

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200680016321.4

[51] Int. Cl.

C01G 25/00 (2006.01)

C09C 3/08 (2006.01)

C01G 19/02 (2006.01)

C09C 1/00 (2006.01)

[43] 公开日 2008 年 5 月 7 日

[11] 公开号 CN 101175697A

[22] 申请日 2006.4.18

[21] 申请号 200680016321.4

[30] 优先权

[32] 2005.4.20 [33] FR [31] 0503951

[86] 国际申请 PCT/FR2006/000847 2006.4.18

[87] 国际公布 WO2006/111650 法 2006.10.26

[85] 进入国家阶段日期 2007.11.12

[71] 申请人 罗狄亚化学公司

地址 法国欧贝维利耶

[72] 发明人 J-Y·钱钦

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商
标事务所
代理人 张力更

权利要求书 3 页 说明书 14 页 附图 1 页

[54] 发明名称

铈与选自锆、稀土金属、钛和锡的另外元素的化合物的胶态分散体、基于这种化合物的可分散固体及制备方法

[57] 摘要

本发明涉及铈与选自锆、除铈以外的稀土金属(Ln)、钛和锡的另外元素 M 的化合物在连续相中的胶态分散体,其特征在于,该化合物为混合氧化物的形式,其中铈和元素 M 为纯固溶体形式。该化合物包含以铈(III)/总铈的原子比表示的量为 0.005 至 0.06 的铈(III)形式的铈。该分散体如下获得:形成包含铈,特别是铈 III,以及元素 M 的盐的液体介质;使该介质与碱接触以获得至少 9 的 pH 值;分离和洗涤所得沉淀物;通过用酸处理来胶溶,由此获得分散体,该方法进一步包括在分离沉淀物后或在胶溶后洗涤的步骤。

1. 铈与选自锆、除铈以外的稀土金属(Ln)、钛和锡的至少一种其它元素M的化合物在连续相中的胶态分散体,其特征在于,该化合物为混合氧化物的形式,其中铈和元素M为纯固溶体形式,并且该化合物包含以铈(III)/总铈的原子比表示的量为0.005至0.06的铈(III)形式的铈。

2. 如权利要求1所述的分散体,其特征在于元素M是锆、锆与锡的组合、锆与至少一种稀土金属Ln的组合或者锆、锡和至少一种稀土金属Ln的组合,Ln可以更特别是三价稀土金属。

3. 如权利要求2所述的分散体,其特征在于该化合物至少部分为式 $Ce_{1-x}Zr_xO_2$ 的混合氧化物形式,其中x小于1且至少等于0.01,优选至少等于0.02。

4. 如权利要求2所述的分散体,其特征在于该化合物至少部分为式 $Ce_{1-x-y}Zr_xSn_yO_2$ 的混合氧化物形式,其中 $x+y<1$,x符合条件 $0.05\leq x\leq 0.95$,且y至少等于0.01,优选至少等于0.05。

5. 如权利要求2所述的分散体,其特征在于该化合物至少部分为式 $Ce_{1-x-y}Zr_xLn_yO_2$ 的混合氧化物形式,其中 $x+y<1$,x符合条件 $0.05\leq x\leq 0.95$,且y至少等于0.01,优选至少等于0.02。

6. 如权利要求2所述的分散体,其特征在于该化合物至少部分为式 $Ce_{1-x-y-z}Zr_xSn_yLn_zO_2$ 的混合氧化物形式,其中 $x+y+z<1$,x符合条件 $0.05\leq x\leq 0.95$,y至少等于0.01,优选至少等于0.10,且z至少等于0.01。

7. 如权利要求1所述的分散体,其特征在于元素M是稀土金属Ln,更特别是三价稀土金属,或稀土金属的组合,并且该化合物至少部分为式 $Ce_{1-x}Ln_xO_2$ 的混合氧化物形式,其中x最多等于0.15且至少等于0.01,优选至少等于0.02。

8. 如权利要求1所述的分散体,其特征在于元素M是钛且该化合物至少部分是式 $Ce_{1-x}Ti_xO_2$ 的混合氧化物形式,其中x最多等于0.6且

至少等于 0.01, 优选至少等于 0.05。

9. 如权利要求 5 至 7 之一所述的分散体, 其特征在于稀土金属 Ln 是镨。

10. 如前述权利要求之一所述的分散体, 其特征在于其包含 0.005 至 0.05 的量的铈 (III)。

11. 如前述权利要求之一所述的分散体, 其特征在于铈和至少一种其它元素 M 的化合物以尺寸最多 10 纳米的粒子的形式存在。

12. 如前述权利要求之一所述的分散体, 其特征在于铈和至少一种其它元素 M 的化合物以表面包含柠檬酸根阴离子的粒子的形式存在。

13. 如权利要求 1 至 11 之一所述的分散体, 其特征在于铈和至少一种其它元素 M 的化合物以表面包含双官能化合物的粒子的形式存在, 该双官能化合物包含胺、硫酸酯、苯基、烷基乙氧基或琥珀酸酯类型的官能团 R_1 和羧酸、二羧酸、磷酸、膦酸或磺酸类型的官能团 R_2 , 官能团 R_1 和 R_2 通过 $-(CH_2)_x$ -类型的有机链隔开。

14. 如前述权利要求之一所述的分散体, 其特征在于连续相是含水相。

15. 基于铈与选自锆、除铈以外的稀土金属 (Ln)、钛和锡的至少一种其它元素 M 的化合物的可分散固体, 该化合物为混合氧化物的形式, 其中铈和元素 M 为固溶体形式, 其特征在于其可以在含水相中再分散以提供如前述权利要求之一所述的分散体。

