



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101596451 B

(45) 授权公告日 2014. 01. 15

(21) 申请号 200910134904. 2

(22) 申请日 2009. 04. 09

(30) 优先权数据

2008-125276 2008. 04. 09 JP

(73) 专利权人 第一稀元素化学工业株式会社

地址 日本大阪府

(72) 发明人 丸木雅俊 冈本博 儿玉大志

泉亚纪子

(74) 专利代理机构 北京尚诚知识产权代理有限公司

公司 11322

代理人 龙淳

(51) Int. Cl.

B01J 21/06 (2006. 01)

B01J 23/10 (2006. 01)

B01J 37/12 (2006. 01)

B01J 37/08 (2006. 01)

B01J 35/10 (2006. 01)

B01D 53/94 (2006. 01)

(56) 对比文件

CN 101091914 A, 2007. 12. 26, 说明书第 5 页第 13 行至第 7 页第 30 行.

CN 1200053 A, 1998. 11. 25, 说明书第 3 页第 10 ~ 16 行、第 4 页第 13 至 17 行.

CN 1137784 A, 1996. 12. 11, 说明书第 8-9 页.

CN 101024513 A, 2007. 08. 29, 说明书第 3 页第 25 行至第 4 页第 29 行.

审查员 王丹

权利要求书1页 说明书8页 附图4页

(54) 发明名称

铈-锆类复合氧化物及其制造方法

(57) 摘要

本发明提供一种总细孔容积大、具有 10 ~ 100nm 直径的细孔容积大、并且具有 100nm 以上直径的细孔容积小的铈-锆类复合氧化物及其制造方法。该制造方法的特征在于,包括:(1) 向铈盐溶液添加氧化剂的第一工序;(2) 在高压釜中,向温度为 100℃ 以上的锆盐溶液添加硫酸盐化剂,生成碱式硫酸锆的第二工序;(3) 将添加有氧化剂的铈盐溶液与碱式硫酸锆混合的第三工序;(4) 中和上述混合溶液,制得铈-锆类复合氢氧化物的第四工序;和(5) 对上述铈-锆类复合氢氧化物进行热处理,制得铈-锆类复合氧化物的第五工序。

1. 一种铈-锆类复合氧化物,其特征在于:

总细孔容积至少为 0.4mL/g ,具有 $10\sim 100\text{nm}$ 直径的细孔容积为 0.25mL/g 以上,并且具有 $100\text{nm}\sim 10\mu\text{m}$ 直径的细孔容积为 0.2mL/g 以下,

在 1000°C 热处理 3 小时后的总细孔容积至少为 0.35mL/g ,具有 $10\sim 100\text{nm}$ 直径的细孔容积为 0.2mL/g 以上,并且具有 $100\text{nm}\sim 10\mu\text{m}$ 直径的细孔容积为 0.2mL/g 以下。

2. 如权利要求 1 所述的铈-锆类复合氧化物,其特征在于:铈与锆的原子比为 $20:80\sim 80:20$ 。

3. 如权利要求 1 或 2 所述的铈-锆类复合氧化物,其特征在于:含有选自过渡金属元素、碱土金属、Al、In、Si、Sn 和 Bi 中的一种以上的金属氧化物 $1\sim 30$ 重量%。

4. 如权利要求 1 或 2 所述的铈-锆类复合氧化物,其特征在于:含有 Zn 的氧化物 $1\sim 30$ 重量%。

5. 如权利要求 1 或 2 所述的铈-锆类复合氧化物,其特征在于:含有除铈以外的稀土金属的氧化物 $1\sim 30$ 重量%。

6. 一种权利要求 1~5 中任一项所述的铈-锆类复合氧化物的制造方法,其特征在于,包括:

(1) 向三价的铈盐溶液添加相对于 Ce 为 $0.05\sim 2\text{mol}$ 倍的氧化剂的第一工序;

(2) 在高压釜中,向温度为 100°C 以上的锆盐溶液添加硫酸盐化剂,生成碱式硫酸锆的第二工序;

(3) 将添加有氧化剂的铈盐溶液与碱式硫酸锆混合的第三工序;

(4) 中和所述混合溶液,制得铈-锆类复合氢氧化物的第四工序;和

(5) 对所述铈-锆类复合氢氧化物进行热处理,制得铈-锆类复合氧化物的第五工序。

7. 如权利要求 6 所述的铈-锆类复合氧化物的制造方法,其特征在于:在中和添加有氧化剂的铈盐溶液与碱式硫酸锆的混合溶液之前,添加选自过渡金属元素、碱土金属、Al、In、Si、Sn 和 Bi 中的一种以上的金属盐。

8. 如权利要求 6 所述的铈-锆类复合氧化物的制造方法,其特征在于:在中和添加有氧化剂的铈盐溶液与碱式硫酸锆的混合溶液之前,添加 Zn 的盐。

9. 如权利要求 6 所述的铈-锆类复合氧化物的制造方法,其特征在于:在中和添加有氧化剂的铈盐溶液与碱式硫酸锆的混合溶液之前,添加除铈以外的稀土金属的盐。

铈-锆类复合氧化物及其制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种铈-锆类复合氧化物及其制造方法。

背景技术

[0002] 迄今为止,作为催化剂载体使用的锆单质在 400℃ 的比表面积,充其量为 100m²/g 左右。另外,该数值以上的比表面积的锆单质,一般为不具有一定结构的非晶质。因此,即使使用锆单质作为催化剂载体,在 400℃ 以上的高温下,比表面积也变小,结果在高温下不能获得稳定的性能。因而,为了用作催化剂载体,需要更进一步地改善耐热性(热稳定性)。

