



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104254393 B

(45)授权公告日 2018.10.02

(21)申请号 201280070017.3

(22)申请日 2012.12.18

(65)同一申请的已公布的文献号  
申请公布号 CN 104254393 A

(43)申请公布日 2014.12.31

(30)优先权数据  
2011-279119 2011.12.21 JP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日  
2014.08.18

(86)PCT国际申请的申请数据  
PCT/EP2012/075908 2012.12.18

(87)PCT国际申请的公布数据  
W02013/092557 EN 2013.06.27

(73)专利权人 罗地亚运作公司  
地址 法国巴黎

(72)发明人 E.罗阿尔 N.大竹

(74)专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司 72001  
代理人 徐厚才 林森

(51)Int.Cl.  
B01J 23/00(2006.01)  
B01J 35/10(2006.01)  
C01F 17/00(2006.01)

(56)对比文件  
EP 1206965 A1,2002.05.22,  
CN 1695798 A,2005.11.16,  
EP 2347822 A1,2011.07.27,  
CN 1133820 A,1996.10.23,  
WO 2005/085137 A1,2005.09.15,  
CN 101448567 A,2009.06.03,

审查员 罗永霞

权利要求书1页 说明书11页

(54)发明名称

复合氧化物,其生产方法,以及用于排气净化的催化剂

(57)摘要

提供了一种复合氧化物和一种将其用于净化排气的催化剂,该氧化物具有优异的耐热性,包括即使当该复合氧化物是在高温环境下使用时也保持大的比表面积,并且,即使在800°C下煅烧2小时后,没有检测到AECeO<sub>3</sub>相并且抑制了CeO<sub>2</sub>微晶尺寸的增加。该复合氧化物含有以氧化物计60质量%至98质量%的含铈元素(该含铈元素由Ce和选自除Ce以外的稀土元素并包括Y、Zr、以及Si的至少一种元素以85:15至100:0的质量比组成)、1质量%至20质量%的碱土金属元素、以及以Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>计1质量%至20质量%的铝,其中该复合氧化物具有在800°C下煅烧2小时后通过BET方法测量的表现出不小于40m<sup>2</sup>/g的比表面积,以及如在800°C下煅烧2小时后通过X射线衍射测定的不具有AECeO<sub>3</sub>相并在(111)面中的CeO<sub>2</sub>微晶尺寸不大于15nm的特性。

1. 一种复合氧化物,包含:
  - 以氧化物计60质量%至98质量%的含铈元素,所述含铈元素由
    - 铈和
    - 选自由除铈以外的稀土金属元素组成并包括钇、锆、以及硅的组中的至少一种元素
  - 以氧化物计按85 : 15至100 : 0的质量比组成;
  - 以氧化物计1质量%至20质量%的碱土金属元素;以及
  - 以 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 计1质量%至20质量%的铝;其中所述复合氧化物具有以下特性:
  - 在 $800^\circ\text{C}$ 下煅烧2小时后通过BET方法测量的表现出不小于 $50\text{ m}^2/\text{g}$ 的比表面积,
  - 在 $900^\circ\text{C}$ 下煅烧2小时后通过BET方法测量的表现出不小于 $15\text{ m}^2/\text{g}$ 的比表面积,以及
  - 在 $800^\circ\text{C}$ 下煅烧2小时后通过X射线衍射测定的不具有 $\text{AECeO}_3$ 相并在(111)面中的 $\text{CeO}_2$ 微晶尺寸不大于 $15\text{ nm}$ ,其中AE代表碱土金属元素;所述碱土金属元素选自镁、钙、锶和钡。
2. 根据权利要求1所述的复合氧化物,其中所述碱土金属元素包括钡。
3. 根据权利要求1或2所述的复合氧化物,其中所述碱土金属元素的含量为以氧化物计1质量%至15质量%。
4. 一种用于生产权利要求1-3中任一项的复合氧化物的方法,该方法包括以下步骤:
  - (A) 提供铈溶液,其中不小于90摩尔%的铈离子为四价的,
  - (B) 加热并保持从步骤(A)获得的所述铈溶液不低于 $60^\circ\text{C}$ 以获得铈悬浮液,
  - (C) 至少将碱土金属氧化物和氧化铝的前体加入到从步骤(B)获得的所述铈悬浮液中以获得悬浮液,
  - (D) 加热并保持从步骤(C)获得的所述悬浮液不低于 $100^\circ\text{C}$ ,
  - (E) 将第一沉淀剂加入到从步骤(D)获得的所述悬浮液中以沉淀除所述碱土金属元素以外的元素,
  - (F) 加入第二沉淀剂以获得含有所述碱土金属元素的沉淀物,以及
  - (G) 煅烧从步骤(F)获得的所述沉淀物。
5. 根据权利要求4所述的方法,其中在步骤(C)中,将选自由除铈以外的稀土金属元素组成并包括钇、锆、以及硅的组中的至少一种元素的氧化物的前体进一步加入到从步骤(B)获得的所述铈悬浮液中。
6. 根据权利要求4或5所述的方法,其中所述碱土金属氧化物的前体包括氧化钡的前体。
7. 一种用于净化排气的催化剂,该催化剂包含根据权利要求1至3中任一项所述的复合氧化物。

## 复合氧化物,其生产方法,以及用于排气净化的催化剂

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种复合氧化物,该复合氧化物可用于催化剂、功能陶瓷、燃料电池的固体电解质、磨料、以及类似物,尤其是,该复合氧化物可以适合用作净化车辆排气的催化剂的助催化剂材料,这还原或消除了NO<sub>x</sub>,并且具有优异的耐热性。本发明还涉及一种用于生产该复合氧化物的方法,以及将其用于净化排气的催化剂。

