

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200480033619.7

[51] Int. Cl.

B01J 23/56 (2006.01)

B01J 23/58 (2006.01)

B01D 53/94 (2006.01)

F01N 3/10 (2006.01)

[45] 授权公告日 2010 年 1 月 27 日

[11] 授权公告号 CN 100584453C

[22] 申请日 2004.11.12

[21] 申请号 200480033619.7

[30] 优先权

[32] 2003.11.14 [33] JP [31] 385707/2003

[86] 国际申请 PCT/JP2004/017210 2004.11.12

[87] 国际公布 WO2005/046865 日 2005.5.26

[85] 进入国家阶段日期 2006.5.15

[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 竹岛伸一

[56] 参考文献

CN1038032A 1989.12.20

EP1121979A1 2001.8.8

EP1172139A1 2002.1.16

DE4003939A1 1991.8.14

CN1018048A 1988.5.4

审查员 吕慧敏

[74] 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限责
任公司

代理人 代易宁 陆 弋

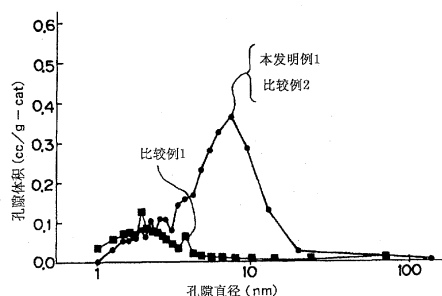
权利要求书 3 页 说明书 14 页 附图 5 页

[54] 发明名称

废气净化催化剂及其生产方法

[57] 摘要

一种废气净化催化剂，通过将铂微粒的催化活性保持在满意的状态，因此具有极好的耐热性和抗硫能力。此废气净化催化剂中，在基质上形成涂层，该涂层包含铈和用来稳定所述铈的氧化物的金属氧化物的复合氧化物、以及不含有铈元素的氧化物；该基质上携带铂微粒。所述复合氧化物具有 0.1 cc/g 或更大的孔隙体积，并且在所述复合氧化物上的电子受容点选择性地吸附所述铂微粒。



1. 一种废气净化催化剂，其中在基质上形成涂层，该涂层包含铈和用来稳定所述铈的氧化物的金属氧化物的复合氧化物、以及不含有铈元素的氧化物；该基质上携带铂微粒，其特征在于：

所述复合氧化物具有 0.1cc/g 或更大的孔隙体积；

在所述复合氧化物上的电子受容点选择性地吸附所述铂微粒，所述电子受容点通过接受来自有机铂溶液中铂微粒的电子而带电荷成为相对负极性；以及

所述不含有铈元素的氧化物为氧化铝、氧化锆和氧化钛中的任意一种。

2. 如权利要求 1 所述的废气净化催化剂，其特征在于：
还携带有 NO_x 储存微粒。

3. 如权利要求 2 所述的废气净化催化剂，其特征在于：
所述 NO_x 储存微粒由碱金属和碱土金属中的至少一种组成。

4. 如权利要求 1 至 3 任意一项所述的废气净化催化剂，其特征在于：
所述复合氧化物为铈-锆复合氧化物。

5. 如权利要求 1 至 3 任意一项所述的废气净化催化剂，其特征在于：
还携带有铈微粒。

6. 一种废气净化催化剂，其中在基质上形成涂层，该涂层包含铈和用来稳定所述铈的氧化物的金属氧化物的复合氧化物、以及不含有铈元素的氧化物；该基质上携带铂微粒，其特征在于：

所述复合氧化物的铈含量为关于所含有的金属原子的总摩尔数的

30mol%或更少；

在所述复合氧化物上的电子受容点选择性地吸附所述铂微粒，所述电子受容点通过接受来自有机铂溶液中铂微粒的电子而带电荷成为相对负极性；以及

所述不含有铈元素的氧化物为氧化铝、氧化锆和氧化钛中的任意一种。

7. 如权利要求 6 所述的废气净化催化剂，其特征在于：
还携带有 NO_x 储存微粒。

8. 如权利要求 7 所述的废气净化催化剂，其特征在于：
所述 NO_x 储存微粒由碱金属和碱土金属中的至少一种组成。

9. 如权利要求 6 至 8 任意一项所述的废气净化催化剂，其特征在于：
所述复合氧化物为铈-锆复合氧化物。

10. 如权利要求 6 至 8 任意一项所述的废气净化催化剂，其特征在于：
还携带有铈微粒。

11. 如权利要求 6 至 8 任意一项所述的废气净化催化剂，其特征在于：
所述不含有铈元素的氧化物为氧化铝和氧化锆中的任意一种。

12. 一种废气净化催化剂，其中在基质上形成涂层，该涂层包含铈和用来稳定所述铈的氧化物的金属氧化物的复合氧化物、以及不含有铈元素的氧化物；该基质上携带铂微粒，其特征在于：

通过将有机铂的水溶液注入形成在所述基质上的所述涂层和烧结所述涂层，使得在所述复合氧化物的电子受容点携带铂微粒，所述电

子受容点通过接受来自有机铂溶液中铂微粒的电子而带电荷成为相对负极性；

所述不含有铈元素的氧化物为氧化铝、氧化锆和氧化钛中的任意一种。

13. 一种用于生产废气净化催化剂的方法，在该催化剂中，基质上形成涂层，该涂层包含铈和用来稳定所述铈的氧化物的金属氧化物的复合氧化物、以及不含有铈元素的氧化物；该基质上携带铂微粒，其特征在于：

所述复合氧化物的铈含量为关于所含有的金属原子的总摩尔数的30mol%或更少；

所述涂层的形成步骤为，首先将携带在所述复合氧化物的电子受容点选择性吸附的所述铂微粒的第一种粉末和其上携带铈的第二种粉末混合成浆液，将该浆液涂于基质之上，然后干燥并烧结该浆液，其中所述电子受容点通过接受来自有机铂溶液中铂微粒的电子而带电荷成为相对负极性；以及

所述不含有铈元素的氧化物为氧化铝、氧化锆和氧化钛中的任意一种。

14. 如权利要求 13 所述的用于生产废气净化催化剂的方法，其特征在于：

所述第一种粉末的制备步骤为，将具有 0.1cc/g 或更大的孔隙体积的所述复合氧化物粉末、不含有铈元素的氧化物粉末和有机铂的水溶液混合制成浆液，然后干燥并烧结该制备的浆液。

废气净化催化剂及其生产方法

技术领域

本发明涉及一种催化剂及其生产方法，此催化剂用于净化内燃机如汽油机或柴油机的废气；更详细地说，涉及一种催化剂，其基质表面上形成包含氧化铈（二氧化铈）的涂层，且基质上携带一种贵金属铂（Pt）的微粒。

背景技术

这种催化剂的能力来源于二氧化铈储存氧气的能力（OSC），即使当废气混合物在催化剂成分附近稍有波动时，此催化剂即被激活，将废气中所包含的一氧化碳（CO）或碳氢化合物（HC）氧化，并减少氮氧化物（NO_x）的含量。因此，可知此含有二氧化铈的催化剂具有极好的净化废气的能力。由于氧气的吸收是一个放热反应，并且催化剂的升温有助于更早地呈现其催化活性，因此，可知二氧化铈是一种很好的辅助催化剂。