16. 如权利要求 1 至 14 之一所述的分散体的制备方法, 其特征在于该方法包括下列步骤:

- 形成包含铈以及至少一种元素 M 的盐的液体介质, 该铈盐为铈 (IV) 和铈 (III) 的盐;
- 使该介质与碱接触以获得至少 9 的 pH 值, 由此获得沉淀物;
- 将所述沉淀物与介质分离;
- 洗涤该沉淀物;
- 通过用酸处理来使该沉淀物胶溶, 由此获得分散体; 该方法另

外包括在沉淀物分离步骤后或在胶溶步骤后的至少一个洗涤步骤。

17. 如权利要求 16 所述的分散体的制备方法, 其中铈和至少一种其它元素 M 的化合物以表面包含柠檬酸根阴离子的粒子的形式存在, 其特征在于在通过酸胶溶之后获得的分散体中添加柠檬酸。

18. 如权利要求 15 所述的可分散固体的制备方法, 其特征在于该方法包括下列步骤:

- 形成包含铈以及至少一种元素 M 的盐的液体介质, 该铈盐为铈 (IV) 和铈 (III) 的盐;
- 使该介质与碱接触以获得至少 9 的 pH 值, 由此获得沉淀物;
- 将所述沉淀物与介质分离;
- 洗涤该沉淀物;
- 通过用酸处理来使该沉淀物胶溶, 由此获得分散体;
- 对通过酸胶溶后获得的分散体进行蒸发; 该方法另外包括在沉淀物分离步骤后或在胶溶步骤后的至少一个洗涤步骤。

19. 如权利要求 16 至 18 之一所述的方法, 其特征在于通过用硝酸、盐酸或乙酸处理来使沉淀物胶溶。

铈与选自锆、稀土金属、钛和锡的另外元素的 化合物的胶态分散体、基于这种化合物的可分散固体及制备方法

技术领域

本发明涉及铈与选自锆、稀土金属、钛和锡的至少一种其它元素 M 的化合物的胶态分散体、基于这种化合物的可分散固体及其制备方法。

背景技术

基于铈和如锆或稀土金属之类的另外元素的氧化物的化合物是具有很大益处的。由于它们的高储氧能力和它们的热稳定性，它们可用在催化领域中。它们也可用作防紫外线的试剂或用作颜料。

此外，工业上极其需要纳米粒子形式，更特别为胶态分散体形式的这种化合物。不过，这种化合物的分散体的制备并不容易，而且需要相对复杂的方法。此外，已知方法不能获得高度结晶形式，特别是至少部分为固溶体形式的化合物的分散体。实际上，在一些应用中，特别是在催化领域中，正在寻找以固溶体形式存在的产品，这些固溶体产生改进的性质。因此需要固溶体的这种分散体。

发明内容

本发明的目的因此是提供这些胶态分散体和产生其的方法。

以此为目的，本发明的分散体是铈与选自锆、除铈以外的稀土金属 (Ln)、钛和锡的至少一种其它元素 M 的化合物在连续相中的胶态分散体，其特征在于，该化合物为混合氧化物的形式，其中铈和元素 M 为纯固溶体形式，且其特征在于该化合物包含以铈 (III) / 总铈的原子比表示的量为 0.005 至 0.06 的铈 (III) 形式的铈。

此外，本发明还涉及制备上述分散体的方法，其包括下列步骤：

- 形成包含铈以及至少一种元素 M 的盐的液体介质，该铈盐为铈 (IV) 和铈 (III) 的盐；

- 使该介质与碱接触以获得至少 9 的 pH 值，由此获得沉淀物；
- 将所述沉淀物与介质分离；
- 洗涤该沉淀物；
- 通过用酸处理来使该沉淀物胶溶，由此获得分散体；该方法另外包括在沉淀物分离步骤后或在胶溶步骤后的至少一个洗涤步骤。

上述方法包括相对较少的步骤数并能够通过简单化学操作直接获得所需分散体，这适用于在混合氧化物的元素性质方面不同的多种分散体。

附图说明

在阅读下列说明以及用于例证其的各种具体但非限制性实施例和附图后，本发明的其它特征、详情和优点变得更充分清楚，在附图中：

- 图 1 是来自本发明的分散体的基于铈和钛的化合物的 X-射线图；
- 图 2 是来自本发明的分散体的基于铈和锆的化合物的 X-射线图。

具体实施方式

对于本说明书的下文，术语“铈与另外元素 M 的化合物的胶态分散体或溶胶”是指由这种化合物的胶体尺寸的微细固体粒子，也就是尺寸通常为 1 纳米至 100 纳米，更特别 2 纳米至 50 纳米的粒子构成的任何体系。这些粒子基于悬浮在液体连续相中的铈和另外元素 M 的氧化物，所述粒子包含键合或吸附的离子作为抗衡离子，例如乙酸根、硝酸根、氯根或铵。应该指出的是，在这类分散体中，铈和另外元素 M 可以完全以胶体形式存在，或同时以离子或聚离子形式和胶体形式存在。

液体连续相在本发明的情况下通常为含水相，更特别是水。

此外，在本说明书中，术语“稀土金属”被理解为是指选自钇和元素周期表中原子序数为 57 至 71（包括 57 和 71 在内）的元素的元素。除非另行指明，术语“三价稀土金属”被理解为是指可以仅以三价形式存在的稀土金属。

