



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 105983403 A

(43) 申请公布日 2016. 10. 05

(21) 申请号 201510067084. 5

B01D 53/86(2006. 01)

(22) 申请日 2015. 02. 09

B01D 53/56(2006. 01)

(71) 申请人 有研稀土新材料股份有限公司

地址 100088 北京市西城区新街口外大街2号

(72) 发明人 黄小卫 王琦 岳梅 钟强 王磊  
侯永可 崔梅生

(74) 专利代理机构 北京康信知识产权代理有限  
责任公司 11240

代理人 吴贵明 张永明

(51) Int. Cl.

B01J 23/10(2006. 01)

B01J 23/34(2006. 01)

B01J 23/83(2006. 01)

B01D 53/94(2006. 01)

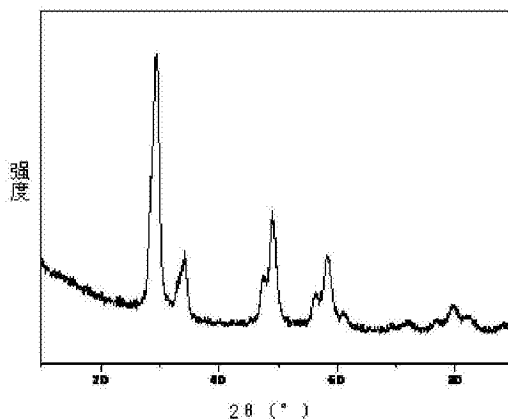
权利要求书2页 说明书12页 附图2页

(54) 发明名称

一种铈锆复合氧化物、其制备方法及催化剂的应用

(57) 摘要

本发明提供了一种铈锆复合氧化物、其制备方法及催化剂的应用。该铈锆复合氧化物具有复合相结构,包括氧化铈相和铈锆固溶体相,铈锆固溶体相的化学式为  $Ce_xZr_{1-x}M_yO_2$ , M 为除铈外的稀土元素、过渡金属元素和碱土金属元素中的一种或多种, x 为 15 ~ 85mol%, y 为 0 ~ 20mol%。由于氧化铈相和铈锆固溶体相具有不同的晶胞参数,使得氧化铈相和铈锆固溶体相具有不同的相晶界,从而减少了烧结颈的接触面积,在氧化铈相和铈锆固溶体相之间的协同或耦合作用下,铈锆复合氧化物具有较高的抗烧结性能,从而使得铈锆复合氧化物的高温稳定性得以提高。



1. 一种铈锆复合氧化物,其特征在于,所述铈锆复合氧化物具有复合相结构,包括氧化铈相和铈锆固溶体相,所述铈锆固溶体相的化学式为  $Ce_xZr_{1-x}M_yO_2$ ,M 为除铈外的稀土元素、过渡金属元素和碱土金属元素中的任一种或多种,x 为 15 ~ 85mol%,y 为 0 ~ 20mol%。

2. 根据权利要求 1 所述的铈锆复合氧化物,其特征在于,所述铈锆复合氧化物在 1000℃保温 4h 后,所述氧化铈相在所述铈锆复合氧化物中所占比例为 0.5 ~ 30vol%,优选为 3 ~ 20vol%。

3. 根据权利要求 1 所述的铈锆复合氧化物,其特征在于,所述铈锆复合氧化物包含有氧化铈针状颗粒和铈锆固溶体类球形颗粒,在 1000℃保温 4h 后,所述氧化铈针状颗粒的直径为 7 ~ 20nm,所述氧化铈针状颗粒的长度为 50 ~ 300nm,所述铈锆固溶体类球形颗粒的直径为 5 ~ 30nm,所述氧化铈针状颗粒在所述铈锆复合氧化物中所占体积比为 0.5 ~ 25vol%。

4. 根据权利要求 1 所述的铈锆复合氧化物,其特征在于,所述铈锆复合氧化物在 1000℃保温 4h 后的孔径为 5 ~ 45nm,优选为 10 ~ 40nm;所述铈锆复合氧化物在 1000℃保温 4h 后的比表面积大于 50m<sup>2</sup>/g。

5. 根据权利要求 1 所述的铈锆复合氧化物,其特征在于,所述铈锆复合氧化物在 800℃进行还原处理后,在 500℃下储氧量大于 600 μmolO<sub>2</sub>/g。

