

(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101466457 B

(45) 授权公告日 2012. 01. 11

(21) 申请号 200780022129. 0

B01J 23/00(2006. 01)

(22) 申请日 2007. 06. 12

B01J 23/63(2006. 01)

(30) 优先权数据

163610/2006 2006. 06. 13 JP

351442/2006 2006. 12. 27 JP

(56) 对比文件

EP 1099466 A1, 2000. 10. 24, 说明书第 [0014]-[0028] 段.

CN 1277892 A, 2000. 12. 27, 说明书实施例 1-6.

CN 1473651 A, 2004. 02. 11, 说明书具体实施方式.

(85) PCT申请进入国家阶段日

2008. 12. 12

(86) PCT申请的申请数据

PCT/JP2007/062195 2007. 06. 12

审查员 司彦斌

(87) PCT申请的公布数据

W02007/145350 EN 2007. 12. 21

(73) 专利权人 丰田自动车株式会社

地址 日本爱知县

(72) 发明人 田边稔贵 长井康贵 畑中美穗

堂前和彦 山本敏生 高木信之

池田靖夫

(74) 专利代理机构 北京集佳知识产权代理有限公司

11227

代理人 蔡胜有 吴亦华

(51) Int. Cl.

B01D 53/94(2006. 01)

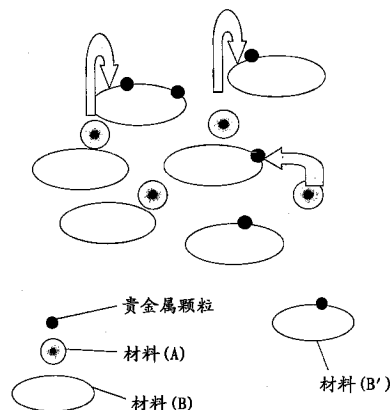
权利要求书 2 页 说明书 11 页 附图 1 页

(54) 发明名称

废气净化催化剂

(57) 摘要

本发明涉及一种废气净化催化剂,所述废气净化催化剂包含:能够在高温下释放贵金属的材料(A)和包含氧化锆和/或氧化铝与至少一种选自碱土金属元素、稀土元素和第3主族元素中的元素的复合氧化物的材料(B),所述材料(B)接收由所述材料(A)在高温下释放出来的所述贵金属。



CN 101466457 B

1. 一种废气净化催化剂,所述废气净化催化剂包含:

材料A,所述材料A包含含有氧化锆和/或氧化铝与至少一种选自碱土金属元素、稀土元素和第3主族元素中的元素的氧化物的氧化物复合材料以及负载在所述氧化物复合材料上的贵金属,其中所述材料A能够在600°C或更高的温度下释放贵金属;和

材料B,所述材料B包含含有氧化锆和/或氧化铝与至少一种选自镁、钙、钡、镧、铈、钕、镨、钇和铈中的元素的复合氧化物,其中所述材料B接收由所述材料A在600°C或更高的温度下释放出来的所述贵金属。

2. 根据权利要求1所述的废气净化催化剂,其中所述材料A在600°C或更高的温度下,以相对于所述材料A中所述贵金属的总量而言每小时0.1~1.0质量%的速率释放所述贵金属。

3. 根据权利要求1所述的废气净化催化剂,其中所述材料B中氧1s轨道的键能值为531eV或更低。

4. 根据权利要求1所述的废气净化催化剂,其中所述材料A在800°C或更高的温度下,以相对于所述材料A中所述贵金属的总量而言每小时0.1~1.0质量%的速率释放所述贵金属。

5. 一种废气净化催化剂,所述废气净化催化剂包含:

材料A,所述材料A是包含至少一种选自锆、铝、碱土金属元素、稀土元素和第3主族元素中的元素,以及贵金属的贵金属复合氧化物,其中所述材料A能够在600°C或更高的温度下释放所述贵金属;和

材料B,所述材料B包含含有氧化锆和/或氧化铝与至少一种选自镁、钙、钡、镧、铈、钕、镨、钇和铈中的元素的复合氧化物,其中所述材料B接收由所述材料A在600°C或更高的温度下释放出来的所述贵金属。

6. 根据权利要求5所述的废气净化催化剂,其中所述贵金属复合氧化物包含氧化锆和/或氧化铝的复合氧化物。

7. 根据权利要求5所述的废气净化催化剂,其中所述材料A在600°C或更高的温度下,以相对于所述材料A中所述贵金属的总量而言每小时0.1~1.0质量%的速率释放所述贵金属。

8. 根据权利要求5所述的废气净化催化剂,其中所述材料B中氧1s轨道的键能值为531eV或更低。

9. 根据权利要求5所述的废气净化催化剂,其中所述材料A在800°C或更高的温度下,以相对于所述材料A中所述贵金属的总量而言每小时0.1~1.0质量%的速率释放所述贵金属。

10. 根据权利要求9所述的废气净化催化剂,其中所述贵金属固溶于所述贵金属复合氧化物中。

11. 一种废气净化催化剂,所述废气净化催化剂包含:

材料A,所述材料A是贵金属和不同于所述贵金属的金属的合金,其中所述材料A能够在800°C或更高的温度下以相对于所述材料A中所述贵金属的总量而言每小时0.1~1.0质量%的速率释放所述贵金属;和

材料B,所述材料B包含含有氧化锆和/或氧化铝与至少一种选自镁、钙、钡、镧、铈、钕、镨、钇和铈中的元素的复合氧化物,其中所述材料B接收由所述材料A在600°C或更高的温度下释放出来的所述贵金属。