[0003] 与此相反,由氧化锆和氧化铈构成的氧化锆-氧化铈组合物,作为即使在 1000℃ 的高温下也能够确保较大的比表面积的催化剂,其耐热性比氧化锆更优良。

[0004] 然而,最近,比表面积的耐热性尽管如此,不过考虑活性贵金属的载持时,因热处理而发生粒子的凝集,特别是直径为 100nm 以上的细孔大大地减少,并且在其表面上载持的铂、铈、钯等贵金属埋没于粒子内部,对表面上的反应不能有效地产生作用。因此,对细孔容积的分布及其耐热性等开始重视起来。

[0005] 具体而言,因为作为催化剂的活性种的贵金属分散性良好地被载持在具有 10 ~ 100nm 直径的细孔中,所以要求具有 10 ~ 100nm 直径的细孔容积大,并且具有 100nm 以上直径的细孔容积小,更进一步地要求即使在 1000℃ 以上的高温下该具有 10 ~ 100nm 直径的细孔容积也大,即要求具有 10 ~ 100nm 直径的细孔在高温下的耐热性。

[0006] 在专利文献 1 中记载有“在约 500℃ 的空气中煅烧 2 小时后具有超过约 0.8ml/g 的总气孔体积的二氧化铈、氧化锆、(Ce, Zr)O₂ 复合氧化物、或 (Ce, Zr)O₂ 固溶体”。

[0007] 在专利文献 2 中记载有“具有至少 0.6cm³/g 的总气孔容量、且总气孔容量的至少 50% 由具有 10 ~ 100nm 直径的气孔构成的混合铈或锆氧化物”,并在实施例中公开了一种在 800℃ 下烧制 6 小时后具有约 0.8cm³/g 的气孔容量的复合氧化物。

[0008] 然而,如果考虑汽车用催化剂的实际使用温度范围为 1000℃ 以上,则很难讲专利文献 1 和专利文献 2 中记载的复合氧化物具有高温下的耐热性。

[0009] 另一方面,在专利文献 3 中记载有“在基于 BJH 法的细孔分布中,在 20 ~ 110nm 的气孔径具有峰值,且总气孔容量为 0.4cc/g 以上,具有 10 ~ 100nm 直径的气孔的合计容积占总气孔容量的 50% 以上的氧化锆类多孔体”,在专利文献 4 中,提出了下述的技术方案,即“一种多孔氧化锆类粉末,其特征在于:在 1000℃ 热处理 3 小时后的总细孔容积至少为 0.75ml/g、且在 1000℃ 热处理 3 小时后的具有 10 ~ 100nm 直径的细孔的合计容积为总细孔容积的至少 30%”,以及“一种多孔氧化锆类粉末的制造方法,通过向锆盐溶液添加硫酸盐化剂生成碱式硫酸锆,接着通过中和上述碱式硫酸锆生成氢氧化锆,接着通过对上述氢氧化锆进行热处理,制造多孔氧化锆类粉末,该方法的特征在于:向上述锆盐溶液添加上述硫酸盐化剂时,在高压釜中,向温度为 100℃ 以上的上述锆盐溶液添加上述硫酸盐化剂”。然而,就两篇专利文献而言,因为具有 100nm 以上直径的细孔容积大为 0.3ml/g 以上,所以寻求更进一步的改善。

- [0010] 专利文献 1 : 日本特表 2001-524918 号公报
[0011] 专利文献 2 : 日本专利第 3016865 号公报
[0012] 专利文献 3 : 日本特开 2006-36576 号公报
[0013] 专利文献 4 : 日本特愿 2007-211368 号公报

发明内容

[0014] 本发明是鉴于上述问题而进行的发明,其目的在于:提供一种总细孔容积大、具有 10 ~ 100nm 直径的细孔容积大、并且具有 100nm 以上直径的细孔容积小的铈-锆类复合氧化物,优选在 1000℃ 热处理 3 小时后的细孔容积的耐热性优良的铈-锆类复合氧化物及其简便的制造方法。

[0015] 本发明人等为了达到上述目的进行了深入的研究。结果意外地发现:在专利文献 4 记载的制造方法中,通过向铈盐溶液添加氧化剂,将三价铈盐的一部分变为四价后,与碱式硫酸锆混合、中和、热处理,能够抑制具有 100nm 以上直径的细孔的生成,并促进具有耐热性的具有 10 ~ 100nm 直径的细孔的生成。

[0016] 基于该见解,本发明提供下述的技术方案。

[0017] (1) 一种铈-锆类复合氧化物,其特征在于:总细孔容积至少为 0.4ml/g,具有 10 ~ 100nm 直径的细孔容积为 0.25ml/g 以上,并且具有 100nm ~ 10 μ m 直径的细孔容积为 0.2ml/g 以下。

[0018] (2) 如上述 (1) 所述的铈-锆类复合氧化物,其特征在于:在 1000℃ 热处理 3 小时后的总细孔容积至少为 0.35ml/g,具有 10 ~ 100nm 直径的细孔容积为 0.2ml/g 以上,并且具有 100nm ~ 10 μ m 直径的细孔容积为 0.2ml/g 以下。

[0019] (3) 如上述 (1) 或 (2) 所述的铈-锆类复合氧化物,其特征在于:铈与锆的原子比为 20 : 80 ~ 80 : 20。

[0020] (4) 如上述 (1) ~ (3) 所述的铈-锆类复合氧化物,其特征在于:含有选自稀土金属(除铈以外)、过渡金属元素、碱土金属、Al、In、Si、Sn、Bi 和 Zn 中的一种以上的金属氧化物 1 ~ 30%。

