目前，超细氧化铈粉尚未有对应的国际标准或国外先进标准，我国也尚未有超细氧化铈粉的国家、行业标准。国家标准《氧化铈》规定了稀土杂质、非稀土杂质等技术指标的要求，然而对超细氧化铈粉的粒度、比表面积等特殊物性并未进行规定，因此本标准可以对国家标准《氧化铈》起到补充和完善的作用。未发现涉及知识产权问题。本标准在稀土行业是首次制定，填补了超细氧化铈粉的空白，规定了超细氧化铈粉的分类、技术要求、试验方法、检验规则、标志、包装、运输、贮存及随行文件。本标准为超细氧化铈粉的生产、使用与贸易提供了标准化依据，提升超细氧化铈粉产品质量，对国内生产企业及相关行业的技术进步将产生积极的推动作用，促进高丰度稀土元素的高质化利用。综上所述，本标准达到国际先进水平。

五、采标情况，以及是否合规引用或采用国际国外标准

经查，本标准的制订与现有的标准及制订中的标准协调配套，无重复交叉现象。

六、与有关法律、法规的关系

本标准文件按照GB/T 1.1-2020《标准化工作导则 第1部分：标准化文件的结构和起草规则》的规定起草。本标准与现行法律、法规和相关标准相协调、无冲突。

七、重大分歧意见的处理经过和依据

无重大分歧。

八、涉及专利的有关说明

本标准未涉及相关知识产权。

九、贯彻国家标准的要求，以及组织措施、技术措施、过渡期和实施日期的建议等措施建议

组织措施：为使标准更好地发挥技术指导作用，提高产品质量水平，建议做好宣传培训，使各企业掌握标准的各项技术要求，使标准的应用真正落到实处，不断提高产品质量，提高市场竞争力，同时对《超细氧化铈粉》行业标准执行情况进行跟踪调查，及时发现标准中存在的问题，不断修订完善。

技术措施：本标准针对企业对超细氧化铈粉要求制定，依托大量生产实践，对产品外观、成分等做了合理要求，相关企业参照使用本套标准时，应认真解读系列方法标准，根据产品要求，选择最适宜的牌号要求。

十、其他应当说明的事项

无。

 《超细氧化铈粉》标准编制工作组

2022年10月23日