镨、钇和铈中的元素的复合氧化物,其中所述材料 B 接收由所述材料 A 在 800°C 或更高的温度下释放出来的所述贵金属。

12. 根据权利要求 11 所述的废气净化催化剂,其中所述材料 B 中氧 1s 轨道的键能值为 531eV 或更低。

## 废气净化催化剂

### 技术领域

[0001] 本发明涉及废气净化催化剂,更具体而言,涉及具有优异的高温耐久性的废气净化催化剂。

### 背景技术

[0002] 迄今为止已使用多种不同的废气净化催化剂用于除去从汽车等的内燃机排放出的废气中的有毒成分如 HC、CO 和  $\text{NO}_x$ 。作为这种废气净化催化剂,已知三元催化剂同时净化理论空燃比下燃烧所产生的废气中的 HC、CO 和  $\text{NO}_x$ 。这种废气净化催化剂一般由基材(负载基材)、载体(用于负载催化剂的层)和催化剂成分构成,其中所述基材(负载基材)由堇青石、金属箔等制成并形成蜂窝状,所述载体由活性氧化铝粉末制成并形成在所述基材的表面上,所述催化剂成分由贵金属如铂制成并负载在所述载体上。但是,传统的废气净化催化剂存在一个问题,即:如果将其长时间暴露于高温(特别是  $800^\circ\text{C}$  或更高温度)的废气中,则发生所述贵金属的颗粒生长(烧结),导致比表面积降低,从而使得催化活性变差。因此,已对多种不同废气净化催化剂进行了研究,以使得在高温下也能保持催化活性。

[0003] 例如,在日本未审专利申请特开 2001-129399 中,公开了一种废气净化催化剂,该废气净化催化剂包括:无机氧化物载体;由含有铂元素和碱土金属元素的无机化合物构成并形成在所述无机氧化物载体上的铂复合氧化物层;以及位于所述氧化物载体和所述复合氧化物层之间的、由选自 Mg、Ca、Sr、Ba、La 和 Ce 的一种或更多种元素的氧化物构成的层。但是,在日本未审专利申请特开 2001-129399 描述的废气净化催化剂中,在常规使用条件下(使用温度:约  $700^\circ\text{C}$ ,空燃比:A/F=约 14.7),铂不处于金属态。因此,这种催化剂不一定表现出足够的催化活性。

### 发明内容

[0004] 考虑到现有技术中的上述问题而完成了本发明。本发明的一个目的是提供一种废气净化催化剂,该废气净化催化剂可以在常规使用条件下表现出高催化活性,且即使长时间暴露于高温废气中也可以充分抑制催化活性的降低。

[0005] 本发明人为实现上述目的进行了深入研究,结果,发现了一种废气净化催化剂,所述废气净化催化剂包含能够在高温下释放贵金属的材料(A)和接收由所述材料(A)在高温下释放出来的所述贵金属的特殊材料(B),所述废气净化催化剂使得可以在常规使用条件下表现出高催化活性,以及即使长时间暴露于高温废气中也可以充分抑制催化活性的降低。这样,本发明人完成了本发明。

[0006] 具体地,本发明的废气净化催化剂是包含如下物质的催化剂:能够在高温下释放贵金属的材料(A);和包含氧化锆和/或氧化铝与至少一种选自碱土金属元素、稀土元素和第 3 主族元素中的元素的复合氧化物的材料(B),所述材料(B)接收所述材料(A)在高温下释放出来的所述贵金属。

[0007] 在本发明的废气净化催化剂中,优选所述材料(A)在  $600^\circ\text{C}$  或更高的温度下,以相

对于所述材料 (A) 中所述贵金属的总量而言每小时 0.1 ~ 1.0 质量%的速率释放所述贵金属。

[0008] 此外,在本发明的废气净化催化剂中,所述材料 (A) 优选是包含至少一种选自锆、铝、碱土金属元素、稀土元素和第 3 主族元素中的元素和贵金属的贵金属复合氧化物。

[0009] 此外,在本发明的废气净化催化剂中,所述材料 (A) 优选包含:含有氧化锆和 / 或氧化铝与至少一种选自碱土金属元素、稀土元素和第 3 主族元素中的元素的氧化物的氧化物复合物,以及负载在所述氧化物复合物上的贵金属。

[0010] 此外,在本发明的废气净化催化剂中,所述材料 (B) 中氧 1s 轨道的键能值优选为 531eV 或更低。

[0011] 此外,在本发明的废气净化催化剂中,所述材料 (B) 优选是氧化锆和 / 或氧化铝与至少一种选自镁、钙、钡、镧、铈、钕、镨、钇和铀中的元素的复合氧化物。

[0012] 此外,在本发明的废气净化催化剂中,优选所述材料 (A) 在 800°C 或更高的温度下,以相对于所述材料 (A) 中所述贵金属的总量而言每小时 0.1 ~ 1.0 质量%的速率释放所述贵金属。

[0013] 此外,在本发明的废气净化催化剂中,在所述材料 (A) 在 800°C 或更高的温度下,以相对于所述材料 (A) 中所述贵金属的总量而言每小时 0.1 ~ 1.0 质量%的速率释放所述贵金属的情况下,所述材料 (A) 优选是包含至少一种选自锆、铝、碱土金属元素、稀土元素和第 3 主族元素中的元素和贵金属的贵金属复合氧化物,并且

[0014] 所述贵金属优选固溶于所述贵金属复合氧化物中。

[0015] 此外,在本发明的废气净化催化剂中,在所述材料 (A) 在 800°C 或更高的温度下,以相对于所述材料 (A) 中所述贵金属的总量而言每小时 0.1 ~ 1.0 质量%的速率释放所述贵金属的情况下,所述材料 (A) 可以是所述贵金属和不同于所述贵金属的金属的合金。

[0016] 此外,在本发明的废气净化催化剂中,在所述材料 (A) 在 800°C 或更高的温度下,以相对于所述材料 (A) 中所述贵金属的总量而言每小时 0.1 ~ 1.0 质量%的速率释放所述贵金属的情况下,所述贵金属优选负载于所述材料 (B) 的至少一部分上。