在涂层中使用二氧化铈的情况下，同时使用了另一种金属氧化物来保持稳定性。具体的说，为二氧化铈与锆（Zr）形成一种复合氧化物。日本公开专利 No.10-194742 揭露了铈（Ce）-锆（Zr）复合氧化物的一例。

这里的铈-锆复合氧化物用作为一种辅助催化剂来说，不仅是一种三元催化剂，而且是一种储存还原型的 NO_x 净化催化剂。具体的说，这种储存还原型的 NO_x 净化催化剂携带一种 NO_x 储存物质，与铈-锆复合氧化物一起将 NO_x 在一个氧化气氛中以硝酸盐的形式储存起来，而不是将 NO_x 在还原气氛中释放。如果在为了提高燃油经济性在高空燃比下由于所谓的“稀燃运转”使 NO_x 增多的发动机中，使用这种催

化剂来作为废气净化催化剂，那么通过将 NO_x 在氧化气氛中利用 NO_x 储存物质以硝酸盐的形式储存起以及在还原气氛中将 NO_x 释放并还原，可以进行净化。

迄止到此所描述的储存还原型 NO_x 净化催化剂中，还可以利用铂等类似的催化微粒来部分氧化废气中所含有的硫氧化物，并且将其以硫酸盐的形式存储在 NO_x 储存物质中。这种硫酸盐在化学上比碳酸盐或硝酸盐更为稳定，因此即使在高温还原气氛下，它也不会轻易地从 NO_x 的储存物质中被释放出去。换句话说，现有技术下的储存还原型 NO_x 净化催化剂的问题就在于很容易硫中毒，从而造成其催化活性随时间推移而减弱。

发明内容

本发明的设计考虑到了上述的技术问题，其目标在于提供一种防止其活性由于硫中毒而降低并且有很好热稳定性的废气净化催化剂。

本发明所述的废气净化催化剂的特征在于，铈-锆复合氧化物具有 0.1cc/g 或更大的孔隙体积，并且在此复合氧化物上的电子受容点选择性地吸附铂微粒。

这些电子受容点为接受来自铂微粒的电子而带电荷形成相对负极性的部分或酸性点。为了使铂微粒能够被有选择性地吸附在电子受容点处，可将有机铂的水溶液注入含有铈-锆复合氧化物的涂层，然后干燥并烧结。另外，还可以将铈-锆复合氧化物粉末和有机铂水溶液混合成浆液，然后干燥并烧结该浆液。

所以，如本发明所述的废气净化催化剂，在其特定的表面积上增加所述复合氧化物，该复合氧化物具有选择性地吸附在电子受容点上的铂微粒。因此，不仅能够抑制铂微粒的所谓“氧化或迁移”，而且能够在持续高温后将低温催化剂活性提高至三元催化剂的程度。

此外, 根据本发明还提供一种废气净化催化剂, 其中在基质上形成涂层, 该涂层包含铈和用来稳定所述铈的氧化物的金属氧化物的复合氧化物、以及不含有铈元素的氧化物; 该基质上携带铂微粒。所述废气净化催化剂的特征在于, 所述复合氧化物的铈含量为关于所含有的金属原子的总摩尔数的 30mol%或更少, 并且在所述复合氧化物上的电子受容点选择性地吸附所述铂微粒。

因此, 如本发明所述的废气净化催化剂, 其复合氧化物中的铈含量较低, 即贫铈。所以, 不仅铈或其氧化物主要存在于复合氧化物微粒的表层上, 而且另一种合金的金属氧化物如氧化锆也是稳定的, 从而使得硫氧化物 (SO_x) 易于离开二氧化铈。相应的, 可促进由二氧化铈转移的水煤气中所生成的还原物质如氢等来除去硫酸盐。这种硫成分的释放反应即使在低温下也能发生, 因而提高了低温下的废气净化功能。另一方面, 铂微粒被有选择性地吸附在前述复合氧化物的电子受容点处, 使得铂微粒的外表面带电荷形成正极。因此, 即使在暴露在高温下之后, 也会阻止铂微粒与空气中的氧气结合, 从而保持良好的催化活性。此外, 铂微粒对二氧化铈或其附近有很强的附着力, 从而使其在迁移和烧结的时候受到抑制。因此, 低温下的催化活性也能保持在满意的水平。

在本发明中, 还可携带有 NO_x 储存微粒。

若携带这种 NO_x 储存物质, 则通过还原物质可以除去附着于 NO_x 储存物质的硫氧化物, 所述还原物质可以是例如由二氧化铈的水煤气转移反应产生的氢。此外即使经过持续高温后, 在低温下铂微粒的催化活性也能保持在满意的水平, 这样得到的催化剂具有极好的 NO_x 净化能力。

在本发明中, 除铂微粒之外, 还可携带铈微粒。一种生产这种废

气净化催化剂的方法的特征在于，铈和用来稳定所述铈的氧化物的金属氧化物的复合氧化物中，铈含量为关于所含有的金属原子的总摩尔数的 30mol%或更少；并且所述涂层的形成步骤为，将携带在所述复合氧化物的电子受容点选择性吸附的所述铂微粒的第一种粉末和其上携带铈的第二种粉末混合成浆液，并将该浆液涂于基质之上。

如本生产方法所述，如需生产既含铂微粒又含铈微粒作为催化微粒的催化剂，尽管铈氧化物具有很高的电负性，也应预先在含有二氧化铈的复合氧化物中、在电子受容点携带铂微粒。这样能够抑制或避免铂微粒承载在铈微粒上，从而可能提供一种能够保持铂与铈催化微粒各自的催化活性、同时在低温下有极好催化活性的催化剂。

附图说明

图 1 为本发明例 1 与比较例 1 和 2 的各废气净化催化剂的涂层孔隙体积分布图。

图 2 为本发明例 1 与比较例 1 和 2 作为三元催化剂时净化能力的测量结果比较图。

图 3 为本发明例 2 与比较例 3 和 4 的各废气净化催化剂的涂层孔隙体积分布图。

图 4 为本发明例 2 与比较例 3 和 4 的各废气净化催化剂在硫中毒和再生后的 NO_x 净化百分比的度量结果比较图。

图 5 为本发明例 2 与比较例 3 和 4 的各废气净化催化剂经历热过程后的 NO_x 净化百分比的度量结果比较图。

图 6 为本发明例 2 与比较例 4 的各废气净化催化剂在硫中毒并再生后、热老化后的 NO_x 净化百分比的度量结果比较图。

图 7 为使用本发明例 3 与比较例 5 的废气净化催化剂稀烯/浓混合气燃烧运转时低温下 NO_x 净化百分比的度量结果比较图。

图 8 为如本发明所述的废气净化催化剂的结构示意图。

具体实施方式

下面将详细地描述本发明。在本发明的废气净化催化剂中，如示意图 8 所示，基质 1 在其上形成有包含二氧化铈的涂层 2，并携带铂微粒。只要该基质 1 是多孔并具有良好耐热性，它可为单块或片状形状。如用堇青石制成的基质可为一例。