[0021] (5) 一种铈-锆类复合氧化物的制造方法,其特征在于,包括:(1) 向铈盐溶液添加氧化剂的第一工序;(2) 在高压釜中,向温度为 100℃ 以上的锆盐溶液添加硫酸盐化剂,生成碱式硫酸锆的第二工序;(3) 将添加有氧化剂的铈盐溶液与碱式硫酸锆混合的第三工序;(4) 中和上述混合溶液,制得铈-锆类复合氢氧化物的第四工序;和(5) 对上述铈-锆类复合氢氧化物进行热处理,制得铈-锆类复合氧化物的第五工序。

[0022] (6) 如上述 (5) 所述的铈-锆类复合氧化物的制造方法,其特征在于:在中和添加有氧化剂的铈盐溶液与碱式硫酸锆的混合溶液之前,添加选自稀土金属(除铈以外)、过渡金属元素、碱土金属、Al、In、Si、Sn、Bi 和 Zn 中的一种以上的金属盐。

[0023] 发明效果

[0024] 根据本发明,能够提供一种总细孔容积至少为 0.4ml/g、具有 10 ~ 100nm 直径的细孔容积为 0.25ml/g 以上、并且具有 100nm 以上直径的细孔容积为 0.2ml/g 以下的铈-锆类复合氧化物,优选在 1000℃ 热处理 3 小时后的细孔容积的耐热性优良的铈-锆类复合氧化物、及其简便的制造方法,并能够效率良好地载持铂、钨、钼等贵金属,因此能够作为汽车用

的三元催化剂的助催化剂或催化剂载体等,适合用于这些技术领域。

附图说明

[0025] 图 1 表示本发明的实施例 1(Fresh) 中得到的铈-锆类复合氧化物的总细孔容积的测定结果。

[0026] 图 2 表示本发明的实施例 1(1000℃、烧制 3 小时) 中得到的铈-锆类复合氧化物的总细孔容积的测定结果。

[0027] 图 3 表示本发明的比较例 1(Fresh) 中得到的铈-锆类复合氧化物的总细孔容积的测定结果。

[0028] 图 4 表示本发明的比较例 1(1000℃、烧制 3 小时) 中得到的铈-锆类复合氧化物的总细孔容积的测定结果。

具体实施方式

[0029] 以下,详细说明本发明的铈-锆类复合氧化物及其制造方法。

[0030] 另外,本发明提及的氧化锆是一种普通的氧化锆,是一种含有氧化铪的含 10% 以下的杂质金属化合物的氧化锆。

[0031] 另外,在本发明中,所谓“%”,在不作特殊说明的情况下,表示“重量%=质量%”。

[0032] 1. 铈-锆类复合氧化物

[0033] 本发明的铈-锆类复合氧化物的特征在于:总细孔容积至少为 0.4ml/g,具有 10~100nm 直径的细孔容积为 0.25ml/g 以上,并且具有 100nm~10 μ m 直径的细孔容积为 0.2ml/g 以下,优选在 1000℃ 热处理 3 小时后的总细孔容积至少为 0.35ml/g,优选至少为 0.4ml/g,具有 10~100nm 直径的细孔容积为 0.2ml/g 以上,优选至少为 0.25ml/g,并且具有 100nm~10 μ m 直径的细孔容积为 0.2ml/g 以下。

[0034] 如果总细孔容积不足 0.4ml/g,则不能分散性良好地载持贵金属,因而不优选。

[0035] 另外,如果具有 10~100nm 直径的细孔容积不足 0.25ml/g,则不能分散性良好地载持贵金属,因而不优选。

[0036] 更进一步地讲,如果具有 100nm 以上直径的细孔容积超过 0.2ml/g,则伴随因热处理而发生的细孔变化,所载持的贵金属被埋没的比例变高,因而不优选。

[0037] 另一方面,如果在 1000℃ 热处理 3 小时后的总细孔容积不足 0.35ml/g,则所载持的贵金属不能保持高分散性,因而不优选。

[0038] 另外,如果在 1000℃ 热处理 3 小时后的具有 10~100nm 直径的细孔容积不足 0.2ml/g,则所载持的贵金属不能保持高分散性,因而不优选。

[0039] 更进一步地讲,如果在 1000℃ 热处理 3 小时后的具有 100nm 以上直径的细孔容积超过 0.2ml/g,则伴随因其后的热处理而发生的细孔变化,所载持的贵金属被埋没的比例变高,因而不优选。

[0040] 而且,本发明的铈-锆类复合氧化物的特征在于:铈与锆的原子比为 20:80~80:20,优选为 40:60~60:40。

[0041] 如果铈的原子比不足 20,则为了控制细孔所需要的铈量不足,具有 100nm 以上直径的细孔容积增加,因而不优选。

[0042] 如果铈的原子比超过 80,则为了控制细孔所需要的铈量过剩,不仅具有 100nm 以上直径的细孔容积减小,就连具有 10 ~ 100nm 直径的细孔容积也减小,因而不优选。

[0043] 更进一步地讲,本发明的铈-锆类复合氧化物可以含有选自稀土金属(除铈以外)、过渡金属元素、碱土金属、Al、In、Si、Sn、Bi 和 Zn 中的一种以上的金属氧化物 1 ~ 30%,优选含有 5 ~ 20%。

[0044] 再者,作为稀土元素,可以列举例如 Y、Sc 以及 La、Pr、Nd 等镧系元素,优选为 La、Pr、Nd、Y。

[0045] 另外,作为过渡金属元素,可以列举例如 Ti、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Mo、W 等。而且,作为碱土金属,可以列举 Mg、Ca、Sr、Ba 等。