[0017] 注意,本发明的废气净化催化剂可以在常规使用条件下表现出高催化活性、且即使长时间暴露于高温废气中也可充分抑制催化活性降低的原因不必澄清。但是,本发明人假定其原因如下。应注意,使用在 800°C 或更高的温度条件下按上述速率释放贵金属的材料 (A) 的废气净化催化剂将在下文中称为混合催化剂 (hybrid catalyst)。使用在 600°C 或更高且低于 800°C 的温度条件下按上述速率释放贵金属的材料 (A) 的废气净化催化剂将在下文中称为温和型混合催化剂 (mild hybrid catalyst)。

[0018] 在本发明中,所述材料 (A) 可在高温状态下释放贵金属,所述材料 (B) 接收由所述材料 (A) 释放出来的贵金属 (参见图 1:注意图 1 是表示所述混合催化剂中的材料 (A)、材料 (B) 和贵金属之间关系的示意图。材料 (B') 代表负载了一部分贵金属的材料 (B))。这类材料 (A) 在高温条件下逐渐释放出贵金属。优选用作温和型混合催化剂材料的材料 (A) 是包含如下物质的材料 (负载贵金属的氧化物复合物):含有氧化锆和 / 或氧化铝与至少一种选自碱土金属元素、稀土元素和第 3 主族元素中的元素的氧化物的氧化物复合物,以及负载在所述氧化物复合物上的贵金属。在这种负载贵金属的氧化物复合物中,所述贵金属处于被负载的状态,因此在所述贵金属和所述氧化物复合物之间形成了相对弱的结合。由

此,在 600°C 或更高的温度条件下逐渐释放所述贵金属。另一方面,作为用作混合催化剂材料(A),可以优选使用贵金属固溶于其中的贵金属复合氧化物。由于该贵金属混入到所述贵金属复合氧化物中,在其间形成了强结合,因此所述贵金属复合氧化物得以稳定化并以低速率分解。由此,所述贵金属复合氧化物在 800°C 或更高的高温状态下逐渐分解并同时逐渐释放贵金属。此外,贵金属和不同于所述贵金属的金属的合金可优选用作混合催化剂材料(A)。当将贵金属和不同于所述贵金属的金属的合金用作所述材料(A)时,在 800°C 或更高的高温下的氧化气氛中,该合金发生相分离,因此,逐渐释放所述贵金属。据估计,当所述材料(A)释放所述贵金属时,所述贵金属以原子状态被释放。

[0019] 所述材料(B)包含氧化锆和/或氧化铝与至少一种选自碱土金属元素、稀土元素和第 3 主族元素中的元素的复合氧化物(优选氧 1s 轨道的键能值为 531eV 或更低且氧具有高电子密度的复合氧化物),并表现出与所述贵金属极强的相互作用。因此,由所述材料(B)负载的贵金属与所述材料(B)在其界面处强烈地相互作用。此外,在高温(优选 600°C 或更高的温度)和氧化条件下由所述材料(A)释放出的贵金属在负载于所述材料(B)上时在所述材料(B)的表面上形成表面氧化物层,并被分散和负载,同时逐渐遍布所述材料(B)的表面。由此,在本发明中,从所述材料(A)释放出的贵金属以高度散布状态负载在所述材料(B)的表面上。因此,在本发明中,即使在催化剂长期暴露于高温废气中时,也充分抑制催化活性的降低,从而表现出高耐久性。此外,在所述材料(B)的表面上形成的表面氧化物层形式的贵金属可被废气中所包含的还原性气体还原,从而恢复到金属态。因此,据估计,在本发明中,在常规使用条件下(使用温度:约 700°C,空燃比:A/F=约 14.7),可表现出高催化活性。

[0020] 根据本发明,可以提供废气净化催化剂,该废气净化催化剂可在常规使用条件下表现出高催化活性,且即使长时间暴露于高温废气中也可充分抑制催化活性的降低。

#### 附图说明

[0021] 图 1 是表示在 800°C 或更高的高温条件下,材料(A)、材料(B)和贵金属之间关系的示意图。

#### 具体实施方式

[0022] 下面将根据优选实施方案详细描述本发明。

[0023] 本发明的废气净化催化剂包含:可在高温下释放贵金属的材料(A),和包含氧化锆和/或氧化铝与至少一种选自碱土金属元素、稀土元素和第 3 主族元素中的元素的复合氧化物的材料(B),所述材料(B)接收由所述材料(A)在高温下释放出来的所述贵金属。

[0024] 与本发明相关的所述材料(A)只需是能够在高温下释放贵金属的材料,而没有特殊限制。但是,优选将在 600°C 或更高(优选 800°C 或更高)的温度下,以相对于所述材料(A)中所述贵金属的总量而言每小时 0.1~1.0 质量%(更优选 0.2~0.7 质量%)的速率释放所述贵金属的材料作为所述材料(A)。低于该贵金属释放速率下限几乎不能在 600°C 或更高(优选 800°C 或更高)的温度条件下释放贵金属。因此,催化活性往往不能得以充分保持。相比之下,高于所述上限使得贵金属在 600°C 或更高(优选 800°C 或更高)的温度条件下快速被释放。从而,保持催化活性的效果在早期下降。因此,往往难以长时间充分抑制

催化活性的降低。注意本发明提到的“高温”是指常规废气净化催化剂由于热而劣化的温度（例如，800℃或更高的温度）。

[0025] 包含在所述材料 (A) 中的所述贵金属包括铂 (Pt)、铑 (Rh)、钯 (Pd)、钌 (Ru)、铱 (Ir)、金 (Au) 等。从所获得的废气净化催化剂表现出较高催化活性的观点出发，优选铂、铑和钯。

[0026] 所述材料 (A) 优选是包含至少一种选自锆、铝、碱土金属元素、稀土元素和第 3 主族元素中的元素和贵金属的贵金属复合氧化物。该碱土金属元素包括例如镁 (Mg)、钙 (Ca)、锶 (Sr)、钡 (Ba) 和镭 (Ra)。该稀土元素和第 3 主族元素包括例如钪 (Sc)、钇 (Y)、镧 (La)、铈 (Ce)、镨 (Pr)、钕 (Nd)、钐 (Sm)、铽 (Tb)、镝 (Dy)、镱 (Yb)、镱 (Lu) 等。该材料 (A) 包括例如由例如化学式  $Ba_xZr_yPt_zO_{3+a}$  和  $Mg_xAl_yPt_zO_{4+a}$  (其中, 式中的  $x, y, z$  和  $a$  表示任意数值) 表示的复合氧化物等。