涂层 2 中包含的二氧化铈本身并没有足够的稳定性，因此需要使用另一种金属氧化物一起来保持稳定。如氧化锆即为一例，本发明中以铈-锆复合氧化物举例说明。

此铈-锆复合氧化物中的铈含量为关于复合氧化物中含有的金属原子的总摩尔数的 30mol%或更少。此含量最好为 0.1 到 25mol%，若为 0.5 到 10mol%则更好。这是因为二氧化铈主要存在于表面附近，这样有利于促进硫氧化物的释放，从而促进二氧化铈的水煤气转移反应。

在涂层 2 上，除了前述的铈-锆复合氧化物之外，还可混合一种不含铈的氧化物，如氧化铝、氧化锆或二氧化钛等不含铈的氧化物。

用来充当催化微粒的铂微粒被有选择性地吸附在前述铈-锆复合氧化物的电子受容点处。这些电子受容点为通过接受来自铂微粒的电子而带电荷形成相对负极性的部分或酸性点。具体的，这些部分位于二氧化铈中的氧原子处或其附近，因此可以估计，被吸附于电子受容点处的铂微粒将形成正极。

可以利用各种方法来使得电子受容点吸附铂微粒。其中一种方法是，将前述的铈-锆复合氧化物和不含铈的氧化物 γ -氧化铝的浆液涂（wash-coat）在基质上，然后干燥并烧结，从而在基质上形成涂层。然后将例如 ISHIFUKU 金属工业有限公司的有机铂水溶液“SN”或“CN”（商标）含铂的溶液注入此涂层并烧结。这样，不可否认的，铂微粒会粘附于除了电子受容点以外的那些部分。

现有技术下的一例是含铂的硝酸基溶液（其形态为四个硝基配位在铂原子四周）。在此含铂溶液中，络离子形成负极，因此它们必须在正极的位置携带在载体上。然而，在铈-锆复合氧化物中，这些点很少，这样就造成铂微粒的携带效率很低，因此降低了效率。现有技术中，曾使用铂的氨络合物，其形态为四个铵离子配位在一个铂原子四周。这些络离子本身形成正极，因此很易吸附于铈-锆复合氧化物。然而络离子的可分解性很高，由于附近存在过量的铵离子，一旦当络离子被铈附近的氧所吸附，这些络离子就很易分解掉。这样就造成了其整个携带效率降低的问题。相反的，如果使用所谓的“选择性携带有机铂溶液”，如前述的 ISHIFUKU 金属工业有限公司的有机铂水溶液“SN”或“CN”，则铂微粒将被二氧化铈附近存在的氧所吸附，二氧化铈与铂微粒之间很容易地转移电子，因而提高了铂微粒的携带效率。

由上文所述，吸附在电子受容点的铂微粒将电子转移到二氧化铈，从而使得铂微粒形成正极。根据估计，其原因因为由于铈的特性造成了氧离子和铈离子之间的结合键比锆和氧离子之间的结合键弱。因此，即使在持续高温的情况下，氧气几乎不被铂微粒吸附，因此保持了铂微粒的催化活性。

以上是涉及到铂微粒周围的氧的研究。可以估计，铂微粒对其周围氧的吸附力很微弱，从而增强了由铂微粒周围的氧气或由 NO_x 产生的氧离子（或活性氧）的活性。这样活性增强提高了碳氢化合物（HC）的反应性，并提升了 NO_x 的释放和还原能力。此外，铂微粒几乎不会与氧气起化学反应，因此它们不会形成所谓的“氧化态”，而是在蒸汽压下保持低压状态。另外，铂微粒与二氧化铈的键间结合力很强，如共价键或配位键。可以估计铂微粒的迁移将被阻止。因此，铂微粒将很难烧结，从而其微粒直径将增大，同时铂微粒将被保持在二氧化铈附近，这样即使经过持续高温后，在低温下铂微粒的催化活性也能保持在满意的水平。

本发明所述的废气净化催化剂的实施例可为一储存还原型 NO_x 净化催化剂。为此，催化剂携带一种储存物质。这种 NO_x 储存物质含有碱金属如锂 (Li)、钠 (Na)、钾 (K) 和铷 (Rb) 以及碱土金属如镁 (Mg)、钙 (Ca)、锶 (Sr) 和钡 (Ba) 中的至少一种，最好的选择是 Li、K 和 Ba 其中的一种。这种 NO_x 储存物质携带于前述由铈-锆复合氧化物和不含铈的氧化物构成的涂层上。此形成处理最好在涂层已携带贵金属微粒之后，将前述碱金属或类似金属的醋酸盐或硝酸盐的溶液注入涂层，然后干燥并烧结该涂层。

如本发明所述的废气净化催化剂可形成三元催化剂。在这种情况下，铈-锆复合氧化物应调整为具有 0.1cc/g 或更大的孔隙体积。这里，孔隙体积由氮吸附量决定。如日本公开专利 No.2004-2652702 所述，通过所谓“微乳化方法”可得到这种结构的复合氧化物。具体的，形成前述复合氧化物的初级粒子或母体，然后使之凝聚而形成二级粒子。使这些二级粒子逐渐凝聚，从而在彼此之间形成足够大小的孔隙，然后再烧结。适当地控制包含二级粒子的胶粒子的胶体溶液的碱性度、pH 值和搅拌时间等可以调整这些二级粒子的间隔以及其凝聚过程。

即使在本发明所述的废气净化催化剂形成三元催化剂的情况下，如上文所述，铂微粒的烧结过程亦被抑制，从而在特定表面区域铂微粒增加。因此，此三元催化反应的各成分的净化百分比可得到提高，从而其废气净化能力可达到与增大贵金属微粒的携带量的类似效果。这里，三元催化反应对低温活性的改善并没有特殊的影响。

此发明中，除铂微粒外，还可同时使用其它贵金属微粒来作为催化微粒，并且此微粒在低温下具有很高的催化能力。因此，优选地可采用铑 (Rh) 微粒。在这种情况下，由于铑氧化物具有很高的电负性，当它与铂微粒混合在一起时，铂微粒可能粘附到铑氧化物微粒上，这是不希望得到的情况。此发明中，在我们称作铈-锆复合氧化物上携带铂微粒的微粒，与在 γ -氧化铝、铈-氧化锆或类似物上携带铑微粒的粉

末混合，然后涂于基质上。

具体的，将 ISHIFUKU 金属工业有限公司的有机铂水溶液 SN 或 CN（商标）注入前述的铈-锆复合氧化物粉末，然后烧结，从而形成在电子受容点处携带铂微粒的铈-锆复合氧化物粉末。

另一方面，将铈硝酸盐的水溶液注入前述的铈-锆复合氧化物粉末中，然后烧结，从而形成携带铈微粒的铈-锆复合氧化物粉末。另外，也可将铈硝酸盐的水溶液注入 γ -氧化铝粉末，然后烧结形成携带铈微粒的氧化物粉末。