6. 根据权利要求 1 至 5 中任一项所述的铈锆复合氧化物,其特征在于,所述除铈外的稀土元素为 La、Pr、Nd、Y、Sm、Eu、Tb、Yb 中的任一种或多种;所述过渡金属元素为 Cu、Mn、Ni 中的任一种或多种;所述碱土金属元素为 Mg、Ca、Sr、Ba 中的任一种或多种。

7. 一种铈锆复合氧化物的制备方法,其特征在于,所述制备方法包括以下步骤:

步骤 S1、根据权利要求 1 至 6 中任一项所述的铈锆复合氧化物中的铈锆固溶体相的组分比例配置包含四价铈离子、锆离子及掺杂金属离子的料液 A,并根据所述铈锆复合氧化物中的氧化铈相所占比例配置三价铈离子溶液,以及向所述三价铈离子溶液中添加配合物以得到料液 B,其中,所述掺杂金属离子为所述铈锆复合氧化物中的 M,所述配合物含有铈离子的配离子;

步骤 S2、将所述料液 A、所述料液 B 与沉淀剂同时加入反应器中混合反应,调节 pH 在 7 ~ 13,得到沉淀浆料;

步骤 S3、对所述沉淀浆料进行陈化;

步骤 S4、将所述陈化后的所述沉淀浆料进行固液分离后获得沉淀物,并对所述沉淀物进行后处理后得到所述铈锆复合氧化物。

8. 根据权利要求 7 所述的制备方法,其特征在于,所述配合物为有机酸、有机胺或脂肪醇中的任一种或多种,优选为乙二胺四乙酸、柠檬酸、乙酸、水杨酸、对甲基苯甲酸或硬脂醇中的任一种或多种。

9. 根据权利要求 7 所述的制备方法,其特征在于,所述配合物的用量为所述三价铈离子溶液中的三价铈离子的摩尔量的 1% ~ 20%,优选为 3% ~ 10%。

10. 根据权利要求 7 所述的制备方法,其特征在于,所述沉淀剂包含碳酸氢镁溶液或铵、钠、钾中至少一种元素的氢氧化物、碳酸盐或碳酸氢盐中的至少一种,优选为氢氧化钠、氨水或碳酸氢铵中的至少一种。

11. 根据权利要求 7 所述的制备方法,其特征在于,所述步骤 S2 中,沉淀反应温度为

25 ~ 95℃, 反应时间为 0.5 ~ 10h。

12. 根据权利要求 7 所述的制备方法, 其特征在于, 所述步骤 S2 中, 调节 pH 在为 8 ~ 10。

13. 根据权利要求 7 所述的制备方法, 其特征在于, 所述步骤 S3 中, 陈化温度为 50℃ ~ 300℃, 陈化时间为 3 小时以上。

14. 根据权利要求 7 所述的制备方法, 其特征在于, 所述后处理包括干燥、焙烧、分级步骤中的至少一步; 当所述后处理包括焙烧时, 焙烧温度为 500 ~ 800℃, 焙烧时间为 1 ~ 10h。

15. 一种由权利要求 1 至 6 中任一项所述的铈锆复合氧化物制备而成的催化剂的应用, 其特征在于, 所述催化剂应用于机动车尾气净化、天然气催化燃烧、有机废气净化处理和工业废气脱硝处理。

## 一种铈锆复合氧化物、其制备方法及应用

### 技术领域

[0001] 本发明涉及铈锆复合氧化物技术领域,具体而言,涉及一种铈锆复合氧化物、其制备方法及应用。

### 背景技术

[0002] 随着国内外工业废气、机动车尾气排放标准越来越严格,对工业废气和机动车尾气净化催化剂的要求也越来越高。机动车作为流动污染源,在运行过程中尾气组分与性质不断发生变化,使得普通催化剂难于对机动车尾气进行有效净化处理,而由此开发出了含有铂、钯、铑贵金属的汽车尾气净化催化剂和摩托车尾气净化催化剂等,这些催化剂中使用了一种关键活性涂层材料,即铈锆复合氧化物材料。铈锆复合氧化物中的氧化铈具有价态可变性,在氧化或还原气氛中会发生 $Ce^{4+}$ 和 $Ce^{3+}$ 的变化,从而使得铈锆复合氧化物具有储放氧功能,可有效拓宽催化剂空燃比窗口,大幅提升汽车尾气催化剂的催化净化性能。铈锆复合氧化物应用在汽车尾气催化剂,还需要耐受尾气较高的劣化温度,保持材料结构和性能稳定性。因此具有高比表面、优良性能的铈锆复合氧化物目前在机动车尾气净化催化剂中广泛应用,已成为机动车尾气净化催化剂不可替代的关键材料。