[0027] 此外, 在该贵金属复合氧化物中, 从在 800℃或更高的温度条件下以更加合适的释放速率释放所述贵金属的观点出发, 至少一种选自锆、铝、碱土金属元素、稀土元素和第 3 主族元素中的元素和贵金属不是简单地共存, 而是优选形成复合氧化物。当至少一种选自锆、铝、碱土金属元素、稀土元素和第 3 主族元素中的元素和贵金属简单地共存时, 往往难以以合适的释放速率逐渐释放所述贵金属。

[0028] 此外, 作为这种贵金属复合氧化物, 从能够在 800℃或更高的温度条件下以更加合适的释放速率释放所述贵金属并因此更充分地抑制催化活性的降低的观点出发, 所属贵金属优选固溶于所述贵金属复合氧化物中。顺便提一句, 估计因为这种贵金属是固溶在所述贵金属复合氧化物中的, 并因此使得所述贵金属进入所述复合氧化物中形成强结合, 导致分解速率降低, 所以所述贵金属在 800℃或更高的温度条件下以更加合适的释放速率从所述材料 (A) 中逐渐释放。因此, 所述贵金属固溶在所述贵金属复合氧化物中的所述材料 (A) 可优选用作前述混合催化剂的材料。

[0029] 在制备期间, 优选将用作所述混合催化剂的材料 (A) 的所述贵金属复合氧化物在形成所述复合氧化物的过程中在高煅烧温度 (更优选 800℃或更高温度, 进一步优选 950℃或更高温度) 下煅烧。以上述方式在高温下煅烧的贵金属复合氧化物往往以部分或全部所述贵金属固溶于其中的状态存在。

[0030] 此外, 在制备期间, 优选将用作所述温和型混合催化剂材料的所述贵金属复合氧化物在形成所述复合氧化物的过程中在相对低的煅烧温度 (更优选地在 250℃~700℃, 进一步优选在 400℃~600℃) 下煅烧。以上述方式在相对低的煅烧温度下煅烧的所述贵金属复合氧化物中, 所述贵金属不是固溶的, 因此倾向于能够在 600℃或更高的温度条件下以更加合适的释放速率逐渐释放出来。

[0031] 此外, 该贵金属复合氧化物优选包含氧化锆和 / 或氧化铝的复合氧化物。在此情况下, 氧化锆和 / 或氧化铝的比例优选为约 10 ~ 95 质量%。当氧化锆和 / 或氧化铝在所述复合氧化物中的比例小于所述下限时, 其比表面积小。结果, 往往难以释放所包含的贵金属。相比之下, 当氧化锆和 / 或氧化铝在所述复合氧化物中的比例超过所述上限时, 往往难以稳定地与贵金属形成复合氧化物。

[0032] 所述贵金属在该贵金属复合氧化物中的含量相对于所述材料 (A) 的总量而言优选为 0.1 ~ 10 质量%, 更优选为 0.5 ~ 5 质量%。当所述贵金属的含量小于所述下限时,

所包含的贵金属的量过少。在此情况下,往往难以抑制长时间下催化活性的降低。另一方面,当所述贵金属的含量超过所述上限时,往往由于贵金属颗粒之间的聚集而发生颗粒生长(烧结)。结果,所述贵金属复合氧化物往往不稳定。

[0033] 制备该贵金属复合氧化物的方法没有特殊限制。例如,可采用下面的方法。具体而言,在可以采用的方法中,使用含有作为上述贵金属复合氧化物原材料的贵金属盐(例如二硝基二胺盐(dinitrodiamine salt))和贵金属络合物(例如四氨合物)、其他金属的盐(例如硝酸盐)和根据需要加入的表面活性剂(例如非离子表面活性剂)的水溶液,在氨的存在下形成所述复合氧化物的共沉淀物。将得到的共沉淀物过滤清洗,然后干燥,再煅烧。至于上述方法中采用的煅烧方法,在使用复合氧化物作为所述混合催化剂的材料时,从贵金属和其他金属更充分地形成复合氧化物的观点出发,优选采用将贵金属和其他金属在 800°C 或更高(更优选 950°C 或更高)的温度条件下煅烧约 1~10 小时的方法。在使用复合氧化物作为温和型混合催化剂的材料时,优选采用将贵金属和其他金属在 250°C~700°C(进一步优选 400°C~600°C)的温度条件下煅烧约 1~10 小时的方法。

[0034] 至于可优选用作所述混合催化剂的材料(A),也可优选使用贵金属和不同于所述贵金属的金属的合金。据估计,获得逐渐释放所述贵金属的效果的原因是以上述方式使用合金作为材料(A),由此所述合金在高温氧化气氛中发生相分离。不同于所述贵金属的所述金属的种类没有特殊限制,包括例如过渡金属和碱土金属元素。注意制备该合金的方法没有特别限制,可适当地采用已知方法。

[0035] 作为材料(A),从能够在 600°C 或更高的温度条件下以优选的释放速率释放贵金属以及能够更加充分地抑制催化活性的降低的角度出发,可以优选使用包含下列物质的材料(负载贵金属的氧化物复合物):含有氧化锆和/或氧化铝与至少一种选自碱土金属元素、稀土元素和第 3 主族元素中的元素的氧化物的氧化物复合物,以及负载在所述氧化物复合物上的贵金属。在该负载贵金属的氧化物复合物中,所述贵金属与所述氧化物复合物形成相对弱的结合。因此,可以在 600°C 或更高的温度条件下以更优选的释放速率逐渐释放所述贵金属。结果,该负载贵金属的氧化物复合物可以优选用于上述温和型混合催化剂。