这两种不同的粉末，也就是携带铂微粒的复合氧化物粉末以及携带铈微粒的氧化物粉末，两者中任一个混合成浆液，或者 γ -氧化铝和氧化铝溶胶与这两种粉末混合形成浆液。这种浆液涂在基质上然后干燥并烧结。

根据这些方法，即使在烧结时加热，铂微粒也牢固地吸附在铈-锆复合氧化物上的电子受容点处，因此基本不会发生迁移。此外，即使带正电，也阻止铂微粒被氧气吸附，从而铂微粒与铈微粒分别处于隔绝的状态，因而提高了其各自的催化能力。

（实施例 1）

已证实，增大构成涂层的铈-锆复合氧化物的孔隙体积能够提高三元催化剂的性能。

（本发明例 1）

在本发明例 1 中，铈-锆复合氧化物的初级粒子或母体由日本公开专利 No.2004-2652702 所述的微乳化方法所制造，然后使之凝聚形成二级粒子。在此凝聚过程中，二级粒子的凝聚过程受到控制，以制备具有 0.1cc/g 或更大的孔隙体积的铈-锆复合氧化物。将铈-锆复合氧化

物粉末、不含铈的氧化物 γ -氧化铝，和氧化铝溶胶与适量的离子交换水一起混合成浆液。将此浆液涂于用堇青石制成的单块基质上，干燥并烧结以形成涂层。将 11.5wt.% 的 ISHIFUKU 金属工业有限公司的有机铂水溶液 SN 或 CN (商标) 的水溶液按照 18 毫升/1 升基质的比例注入涂层，然后在 500℃ 的温度下烧结一小时以携带铂微粒。每 1L 基质的铂微粒携带量为 2g (即 2g/L)，每 1L 基质的二氧化铈携带量为 0.16mol (即 0.16mos/L)，在携带时的 pH 值为 8。这里，孔隙体积是通过现有技术的已知方法根据液氮的吸附来测量得到的。孔隙体积分布图如图 1 所示。

(比较例 1)

像本发明例 1 一样，其涂层由孔隙体积未经增大调整的铈-锆复合氧化物所形成。涂层使用铂硝酸盐的溶液 (也就是 5wt.% 的溶液) 来携带铂微粒。因此，这样所形成的孔隙体积为 0.1cc/g 或更小。如本发明例 1 一样标出孔隙体积的测量结果。孔隙分布图如图 1 所示。此外，铂微粒的携带量和二氧化铈含量与本发明例 1 相近。这里携带微粒时的 pH 值为 2。

(比较例 2)

比较例 2 与本发明例相似，除了其利用现有技术下含有铂的硝酸盐溶液来携带铂微粒。这里携带微粒时的 pH 值为 2。

为了证实本发明例和两个比较例中三元催化剂的性能，在汽油机的排气系统上使用三元催化剂进行了持续试验，该汽油机能够将空燃比调整为浓空燃比、理论空燃比和稀空燃比。试验中，通过将空燃比改变为理论空燃比附近和浓、稀空燃比的值，试验温度为约 1000℃，试验持续时间 5 小时。然后测量碳氢化合物 (HC)、一氧化碳 (CO) 以及 NO_x 各自被净化 50% 时的净化温度。测量结果如图 2 所示。

显然，从图 2 可以看出，增大孔隙体积能够提高催化剂的性能，

同时, 通过使用对于铂微粒具有所谓的“选择性吸附功能”的前述有机铂溶液, 在由铈-锆复合氧化物形成的涂层的电子受容点吸附铂微粒, 能够进一步提高催化剂的性能。通过分析, 这种提高是因为铂微粒与二氧化铈的接触面积增大, 因而促进了水煤气转移反应。由实例 1 结果所示, 此发明催化剂形成三元催化剂情况下, 将其铈-锆复合氧化物的孔隙体积设为 0.1cc/g 或更大。

(实施例 2)

证实了在铈-锆复合氧化物的电子受容点有选择性地吸附铂微粒产生的性能。

(本发明例 2)

本发明例 2 中, 铈-锆复合氧化物的初级粒子或母体由前述的微乳化方法所得, 然后使之凝聚形成二级粒子。在此凝聚过程中, 二级粒子的凝聚过程受到控制, 以制备具有 0.1cc/g 或更大的孔隙体积的铈-锆复合氧化物粉末。ISHIFUKU 金属工业有限公司的有机铂水溶液 SN 或 CN (商标名) 的 11.5wt.% 的水溶液按照 18 毫升/1 升基质的比例, 与铈-锆复合氧化物粉末、用作不含铈的氧化物的 γ -氧化铝、氧化铝溶胶和适量的离子交换水一起混合成浆液。将此浆液烘干, 然后在 500℃ 的温度下烧结一小时以形成第一种粉末。这样在此第一种粉末中, 铂微粒将吸附于铈-锆复合氧化物的电子受容点处。另一方面, 前述的铈-锆复合氧化物粉末、不含铈的氧化物 γ -氧化铝、氧化铝溶胶以及离子交换水和铈硝酸盐的水溶液一起混合成浆液, 然后干燥并烧结, 形成携带铈微粒的第二种粉末。这里, 孔隙分布如图 1 所示。

碾磨前述的携带铂微粒的第一种粉末与前述的携带铈微粒的第二种粉末, 并加入无机粘结剂如氧化铝溶胶和离子交换水, 混合成浆液。此浆液被涂于用堇青石制成的单块基质上以形成涂层。此涂层中的孔隙分布如图 3 所绘。此外, 此涂层浸渍于乙酸钡、乙酸钾和乙酸锂的水溶液中, 然后烘干并烧结, 形成携带 Ba、K 和 Li 作为 NO_x 储存物

质。

将形成涂层的铈-锆复合氧化物中的铈含量调节为关于上述复合氧化物中含有的金属原子的总摩尔数的 30mol%或更少。此外，每 1 升基质的铂微粒携带量为 2g（即 2g/L），每 1 升基质铑微粒的携带量为 0.5g（即 0.5g/L）。每一升基质上各 NO_x 储存物质的携带量为 Ba 0.2mols/L，K 0.1mols/L，以及 Li 0.1mols/L。

（比较例 3）

像前述本发明例 2 中的废气净化催化剂一样，使用经增大孔隙体积制备的铈-锆复合氧化物来在堇青石的单块基质上形成涂层。将形成涂层的铈-锆复合氧化物中的铈含量调整为关于上述复合氧化物含有的金属原子的总摩尔数的 30mol%或更少。将硝基类铂的水溶液（如四硝基铂铵化合物：浓度 6wt.%）注入此涂层中，然后烧结以携带铂微粒和铑微粒。此例中，复合氧化物的孔隙体积为 0.1cc/g 或更大。此外，如本发明例 2 一样携带 Ba、K 和 Li 或 NO_x 储存物质。各物质的携带量为：Pt 2g/L，Rh 0.5 g/L，Ba 0.2mols/L，K 0.1mols/L，以及 Li 0.1mols/L。