### 背景技术

[0002] 内燃发动机(如车辆发动机)在燃烧室中在不同的空气-燃料(A/F)比下工作,如化学计量的(化学计量的运行),相比化学计量富燃料的(富运行),或相比化学计量的贫燃料的(贫运行)。稀燃发动机和直喷式发动机已经投入实际使用,出于在此类内燃机中提高燃料效率的目的,该稀燃发动机在更贫的气氛(过量氧气的气氛)燃烧燃料。

[0003] 然而,在此类发动机中,传统的三效催化剂在氧气过剩的排气中不能充分发挥其NO<sub>x</sub>-消除能力。此外,NO<sub>x</sub>在排气中的排放限值最近已变得越来越严格,并且即使在高温下也要求排气中NO<sub>x</sub>的有效消除。

[0004] 在现行方法中有一种在贫条件下通过NO<sub>x</sub>吸附剂来吸附NO<sub>x</sub>用于消除NO<sub>x</sub>,并在化学计量条件下从该NO<sub>x</sub>吸附剂解析NO<sub>x</sub>并还原和排出解吸的NO<sub>x</sub>为N<sub>2</sub>的方法。然而,A/F比经常波动并且此类还原可能无法有效地发生,所以要求用储氧组分来控制A/F比以促进该还原。

[0005] 通常,NO<sub>x</sub>吸附剂主要是一种基体材料,如碱土金属,典型地钡化合物。另一方面,该储氧组分通常主要是铈的氧化物。

[0006] 因为NO<sub>x</sub>消除催化剂具有氧吸附-解吸作用,专利公开1提出了一种由铈和钡的化合物组成的带有贵金属(如Pt)的催化剂。

[0007] 然而,当此类催化剂暴露于高达800°C的温度下时,形成了复合氧化物BaCeO<sub>3</sub>,其降低了NO<sub>x</sub>吸附能力。BaCeO<sub>3</sub>的形成还不利地增加了CeO<sub>2</sub>微晶尺寸,降低了比表面积,这影响氧吸附,并引起贵金属组分(如Pt)的烧结。因此,NO<sub>x</sub>-吸附/还原的活性位点减少,并且因此NO<sub>x</sub>消除能力变差。

[0008] 现有技术参考文献

[0009] 专利公开

[0010] 专利公开1:JP-2005-21878-A

[0011] 发明概述

[0012] 本发明的一个目的是提供一种复合氧化物和使用该复合氧化物用于净化排气的催化剂,该氧化物具有优异的耐热性,包括即使当该复合氧化物是在高温环境下使用时也保持大的比表面积,并且,即使在800°C下煅烧2小时后,没有检测到AECeO<sub>3</sub>(AE代表碱土金属元素)相(其降低共催化性能)并且抑制了CeO<sub>2</sub>微晶尺寸的增加,并且尤其是适合作为净化排气的催化剂的助催化剂。

[0013] 本发明的另一个目的是提供一种用于生产复合氧化物的方法,该方法使本发明的

以上提及的具有优异的耐热性的复合氧化物易于生产。

[0014] 根据本发明,提供了一种复合氧化物,包含:

[0015] 以氧化物计60至98质量%的含铈元素,所述含铈元素由铈和选自由除铈以外的稀土金属元素组成并包括钇、锆、以及硅的组中的至少一种元素以氧化物计以85:15至100:0的质量比组成;

[0016] 以氧化物计1至20质量%的碱土金属元素;以及

[0017] 以 $Al_2O_3$ 计1至20质量%的铝,

[0018] 其中所述复合氧化物具有在800°C下煅烧2小时后通过BET方法测量的表现出不小于 $40m^2/g$ 的比表面积,以及如在800°C下煅烧2小时后通过X射线衍射测定的不具有 $AECeO_3$ 相并在(111)面中的 $CeO_2$ 微晶尺寸不大于15nm的特性。

[0019] 根据本发明,提供了一种用于生产复合氧化物的方法,该方法包括以下步骤:

[0020] (A) 提供氧化铈溶液,其中不小于90摩尔%的铈离子为四价的,

[0021] (B) 加热并保持从步骤(A)获得的所述氧化铈溶液不低于60°C以获得铈悬浮液,

[0022] (C) 至少将碱土金属氧化物和氧化铝的前体加入到从步骤(B)获得的铈悬浮液中以获得悬浮液,

[0023] (D) 加热并保持从步骤(C)获得的所述悬浮液不低于100°C,

[0024] (E) 将第一沉淀剂加入到从步骤(D)获得的所述悬浮液中以沉淀除所述碱土金属元素以外的元素,

[0025] (F) 加入第二沉淀剂以获得含有所述碱土金属元素的沉淀物,以及

[0026] (G) 煅烧从步骤(F)获得的所述沉淀物。

[0027] 根据本发明,还提供了一种包含本发明的复合氧化物、用于净化排气的催化剂。

[0028] 根据本发明的复合氧化物以特定比例含有铈、碱土金属元素、以及铝,具有特别的、优良的特性,并具有优异的耐热性,这样使得本复合氧化物作为净化排气的催化剂的助催化剂是特别有用的。因为本发明的复合氧化物具有此类特性,即使当氧化物暴露在高温下时活性 $NO_x$ 吸附位点也不减少,这样使得在贫条件下可以保持高 $NO_x$ 吸附。此外,储氧组分( $CeO_2$ )保持大的比表面积而没有形成非活性化合物 $AECeO_3$ ,并且位于碱土金属元素(为 $NO_x$ 吸附点)附近,这样使得本复合氧化物在富条件下在氧解吸能力方面是优异的,并且立即将气体气氛变成化学计量以促进 $NO_x$ 的还原。