[0046] 再者,在这些金属中,稀土元素与氧化锆形成稳定的复合氧化物,因而特别优选稀土元素。

[0047] 而且,如果其含量不足 1%,则添加其而提高耐热性的效果不明显。另外,如果其含量超过 30%,则作为助催化剂功能而需要的 OSC(Oxygen Storage Capacity)降低,因而不优选。

[0048] 2. 铈-锆类复合氧化物的制造方法

[0049] 本发明的铈-锆类复合氧化物的制造方法的特征在于,包括:(1)向铈盐溶液添加氧化剂的第一工序;(2)在高压釜中,向温度为 100℃ 以上的锆盐溶液添加硫酸盐化剂,生成碱式硫酸锆的第二工序;(3)将添加有氧化剂的铈盐溶液与碱式硫酸锆混合的第三工序;(4)中和上述混合溶液,制得铈-锆类复合氢氧化物的第四工序;和(5)对上述铈-锆类复合氢氧化物进行热处理,制得铈-锆类复合氧化物的第五工序。

[0050] (1) 第一工序

[0051] 在第一工序中,向铈盐溶液添加氧化剂。

[0052] 作为本发明中使用的铈盐,只要是水溶性的三价的铈盐,就不特别限定,可以例示硝酸盐、乙酸盐、氯化物等,能够使用这些中的 1 种或 2 种以上。如果考虑残留的杂质,则优选硝酸盐。

[0053] 作为上述溶剂,虽然可以根据所使用的铈盐的种类等适当地选择,但是通常希望使用水(纯水、离子交换水,以下相同)。

[0054] 铈盐溶液的浓度,虽然并不特别限定,但是一般在溶剂 1000g 中,以氧化铈(CeO_2)换算优选为 5 ~ 250g,特别优选为 20 ~ 150g。

[0055] 作为本发明中使用的氧化剂,可以例示过氧化氢水、高氯酸、过硫酸以及它们的盐等。如果考虑在后工序中残留的杂质,则优选过氧化氢水。

[0056] 作为氧化剂的添加量,相对于 Ce,为 0.05 ~ 2mol 倍,优选为 0.07 ~ 1mol 倍,特别优选为 0.1 ~ 0.5mol 倍。

[0057] 如果氧化剂的添加量不足 0.05mol 倍,则不能获得添加效果。在氧化剂的添加量超过 2mol 倍时,Ce 的价数的平衡被破坏,不能获得纯度高的铈-锆复合氧化物。

[0058] 再者,在使用过氧化氢作为氧化剂时,三价的铈与过氧化氢并不按照化学计量式反应生成四价的铈,实验上判断存在以下的表 1 所示的关系。因此,需要注意所使用的氧化剂的特性而添加。

[0059] 另外,作为反应式,如下所示。

[0060] $2\text{Ce}^{3+} + 2\text{H}^+ + \text{H}_2\text{O}_2 = 2\text{Ce}^{4+} + 2\text{H}_2\text{O}$

[0061] 表 -1

[0062]

过氧化氢添加量 ^{*1} (mol 倍 ^{*2})	0.1	0.2	0.5	1.0	2.0
三价铈氧化率 ^{*3} (%)	18	39	51	58	64

[0063] *1 : 浓度 35% *2 : 相对于三价铈的 mol 数

[0064] *3 : 根据添加过氧化氢后、中和、烧制氢氧化物后的氧化铈粉末的分析结果而得到 (计算得到) 的数值。

[0065] 如此将三价铈的一部分变为四价铈, 是本发明的最大的特征。其结果, 能够制得一种具有超过 100nm 直径的细孔的生成得以抑制、而具有耐热性的具有 10 ~ 100nm 直径的细孔的生成得以促进的铈 - 锆类复合氧化物。

[0066] 再者, 可以不添加氧化剂而添加四价的铈盐, 这是不言而喻的, 该形态也包含于本发明的范围内。

[0067] 虽然根据现状还不能明确判断获得这种效果的理由, 但是可以推测其理由在于 : 通过将 Ce 离子的一部分变为四价、使 Ce 的离子半径接近 Zr 的离子半径, 提高元素的均匀性, 再通过部分过氧化, 提高 Ce 离子与 Zr 前体的亲和性, 由此促进因得到复合氧化物时的热处理产生的固溶, 并抑制超过 100nm 的细孔生成。

[0068] (2) 第二工序

[0069] 在第二工序中, 在高压釜中, 向温度为 100℃ 以上的锆盐溶液添加硫酸盐化剂, 生成碱式硫酸锆。

[0070] 首先, 作为本发明中使用的锆盐, 只要是能够提供锆离子的锆盐即可, 例如能够使用硝酸氧化锆、氯化氧化锆、硝酸锆等的 1 种或 2 种以上。其中, 从工业规模的生产性优良的观点考虑, 优选氯化氧化锆。

[0071] 作为上述溶剂, 虽然可以根据所使用的锆盐的种类等适当地选择, 但是通常希望使用水 (纯水、离子交换水, 以下相同)。

[0072] 锆盐溶液的浓度虽然并不特别限定, 但是一般在溶剂 1000g 中, 作为氧化锆 (ZrO_2), 优选为 5 ~ 250g, 特别优选为 20 ~ 150g。