[0036] 此外,当使用负载贵金属的氧化物复合物作为所述温和型混合催化剂的材料(A)时,在制备期间,优选将所述负载贵金属的氧化物复合物在相对低的煅烧温度(更优选 250°C~700°C,进一步优选 400°C~600°C)下煅烧。当在该煅烧条件下进行煅烧时,所述贵金属往往不固溶在所述氧化物复合物中,由此可以在 600°C 或更高的温度条件下以更优选的释放速率释放所述贵金属。

[0037] 当使用所述负载贵金属的氧化物复合物作为所述混合催化剂的材料(A)时,优选使用通过在 800°C 或更高(进一步优选 950°C 或更高)的温度条件下煅烧而制得的负载贵金属的氧化物复合物。当在所述煅烧温度下进行煅烧时,至少所负载的贵金属部分往往固溶在氧化物复合物中,由此可以在 800°C 或更高的温度条件下以更优选的释放速率释放所述贵金属。

[0038] 在该氧化物复合物中,氧化锆和/或氧化铝的比例优选为约 10~95 质量%。当氧化锆和/或氧化铝在所述氧化物复合物中的比例低于所述下限时,其比表面积小。因此往往难以在 600°C 或更高且低于 800°C 的温度条件下释放贵金属。另一方面,当氧化锆和/或氧化铝的比例超过所述上限时,所述贵金属固溶在所述氧化物复合物中。因此往往难以

在 600℃或更高且低于 800℃的温度条件下,以相对于所述材料 (A) 中贵金属的总量而言每小时 0.1 ~ 1.0 质量%的速率释放所述贵金属。

[0039] 此外,负载在该氧化物复合物上的贵金属的量相对于所述材料 (A) 的总量而言,优选为 0.1 ~ 10 质量%,更优选 0.5 ~ 5 质量%。当贵金属的负载量低于所述下限时,贵金属的量过少。因此往往难以长时间抑制催化活性的降低。相比之下,当贵金属的负载量超过所述上限时,往往由于贵金属颗粒之间的聚集而发生颗粒生长(烧结)。结果,所得到的材料 (A) 往往不稳定。

[0040] 制备所述氧化物复合物的方法没有特殊限制。例如,可以采用下面的方法。具体而言,在可以采用的方法中,使用含有锆和 / 或铝的盐、选自碱土金属元素、稀土元素和第 3 主族元素中的其他金属的盐(例如硝酸盐)和根据需要加入的表面活性剂(例如非离子表面活性剂)的水溶液,在氨的存在下形成所述复合氧化物的共沉淀物。将得到的共沉淀物过滤清洗,然后干燥,再煅烧。此外,在该氧化物复合物上负载所述贵金属的方法没有特殊限制,可以适当地采用已知方法。例如,优选采用如下方法:当所述贵金属盐(例如,二硝基二胺盐)溶液浸渍并负载在所述氧化物复合物上,以将所得到的负载贵金属的氧化物复合物用作所述温和型混合催化剂的材料时,在 250℃~ 700℃(进一步优选 400℃~ 600℃)的温度条件下实施煅烧约 1 ~ 10 小时;或者在将所得到的负载贵金属的氧化物复合物用作所述混合催化剂的材料时,在 800℃或更高(进一步优选 950℃或更高)的温度条件下实施煅烧约 1 ~ 10 小时。

[0041] 此外,该材料 (A) 的形式没有特殊限制,但从所述材料 (A) 优选通过涂覆在整块基材等上用作催化剂的角度出发,优选为粉末形式。该材料 (A) 的比表面积没有特殊限制,但优选 1m<sup>2</sup>/g 或更大。该比表面积可以使用 BET 等温吸附方程,由吸附等温线,作为 BET 比表面积计算。

[0042] 当所述材料 (A) 为粉末形式时,所述材料 (A) 的粒径没有特殊限制,但优选 20nm 或更大。当所述材料 (A) 的粒径低于所述下限时,需要大量成本来粉碎所述材料 (A)。同时,往往难以逐渐释放贵金属。

[0043] 与本发明相关的材料 (B) 是包含氧化锆和 / 或氧化铝与至少一种选自碱土金属元素、稀土元素和第 3 主族元素中的元素的复合氧化物的材料,且该材料接收由所述材料 (A) 在高温下释放出来的贵金属。

[0044] 该材料 (B) 包含氧化锆和 / 或氧化铝与至少一种选自碱土金属元素、稀土元素和第 3 主族元素中的元素的复合氧化物。该材料 (B) 表现出与所述贵金属极强的相互作用,并因此能够接收由所述材料 (A) 在高温条件下释放出来的贵金属。

[0045] 可以包含在该材料 (B) 中的碱土金属元素包括例如 Mg、Ca、Sr、Ba 和 Ra。其中,从与所述贵金属和所述贵金属氧化物的相互作用趋向于强,从而表现出与其的强亲和性的观点出发,优选 Mg、Ca 和 Ba。稀土元素和第 3 主族元素包括 Sc、Y、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Tb、Dy、Yb、Lu 等。其中,从与所述贵金属和所述贵金属氧化物的相互作用趋向于强,从而表现出与其的强亲和性的观点出发,优选 La 和 Ce。

[0046] 此外,在所述材料 (B) 中,需要氧化锆和 / 或氧化铝与至少一种选自碱土金属元素、稀土元素和第 3 主族元素中的元素形成复合氧化物。换言之,在氧化锆和 / 或氧化铝与至少一种选自碱土金属元素、稀土元素和第 3 主族元素中的元素简单共存的状态下(例如,

在氧化锆颗粒和 / 或氧化铝颗粒与至少一种选自碱土金属元素、稀土元素和第 3 主族元素中的氧化物的颗粒均匀分散的状态下), 贵金属没有充分地分散在所述材料 (B) 的表面, 因此, 难以表现出高催化活性, 同时, 导致难以充分抑制催化活性的降低。