[0029] 用于生产根据本发明的复合氧化物的方法(包括步骤(A)至(G))使复合氧化物(包括本发明的复合氧化物)易于生产。

[0030] 本发明的实施例

[0031] 现将更详细地说明本发明。

[0032] 根据本发明的复合氧化物具有表现出如在800°C下煅烧2小时后通过BET方法测量的不小于 $40m^2/g$ 的比表面积,优选地不小于 $50m^2/g$ ,更优选地不小于 $60m^2/g$ 的特性。此比表面积的最大值没有特别地限制,但是为约 $120m^2/g$ 。具有如在800°C下煅烧2小时后通过BET方法测量的小于 $40m^2/g$ 的比表面积,发生 $NO_x$ 吸附/解吸的活性位点减少,并且 $NO_x$ 消除能力是低的。

[0033] 此外,本发明的复合氧化物具有表现出如在900°C下煅烧2小时后通过BET方法测量的优选地不小于 $15m^2/g$ 的比表面积,更优选地不小于 $20m^2/g$ ,最优选地不小于 $40m^2/g$ 的特

性。此比表面积的最大值没有特别地限制,但是为约 $80\text{m}^2/\text{g}$ 。

[0034] 如在此所用,比表面积是通过BET方法使用氮气吸附测量的值,这是用于测量粉末的比表面积的最标准技术。

[0035] 根据本发明的复合氧化物具有如在 $800^\circ\text{C}$ 下煅烧2小时后通过X射线衍射测定的不具有 $\text{AECeO}_3$ 相并具有在(111)相中的 $\text{CeO}_2$ 微晶尺寸不大于 $15\text{nm}$ 、优选地不大于 $13\text{nm}$ 的特性。特别优选的是本发明的复合氧化物不具有如在 $900^\circ\text{C}$ 下煅烧2小时后通过X射线衍射测定的 $\text{AECeO}_3$ 相。具有此类特性,保持了优异的耐热性。

[0036] 如在此所用,“不具有 $\text{AECeO}_3$ 相”意味着通过X射线衍射没有观察到衍生自 $\text{AECeO}_3$ 相的峰。例如,在 $\text{BaCeO}_3$ 相的情况下,这意味着没有观察到干扰衍生自 $\text{CeO}_2$ 的峰的峰,并且在 $2\theta = 51^\circ$  (在此 $\text{BaCeO}_3$ 具有高的峰强度)没有观察到峰。

[0037] 在(111)面中的微晶尺寸可以从使用 $\text{CuK}\alpha$ 射线通过X射线衍射仪(由理学株式会社(RIGAKU CORPORATION)制造的MultiFlex)所确定的X射线衍射光谱的靠近 $2\theta = 28^\circ$ 的峰用谢乐方程式(Scherrer equation)计算。

[0038] 目前还不知道本发明的复合氧化物具有以上提及的优异耐热性的特性的确切原因。然而,它被假定为是由于含铝层在二氧化铈颗粒的表面上的形成,以及碱土金属元素在该层上的后续吸附,这样使得铈与碱土金属元素之间的直接接触被抑制,即使当该复合氧化物暴露在高温下时 $\text{AECeO}_3$ 相的形成也被抑制,保持了大的比表面积,并抑制了 $\text{CeO}_2$ 的微晶尺寸的增加。具有此类估计的结构的本发明复合氧化物被假定为已通过以下方式获得,例如,在将在后面讨论的本发明的生产方法中的特定沉淀步骤,其中在沉淀之前将其他元素加入铈悬浮液中,尤其是,其中碱土金属元素在其他元素之后沉淀的步骤。

[0039] 根据本发明的复合氧化物具有上面讨论的特性,并含有以氧化物计60至98质量%、优选地70至95质量%、更优选地80至90质量%的含铈元素,以氧化物计1至20质量%、优选地1至10质量%、更优选地1至5质量%的碱土金属元素,以及以 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 计1至20质量%、优选地5至18质量%、更优选地10至15质量%的铝。

[0040] 含铈元素是由铈和选自除铈以外的稀土金属元素组成并包括钇(下文被称为特定稀土金属元素)、锆、以及硅的组中的至少一种元素以氧化物计以85:15至100:0的质量比组成。当含铈元素必需含有选自特定稀土元素、锆、以及硅组成的组中的至少一种元素时,铈与此元素的比例优选地为85:15至95:5。

[0041] 如果铈的含量以氧化物计是小于85质量%,耐热性可能是低的。如果不包含铝,不能实现充分的耐热性。如果碱土金属元素的含量以氧化物计是超过20质量%,比表面积可能是小的。

[0042] 特定稀土金属元素可以是,例如,钇、镧、镨、钕、钐、铕、钆、铽、镱、铟、铊、镱、镱、镱、或这些中的两种或更多种的混合物。在这些之中,钇、镧、镨、钕、或这些中的两种或更多种的混合物是特别优选的。