[0073] 其次, 作为硫酸盐化剂, 只要是可以与锆离子反应生成硫酸盐的硫酸盐化剂 (即, 使之硫酸盐化的物质) 即可, 可以例示硫酸钠、硫酸钾、硫酸铵等。硫酸盐化剂, 例如可以是粉末状、溶液状等中的任意一种形态。其中, 优选作为溶液 (特别是水溶液) 使用。作为溶液使用时的浓度, 能够适当地设定。

[0074] 优选 : 按照硫酸根 (SO_4^{2-})/ ZrO_2 的重量比为 0.3 ~ 0.6 添加硫酸盐化剂, 而且, 优选混合液中游离的酸浓度为 0.2 ~ 2.2N (规定)。作为游离的酸, 可以例示硫酸、硝酸、盐酸等, 虽然并不特别限定, 但是根据盐酸的工业规模的生产性优良这一见解而优选盐酸。

[0075] 接着, 使锆盐与硫酸盐化剂反应, 生成碱式硫酸锆。

[0076] 再者, 作为碱式硫酸锆, 虽然并不特别限定, 但是可以例示 $\text{ZrO}(\text{SO}_4) \cdot \text{ZrO}_2$ 、 $5\text{ZrO}_2 \cdot 3\text{SO}_3$ 、 $7\text{ZrO}_2 \cdot 3\text{SO}_3$ 等表示的化合物的水合物, 并可以是这些水合物的 1 种或 2 种以

上的混合物。

[0077] 通常, 铅盐和硫酸盐化剂在 65℃ 以上的温度下反应, 生成碱式硫酸铅。

[0078] 然而, 本发明的特征在于: 通过在高压釜中、向温度为 100℃ 以上、优选 110 ~ 150℃ 的铅盐溶液添加硫酸盐化剂, 生成碱式硫酸铅。

[0079] 作为压力, 设定为 $1.02 \times 10^5 \text{Pa}$, 优选为 $1.45 \times 10^5 \text{Pa} \sim 4.91 \times 10^5 \text{Pa}$ 。

[0080] 如果温度低于 100℃, 则硫酸盐化的反应变慢, 生成较大的凝集粒子, 因而不优选。

[0081] 再者, 在硫酸盐反应结束后, 并没有特别限定, 优选在高压釜中保持 10 ~ 60 分钟, 熟化所生成的碱式铅。

[0082] 接着, 从高压釜中取出含有碱式硫酸铅的浆料, 冷却至 80℃ 以下, 优选 60℃ 以下。

[0083] (第三工序)

[0084] 在第三工序中, 将添加有氧化剂的铈盐溶液与碱式硫酸铅混合。

[0085] 对混合方法虽然并不特别限定, 但是通常通过向含有碱式硫酸铅的浆料添加含有氧化剂的铈盐溶液而进行。

[0086] 再者, 本发明的铈-铅复合氧化物, 能够含有选自稀土金属 (除铈以外)、过渡金属元素、碱土金属、Al、In、Si、Sn、Bi 和 Zn 中的 1 种或 2 种以上的氧化物 1 ~ 30%, 优选为 5 ~ 20%。在该情况下, 在中和混合溶液之前, 即在本工序中, 通过添加规定量的选自稀土金属 (除铈以外)、过渡金属元素、碱土金属、Al、In、Si、Sn、Bi 和 Zn 中的 1 种或 2 种以上的金属盐, 能够对应。

[0087] (第四工序)

[0088] 在第四工序中, 使用碱, 中和上述混合溶液, 制得铈-铅类复合氢氧化物。

[0089] 作为碱, 并不特别限定, 例如能够使用氢氧化铵、碳酸氢铵、氢氧化钠、氢氧化钾等。

[0090] 其中, 氢氧化钠能够廉价地用于工业, 因而优选。

[0091] 所使用的碱的浓度并不特别限定, 通常使用 20 ~ 30% 的浓度。

[0092] 碱的添加量只要是能够从上述溶液中生成沉淀的添加量, 就不特别限定。通常只要上述溶液的 pH 为 11 以上、优选为 12 以上就可以。

[0093] 再者, 从容易熟化所得到的沉淀并过滤分离的观点出发, 优选在中和反应结束后, 在 35 ~ 60℃ 下, 保持含有铈-铅类复合氢氧化物的溶液 1 小时以上。

[0094] 然后, 通过固液分离法回收所生成的铈-铅类复合氢氧化物。固液分离法例如可以按照过滤、离心分离、倾析等公知的方法。

[0095] 优选回收后, 根据需要水洗铈-铅类复合氢氧化物, 除去附着的杂质。

[0096] 另外, 可以根据需要, 将得到的铈-铅类复合氢氧化物干燥。干燥方法可以按照公知的方法, 例如可以是自然干燥、加热干燥等中的任一种方法。根据需要, 在干燥处理后, 可以进行粉碎处理、分级处理等。

[0097] (第五工序)

[0098] 在第五工序中, 对上述铈-铅类复合氢氧化物进行热处理, 制得铈-铅类复合氧化物。

[0099] 热处理温度虽然并不特别限定, 但是通常在 400 ~ 900℃ 左右下进行 1Hr ~ 5Hr。热处理气氛虽然并不特别限定, 但是通常可以设定为大气中或氧化性气氛中。