最后，要指定的是，除非另行指明，所给出的数值范围包括边界值在内。

本发明的分散体的特征之一在于，上述化合物为混合氧化物 $(\text{Ce}, \text{M})\text{O}_2$ 形式，其中铈和元素 M 为固溶体形式。这被理解为是指这些元素之一（通常是元素 M）被完全引入另外的基质形成元素（例如铈）的氧化物的晶格中。这种引入可以通过在洗涤后，特别是通过超滤或者通过超离心，并且在 60°C 的温度下干燥的胶体上的 X-射线衍射技术来证实。X-射线图表明存在与基质形成元素的氧化物（通常是氧化铈）对应的且晶胞参数相对于这种第一基质形成元素的纯氧化物或多或少偏离的晶体结构，这因此证实在第一元素的氧化物的晶格中引入了另外的元素。例如，在元素 M 在氧化铈中的固溶体的情况下，X-射线图显示出就像结晶二氧化铈 CeO_2 一样的萤石型晶体结构，但其晶胞参数多少偏离了纯二氧化铈，由此表明在氧化铈的晶格中引入了元素 M。

该固溶体是纯的，也就是说，一种元素的所有量均固溶于另外元素中，例如，所有元素 M 都固溶于氧化铈中。在这种情况下，X-射线图仅表明固溶体的存在且不含与基质形成元素以外的元素的氧化物类型（例如元素 M 的氧化物）对应的线。

如上所述，元素 M 选自锆、除铈以外的稀土金属 (Ln)、钛和锡，如从本说明书的下文中看出，这些元素当然可以作为混合物存在。

本发明的分散体的另一特征是铈以铈(III)形式存在。以铈(III)/总铈的原子比表示的铈(III)的量为 0.005 至 0.06。更特别地，这个量可以为 0.005 至 0.05，更特别 0.005 至 0.03。

应该指出的是，铈(III)可以在化合物中作为阳离子以吸附在铈化合物粒子表面上或在该化合物的晶体晶胞中的形式存在。当然，这些形式可以共存。

溶解形式的铈(III)的存在可以通过化学定量测定法证实。因此可以使用通过在碳酸钾介质中使用铁氰化钾将铈(III)氧化成铈(IV)的电位检定分析技术。铈(III)在粒子表面的存在可以通过胶态分散体的等电点的测定来证实。这种测定以已知方式通过测量分散体 ζ 电

位的变化来进行。当通过将分散体 pH 值从酸性值变成碱性值来测量这种电位变化时，这种电位从正值变成负值，电位在 0 值的过渡构成等电点。与只含铈(IV)的化合物相比，铈(III)在表面的存在提高了等电点的值。

现在根据铈化合物的性质，更具体根据元素 M 的性质更详细描述本发明的各种替代形式。在此应该指出，下面在这些替代形式的描述中给出的化学式对应于由对胶体的化学分析获得的组成，该胶体是通过在 50 000 转/分钟下超离心 6 小时或在洗涤分散体后回收的，这种洗涤通过超滤或通过用至少 10 当量体积的水(1 体积分散体: 10 体积水)渗析来进行。

根据第一替代形式，元素 M 是锆。更特别地，在这种替代形式的情况下，该化合物可以符合式 (1) $\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$ ，其中 x 小于 1 且至少等于 0.01，优选至少等于 0.02。

根据另一替代形式，元素 M 是锆和锡的组合。更特别地，在这种替代形式的情况下，该化合物可以符合下式 (2) $\text{Ce}_{1-x-y}\text{Zr}_x\text{Sn}_y\text{O}_2$ ，其中 $x+y<1$ ， x 符合条件 $0.05 \leq x \leq 0.95$ ，且 y 至少等于 0.01，选择高的 y 值以确实获得固溶体。优选地， x 符合条件 $0.20 \leq x \leq 0.8$ ，更优选符合条件 $0.40 \leq x \leq 0.60$ 。优选地， y 至少等于 0.05，更优选 y 至少等于 0.2。优选地， y 最多等于 0.4，更优选最多等于 0.25。

根据第三替代形式，元素 M 是锆和至少一种稀土金属 Ln 的组合，本发明特别地适合于其中稀土金属是三价稀土金属的情况。稀土金属可以特别是镧、钆、铽、镨或钕。更特别地，在该第三替代形式的情况下，该化合物可以符合式 (3) $\text{Ce}_{1-x-y}\text{Zr}_x\text{Ln}_y\text{O}_2$ ，其中 $x+y<1$ ， x 符合条件 $0.05 \leq x \leq 0.95$ ，且 y 至少等于 0.01，选择高的 y 值以确实获得固溶体。优选地， x 符合条件 $0.20 \leq x \leq 0.8$ ，更优选符合条件 $0.40 \leq x \leq 0.60$ 。优选地， y 至少等于 0.02，更优选 y 至少等于 0.04。优选地， y 最多等于 0.05，更优选最多等于 0.03。在这种替代形式的情况下，元素 M 可以是至少两种稀土金属的组合，其中至少一种是镨。最后，可以指出，在 M 是任选与另外稀土金属组合的铽或镨的情况下，