[0043] 在本发明中,钇以氧化物 $\text{Y}_2\text{O}_3$ 表达,镧以 $\text{La}_2\text{O}_3$ 表达,铈以 $\text{CeO}_2$ 表达,镨以 $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ 表达,钕以 $\text{Nd}_2\text{O}_3$ 表达,钐以 $\text{Sm}_2\text{O}_3$ 表达,铕以 $\text{Eu}_2\text{O}_3$ 表达,钆以 $\text{Gd}_2\text{O}_3$ 表达,铽以 $\text{Tb}_4\text{O}_7$ 表达,镱以 $\text{Dy}_2\text{O}_3$ 表达,铟以 $\text{Ho}_2\text{O}_3$ 表达,铊以 $\text{Er}_2\text{O}_3$ 表达,铪以 $\text{Tm}_2\text{O}_3$ 表达,镱以 $\text{Yb}_2\text{O}_3$ 表达,并且镱以 $\text{Lu}_2\text{O}_3$ 表达。

[0044] 在本发明中,锆以氧化物 $\text{ZrO}_2$ 表达,硅以 $\text{SiO}_2$ 表达,碱土金属元素,如铍以 $\text{BeO}$ 表达,镁以 $\text{MgO}$ 表达,钙以 $\text{CaO}$ 表达,锶以 $\text{SrO}$ 表达,并且钡以 $\text{BaO}$ 表达。

[0045] 作为碱土金属元素,当本发明的复合氧化物在催化剂中用于净化排气时,钡是优选的,用于充分显示出该催化剂的性能。

[0046] 根据本发明的方法包括提供一种其中不小于90摩尔%的铈离子为四价的氧化铈溶液的第一步骤(A),该方法使本发明的复合氧化物容易且可重现地进行生产。

[0047] 在步骤(A)中所使用的水溶性铈化合物可以是,例如,硝酸铈溶液或硝酸铈铵,其中前者是特别优选的。

[0048] 在步骤(A)中,其中不小于90摩尔%的铈离子为四价的铈溶液的初始浓度被可调节至以 $CeO_2$ 计通常5至100g/L,优选地5至80g/L,更优选地10至70g/L的铈。为了调节铈溶液的浓度,通常使用水,并且去离子水是特别优选的。在过高的初始浓度下,将在后面讨论的沉淀物的结晶度将不会足够高,将不会形成足够的孔,并且最终得到的复合氧化物的耐热性将变差。过低的初始浓度降低了生产率并且不是工业上有利的。

[0049] 在本发明的方法中,接下来,执行加热并保持从步骤(A)获得的铈溶液高达且不低于60°C以获得一种铈悬浮液的步骤(B)。在步骤(B)中所使用的反应容器可以是密封的或开放式的,并且高压釜反应器可以是优选使用的。

[0050] 在步骤(B)中,加热并保持温度不低于60°C,优选地为60°C至200°C,更优选地为80°C至180°C,最优选地为90°C至160°C。加热和保持时间通常为10分钟至48小时,优选地为30分钟至36小时,更优选地为1小时至24小时。没有充分的加热和保持,将在后面讨论的沉淀物的结晶度将不会足够高,将不会形成具有足够体积的孔,并且最终得到的复合氧化物的耐热性可能不会充分地改善。过长的加热和保持对耐热性影响仅很少,并且不是工业上有利的。

[0051] 本发明的方法包括至少将碱土金属氧化物和氧化铝的前体加入到从步骤(B)获得的铈悬浮液中以获得一种悬浮液的步骤(C)。

[0052] 当选自特定稀土金属元素、锆、以及硅组成的组中的至少一种元素的氧化物需要包含在最终得到的复合氧化物中时,可将选自特定稀土金属元素、锆、以及硅组成的组中的至少一种元素的氧化物的前体在步骤(C)加入铈悬浮液中。

[0053] 碱土金属氧化物的前体可以是,例如,碱土金属元素的硝酸盐。氧化铝的前体可以是,例如,硝酸铝。

[0054] 特定稀土金属元素之一的氧化物的前体可以是任何化合物,只要它通过氧化处理(例如煅烧)变成特定稀土金属元素的氧化物,并且可以是,例如,含有特定稀土金属元素的硝酸盐。

[0055] 氧化锆的前体可以是,例如,硝酸氧锆。

[0056] 氧化硅的前体可以是任何化合物,只要它通过氧化处理(例如煅烧)变成氧化硅,并且可以是硅胶、硅酸盐、或季铵硅酸盐溶胶,其中鉴于生产成本和减少环境负担硅胶是优选的。

[0057] 可以适当地确定在步骤(C)中所使用的各种前体的量,这样使得所得到的氧化物是在本发明的复合氧化物的含量范围内。

[0058] 步骤(C)可以在从步骤(B)获得的铈悬浮液冷却之后进行。

[0059] 此类冷却通常可以在搅拌下根据通常已知的方法进行。可以采用在大气压下冷却或用冷却管强制冷却。冷却可进行到下降至通常为40°C或更低,优选地为约20°C至30°C的

室温。

[0060] 在步骤(C)中,在加入各种前体之前,铈悬浮液的盐浓度可以通过从悬浮液中除去母液或通过加水来调节。母液的除去也可以,例如,通过倾析、Nutsche方法、离心或压滤来实现。在这种情况下,很少量的铈与母液一起除去,考虑到此除去的铈的量,因此接下来可以调整待加入的各种前体和水的量。

[0061] 本发明的方法包括加热并保持含有各种前体的铈悬浮液高达并且在不低于100℃,优选地100℃至200℃,更优选地100℃至150℃的步骤(D)。

[0062] 在步骤(D)中,加热并保持的持续时间通常是10分钟至6小时,优选地是20分钟至5小时,更优选地是30分钟至4小时。

[0063] 在加热并保持的步骤(D)中,在低于100℃下,将在后面讨论的沉淀物的结晶度将不会足够高,导致最终的复合氧化物的耐热性不足。加热并保持的时间过长对耐热性影响很少并且不是工业上有利的。