（比较例 4）

本例中，使用未经增大孔隙体积处理制备的铈-锆复合氧化物，在堇青石的单块基质上形成涂层。复合氧化物的孔隙体积为 0.1cc/g 或更小，孔隙分布如图 3 所绘。此外，为了使涂层中铈的元素数量等于前述本发明例 2 的元素数量，本例中提高了铈-锆复合氧化物中铈的浓度，同时减小了涂层的量，这样除了二氧化铈之外，相对增加了其他金属氧化物的量。此时的铈含量为本发明例 2 中的 5 倍，并将其调整为关于复合氧化物中含有的金属原子的总摩尔数的 30mol%或更少。将硝基类含铂的水溶液（如四硝基铂铵化合物：浓度 2wt.%）注入此涂层中，然后烧结以携带铂微粒和铑微粒。此处，如本发明例 2，携带 Ba、K 和 Li 或 NO_x 储存物质。各物质的携带量为：Pt 2g/L，Rh 0.5 g/L，Ba 0.2mols/L，K 0.1mols/L，以及 Li 0.1mols/L。

对前述本发明例 2 与前述各比较例 3 和 4 的废气净化催化剂进行抗硫性（也就是 S-resistance）试验。使每种催化剂每 1 升吸附 3g 硫，并在 650℃ 下，在不含硫的废气中对催化剂加热 10 分钟，以进行再生。同时，在发动机在空燃比为化学计量值的情况下，对产生的废气（或标准废气）进行 NO_x 净化百分比测量。NO_x 净化百分比测量结果如图 4 所示。

显然，如图 4 所示，在从低至高的整个温度变化范围内，本发明例 2 的净化百分比均高于比较例 3 和 4。尤其相对于其涂层铈含量低于本发明例 2 的比较例 3，在低温下（150℃ 至 250℃）NO_x 净化百分比提高得更多。估计这种改善是因为铂微粒附近产生的活性氧促进了硫成分的释放，这种活性氧由铈和还原气体如氢产生，原因如下：含铂溶液不同造成携带铂微粒的位置相异；本发明例 2 中的涂层形成于铈-锆复合氧化物分别携带铂微粒和铈微粒之后；以及尽管孔隙体积较大，铈含量依然较低。

接下来，对本发明例 2 与比较例 3 和 4 的废气净化催化剂进行耐热性试验。试验中，各催化剂在 800℃ 温度下，在稀空燃比（A/F）= 20 下持续 1 分钟，和在浓空燃比（A/F）= 14 下持续 1 分钟，在如此交替反复的气氛中加热，持续 5 小时用于耐热性试验。然后使用标准废气来测量 NO_x 净化百分比。具体的，通过连续升高流入各个催化剂的废气温度，来测量各温度下的 NO_x 净化百分比。测量结果如图 5 所示。

如图 5 所示，发现在 200℃ 至 500℃ 的温度范围内，本发明例 2 的 NO_x 净化百分比高于比较例 3 和 4 的废气净化催化剂。本发明例 2 与比较例 3 和 4 的主要区别在于，本发明例 2 使用所谓的“选择性吸附”铂微粒的溶液，以及铈-锆复合氧化物分别携带铂微粒和铈微粒。因此，可以估计，在本发明例 2 中抑制了“氧中毒”以及铂微粒的烧结，从

而即使在经历耐热过程后，铂微粒的催化活性也能保持在满意的水平。

此外，也对抗硫性进行了检验。在本发明例 2 与比较例 4 的催化剂各自经历耐热过程后，将各催化剂每 1 升中吸附 3g 硫而中毒，然后在 650℃ 温度下，在空燃比 $A/F=14$ 的废气中持续加热 10 分钟，以进行催化剂再生。此后，使用标准废气来测量 NO_x 的净化百分比。 NO_x 净化百分比的测量结果如图 6 所示。

显然，如图 6 所示，本发明例 2 的废气净化催化剂显示出高于比较例 4 的 NO_x 净化百分比，而且，本发明例 2 在 200℃ 至 500℃ 的温度范围内，对 NO_x 净化百分比的提高有显著的效果。简而言之，本发明例 2 有极好的释放硫的能力。可以估计，产生这种效果主要有以下几种原因：本发明例 2 的废气净化催化剂涂层中铈-锆复合氧化物中的铈含量较低；电子受容点选择性地吸附铂微粒，因此铂微粒形成正极；以及在迁移和烧结时，铂微粒上的硫受到抑制，因此如同氧气一样很容易被释放出去。

（实施例 3）

在柴油机条件下，对低温下 NO_x 的还原性进行检验。

（本发明例 3）

本发明例 3 中的废气净化催化剂与前述的本发明例 2 相似。具体的，形成涂层的铈-锆复合氧化物中的铈含量为关于上述复合氧化物中所含有的金属原子的总摩尔数的 30mol% 或更少。此外，铂微粒的携带量为 2g/L，铈微粒的携带量为 0.5g/L，其它各 NO_x 储存物质的携带量为：Ba 0.2mols/L，K 0.1mols/L，以及 Li 0.1mols/L。并且涂层的孔隙体积为 0.1cc/g 或更大。此例中，在铈-锆复合氧化物的电子受容点选择性地吸附铂微粒。

（比较例 5）

比较例 5 中使用的废气净化催化剂为前述比较例 3 中的催化剂。因此，认为铂微粒没有经过所谓的“选择性吸附”处理，并且铂微粒和铈微粒同时携带于涂层之上，使得铂微粒处于铈微粒之上。此例中，各携带物质的含量为：Pt 2g/L，Rh 0.5g/L，Ba 0.2mols/L，K 0.1mols/L，以及 Li 0.1mols/L。

试验中，对流入和流出催化剂的气体中碳元素浓度和 NO_x 浓度进行了测量。测量采用的实验气体含有癸烷作为还原剂，在 250℃ 温度下，在稀混合气条件（A/F=20，已转换为燃料的 A/F）下持续 20 秒钟，和在浓混合气条件（A/F=14，已转换为燃料的 A/F）下持续 5 秒钟，如此交替反复进行。测量结果如图 7 所示。

显然，如图 7 所示，在稀燃运转情况下，即铂微粒携带量少而且 NO_x 产出量多的条件下，本发明例 3 不仅提高了 HC 净化率，还提高了 NO_x 净化率。可以估计，在本发明例 3 中，由于铂微粒被有选择性地吸附在铈-锆复合氧化物的电子受容点处从而形成正极，使得所谓的铂微粒的“氧中毒”受到了抑制，因此即使在低温条件下，其催化活性也相当好。