这些元素可以以 Tb (III) 和 Pr (III) 形式和 Tb (IV) 和 Pr (IV) 形式存在。

根据再一替代形式, 元素 M 是锆、锡和至少一种稀土金属 Ln 的组合。同样, 本发明非常特别好地适用于稀土金属是三价稀土金属的情况, 且稀土金属可以特别是镧、钆、铽、镨或钕。更特别地, 在这种替代形式的情况下, 该化合物可以符合式 (4) $\text{Ce}_{1-x-y-z}\text{Zr}_x\text{Sn}_y\text{Ln}_z\text{O}_2$, 其中 $x + y + z < 1$, x 符合条件 $0.05 \leq x \leq 0.95$, y 至少等于 0.01, 且 z 至少等于 0.01。优选地, x 符合条件 $0.20 \leq x \leq 0.8$, 且 y 至少等于 0.10, 更优选地, x 符合条件 $0.40 \leq x \leq 0.60$ 且 y 至少等于 0.2。选择高的 y 和 z 值以确实获得固溶体。优选地, y 最多等于 0.4, 更优选最多等于 0.25; 此外, 优选地, z 最多等于 0.05, 更优选最多等于 0.03。

本发明的分散体的化合物也可以是 M 是稀土金属或稀土金属组合的化合物。同样, 本发明非常特别好地适用于稀土金属是三价稀土金属的情况。稀土金属可以特别是镧、钆、铽、镨或钕。该化合物随之更特别符合下式 (5) $\text{Ce}_{1-x}\text{Ln}_x\text{O}_2$, 其中 x 最多等于 0.15 且至少等于 0.01, 优选至少等于 0.02, 更优选至少等于 0.04。优选地, x 最多等于 0.10, 更优选最多等于 0.05。稀土金属可以至少部分为 Ln (III) 形式, 在晶体晶胞内或以吸附在铈化合物的粒子表面上的形式存在。在镨的情况下, 该元素可以以 Pr (III) 和 Pr (IV) 形式存在, 且在相同情况下, x 更特别至少等于 0.04, 更特别为 0.03 至 0.08。

根据本发明的再一替代形式, 该化合物是式 (6) $\text{Ce}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_2$ 的混合氧化物, 其中 x 最多等于 0.6 且至少等于 0.01, 优选至少等于 0.05, 更优选至少等于 0.2。优选地, x 最多等于 0.5。

构成分散体的化合物的粒子表现出微细和窄的粒度分布。这是因为它们具有通过其平均直径测得的优选最多 10 纳米, 更特别是 2 至 8 纳米的尺寸。这种尺寸传统上通过电子透射显微术 (TEM) 在负载在铜格栅上的碳膜上预先干燥的样品上测定并且是 50 次测量的平均值。

此外, 这些粒子充分分离。可以使用低温-TEM 技术测定粒子的聚集状态。可以通过电子透射显微术观察在其天然介质 (其可以是例如

水)中保持冷冻的样品。

对于含水样品,在液体乙烷中在厚度大约 50 至 100 纳米的薄膜上进行冷冻。

粒子的分散状态通过低温-TEM 充分保持并代表了在真实介质中的存在状态。在这种情况下,低温-TEM 证实了粒子的充分分离外观。

本发明的分散体通常表现出可以为 0.5 至 6 的 pH 值。

本发明的分散体通常表现出至少 0.1M, 优选至少 0.25M, 有利地大于 1M 的混合氧化物浓度。

现在描述本发明的分散体的其它具体实施方案。

一种具体形式对应于具有碱性 pH 值的分散体。根据该形式,铈和至少一种其它元素 M 的化合物以另外包含柠檬酸根阴离子的粒子的形式存在,这些阴离子被吸附在粒子表面上。摩尔比 $r = \text{柠檬酸} / \text{混合氧化物}$ 通常为 0.1 至 0.6, 优选 0.2 至 0.45。对于此实施方案,分散体的 pH 值为至少 7, 优选至少 8。

另一具体实施方案对应于官能化的分散体。在这种情况下,铈和至少一种其它元素 M 的化合物以表面包含双官能化合物的粒子的形式存在,该双官能化合物包含胺、硫酸酯、苯基、烷基乙氧基或琥珀酸酯类型的官能团 R_1 和羧酸、二羧酸、磷酸、膦酸或磺酸类型的官能团 R_2 , 官能团 R_1 和 R_2 通过 $-(CH_2)_x$ -类型的有机链隔开, x 优选最多等于 6。这种双官能化合物可以被认为通过官能团 R_2 和在胶态粒子表面存在的铈或 M 之间的络合型相互作用而键合在表面上。摩尔比 $r' = \text{双官能化合物} / \text{混合氧化物}$ 通常最多为 0.6, 优选最多 0.4, 更优选最多 0.2。

双官能化合物可以选自脂族氨基酸,例如氨基己酸,胺化磺酸,例如氨乙基磺酸,或烷基聚氧乙烯醚磷酸酯。

最后,应该指出的是,本发明的胶态分散体特别稳定,也就是说,经过可能超过 1 年的时间没有观察到由沉降或相分离引起的分离。

现在描述本发明的分散体的制备方法。

如上所述,该方法包括形成包含铈盐以及至少一种元素 M 的盐的液体介质的第一步骤,该铈盐是铈(IV)和铈(III)的盐。通过铈(III)

/总铈 ($\text{Ce(III)} + \text{Ce(IV)}$) 的摩尔比表示的铈 (III) 盐和铈 (IV) 盐的比例通常为至少 2% 和最多 20%，优选 2% 至 10%，这种比例根据要制备的胶态分散体中所需的铈 (III) 含量选择。液体介质通常是水，盐通常以溶液形式引入。