[0003] 对于采用铈锆复合氧化物制备的催化剂而言,通常高比表面是十分必需的。然而在汽车尾气的高温作用下,铈锆复合氧化物的比表面会不断下降,性能也随之劣化。为适应更加严格的机动车尾气排放标准,开发高比表面、高稳定性、高储放氧铈锆复合氧化物成为必然趋势。然而,现有技术制备的铈锆复合氧化物的高温稳定性仍存在不足,从而影响铈锆复合氧化物的催化使用性能。专利CN101096012(B)提到了氧化铈和氧化锆基混合氧化物,其目的是为了提提高贵金属铂的分散性,而且这种混合物种氧化铈的比例为50vol%或更高,这种铈锆氧化物的抗老化性能较差,在1000℃老化3h氧化铈比例为80.6 vol%且比表面积仅为14.4m<sup>2</sup>/g。专利CN101024513B报道了一种具有棒状颗粒的铈锆复合氧化物,但是其对棒状颗粒产生的机理没有进行确切的阐述,棒状颗粒的比例也不可控,这对产品生产的稳定性和催化应用效果一致性受到了很大限制。

### 发明内容

[0004] 本发明的主要目的在于提供一种铈锆复合氧化物、其制备方法及应用,以提高铈锆复合氧化物的高温稳定性和催化应用效果。

[0005] 为了实现上述目的,根据本发明的一个方面,提供了一种铈锆复合氧化物,该铈锆复合氧化物具有复合相结构,包括氧化铈相和铈锆固溶体相,铈锆固溶体相的化学式为 $Ce_xZr_{1-x}M_yO_2$ ,M为除铈外的稀土元素、过渡金属元素和碱土金属元素中的任一种或多种,x为15~85mol%,y为0~20mol%。

[0006] 进一步地,铈锆复合氧化物在1000℃保温4h后,氧化铈相在铈锆复合氧化物中所占比例为0.5~30vol%,优选为3~20vol%。

[0007] 进一步地,铈锆复合氧化物包含有氧化铈针状颗粒和铈锆固溶体类球形颗粒,在

1000℃保温 4h 后,氧化铈针状颗粒的直径为 7 ~ 20nm,氧化铈针状颗粒的长度为 50 ~ 300nm,铈锆固溶体类球形颗粒的直径为 5 ~ 30nm,氧化铈针状颗粒在铈锆复合氧化物中所占体积比为 0.5 ~ 25vol%。

[0008] 进一步地,铈锆复合氧化物在 1000℃保温 4h 后的孔径为 5 ~ 45nm,优选为 10 ~ 40nm;铈锆复合氧化物在 1000℃保温 4h 后的比表面积大于 50m<sup>2</sup>/g。

[0009] 进一步地,铈锆复合氧化物在 800℃进行还原处理后,在 500℃下储氧量大于 600 μmolO<sub>2</sub>/g。

[0010] 进一步地,除铈外的稀土元素为 La、Pr、Nd、Y、Sm、Eu、Tb、Yb 中的任一种或多种;过渡金属元素为 Cu、Mn、Ni 中的任一种或多种;碱土金属元素为 Mg、Ca、Sr、Ba 中的任一种或多种。

[0011] 根据本发明的另一方面,还提供了一种铈锆复合氧化物的制备方法,该制备方法包括以下步骤:步骤 S1、根据本发明提供的铈锆复合氧化物中的铈锆固溶体相的组分比例配置包含四价铈离子、锆离子及掺杂金属离子的料液 A,并根据铈锆复合氧化物中的氧化铈相所占比例配置三价铈离子溶液,以及向三价铈离子溶液中添加配合物以得到料液 B,其中,掺杂金属离子为铈锆复合氧化物中的 M,配合物含有铈离子的配离子;步骤 S2、将料液 A、料液 B 与沉淀剂同时加入反应器中混合反应,调节 pH 在 7 ~ 13,得到沉淀浆料;步骤 S3、对沉淀浆料进行陈化;步骤 S4、将陈化后的沉淀浆料进行固液分离后获得沉淀物,并对沉淀物进行后处理后得到铈锆复合氧化物。