工业应用性

本发明的催化剂可用于制造用于净化由燃料燃烧产生的废气的催化剂的领域，以及制造使用内燃机作为动力源的车辆的工业领域。

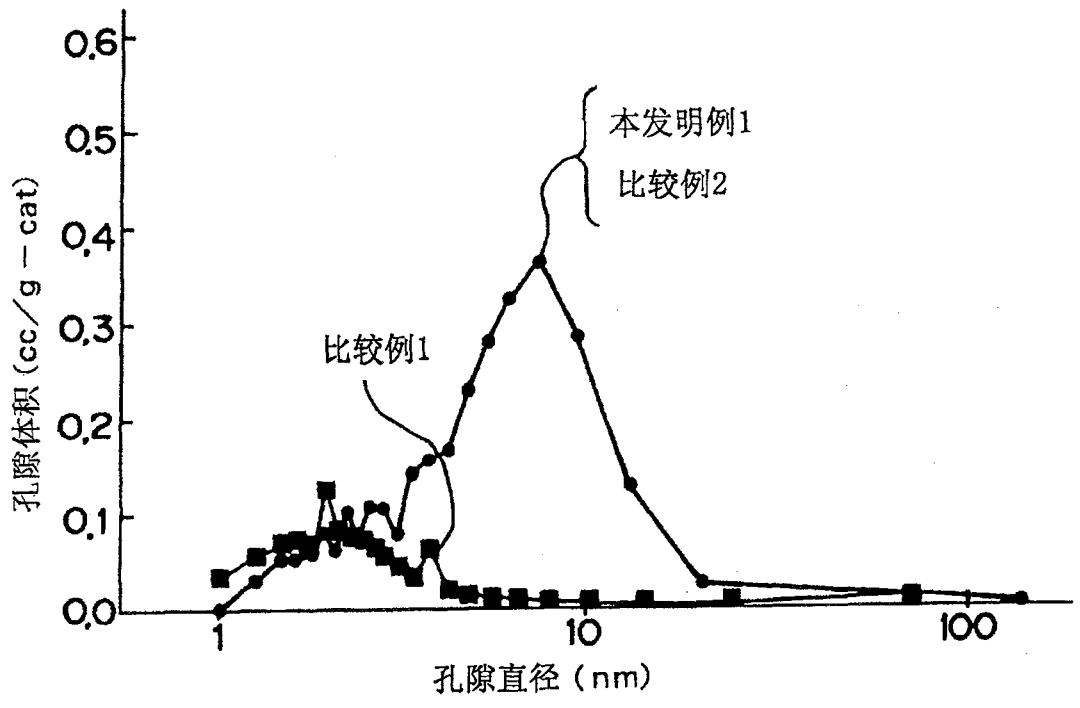


图1

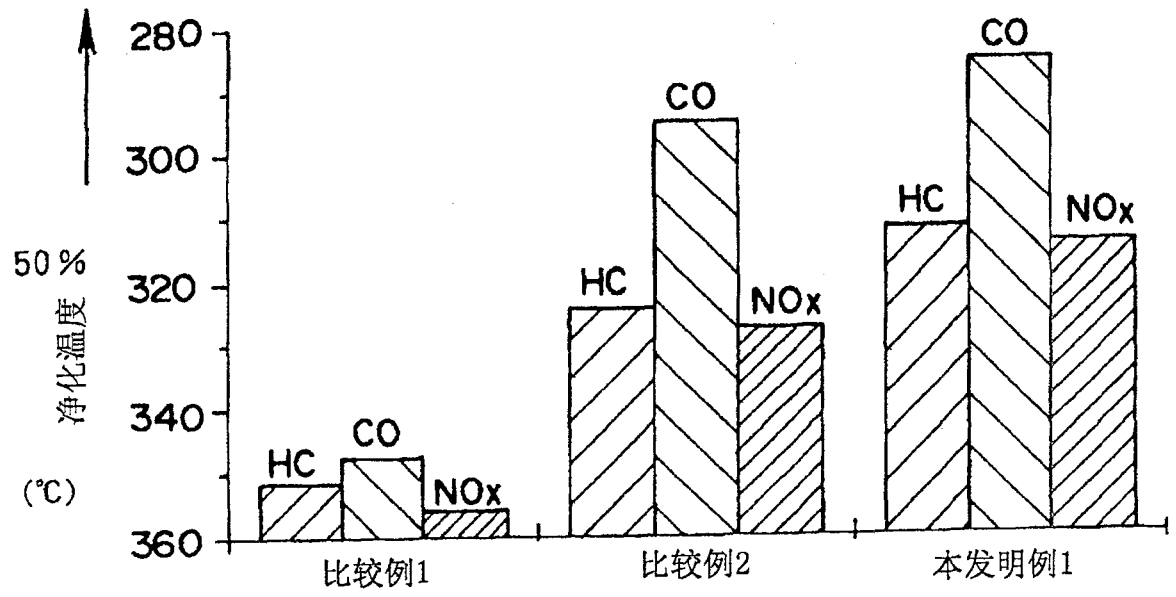