[0047] 在所述材料 (B) 中, 形成所述复合氧化物的氧化锆和 / 或氧化铝相对于至少一种选自碱土金属元素、稀土元素和第 3 主族元素中的元素的比例 (组成比) 没有特殊限制, 但氧化锆和 / 或氧化铝在所述复合氧化物中的比例优选为 10 ~ 95 质量%, 更优选为 30 ~ 90 质量%。当氧化锆和 / 或氧化铝在所述复合氧化物中的比例超过所述上限时, 往往难以将所述贵金属以细颗粒分散在所述材料 (B) 的表面上。因此, 对于所述材料 (B) 而言, 往往难以以高分散状态负载所述贵金属。

[0048] 此外, 用作该材料 (B) 的复合氧化物中氧 1s 轨道的键能值优选为 531eV 或更低, 特别优选为 531 ~ 529eV。当使用键能值大于 531eV 的复合氧化物时, 贵金属和材料 (B) 之间的相互作用往往不够强, 因此贵金属不是以充分分散的状态负载于其上。相比之下, 当使用键能值小于 529eV 的复合氧化物时, 贵金属和材料 (B) 之间的相互作用往往过强, 因此贵金属难以恢复到活性状态。

[0049] 满足上述条件的复合氧化物包括例如以下这些:

[0050]  $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ : 530.04eV

[0051]  $\text{ZrO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$ : 530.64eV

[0052]  $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ : 530eV

[0053]  $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-La}_2\text{O}_3\text{-Pr}_2\text{O}_3$ : 529.79eV。

[0054] 与本发明相关的所述材料 (B) 仅需包含上述复合氧化物。作为其他成分, 还可包含氧化铝、沸石、氧化锆等。在此情况下, 所述复合氧化物在与本发明相关的所述材料 (B) 中的比例优选为 50wt% 或更高。

[0055] 此外, 该材料 (B) 用于上述混合催化剂时, 可以在其至少部分上负载贵金属。以上述方式在部分材料 (B) 上负载贵金属, 因此可以在早期表现出催化活性。

[0056] 此外, 所述材料 (B) 的形式没有特殊限制, 但优选粉末形式, 这是因为比表面积增加, 并由此获得高催化活性。该材料 (B) 的比表面积没有特殊限制, 但优选  $1\text{m}^2/\text{g}$  或更大。该比表面积可以使用 BET 等温吸附方程, 由吸附等温线, 作为 BET 比表面积计算。

[0057] 当所述材料 (B) 为粉末形式时, 所述材料 (B) 的粒径没有特殊限制, 但二次粒径优选 0.1 ~ 20  $\mu\text{m}$ 。当粒径低于所述下限时, 需要大量成本来粉碎所述材料 (B)。同时, 所述材料 (B) 往往难以处理。另一方面, 当粒径超过所述上限时, 往往难以在下述基材上稳定地形成本发明的废气净化催化剂涂层。

[0058] 注意, 制备与本发明相关的材料 (B) 的方法没有特殊限制, 所述材料 (B) 可以通过例如下述方法获得。具体而言, 由复合氧化物制得的所述材料 (B) 可以通过在氨的存在下, 由含有作为所述复合氧化物原材料的各种金属的盐 (例如硝酸盐) 和根据需要加入的表面活性剂 (例如非离子表面活性剂) 的水溶液形成所述复合氧化物的共沉淀物, 并通过对所得共沉淀物进行过滤、清洗、干燥以及煅烧而获得。

[0059] 本发明的废气净化催化剂包含材料 (A) 和材料 (B)。在该废气净化催化剂中所包含的材料 (A) 和材料 (B) 之间的比例优选在以质量计 5:95 ~ 95:5 (材料 (A): 材料 (B)) 的范围内。制备该废气净化催化剂的方法没有特殊限制, 所述废气净化催化剂可通过, 例如,

混合以上述方式获得的材料 (A) 和材料 (B) 而获得。通过在材料 (A) 和材料 (B) 的用法的基础上适当地选择优选的材料 (A) 和材料 (B), 根据使用条件, 可以将以上述方式获得的废气净化催化剂用作温和型混合催化剂或混合催化剂。

[0060] 与本发明相关的废气净化催化剂的形状没有特殊限制, 可以是诸如整块式催化剂的蜂窝状、丸粒催化剂的丸粒状等的形状。这里使用的基材没有特殊限制, 根据所得催化剂的用法等适当选择。优选采用 DPF 基材、整块式基材、丸粒状基材、板状基材等。这些基材的材料也没有特殊限制, 优选采用由陶瓷如堇青石、碳化硅、莫来石等制成的基材, 和由金属如含铬和铝的不锈钢制成的基材。此外, 制备该催化剂的方法没有特殊限制。例如, 在制备整块式催化剂时, 可以采用如下方法: 将材料 (A) 和材料 (B) 负载在由堇青石或金属箔形成的蜂窝状基材上。

[0061] 本发明的废气净化催化剂可以在常规使用条件下表现出高催化活性, 并且即使长时间暴露于高温废气中也可以充分抑制催化活性的降低。因此, 本发明的废气净化催化剂尤其可用作从汽车发动机所排放的废气中除去有毒成分例如 HC、CO 和  $\text{NO}_x$  的催化剂。

[0062] 实施例

[0063] 下面将基于实施例和对比例更加具体地描述本发明。但本发明不限于下面的实施例。

[0064] 实施例 1

[0065] 首先, 制备 200g 水溶液, 该水溶液含有 16g 硝酸氧锆水溶液 (含 2mmol/g 的 Zr)、24g 硝酸镧水溶液 (含 2mmol/g 的 La)、2.94g 二硝基二氨合铂 (platinum dinitrodiammine) 水溶液 (含 4 质量%的 Pt) 和 1g 非离子表面活性剂 (商品名: “LEOCON”, Lion 公司提供)。随后, 向该水溶液中加入 17g 浓度为 25 质量%的氨水。该混合物在室温搅拌 10 分钟得到共沉淀物。此后, 将得到的共沉淀物过滤、清洗并在 110°C 干燥。然后, 将所述共沉淀物进一步在大气中在 1000°C 的温度条件下煅烧 5 小时, 从而得到含铂的镧 - 锆复合氧化物 (含 Pt 的 La-Zr 复合氧化物: 材料 (A))。在获得的含 Pt 的 La-Zr 复合氧化物中, La 和 Zr 之间的摩尔比 (La:Zr) 为 6:4。Pt 的含量为 1 质量%。