[0100] 再者,根据需要,可以粉碎如此制得的复合氧化物。关于粉碎,并不特别限定,可以使用行星式粉碎机、球磨机或气流粉碎机等粉碎机进行粉碎。

[0101] 实施例

[0102] 以下列举实施例,更详细地说明本发明的特征。再者,本发明不限于这些实施例的形态。

[0103] 实施例中的各物性使用以下的方法测定。

[0104] (1) 比表面积

[0105] 利用比表面积仪(“FlowSorb-II”Micromeritics 制造),根据 BET 法进行测定。

[0106] (2) 总细孔容积

[0107] 将① Fresh :对氢氧化物进行 $600^{\circ}\text{C} \times 5\text{Hr}$ 的热处理而得到的氧化物、以及

[0108] ② 1000°C 、3 小时后 :对上述①的氧化物再进行 $1000^{\circ}\text{C} \times 3$ 小时热处理而得到的粉末冷却至常温,利用基于水银压入法的细孔分布测定装置(Pore Master 60-GT) 进行测定,测定范围为 $0.0036 \sim 10.3 \mu\text{m}$ 。

[0109] [实施例 1]

[0110] 向三价的硝酸铈(CeO_2 换算浓度 :10%) 溶液 400g 中添加 35%过氧化氢水 8g,得到铈溶液。

[0111] 此时,铈的四价占全部的比例为 21% (此数值是根据添加过氧化氢后、中和、烧制氢氧化物后的氧化铈粉末的分析结果而得到(计算得到)的数值)。

[0112] 接着,用离子交换水溶解氯氧化锆·8 水合物 130g(ZrO_2 换算 :50g),用 35%盐酸和离子交换水调制酸浓度为 0.67N、 ZrO_2 浓度为 4w/v%的溶液。在 $2 \times 10^5 \text{Pa}$ 下,将调制得到的溶液升温至 120°C ,当温度达到 120°C 时,添加 5%硫酸钠 740g,在保持 15 分钟后,放冷至室温,得到碱式硫酸锆浆料。

[0113] 而且,在向碱式硫酸锆浆料添加上述铈溶液、硝酸镧(La_2O_3 换算浓度 :10%) 溶液 100g,并添加 25%氢氧化钠 500g 后,反复进行倾析,直至能够完全除去杂质。最终过滤·水洗浆料,得到氢氧化物,在 600°C 烧制 5 小时,得到氧化物。

[0114] 用研钵粉碎氧化物,直至达到 $20 \mu\text{m}$ 以下。

[0115] 而且,测定表 2 所示的比表面积和总细孔容积等。

[0116] 再者,将 Fresh (在 600°C 烧制 5 小时而得到的物质) 的总细孔容积的测定结果显示于图 1,将在 1000°C 再烧制 Fresh 3 小时而得到的物质的总细孔容积的测定结果显示于图 2。

[0117] [实施例 2]

[0118] 向三价的硝酸铈(CeO_2 换算浓度 :10%) 溶液 600g 中添加 35%过氧化氢水 12g,得到铈溶液。此时,铈的四价占全部的比例为 24% (此数值是根据添加过氧化氢后、中和、烧制氢氧化物后的氧化铈粉末的分析结果而得到(计算得到)的数值)。

[0119] 在向实施例 1 中得到的碱式硫酸锆的浆料(ZrO_2 换算浓度 :5%) 600g 中添加上述硝酸铈溶液、硝酸镧(La_2O_3 换算浓度 :10%) 溶液 100g,并添加 25%氢氧化钠 500g 后,反复进行倾析,直至能够完全除去杂质。最终过滤·水洗浆料,得到氢氧化物,在 600°C 烧制 5 小时,得到氧化物。用研钵粉碎氧化物,直至达到 $20 \mu\text{m}$ 以下。

[0120] 而且,测定表 2 所示的比表面积和总细孔容积等。

[0121] [比较例 1]

[0122] 未向硝酸铈中添加过氧化氢水,除此之外,与实施例 1 同样进行操作,制得复合氧化物。

[0123] 而且,测定表 2 所示的比表面积和总细孔容积等。

[0124] 再者,将 Fresh (在 600℃烧制 5 小时而得到的物质) 的总细孔容积的测定结果显示于图 3,将在 1000℃再烧制 Fresh 3 小时而得到的物质的总细孔容积的测定结果显示于图 4。

[0125] 表 2 测定结果等

[0126]

	实施例 1	实施例 2	比较例 1
ZrO ₂ 、wt%	50	30	50
CeO ₂ 、wt%	40	60	40
La ₂ O ₃ 、wt%	10	10	10
SA (Fresh)、m ² /g	65	75	75
Aged SA※1、m ² /g	42	26	48
Fresh			
总细孔容积、ml/g	0.62	0.45	0.99
10~100nm 的细孔的合计容积(ml/g)	0.44	0.29	0.52
100nm~10μm 的细孔的合计容积(ml/g)	0.18	0.16	0.47
在 1000℃烧制 3 小时后			
总细孔容积(ml/g)	0.54	0.40	0.80
10~100nm 的细孔的合计容积(ml/g)	0.37	0.26	0.47
100nm~10μm 的细孔的合计容积(ml/g)	0.17	0.14	0.33

[0127] ※1) 1000℃ × 3 小时热处理后

[0128] 根据表 2,可知:实施例 1 和实施例 2 中得到的铈-锆类复合氧化物,是一种满足所谓“总细孔容积至少为 0.4ml/g,具有 10~100nm 直径的细孔容积为 0.25ml/g 以上,并且具有 100nm~10μm 直径的细孔容积为 0.2ml/g 以下;在 1000℃热处理 3 小时后的总细孔容积为 0.35ml/g,具有 10~100nm 直径的细孔容积为 0.2ml/g 以上,并且具有 100nm~10μm 直径的细孔容积为 0.2ml/g 以下”这样的本发明的特征的铈-锆类复合氧化物。另外,当比较 Fresh 和在 1000℃烧制 3 小时后的细孔容积时,即使在 1000℃烧制 3 小时,细孔容积的减小的程度也低,所谓细孔容积的耐热性优良。