盐可以是无机或有机酸的盐，例如硫酸盐、硝酸盐、氯化物或乙酸盐类型，要理解的是，初始介质必须包含至少一种铈 (IV) 盐。更特别可以使用硝酸高铈铵溶液作为铈 (IV) 溶液，在其中以硝酸亚铈或乙酸铈 (III) 或三氯化铈形式添加铈 (III)。也可以使用通过用硝酸侵蚀 CeO_2 而获得的硝酸高铈溶液，在该溶液中添加 Ce(III) 。可以有利地使用通过电解获得的并包含 Ce(III) 的硝酸高铈溶液。 Ti(IV) 溶液可以是 TiOCl_2 。 Zr(IV) 的溶液可以是 ZrOCl_2 或 $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$ 的溶液。可以使用 $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 作为锡盐。稀土金属 Ln 通常以 Ln(III) 盐如硝酸盐形式引入。

该方法的第二步骤在于使如上形成的介质与碱接触。

特别可以使用氢氧化物类型的产品作为碱。可以提到碱金属氢氧化物、碱土金属氢氧化物和氨水。也可以使用仲胺、叔胺或季胺。但是，就降低被碱金属或碱土金属阳离子污染的危险而言，胺和氨可以是优选的。

碱的添加瞬时或逐渐进行以获得至少 9，优选至少 9.5，更优选至少 10 的介质 pH 值。碱的添加导致形成沉淀物。

在碱的添加后，可以将介质通常在环境温度下熟化例如 10 分钟至 1 小时不等的时间。

可以通过任何已知方法，例如通过离心使沉淀物与液体介质分离。

随后可洗涤由反应获得的沉淀物。这种洗涤可以通过使沉淀物回到水中然后在搅拌后通过使固体与液体介质分离（例如通过离心）来进行。如果必要，这种操作可以重复数次。通常，进行这种洗涤以获得洗涤淤浆，也就是沉淀物再悬浮在其中的水，其 pH 值为最多 8.75，优选最多 8，有利地最多 7。

该方法的最后步骤是如上获得的沉淀物的胶溶步骤。这种胶溶通

过用酸处理沉淀物来进行。这种处理通常通过在酸性溶液中分散沉淀物并搅拌由此形成的介质来进行。例如可以使用硝酸、盐酸或乙酸。乙酸可以有利地用于获得高含量三价稀土金属的化合物分散体。胶溶通常在环境温度至 90℃, 优选在环境温度下进行。所用酸的量使得 $H^+/(Ce+M)$ 摩尔比通常最多 1.5, 优选最多 1.25, 更优选最多 1。在胶溶结束时, 直接且不经另外中间步骤获得本发明的胶态分散体。

可以通过超滤或通过渗析洗涤由此获得的分散体。这种洗涤能够去除可能是离子形式的元素 M。

应该指出的是, 本发明的方法包括至少一个洗涤步骤, 该洗涤可以在刚刚描述的条件下进行, 也就是针对沉淀物或分散体或二者进行。

对于粒子在表面包含柠檬酸根阴离子的上述具体实施方案, 其制备方法为刚刚描述的类型, 但是其通过与柠檬酸接触的步骤来实施。更具体地, 柠檬酸可以添加到在胶溶后获得的分散体中, 例如以水合柠檬酸粉末形式。柠檬酸随后在搅拌下溶解。柠檬酸/混合氧化物摩尔比在上面给出的值的范围内, 即通常 0.1 至 0.6。可以将所得介质在环境温度下放置 30 分钟至 24 小时。

随后, 逐渐添加碱溶液, 该碱为与上文对沉淀步骤所述相同的类型, 以获得至少 7, 优选至少 8 的所需 pH 值。更具体地, 这种添加可以在环境温度下在 10 分钟至 2 小时之间进行。

同样, 为了获得根据上述实施方案的官能化分散体, 在胶溶后获得的分散体中添加双官能化合物。

本发明还涉及可分散的固体, 即能够产生本发明的胶态分散体的固体。

这种固体以粉末或糊状物形式存在。其基于铈与选自锆、除铈以外的稀土金属 (Ln)、钛和锡的至少一种其它元素 M 的化合物, 这种化合物为混合氧化物的形式, 其中铈和元素 M 为固溶体形式。上文关于混合氧化物形式的化合物所述的所有内容也都适用于此。在上述具体实施方案的情况下, 构成该固体的粒子在表面上包含络合物形式的柠檬酸根阴离子或双官能化合物。

该固体可以通过在温和条件下,也就是在最多 80℃ 下从分散体中简单蒸发水来获得。

该固体表现出可再分散性,也就是在液相,特别是在水中悬浮时能够产生根据本发明的如上所述的胶态分散体。

本发明的分散体可用在许多应用中。可以提到催化,特别是用于汽车后燃;在这种情况下,在催化剂制备中使用该分散体。该分散体也可以在陶瓷中或颜料制造中用于润滑;其中化合物是铈与锆的混合氧化物并呈现红色的分散体特别如此。也可以利用该分散体的紫外线抑制性,例如用于制备(例如丙烯酸或聚碳酸酯类型的)聚合物薄膜或化妆品组合物,特别是制备防紫外线辐射的乳霜。基于铈和钪的混合氧化物的分散体可用于制备燃料电池材料。最后,它们可作为缓蚀剂用在基底上。

现在给出实施例。

实施例 1

该实施例涉及式 $\text{Ce}_{0.78}\text{Ti}_{0.22}\text{O}_2$ 的粒子的胶态分散体的制备。

将通过 Ce^{3+} 溶液的电解氧化获得的具有 1.425M 的 Ce^{4+} (即 50 毫摩尔的 Ce^{4+}) 浓度、0.11M 的 Ce^{3+} 浓度和 0.7M 的 HNO_3 浓度的 35 毫升硝酸高铈溶液添加到 Ti^{4+} 浓度为 4.6M (12.5 毫摩尔的 Ti^{4+}) 的 2.7 毫升 TiOCl_2 溶液中。将体积配成 500 毫升。pH 值为 1.3。