[0066] 接下来, 制备 200g 水溶液, 该水溶液含有 24.18g 硝酸铈水溶液 (含 28 质量%的  $\text{CeO}_2$ )、17.95g 硝酸氧锆水溶液 (含 18 质量%的 Zr) 和 1g 非离子表面活性剂 (商品名: “LEOCON”, Lion 公司提供)。随后, 向该水溶液中加入 13.91g 浓度为 25 质量%的氨水。随后将该混合物在室温搅拌 10 分钟, 由此得到共沉淀物。此后, 将得到的共沉淀物过滤、清洗并在 110°C 干燥。然后, 将所述共沉淀物进一步在大气中在 700°C 的温度条件下煅烧 5 小时, 从而得到铈 - 锆复合氧化物 (Ce-Zr 复合氧化物: 材料 (B))。在获得的 Ce-Zr 复合氧化物中, Ce 和 Zr 之间的摩尔比 (Ce:Zr) 为 6:4。

[0067] 然后, 将由上述方式得到的所述含 Pt 的 La-Zr 复合氧化物 (材料 (A)) 和所述 Ce-Zr 复合氧化物 (材料 (B)) 以 1:1 的质量比混合, 从而得到本发明的废气净化催化剂。

[0068] 实施例 2

[0069] 在制备所述材料 (A) 的过程中, 除了将二硝基二氨合铂水溶液 (含 4 质量%的 Pt) 的用量从 2.94g 改为 2.82g, 以及用 24g 硝酸钡水溶液 (含 2mmol/g 的 Ba) 代替硝酸镧水溶液外, 以与实施例 1 中相同的方式获得本发明的废气净化催化剂。实施例 2 获得的材料 (A) 为含 Pt 的 Ba-Zr 复合氧化物。在该含 Pt 的 Ba-Zr 复合氧化物中, Ba 和 Zr 之间的摩尔

比 (Ba:Zr) 为 6:4。Pt 的含量为 1 质量%。

[0070] 对比例 1

[0071] 使用实施例 1 中制备的 Ce-Zr 复合氧化物 (材料 (B)), 浸渍并负载二硝基二氨合铂水溶液 (含 4 质量%的 Pt), 使 Pt 在所述 Ce-Zr 复合氧化物上的负载量为 0.5 质量%, 从而获得用于对比的废气净化催化剂。

[0072] 对比例 2

[0073] 直接使用实施例 2 中制备的含 Pt 的 Ba-Zr 复合氧化物 (材料 (A)) 作为用于对比的废气净化催化剂。

[0074] 实施例 1 和 2 以及对比例 1 和 2 获得的废气净化催化剂的性能评价

[0075] 耐久性测试 1

[0076] 在流通模拟气体 (model gas) 的同时, 在 1050°C 的温度条件下对各催化剂进行 5 小时的热处理 (耐久性测试 1)。注意, 所述模拟气体流通条件为在氮气中含 3 体积% CO 的浓空燃比气体和在氮气中含 20 体积% O<sub>2</sub> 的稀空燃比气体每隔 5 分钟交替供给。

[0077] 催化活性评价测试 1

[0078] 使用 1g 在耐久性测试后的由实施例 1 和 2 以及对比例 1 获得的废气净化催化剂, 和 0.5g 在耐久性测试后的由对比例 2 获得的废气净化催化剂来均衡所要进行测试的各催化剂中的 Pt 的量。然后, 将表 1 所示的计量模拟气体以 7L/min 的速率通入各催化剂。所述催化剂的温度以 10°C /min 的升温速率升高到 100°C ~ 500°C。此后, 测量从催化剂排出的气体中 HC、CO 和 NO<sub>x</sub> 的浓度, 测量各组分的净化比达到 50% 的温度 (50% 净化温度)。表 2 示出各催化剂的 HC50% 净化温度。

[0079] 表 1

[0080]

气体组成	
<b>C<sub>3</sub>H<sub>6</sub></b>	<b>1600 ppmC</b>
<b>CO</b>	<b>0.70 体积%</b>
<b>H<sub>2</sub></b>	<b>0.23 体积%</b>
<b>NO</b>	<b>1200 ppm</b>
<b>O<sub>2</sub></b>	<b>0.65 体积%</b>
<b>CO<sub>2</sub></b>	<b>10 体积%</b>
<b>H<sub>2</sub>O</b>	<b>3 体积%</b>

[0081] 表 2

[0082]

	HC 50% 净化温度 (单位: °C)
实施例 1	243
实施例 2	230
对比例 1	283
对比例 2	320

[0083] 从表 2 所示结果可见, 本发明的废气净化催化剂即使在耐久性测试后仍表现出高

催化活性。因此,发现本发明的废气净化催化剂能长期保持高催化活性,并能在常规使用条件下充分表现出高催化活性

#### [0084] 实施例 3

[0085] 首先,制备 200g 含有 24.18g 硝酸铈水溶液(含 28 质量%的  $\text{CeO}_2$ )、17.95g 硝酸氧锆水溶液(含 18 质量%的 Zr)和 1g 非离子表面活性剂(商品名:“LEOCON”,Lion 公司提供)的水溶液。随后,向该水溶液中加入 13.91g 浓度为 25 质量%的氨水。然后将该混合物在室温搅拌 10 分钟得到共沉淀物。此后,将得到的共沉淀物过滤、清洗并在 110°C 干燥。然后,将所述共沉淀物进一步在大气中在 700°C 的温度条件下煅烧 5 小时,从而得到铈-锆氧化物复合物。然后,用二硝基二氨合铂水溶液(含 4 质量%的 Pt)浸渍所述 Ce-Zr 复合氧化物,使铂的负载量为 1 质量%,并将所述氧化物复合物在 110°C 干燥,然后,在大气中在 500°C 的温度条件下煅烧 3 小时,从而得到负载 Pt 的 Ce-Zr 氧化物复合物(材料(A))。在获得的负载 Pt 的 Ce-Zr 氧化物复合物中,Ce 和 Zr 之间的摩尔比(Ce:Zr)为 6:4。Pt 的负载量为 1 质量%。