图2

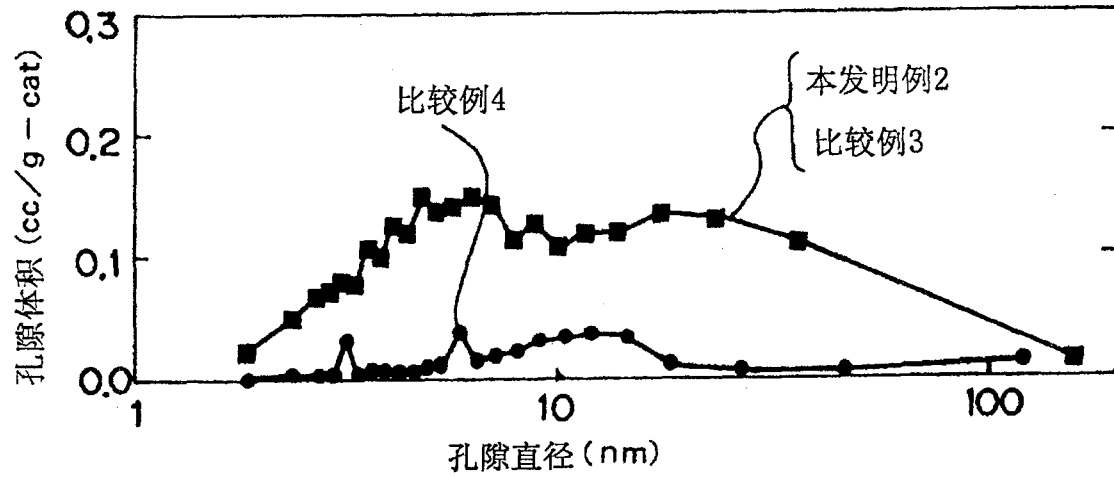


图3

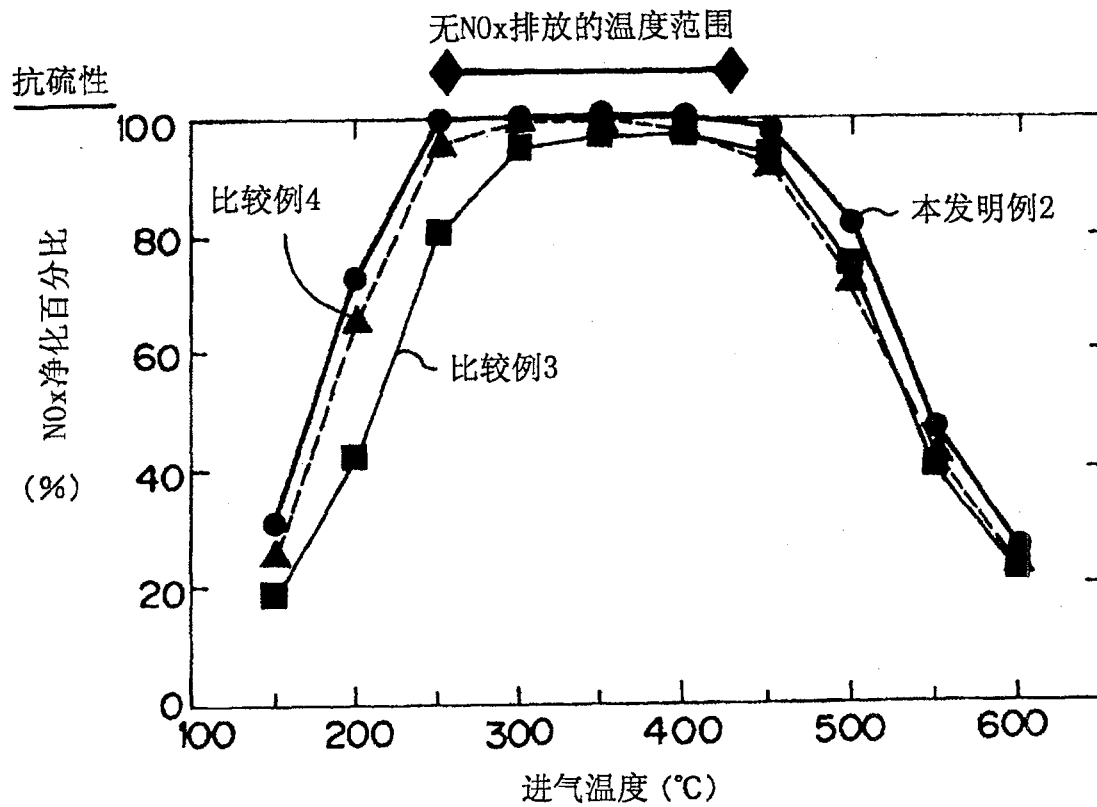


图4

耐热性

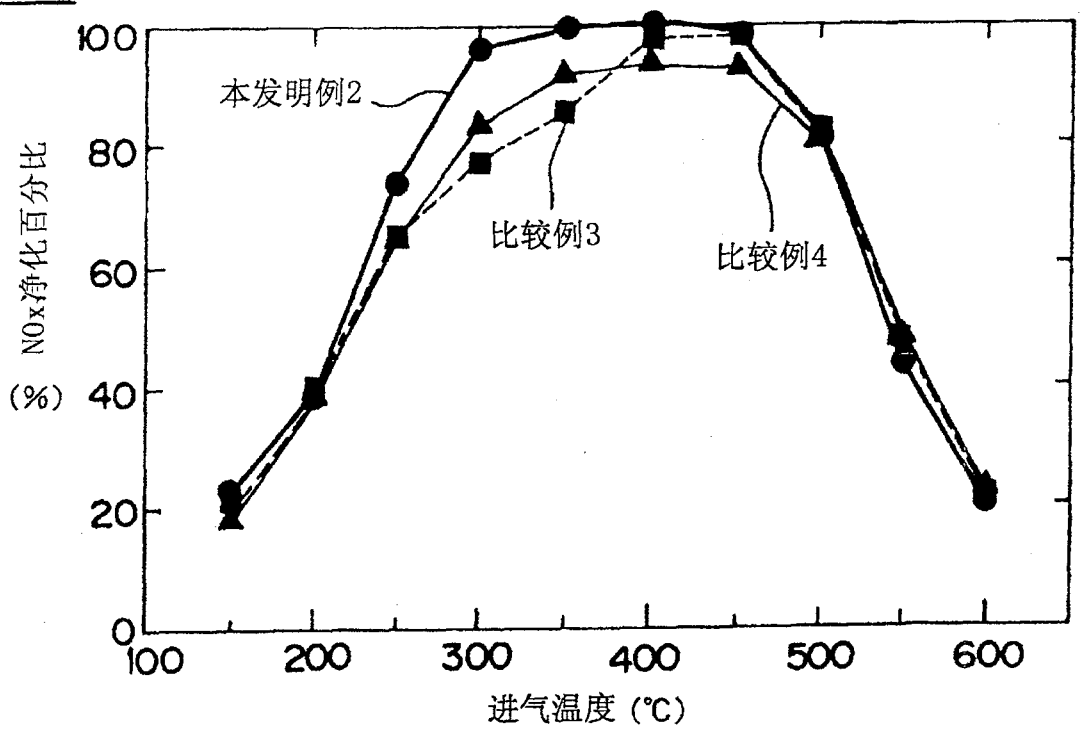