[0012] 进一步地,配合物为有机酸、有机胺或脂肪醇中的任一种或多种,优选为乙二胺四乙酸、柠檬酸、乙酸、水杨酸、对甲基苯甲酸或硬脂醇中的任一种或多种。

[0013] 进一步地,配合物的用量为三价铈离子溶液中的三价铈离子的摩尔量的 1% ~ 20%,优选为 3% ~ 10%。

[0014] 进一步地,沉淀剂包含碳酸氢镁溶液或铵、钠、钾中至少一种元素的氢氧化物、碳酸盐或碳酸氢盐中的至少一种,优选为氢氧化钠、氨水或碳酸氢铵中的至少一种。

[0015] 进一步地,步骤 S2 中,沉淀反应温度为 25 ~ 95℃,反应时间为 0.5 ~ 10h。

[0016] 进一步地,步骤 S2 中,调节 pH 在为 8 ~ 10。

[0017] 进一步地,步骤 S3 中,陈化温度为 50℃ ~ 300℃,陈化时间为 3 小时以上。

[0018] 进一步地,后处理包括干燥、焙烧、分级步骤中的至少一步;当后处理包括焙烧时,焙烧温度为 500 ~ 800℃,焙烧时间为 1 ~ 10h。

[0019] 根据本发明的又一方面,提供了一种由上述的铈锆复合氧化物制备而成的催化剂的应用,该催化剂应用于机动车尾气净化、天然气催化燃烧、有机废气净化处理和工业废气脱硝处理。

[0020] 应用本发明的技术方案,本发明提供的铈锆复合氧化物包含氧化铈相和铈锆固溶体相,由于氧化铈相和铈锆固溶体相具有不同的晶胞参数,使得氧化铈相和铈锆固溶体相具有不同的相晶界,从而减少了烧结颈的接触面积,在氧化铈相和铈锆固溶体相之间的协同或耦合作用下,铈锆复合氧化物具有较高的抗烧结性能,从而使得铈锆复合氧化物的高温稳定性得以提高。另外由于本发明具有复合相铈锆复合氧化物中针状氧化铈和类球形铈锆固溶体的存在,两种形貌颗粒相互支撑、相互作用,使得本发明铈锆复合氧化物具有较高的比表面,具有良好耐温性能的合适的孔道结构,并提高了铈锆复合氧化物的储氧能力,使

得由本发明铈锆复合氧化物制备的催化剂具有良好的催化应用性能和效果。

### 附图说明

[0021] 构成本申请的一部分的说明书附图用来提供对本发明的进一步理解,本发明的示意性实施例及其说明用于解释本发明,并不构成对本发明的不当限定。在附图中:

[0022] 图 1 示出了本发明实施例 4 提供的铈锆复合氧化物的 XRD 图谱;以及

[0023] 图 2 示出了本发明实施例 4 提供的铈锆复合氧化物(复合相)和现有技术提供的铈锆复合氧化物(单相)的催化性能的比较图;

[0024] 图 3 示出了本发明实施例 4 提供的铈锆复合氧化物的 TEM 图。

### 具体实施方式

[0025] 需要说明的是,在不冲突的情况下,本申请中的实施例及实施例中的特征可以相互组合。下面将参考附图并结合实施例来详细说明本申请。

[0026] 需要注意的是,这里所使用的术语仅是为了描述具体实施方式,而非意图限制根据本申请的示例性实施方式。如在这里所使用的,除非上下文另外明确指出,否则单数形式也意图包括复数形式,此外,还应当理解的是,当在本说明书中使用术语“包含”和/或“包括”时,其指明存在特征、步骤、操作、器件、组件和/或它们的组合。

[0027] 由背景技术可知,现有铈锆复合氧化物的高温稳定性存在不足,从而影响铈锆复合氧化物的催化使用性能。本发明的发明人针对上述问题进行研究,提出了一种铈锆复合氧化物,该铈锆复合氧化物具有复合相结构,包括氧化铈相和铈锆固溶体相,铈锆固溶体相的化学式为  $Ce_xZr_{1-x}M_yO_2$ , M 为除铈外的稀土元素、过渡金属元素和碱土金属元素中的一种或多种, x 为 15 ~ 85mol%, y 为 0 ~ 20mol%。

[0028] 本发明提供的铈锆复合氧化物包含氧化铈相和铈锆固溶体相,由于氧化铈相和铈锆固溶体相具有不同的晶胞参数,使得氧化铈相和铈锆固溶体相具有不同的相晶界,且从而减少了烧结颈的接触面积,在氧化铈相和铈锆固溶体相之间的协同或耦合作用下,铈锆复合氧化物具有较高的抗烧结性能,从而使得铈锆复合氧化物的高温稳定性得以提高。另外由于本发明具有复合相铈锆复合氧化物中针状氧化铈和类球形铈锆固溶体的存在,两种形貌颗粒相互支撑、相互作用,使得本发明铈锆复合氧化物具有较高的比表面,具有良好耐高温性能的合适的孔道结构,并提高了铈锆复合氧化物的储氧能力,使得由本发明铈锆复合氧化物制备的催化剂具有良好的催化应用性能和效果。