瞬时加入 40 毫升 28% NH_3 溶液。pH 值为 10。

将形成的沉淀物滤出并用 4 × 1 升去离子水洗涤。淤浆的 pH 值为 7.5。

将该操作重复两次(即总共三次操作)。

将沉淀物再悬浮在包含 7.2 克 68% HNO_3 ($\text{H}^+ / (\text{Ce} + \text{Ti}) = 1.25$, 按摩尔计)的溶液中,并将体积配成 100 毫升。 $\text{Ce} + \text{Zr}$ 浓度等于 0.625M。将该混合物搅拌过夜。获得对肉眼澄清来说的胶态分散体。

下面列出所得分散体的特性。

使用渗析膜,通过渗析洗涤分散体。将 80 毫升胶态分散体倒入渗

析袋并在装有去离子水的 500 毫升圆筒中进行渗析。使渗析进行 24 小时，并将水更换 5 次。

通过在洗过的胶态分散体上的化学分析测得 0.05 的 Ce (III) / 总 Ce 的原子比。

在由此洗过的胶态分散体上通过 TEM 测定的胶体的尺寸为 4 纳米。

在通过在 50℃ 蒸发经过渗析的胶态分散体而获得的干燥胶体上进行 X-射线衍射分析。图 1 中给出的衍射图表现出单晶相所特有的线，并与在根据相同程序但不添加 Ti 制成的干燥 CeO₂ 胶体上产生的衍射图 (晶胞参数 $a = 5.41\text{\AA}$) 相比表现出轻微线位移 (晶胞参数 $a = 5.393 \pm 0.001\text{\AA}$)，由此证实粒子的固溶体特性。

实施例 2

该实施例涉及式 Ce_{0.94}Pr_{0.06}O₂ 的粒子的胶态分散体的制备。

将 Pr³⁺ 浓度为 2.95M (25 毫摩尔的 Pr³⁺) 的 8.5 毫升 Pr(NO₃)₃ 溶液添加到通过 Ce³⁺ 溶液的电解氧化获得的具有 1.425M 的 Ce⁴⁺ (即 100 毫摩尔的 Ce⁴⁺) 浓度、0.11M 的 Ce³⁺ 浓度和 0.7M 的 HNO₃ 浓度的 70 毫升硝酸高铈 Ce(NO₃)₄ 溶液中，并将体积配成 1000 毫升。pH 值为 1.3。瞬时加入 80 毫升 28% NH₃ 溶液；pH 值为 10。

将沉淀物在烧结玻璃漏斗上用 4 × 1 升去离子水洗涤。淤浆的 pH 值为 7.5。

在过滤之后，将该产物用包含 11.6 克 68% 硝酸 (125 毫摩尔 H⁺) 的溶液再悬浮，并将体积配成 250 毫升。H⁺ / (Ce + Pr) 摩尔比等于 1。pH 值为 1.1。Ce + Pr 浓度等于 0.5M。将该混合物搅拌过夜。

将该胶态分散体如实施例 1 中那样通过渗析洗涤。

胶态分散体对肉眼来说是澄清的且是红色的。

通过在洗过的胶态分散体上的化学分析测得 0.03 的 Ce (III) / 总 Ce 的原子比。

通过 TEM 测定的胶体的尺寸为 4 纳米。

在通过在 50℃ 蒸发经过渗析的胶态分散体而获得的干燥胶体上

进行 X-射线衍射分析。该衍射图表现出单晶相所特有的线，其中晶胞参数 ($a = 5.41\text{\AA}$) 符合纯 CeO_2 的参数。由此通过 X-射线衍射没有观察到线位移，这是由于 Pr^{3+} 掺杂剂的低浓度造成的。无论如何，胶体的红色表明形成了在 CeO_2 的萤石结构内插有 Pr^{4+} 离子的固溶体。

实施例 3

该实施例涉及式 $\text{Ce}_{0.53}\text{Zr}_{0.46}\text{O}_2$ 的粒子的胶态分散体的制备。

将通过 Ce^{3+} 溶液的电解氧化获得的具有 1.425M 的 Ce^{4+} (即 62.5 毫摩尔的 Ce^{4+}) 浓度、0.11M 的 Ce^{3+} 浓度和 0.7M 的 HNO_3 浓度的 44 毫升硝酸高铈溶液添加到 Zr^{4+} 浓度为 3.32M (62.5 毫摩尔的 Zr^{4+}) 的 19 毫升 $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$ 溶液中。将体积配成 1000 毫升。pH 值为 1.06。

瞬时加入 80 毫升 28% NH_3 溶液。pH 值为 10。

将形成的沉淀物滤出并连续 4 次用 1 升去离子水洗涤。淤浆的 pH 值为 7.5。

将该操作重复两次 (即总共三次操作)。

将沉淀物再悬浮在包含 26.1 克 68% HNO_3 ($\text{H}^+/\text{Ce}+\text{Zr} = 0.75$, 按摩尔计) 的溶液中, 并将体积配成 600 毫升。 $\text{Ce} + \text{Zr}$ 浓度等于 0.625M。将该混合物搅拌过夜。获得对肉眼来说澄清的胶态分散体。