图5

热老化后的抗硫性

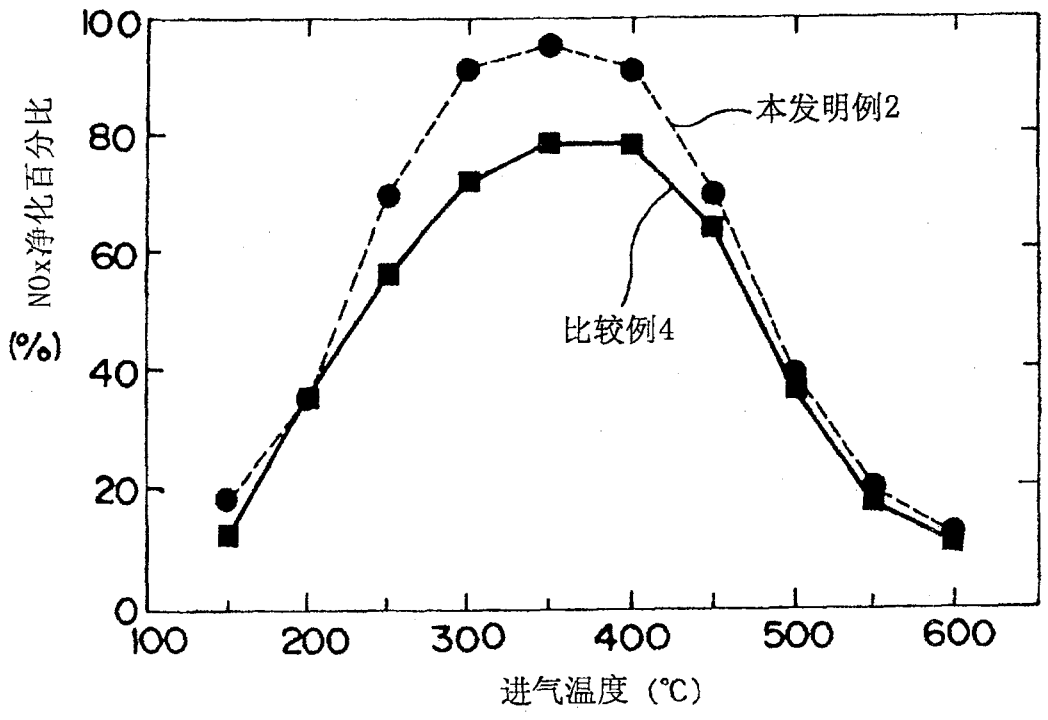


图6

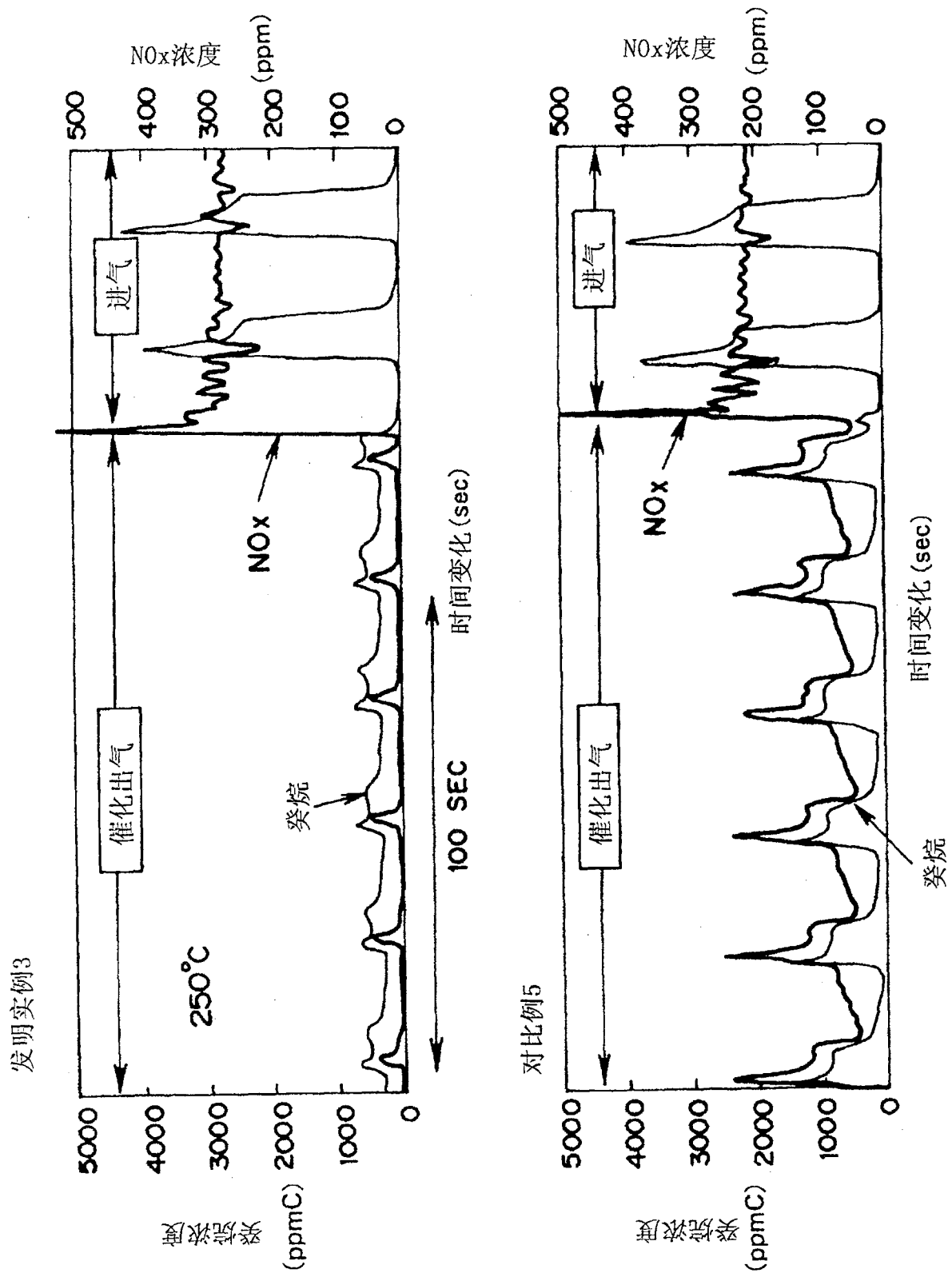


图7

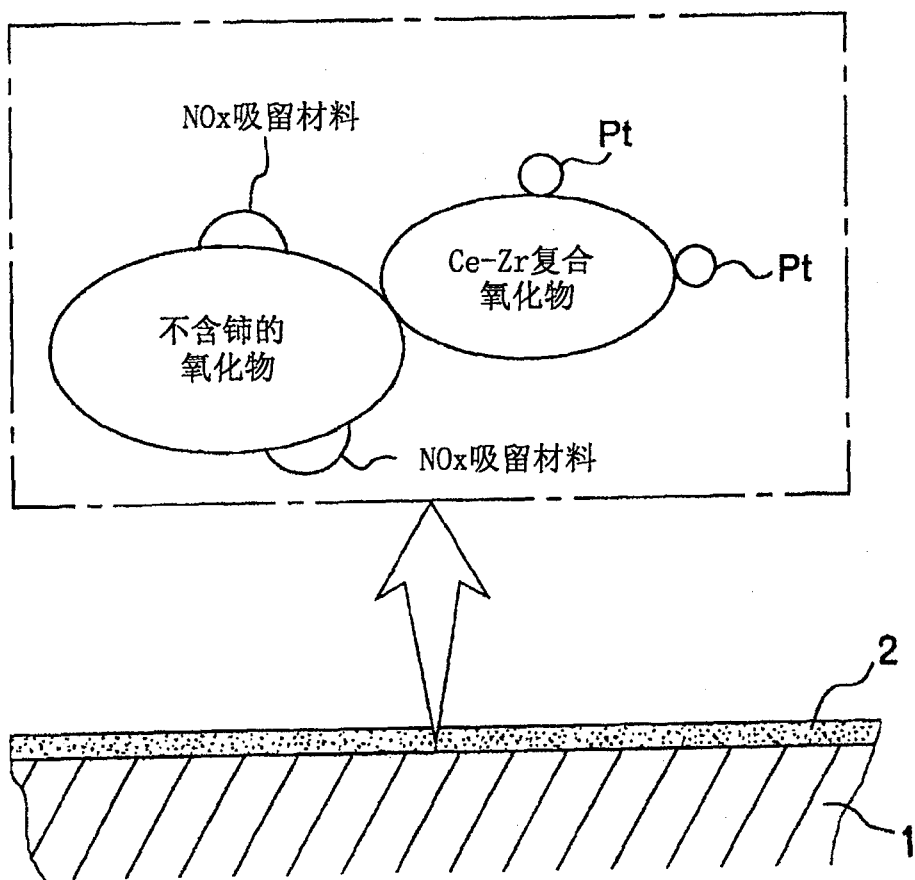


图8