[0064] 本发明的方法包括将第一沉淀剂加入从步骤(D)获得的悬浮液中以沉淀除碱土金属元素以外的元素的步骤(E)。

[0065] 在步骤(E)中所使用的第一沉淀剂可以是碱,如氢氧化钠、氢氧化钾、氨水、氨气、或其混合物,其中氨水是特别优选的。使用此类第一沉淀剂,除碱土金属元素以外的元素作为氢氧化物沉淀。

[0066] 例如,第一沉淀剂可以在合适的浓度下以水溶液的形式在搅拌下加入从步骤(D)获得的悬浮液,或者在氨气的情况下,在搅拌下在反应器中通过用氨气鼓泡该悬浮液。待添加的沉淀剂的量可以通过监测悬浮液的pH变化来容易地确定。通常,其中在pH为7至9,优选地pH为7.5至8.5在悬浮液中生成沉淀物的量是足够的。

[0067] 步骤(E)可以在从步骤(D)获得的铈悬浮液冷却之后进行。此类冷却通常可以在搅拌下根据通常已知的方法进行。可以采用在大气压下冷却或用冷却管强制冷却。冷却可进行到下降至通常为40℃或更低,优选地为约20℃至30℃的室温。

[0068] 本发明的方法包括加入第二沉淀剂以获得含有碱土金属元素的沉淀物的步骤(F)。

[0069] 在步骤(F)中所使用的第二沉淀剂可以是,例如,碳酸氢铵。使用此类第二沉淀剂,碱土金属元素沉淀为碳酸盐。

[0070] 例如,第二沉淀剂可以粉末、或在合适的浓度下的水溶液的形式在搅拌下加入从步骤(E)获得的悬浮液中。为了完全反应,用于获得处于碳酸盐形式的沉淀物的待加入的第二沉淀剂的量可以是超过碱土金属元素的全部量反应成碳酸盐所要求的化学计算量的两倍。

[0071] 通过步骤(F)中的沉淀反应,获得了含有具有生长晶体的二氧化铈水合物的沉淀物的浆料。该沉淀物可以通过,例如,Nutsche方法、离心、或压滤来分离。该沉淀物可以任选地根据需要用水洗涤。此外,为了提高在后续步骤(G)中的效率,所获得的沉淀物可以任选地被干燥或煅烧至一个合适的程度。

[0072] 此类煅烧可以优选地在通常为250℃至500℃,特别是280℃至450℃下进行,通常为30分钟至36小时,特别是1小时至24小时,更特别地是3至20小时下进行。

[0073] 本发明的方法包括煅烧从步骤(F)获得的沉淀物的步骤(G)。煅烧温度通常是300

℃至700℃,优选地是350℃至600℃。

[0074] 在步骤(G)中煅烧的持续时间可以适当地根据煅烧温度确定,并且可以通常是1至10小时。

[0075] 根据本发明的方法,从步骤(G)获得的复合氧化物可在使用之前研磨成粉末。研磨可以用通常使用的粉碎机(如锤磨机)进行,以充分产生所希望的粉末粒度的粉末。

[0076] 通过本方法获得的复合氧化物粉末的颗粒大小可以通过以上提及的研磨制成所希望的,并且优选地可以为1至50 $\mu\text{m}$ 的平均粒径来用作净化排气的催化剂的助催化剂。

[0077] 根据本发明用于净化排气的催化剂没有特别地限制,只要该催化剂具有包含本发明的复合氧化物的助催化剂。其中待使用的催化剂和其他材料的生产方法可以是,例如,常规的。

[0078] 实例

[0079] 现将参照实例和对比实例更详细地说明本发明,这些实例并不旨在限制本发明。

[0080] 实例1

[0081] 此实例涉及以氧化物计按质量计90:5:5的铈、钡、以及铝的复合氧化物。

[0082] 量取以 $\text{CeO}_2$ 计100g的其中不小于90摩尔%的铈离子为四价的硝酸铈溶液,并用纯水将总体积调节至2升。将所获得的溶液加热到100℃,保持在此温度下30分钟,并且使其冷却到室温,从而获得一种铈悬浮液。

[0083] 在将母液从由此获得的铈悬浮液中除去之后,加入8.9g的硝酸钡(以 $\text{BaO}$ 计5.2g)和38.6g的硝酸铝(以 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 计5.2g),并用纯水将总体积调节至2升。

[0084] 然后将含有氧化钡和氧化铝的前体的铈悬浮液保持在120℃下2小时,使其冷却,并用氨水中和至pH 8.5来确认沉淀。此外,加入10.8g的碳酸氢铵,以便形成沉淀物。

[0085] 将所获得的浆料通过Nutsche过滤进行固-液分离以获得滤饼,将该滤饼在大气中在500℃下煅烧10小时以获得复合氧化物粉末。此复合氧化物粉末通过ICP进行定量分析以确定它的组成,为按质量计90:5:5的二氧化铈、氧化钡、以及氧化铝。

[0086] 复合氧化物粉末的比表面积是在空气中在800℃下煅烧2小时(或在替代方案中,在900℃下2小时)后通过BET方法测量的。此外,煅烧的复合氧化物在40kV的管电压、40mA的管电流、1°/min的扫描速度、以及0.01°的采样间隔下进行X射线衍射,以确认 $\text{BaCeO}_3$ 相的存在/不存在。使用谢乐方程式,从X射线衍射图的峰的半宽度确定了在煅烧的复合氧化物的(111)面中的 $\text{CeO}_2$ 微晶尺寸。结果示于表1中。