下面列出所得分散体的特性。

然后如实施例 1 中那样通过渗析洗涤胶态分散体。

在由此洗过的胶态分散体上通过 TEM 测定的胶体的尺寸为 4 纳米。

通过在洗过的分散体上的化学分析测出 0.007 的 $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}_{\text{总量}}$ 比和化学组成 $\text{Ce}_{0.53}\text{Zr}_{0.46}\text{O}_2$ 。

通过电泳测量, 测出在胶态粒子表面上存在 Ce^{3+} 时特有的等于 pH 9 的等电点。

在通过在 50°C 蒸发经过渗析的胶态分散体而获得的干燥胶体上进行 X-射线衍射分析。图 2 中给出的衍射图表现出 $(\text{Ce}, \text{Zr})\text{O}_2$ 型单晶相所特有的线, 并与在根据相同程序但不添加 Zr 制成的干燥 CeO_2 胶体上产生的衍射图相比表现出轻微线位移 (晶胞参数 $a = 5.349\text{\AA}$),

由此证实粒子的固溶体特性。

实施例 4

该实施例涉及式 $\text{Ce}_{0.38}\text{Zr}_{0.37}\text{Sn}_{0.24}\text{O}_2$ 的粒子的胶态分散体的制备。

将通过 Ce^{3+} 溶液的电解氧化获得的具有 1.425M 的 Ce^{4+} (即 50 毫米的 Ce^{4+}) 浓度、0.11M 的 Ce^{3+} 浓度和 0.7M 的 HNO_3 浓度的 35 毫升硝酸高铈溶液, 添加到 Zr^{4+} 浓度为 3.32M (50 毫米的 Zr^{4+}) 的 15 毫升 $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$ 溶液中。在搅拌下在硝酸铈和锆的混合溶液中溶解 8.8 克 $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (即 25 毫米的 Sn)。将体积配成 1000 毫升。pH 值为 1.2。

瞬时加入 80 毫升 28% NH_3 溶液。pH 值为 10。

将形成的沉淀物滤出并连续 4 次用 1 升去离子水洗涤。淤浆的 pH 值为 7.4。

将沉淀物再悬浮在包含 8.7 克 68% HNO_3 ($\text{H}^+/\text{Ce}+\text{Zr} = 0.75$, 按摩尔计) 的溶液中, 并将体积配成 200 毫升。 $\text{Ce} + \text{Zr}$ 浓度等于 0.625M。将该混合物搅拌过夜。获得对肉眼来说澄清的胶态分散体。

如实施例 1 中那样通过渗析洗涤分散体。

在由此洗过的胶态分散体上通过 TEM 测定的胶体的尺寸为 4 纳米。

通过在洗过的分散体上的化学分析测出 0.0064 的 $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}_{\text{总量}}$ 比和化学组成 $\text{Ce}_{0.38}\text{Zr}_{0.37}\text{Sn}_{0.24}\text{O}_2$ 。

在通过在 50°C 蒸发经过渗析的胶态分散体而获得的干燥胶体上进行 X-射线衍射分析。该衍射图表现出 $(\text{Ce}, \text{Zr})\text{O}_2$ 型单晶相所特有的线, 并与在根据相同程序但不添加 Zr 和 Sn 制成的干燥 CeO_2 胶体上产生的衍射图相比表现出轻微线位移 (晶胞参数 $a = 5.349\text{\AA}$), 由此证实粒子的固溶体特性。

实施例 5

该实施例涉及在碱性 pH 值下的式 $\text{Ce}_{0.53}\text{Zr}_{0.46}\text{O}_2$ 的粒子的胶态分散体的制备。

将 6.9 克一水合柠檬酸 ($\text{Mw} = 210$ 克) 添加到如上文实施例 3 中

制成的 200 立方厘米未渗析的胶态分散体中并稀释至 60 克/升的 $\text{Ce}_{0.53}\text{Zr}_{0.46}\text{O}_2$ 浓度；柠檬酸盐/ $\text{Ce}_{0.53}\text{Zr}_{0.46}\text{O}_2$ 摩尔比为大约 0.4。将该混合物搅拌 60 分钟。在 60 分钟后，在 15 分钟内逐渐添加 9 毫升的大约 20% NH_3 溶液。

在搅拌过夜后获得 pH 值 8.5 的胶态分散体。

实施例 6

将通过添加柠檬酸盐而获得的 pH 值 8.5 的实施例 5 的分散体在 45℃ 蒸发。所得粉末可以通过添加水再分散。

实施例 7

该实施例涉及式 $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_2$ 的粒子的胶态分散体的制备。

将 Gd^{3+} 浓度为 2.35M (50 毫摩尔的 Gd^{3+}) 的 21 毫升 $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3$ 溶液添加到通过 Ce^{3+} 溶液的电解氧化获得的具有 1.425M 的 Ce^{4+} (即 200 毫摩尔的 Ce^{4+}) 浓度、0.11M 的 Ce^{3+} 浓度和 0.7M 的 HNO_3 浓度的 140 毫升硝酸高铈 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_4$ 溶液中，并将体积配成 2000 毫升。pH 值为 1.2。瞬时加入 160 毫升 28% NH_3 溶液；pH 值为 10。

将沉淀物在烧结玻璃漏斗上用 4 × 1 升去离子水洗涤。淤浆的 pH 值为 7.2。

在过滤之后，将该产物用具有 1.05 (262 毫摩尔) 密度的包含 15 克 100% 乙酸的溶液再悬浮，并将体积配成 500 毫升。乙酸/(Ce + Gd) 摩尔比为 1.00。将该混合物搅拌过夜。