[0086] 接下来,制备 200g 含有 24.18g 硝酸铈水溶液(含 28 质量%的  $\text{CeO}_2$ )、17.95g 硝酸氧锆水溶液(含 18 质量%的 Zr)和 1g 非离子表面活性剂(商品名:“LEOCON”,Lion 公司提供)的水溶液。随后,向该水溶液中加入 13.91g 浓度为 25 质量%的氨水。然后将该混合物在室温搅拌 10 分钟,从而得到共沉淀物。此后,将得到的共沉淀物过滤、清洗并在 110°C 干燥。然后,将所述共沉淀物进一步在大气中在 700°C 的温度条件下煅烧 5 小时,从而得到铈-锆复合氧化物(材料(B))。

[0087] 然后,将所述负载 Pt 的 Ce-Zr 氧化物复合物(材料(A))和 Ce-Zr 复合氧化物(材料(B))以 1:1 的质量比混合,从而得到本发明的废气净化催化剂,

#### [0088] 对比例 3

[0089] 使用实施例 1 中制备的 Ce-Zr 复合氧化物(材料(B)),使二硝基二氨合铂水溶液(含 4 质量%的 Pt)浸渍并负载在所述 Ce-Zr 复合氧化物上,使得 Pt 的负载量为 0.5 质量%,从而获得用于对比的废气净化催化剂。

[0090] 实施例 3 和对比例 3 获得的废气净化催化剂的性能评价

#### [0091] 耐久性测试 2

[0092] 在流通模拟气体的同时,在 950°C 的温度条件下对各催化剂进行 5 小时的热处理(耐久性测试 2)。注意,所述模拟气体流通条件为在氮气中含 3 体积% CO 的浓空燃比气体和在氮气中含 20 体积%  $\text{O}_2$  的稀空燃比气体每隔 5 分钟交替供给。

#### [0093] 催化活性评价测试 2

[0094] 除了使用在耐久性测试 2 后的由实施例 3 和对比例 3 获得的废气净化催化剂外,利用与上述催化活性评价测试 1 中相同的方法,测量从催化剂排放出的气体中 HC、CO 和  $\text{NO}_x$  的浓度。此时,测量各组分的净化比达到 50% 的温度(50% 净化温度)。表 3 表示各催化剂的 HC50% 净化温度。

#### [0095] 表 3

[0096]

	HC 50% 净化温度(单位: °C)
实施例 3	237
对比例 3	263

[0097] 由表 3 所示结果可见,本发明的废气净化催化剂即使在耐久性测试后仍表现出高催化活性。因此,发现本发明的废气净化催化剂能长期保持高催化活性,并且能在常规使用条件下充分表现出高催化活性。

[0098] 工业实用性

[0099] 如上所述,根据本发明,可以提供能在常规使用条件下表现出高催化活性、且即使长时间暴露于高温废气中也能充分抑制催化活性的降低的废气净化催化剂。

[0100] 因此,本发明的废气净化催化剂特别可用作从汽车内燃机所排放出的废气中除去有毒成分如 HC、CO 和 NO<sub>x</sub> 的催化剂,因为它能够长时间表现出高催化活性。

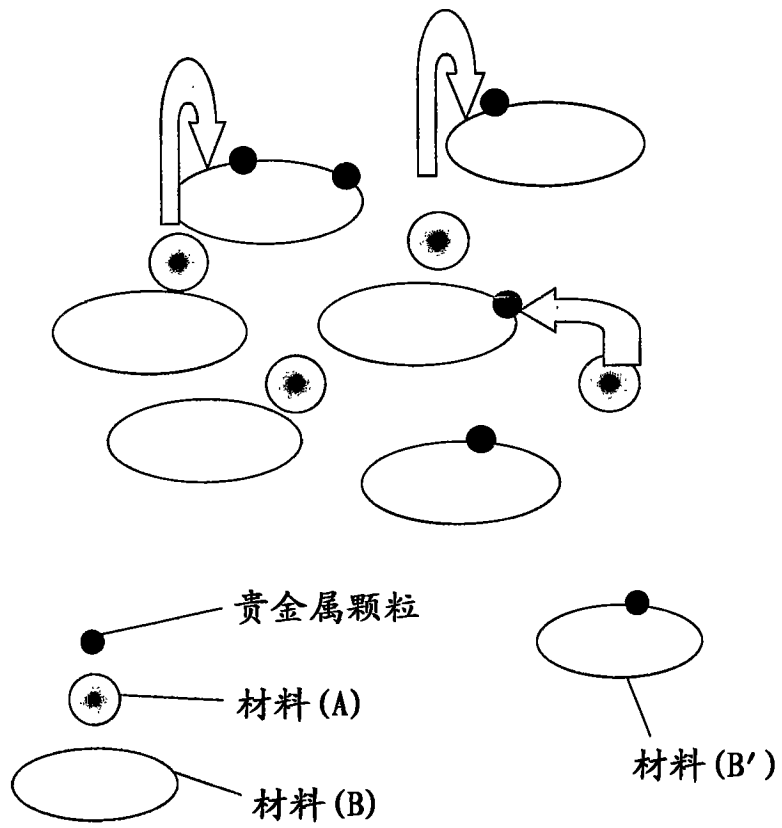


图 1