[0087] 实例2

[0088] 此实例涉及以氧化物计按质量计85:10:5的铈、钡、以及铝的复合氧化物。

[0089] 量取以 $\text{CeO}_2$ 计100g的其中不小于90摩尔%的铈离子为四价的硝酸铈溶液,并用纯水将总体积调节至2升。将所获得的溶液加热到100℃,保持在此温度下30分钟,并且使其冷却到室温,从而获得一种铈悬浮液。

[0090] 在将母液从由此获得的铈悬浮液中除去之后,加入18.8g的硝酸钡(以 $\text{BaO}$ 计11.0g)和40.8g的硝酸铝(以 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 计5.5g),并用纯水将总体积调节至2升。

[0091] 然后将含有氧化钡和氧化铝的前体的铈悬浮液保持在120℃下2小时,使其冷却,并用氨水中和至pH 8.5来确认沉淀。此外,加入22.8g的碳酸氢铵,以便形成沉淀物。

[0092] 将所获得的浆料通过Nutsche过滤进行固-液分离以获得滤饼,将该滤饼在大气中

在500℃下煅烧10小时以获得复合氧化物粉末。此复合氧化物粉末通过ICP进行定量分析以确定它的组成,为按质量计85:10:5的二氧化铈、氧化钡、以及氧化铝。

[0093] 通过与实例1中相同的方式评估所获得的复合氧化物粉末的特性。结果示于表1中。

#### [0094] 实例3

[0095] 此实例涉及以氧化物计按质量计70:20:10的铈、钡、以及铝的复合氧化物。

[0096] 量取以CeO<sub>2</sub>计100g的其中不小于90摩尔%的铈离子为四价的硝酸铈溶液,并用纯水将总体积调节至2升。将所获得的溶液加热到100℃,保持在此温度下30分钟,并且使其冷却到室温,从而获得一种铈悬浮液。

[0097] 在将母液从由此获得的铈悬浮液中除去之后,加入45.7g的硝酸钡(以BaO计26.7g)和99.5g的硝酸铝(以Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>计13.4g),并用纯水将总体积调节至2升。

[0098] 然后将含有氧化钡和氧化铝的前体的铈悬浮液保持在120℃下2小时,使其冷却,并用氨水中和至pH 8.5来确认沉淀。此外,加入55.5g的碳酸氢铵,以便形成沉淀物。

[0099] 将所获得的浆料通过Nutsche过滤进行固-液分离以获得滤饼,将该滤饼在大气中在500℃下煅烧10小时以获得复合氧化物粉末。此复合氧化物粉末通过ICP进行定量分析以确定它的组成,为按质量计70:20:10的二氧化铈、氧化钡、以及氧化铝。

[0100] 通过与实例1中相同的方式评估所获得的复合氧化物粉末的特性。结果示于表1中。

#### [0101] 实例4

[0102] 此实例涉及以氧化物计按质量计75:5:20的铈、钡、以及铝的复合氧化物。

[0103] 量取以CeO<sub>2</sub>计100g的其中不小于90摩尔%的铈离子为四价的硝酸铈溶液,并用纯水将总体积调节至2升。将所获得的溶液加热到100℃,保持在此温度下30分钟,并且使其冷却到室温,从而获得一种铈悬浮液。

[0104] 在将母液从由此获得的铈悬浮液中除去之后,加入10.6g的硝酸钡(以BaO计6.2g)和185.6g的硝酸铝(以Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>计25.0g),并用纯水将总体积调节至2升。

[0105] 然后将含有氧化钡和氧化铝的前体的铈悬浮液保持在120℃下2小时,使其冷却,并用氨水中和至pH 8.5来确认沉淀。此外,加入12.9g的碳酸氢铵,以便形成沉淀物。

[0106] 将所获得的浆料通过Nutsche过滤进行固-液分离以获得滤饼,将该滤饼在大气中在500℃下煅烧10小时以获得复合氧化物粉末。此复合氧化物粉末通过ICP进行定量分析以确定它的组成,为按质量计75:5:20的二氧化铈、氧化钡、以及氧化铝。

[0107] 通过与实例1中相同的方式评估所获得的复合氧化物粉末的特性。结果示于表1中。

#### [0108] 实例5

[0109] 此实例涉及以氧化物计按质量计78:8:4:5:5的铈、锆、镧、钡、以及铝的复合氧化物。

[0110] 量取以CeO<sub>2</sub>计100g的其中不小于90摩尔%的铈离子为四价的硝酸铈溶液,并用纯水将总体积调节至2升。将所获得的溶液加热到100℃,保持在此温度下30分钟,并且使其冷却到室温,从而获得一种铈悬浮液。

[0111] 在将母液从由此获得的铈悬浮液中除去之后,加入32.4ml的硝酸氧锆溶液(以

ZrO<sub>2</sub>计9.6g)、15.8ml的硝酸镧溶液(以La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>计4.8g)、10.3g的硝酸钡(以BaO计6.0g)、以及44.5g的硝酸铝九水合物(以Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>计6.0g),并用纯水将总体积调节至2升。

[0112] 然后将含有氧化锆、氧化镧、氧化钡、以及氧化铝的前体的铈悬浮液保持在120℃下2小时,使其冷却,并用氨水中和至pH 8.5来确认沉淀。此外,加入12.5g的碳酸氢铵,以便形成沉淀物。