所得胶态分散体随后通过渗析洗涤。将 80 毫升胶态分散体倒入渗析袋并在装有去离子水的 500 毫升圆筒中进行渗析。

使渗析进行 24 小时并将水更换 5 次。pH 值为 5。

该胶态分散体对肉眼来说是澄清的，胶体尺寸为 4 纳米，且通过定量测定法测定的化学组成为 $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_2$ 。由于引入的掺杂剂的极低浓度，该衍射图表现出与纯 CeO_2 相同的单晶相所特有的线，其中晶胞参数 $a = 5.41\text{\AA}$ 。

实施例 8

该实施例涉及式 $\text{Ce}_{0.15}\text{Zr}_{0.83}\text{La}_{0.02}\text{O}_2$ 的粒子的胶态分散体的制备。

将通过 Ce^{3+} 溶液的电解氧化获得的具有 1.425M 的 Ce^{4+} (即 9.4 毫摩尔的 Ce^{4+}) 浓度、0.11M 的 Ce^{3+} 浓度和 0.7M 的 HNO_3 浓度的 6.6 毫升硝酸高铈溶液添加到 Zr^{4+} 浓度为 3.32M (50 毫摩尔的 Zr^{4+}) 的 15 毫升 $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$ 溶液中。随后加入 La^{3+} 浓度为 2.785M (12.5 毫摩尔的 La^{3+}) 的 4.5 毫升 $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ 溶液。用软化水将体积配成 500 毫升。pH 值为 1.3。

瞬时加入 40 毫升 28% NH_3 溶液。pH 值为 10。

将形成的沉淀物滤出并连续 4 次用 1 升去离子水洗涤。淤浆的 pH 值为 7.5。

将沉淀物再悬浮在包含 7.2 克 68% HNO_3 ($\text{H}^+ / (\text{Ce} + \text{Zr} + \text{La}) = 1.08$, 按摩尔计) 的溶液中, 并将体积配成 100 毫升。将该混合物搅拌过夜。获得对肉眼来说澄清的胶态分散体。

如实施例 1 中那样通过渗析洗涤分散体。

在由此洗过的胶态分散体上通过 TEM 测定的胶体的尺寸为 4 纳米。

在通过在 50°C 蒸发经过渗析的胶态分散体而获得的干燥胶体上进行 X-射线衍射分析。该衍射图表现出固溶体型单晶相所特有的线。

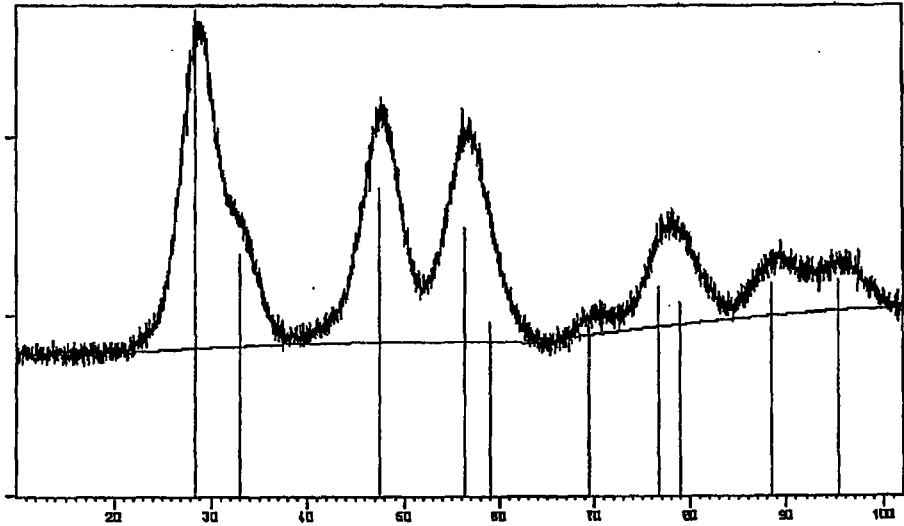


图 1

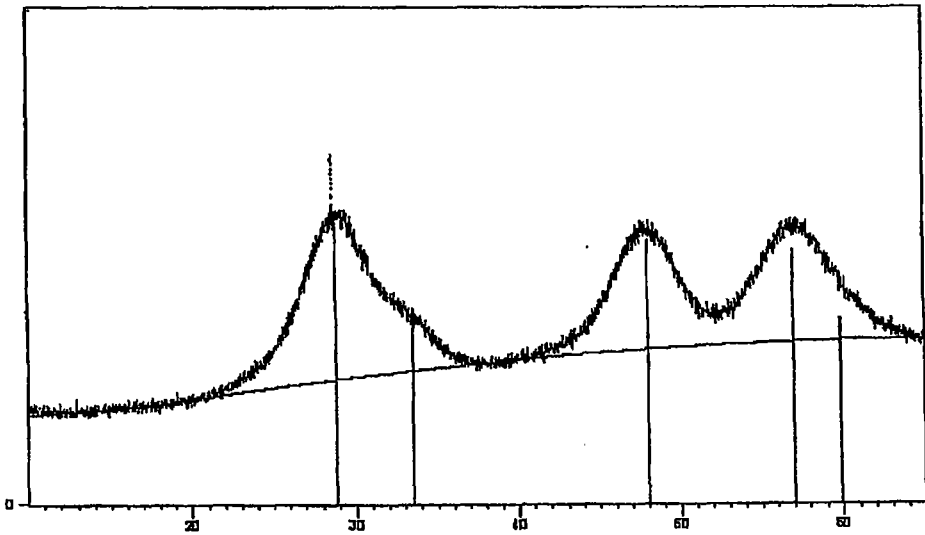


图 2