[0129] 另一方面,比较例 1 中得到的铈-锆类复合氧化物,就 Fresh 和在 1000℃烧制 3 小时而言,虽然总细孔容积大到 0.8~0.99ml/g,但是 100nm~10μm 的细孔容积为 0.33~0.47ml/g 而非常大。由于具有这种特性的铈-锆类复合氧化物在载持有铂、铈、钯等贵金属的情况下,不能高效率地使用这些贵金属,所以为了呈现与本发明同等的催化剂特性,必须使用多量的铂、铈、钯等贵金属。因此,可认为是非效率的。

分析日期：2008 年 1 月 30 日

version 3.0

样品 ID(Sample ID)	TEST-B	文件名称(File Name)	S813001B.PRM
样品重量(Sample Weight)	0.3478 克	总样品容积(Bulk Sample Volume)	1.0000cc
样品描述(Sample Description)			
评价(Comments)			
Hg 表面张力(Hg Surface Tension)	480.00erg/cm ²	Hg 接触角度(Hg Contact Angle) (I) 140.00°, (E) 140.00°	
体积最小增量(Minimum Delta Vol.)	0.000 % FS	移动点平均(Moving Point Avg.) 51(扫描模式: Scan Mode)	
操作者(Operator)	Masumoto	用样品重量标准化汞容积(Mercury volume normalized by sample weight)	

Figure 1 is a semi-logarithmic plot showing the normalized volume (I) on the y-axis versus the pore diameter (μm) on the x-axis. The y-axis ranges from 0.0000 to 0.6675 with major ticks every 0.1335. The x-axis is logarithmic, ranging from $1\text{E}-3$ to 1000 μm with major ticks at $1\text{E}-3$, $1\text{E}-2$, $1\text{E}-1$, $1\text{E}+0$, 10 , 100 , and 1000 . The curve shows a broad peak around $10-20 \mu\text{m}$ and a sharp peak around $0.1 \mu\text{m}$.

图 1 实施例 1(Fresh) 的总细孔容积的测定结果

报告日期: 2008 年 2 月 12 日

分析日期: 2008 年 2 月 12 日

康塔公司 (Quantachrome Corporation)

Quantachrome Poremaster for Windows® Data Report

version 3.0

样品 ID(Sample ID)	TEST-X	文件名称(File Name)	S821202B.PRM
样品重量(Sample Weight)	0.4665 克	总样品容积(Bulk Sample Volume)	1.0000cc
样品描述(Sample Description)			
评价(Comments)			
Hg 表面张力(Hg Surface Tension)	480.00erg/cm ²	Hg 接触角度(Hg Contact Angle) (I) 140.00°, (E) 140.00°	
体积最小增量(Minimum Delta Vol.)	0.000 % FS	移动点平均(Moving Point Avg.) 51(扫描模式: Scan Mode)	
操作者(Operator)	Masumoto	用样品重量标准化汞容积(Mercury volume normalized by sample weight)	

标准化容积 vs. 细孔尺寸

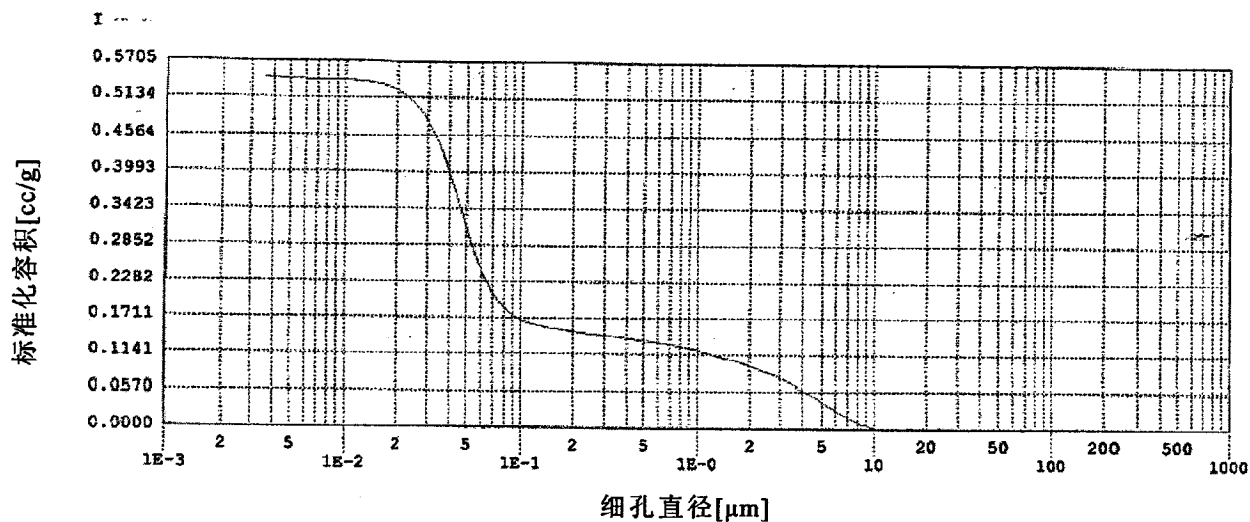


图 2 实施例 1 (1000℃、烧制 3 小时) 的总细孔容积的测定结果

报告日期: 2008 年 1 月 30 日

分析日期: 2008 年 1 月 30 日

康塔公司 (Quantachrome Corporation)