[0113] 将所获得的浆料通过Nutsche过滤进行固-液分离以获得滤饼,将该滤饼在大气中在500℃下煅烧10小时以获得复合氧化物粉末。此复合氧化物粉末通过ICP进行定量分析以确定它的组成,为按质量计78:8:4:5:5的二氧化铈、氧化锆、氧化镧、氧化钡、以及氧化铝。

[0114] 通过与实例1中相同的方式评估所获得的复合氧化物粉末的特性。结果示于表1中。

#### [0115] 实例6

[0116] 此实例涉及以氧化物计按质量计85:5:5:5的铈、钇、钡、以及铝的复合氧化物。

[0117] 量取以CeO<sub>2</sub>计100g的其中不小于90摩尔%的铈离子为四价的硝酸铈溶液,并用纯水将总体积调节至2升。将所获得的溶液加热到100℃,保持在此温度下30分钟,并且使其冷却到室温,从而获得一种铈悬浮液。

[0118] 在将母液从由此获得的铈悬浮液中除去之后,加入22.0ml的硝酸钇(以Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>计5.5g)、9.4g的硝酸钡(以BaO计5.5g)、以及40.8g的硝酸铝九水合物(以Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>计5.5g),并用纯水将总体积调节至2升。

[0119] 然后将含有氧化钇、氧化钡、以及氧化铝的前体的铈悬浮液保持在120℃下2小时,使其冷却,并用氨水中和至pH 8.5来确认沉淀。此外,加入11.5g的碳酸氢铵,以便形成沉淀物。

[0120] 将所获得的浆料通过Nutsche过滤进行固-液分离以获得滤饼,将该滤饼在大气中在500℃下煅烧10小时以获得复合氧化物粉末。此复合氧化物粉末通过ICP进行定量分析以确定它的组成,为按质量计85:5:5:5的二氧化铈、氧化钇、氧化钡、以及氧化铝。

[0121] 通过与实例1中相同的方式评估所获得的复合氧化物粉末的特性。结果示于表1中。

#### [0122] 实例7

[0123] 此实例涉及以氧化物计按质量计85:5:5:5的铈、镧、钡、以及铝的复合氧化物。

[0124] 以与实例6中相同的方式制备复合氧化物粉末,除了将硝酸钇溶液替换为18.1ml的硝酸镧溶液(以La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>计5.5g)。此获得的复合氧化物粉末通过ICP进行定量分析以确定它的组成,为按质量计85:5:5:5的二氧化铈、氧化镧、氧化钡、以及氧化铝。

[0125] 通过与实例1中相同的方式评估所获得的复合氧化物粉末的特性。结果示于表1中。

#### [0126] 实例8

[0127] 此实例涉及以氧化物计按质量计85:5:5:5的铈、镨、钡、以及铝的复合氧化物。

[0128] 以与实例6中相同的方式制备复合氧化物粉末,除了将硝酸钇溶液替换为11.3ml的硝酸镨溶液(以Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub>计5.5g)。此获得的复合氧化物粉末通过ICP进行定量分析以确定它的组成,为按质量计85:5:5:5的二氧化铈、氧化镨、氧化钡、以及氧化铝。

[0129] 通过与实例1中相同的方式评估所获得的复合氧化物粉末的特性。结果示于表1

中。

[0130] 实例9

[0131] 此实例涉及以氧化物计按质量计85:5:5:5的铈、钕、钡、以及铝的复合氧化物。

[0132] 以与实例6中相同的方式制备复合氧化物粉末,除了将硝酸钪溶液替换为21.4ml的硝酸钕溶液(以Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>计5.5g)。此获得的复合氧化物粉末通过ICP进行定量分析以确定它的组成,为按质量计85:5:5:5的二氧化铈、氧化钕、氧化钡、以及氧化铝。

[0133] 通过与实例1中相同的方式评估所获得的复合氧化物粉末的特性。结果示于表1中。

[0134] 实例10

[0135] 此实例涉及以氧化物计按质量计80:10:5:5的铈、钕、硅、以及铝的复合氧化物。

[0136] 量取以CeO<sub>2</sub>计100g的其中不小于90摩尔%的铈离子为四价的硝酸铈溶液,并用纯水将总体积调节至2升。将所获得的溶液加热到100℃,保持在此温度下30分钟,并且使其冷却到室温,从而获得一种铈悬浮液。

[0137] 在将母液从由此获得的铈悬浮液中除去之后,加入19.9g的硝酸钡(以BaO计11.7g)、28.5g的硅胶(以SiO<sub>2</sub>计5.9g)、以及43.8g的硝酸铝九水合物(以Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>计5.9g),并用纯水将总体积调节至2升。

[0138] 然后将含有氧化钡、氧化硅、以及氧化铝的前体的铈悬浮液保持在120℃下2小时,使其冷却,并用氨水中和至pH 8.5来确认沉淀。此外,加入24.3g的碳酸氢铵,以便形成沉淀物。

[0139] 将所获得的浆料通过Nutsche过滤进行固-液分离以获得滤饼,将该滤饼在大气中在500℃下煅烧10小时以获得复合氧化物粉末。此复合氧化物粉末通过ICP进行定量分析以确定它的组成,为按质量计80:10:5:5的二氧化铈、氧化钡、氧化硅、以及氧化铝。

[0140] 通过与实例1中相同的方式评估所获得的复合氧化物粉末的特性。结果示于表1中。

[0141] 对比实例1

[0142] 此实例涉及以氧化物计按质量计95:5的铈和钡的复合氧化物。

[0143] 量取以CeO<sub>2</sub>计100g的其中不小于90摩尔%的铈离子为四价的硝酸铈溶液,并用纯水将总体积调节至2升。将所获得的溶液加热到100℃,保持在此温度下30分钟,并且使其冷却到室温,从而获得一种铈悬浮液。

[0144] 在母液从由此获得的铈悬浮液中除去之后,加入8.4g的硝酸钡(以BaO计4.9g),并用纯水将总体积调节至2升。

[0145] 然后将含有氧化钡的前体的铈悬浮液保持在120℃下2小时,使其冷却,并用氨水中和至pH 8.5来确认沉淀。此外,加入10.2g的碳酸氢铵,以便形成沉淀物。

[0146] 将所获得的浆料通过Nutsche过滤进行固-液分离以获得滤饼,将该滤饼在大气中在500℃下煅烧10小时以获得复合氧化物粉末。此复合氧化物粉末通过ICP进行定量分析以确定它的组成,为按质量计95:5的二氧化铈与氧化钡。

[0147] 通过与实例1中相同的方式评估所获得的复合氧化物粉末的特性。结果示于表1中。

[0148] 对比实例2

[0149] 此实例涉及以氧化物计按质量计90:10的铈与钡的复合氧化物。

[0150] 量取以CeO<sub>2</sub>计100g的其中不小于90摩尔%的铈离子为四价的硝酸铈溶液,并用纯水将总体积调节至2升。将所获得的溶液加热到100℃,保持在此温度下30分钟,并且使其冷却到室温,从而获得一种铈悬浮液。

[0151] 在将母液从由此获得的铈悬浮液中除去之后,加入17.8g的硝酸钡(以BaO计10.4g),并用纯水将总体积调节至2升。

[0152] 然后将含有氧化钡的前体的铈悬浮液保持在120℃下2小时,使其冷却,并用氨水中和至pH 8.5来确认沉淀。此外,加入21.6g的碳酸氢铵,以便形成沉淀物。

[0153] 所获得的浆料通过Nutsche过滤进行固-液分离以获得一种复合氧化物粉末。此复合氧化物粉末通过ICP进行定量分析以确定它的组成,为按质量计90:10的二氧化铈与氧化钡。

[0154] 通过与实例1中相同的方式评估所获得的复合氧化物粉末的特性。结果示于表1中。

[0155] 对比实例3

[0156] 此实例涉及通过一种不同于实例1的方法合成的以氧化物计按质量计90:5:5的铈、钡、以及铝的复合氧化物。

[0157] 将301.7ml的硝酸铈溶液(以CeO<sub>2</sub>计45g)、4.3g的硝酸钡(以BaO计2.5g)、以及18.4g的硝酸铝九水合物(以Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>计2.5g)溶解在纯水中以生成500ml的水溶液。

[0158] 将此溶液加入到沉淀剂的水溶液中,即76.2g碳酸氢铵溶解在纯水中以使总体积达到500ml,在室温下经过30分钟,其中pH用氨水维持在8.0,以便形成沉淀物。

[0159] 将所获得的浆料通过Nutsche过滤进行固-液分离以获得滤饼,将该滤饼在大气中在500℃下煅烧10小时以获得复合氧化物粉末。此复合氧化物粉末通过ICP进行定量分析以确定它的组成,为按质量计90:5:5的二氧化铈、氧化钡、以及氧化铝。

[0160] 通过与实例1中相同的方式评估所获得的复合氧化物粉末的特性。结果示于表1中。

[0161] 表1

[0162]

	以氧化物计复合氧化物的组成 (质量%)	比表面积 (m <sup>2</sup> /g)		在(111)面中BaCeO <sub>3</sub> 相的形成/CeO <sub>2</sub> 微晶尺寸(nm)	
		800°C/ 2 h	900°C/ 2 h	800°C/ 2 h	900°C/ 2 h
实例 1	Ce/Ba/Al = 90/5/5	71	45	否/12	否/15
实例 2	Ce/Ba/Al = 85/10/5	62	20	否/13	是/25
实例 3	Ce/Ba/Al = 70/20/10	42	15	否/13	是/24

[0163]

实例 4	Ce/Ba/Al = 75/5/20	81	42	否/10	否/14
实例 5	Ce/Zr/La/Ba/Al = 78/8/4/5/5	72	48	否/12	否/16
实例 6	Ce/Y/Ba/Al = 85/5/5/5	63	32	否/11	否/14
实例 7	Ce/La/Ba/Al = 85/5/5/5	68	38	否/12	否/17
实例 8	Ce/Pr/Ba/Al = 85/5/5/5	65	35	否/12	否/18
实例 9	Ce/Nd/Ba/Al = 85/5/5/5	70	34	否/12	否/15
实例 10	Ce/Ba/Si/Al = 80/10/5/5	86	53	否/12	是/20
对比实 例 1	Ce/Ba = 95/5	17	8	是/52	是/79
对比实 例 2	Ce/Ba = 90/10	15	8	是/56	是/82
对比实 例 3	Ce/Ba/Al = 90/5/5	41	23	否/18	否/20

[0164] 表1中的结果清楚地表明,在本发明的复合氧化物中,在800℃或更高下煅烧之后比表面积显著改善,防止了BaCeO<sub>3</sub>相的形成,并且保持了小的CeO<sub>2</sub>微晶尺寸。

[0165] 此外,使用本发明的生产方法,可以合成具有上述特性的复合氧化物。