Quantachrome Poremaster for Windows® Data Report

version 3.0

样品 ID(Sample ID)	TEST-A	文件名称(File Name)	S813001A.PRM
样品重量(Sample Weight)	0.3243 克	总样品容积(Bulk Sample Volume)	1.0000cc
样品描述(Sample Description)			
评价(Comments)			
Hg 表面张力(Hg Surface Tension)	480.00erg/cm ²	Hg 接触角度(Hg Contact Angle) (I) 140.00°, (E) 140.00°	
体积最小增量(Minimum Delta Vol.)	0.000 % FS	移动点平均(Moving Point Avg.) 51(扫描模式: Scan Mode)	
操作者(Operator)	Masumoto	用样品重量标准化汞容积(Mercury volume normalized by sample weight)	

标准化容积 vs. 细孔尺寸

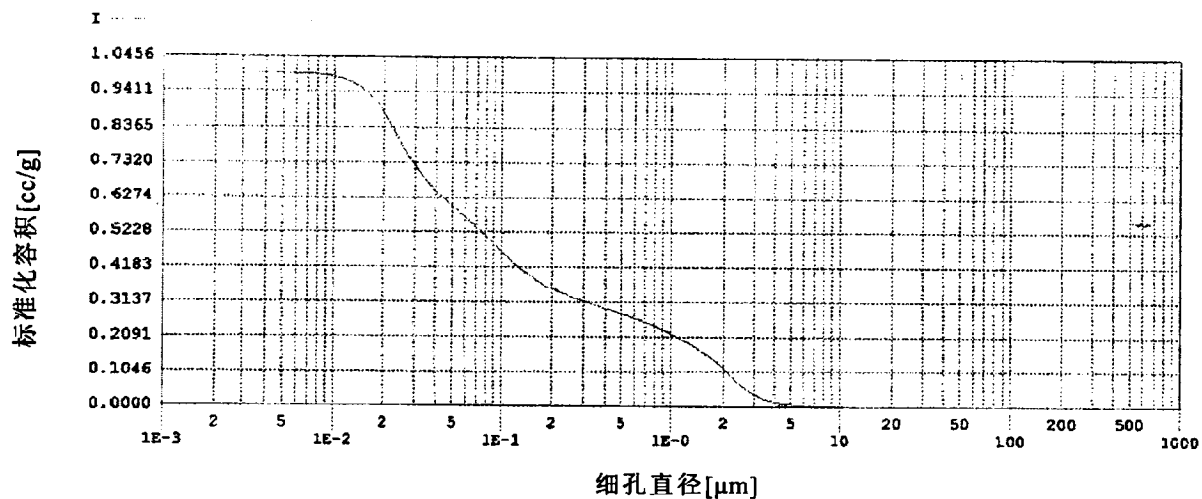


图 3 比较例 1 (Fresh) 的总细孔容积的测定结果

报告日期: 2008 年 2 月 12 日

分析日期: 2008 年 2 月 12 日

康塔公司 (Quantachrome Corporation)

Quantachrome Poremaster for Windows® Data Report
version 3.0

样品 ID(Sample ID)	TEST-W	文件名称(File Name)	S821202A.PRM
样品重量(Sample Weight)	0.3209 克	总样品容积(Bulk Sample Volume)	1.0000cc
样品描述(Sample Description)			
评价(Comments)			
Hg 表面张力(Hg Surface Tension)	480.00erg/cm ²	Hg 接触角度(Hg Contact Angle) (I) 140.00°, (E) 140.00°	
体积最小增量(Minimum Delta Vol.)	0.000 % FS	移动点平均(Moving Point Avg.) 5I(扫描模式: Scan Mode)	
操作者(Operator)	Masumoto	用样品重量标准化汞容积(Mercury volume normalized by sample weight)	

标准化容积 vs. 细孔尺寸

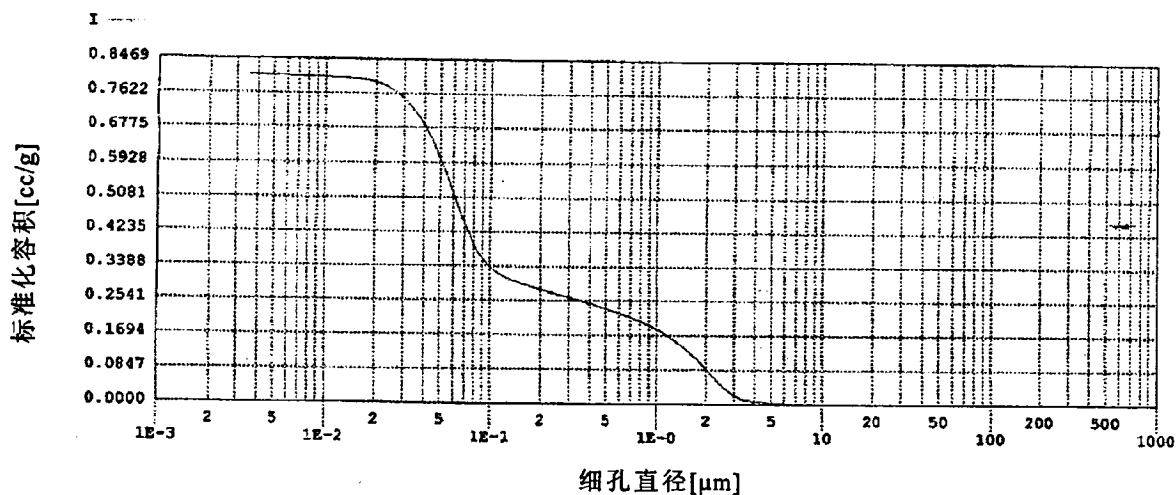


图 4 比较例 1 (1000℃、烧制 3 小时) 的总细孔容积的测定结果