[0029] 上述除铈外的稀土元素为 La、Pr、Nd、Y、Sm、Eu、Tb、Yb 中的任一种或多种;过渡金属元素为 Cu、Mn、Ni 中的任一种或多种;碱土金属元素为 Mg、Ca、Sr、Ba 中的任一种或多种。

[0030] 为了进一步提高铈锆复合氧化物的高温稳定性,铈锆复合氧化物在 1000℃保温 4h 后,氧化铈相在铈锆复合氧化物中所占比例为 0.5 ~ 30vol%,优选为 3 ~ 20vol%。其中,氧化铈相在铈锆复合氧化物中所占比例可以通过 XRD 图谱分析获得。

[0031] 优选地,铈锆复合氧化物包含有氧化铈针状颗粒和铈锆固溶体类球形颗粒,在 1000℃保温 4h 后,氧化铈针状颗粒的直径为 7 ~ 20nm,氧化铈针状颗粒的长度为 50 ~ 300nm,铈锆固溶体类球形颗粒的直径为 5 ~ 30nm,氧化铈针状颗粒在铈锆复合氧化物中所占体积比为 0.5 ~ 25vol%。此时,由于针状氧化铈和类球形铈锆固溶体的存在,两种形貌

颗粒相互支撑、相互作用,使得本发明铈锆复合氧化物具有较高的比表面,具有耐温性能良好的合适的孔道结构,并提高了铈锆复合氧化物的储氧能力,使得由本发明铈锆复合氧化物制备的催化剂具有良好的催化应用性能和效果。

[0032] 为了进一步提高铈锆复合氧化物的稳定性,在一种优选实施方式中,铈锆复合氧化物在 1000℃保温 4h 后的孔径为 5 ~ 45nm,更优选为 10 ~ 40nm;铈锆复合氧化物在 1000℃保温 4h 后的比表面积大于 50m<sup>2</sup>/g。

[0033] 优选地,上述铈锆复合氧化物在 800℃还原处理后在 500℃下储氧量大于 600 μmolO<sub>2</sub>/g。其中,铈锆储氧量测试采用美国康塔 Chembet PULSAR TPR/TPD 化学吸附仪,氧脉冲滴定测试方法。

[0034] 根据本发明的另一方面,提供了一种铈锆复合氧化物的制备方法,该制备方法包括以下步骤:步骤 S1、根据本发明提供的铈锆复合氧化物中的铈锆固溶体相的组分比例配置包含四价铈离子、锆离子及掺杂金属离子的料液 A,并根据铈锆复合氧化物中的氧化铈相所占比例配置三价铈离子溶液,以及向三价铈离子溶液中添加配合物以得到料液 B,其中,掺杂金属离子为铈锆复合氧化物中的 M,配合物含有铈离子的配离子;步骤 S2、将料液 A、料液 B 与沉淀剂同时加入反应器中混合反应,调节 pH 在 7 ~ 13,使金属离子完全沉淀,得到沉淀浆料;步骤 S3、对沉淀浆料进行陈化;步骤 S4、将陈化后的沉淀浆料进行固液分离后获得沉淀物,并对沉淀物进行后处理后得到铈锆复合氧化物。

[0035] 上述制备方法得到的铈锆复合氧化物包含氧化铈相和铈锆固溶体相,氧化铈相和铈锆固溶体相具有不同的晶胞参数,使得氧化铈相和铈锆固溶体相具有不同的相晶界,且铈锆复合氧化物包含有氧化铈针状颗粒和铈锆固溶体类球形颗粒,两种不同形貌颗粒在空间形成支架结构,减少了烧结颈的接触面积,在氧化铈相和铈锆固溶体相之间的协同或耦合作用下,铈锆复合氧化物具有较高的抗烧结性能,从而使得铈锆复合氧化物的高温稳定性得以提高,铈锆复合氧化物并具有较高比表面和储氧能力,从而具有优异的催化应用性能。

[0036] 下面将更详细地描述根据本发明提供的铈锆复合氧化物的制备方法的示例性实施方式。然而,这些示例性实施方式可以由多种不同的形式来实施,并且不应当被解释为仅限于这里所阐述的实施方式。应当理解的是,提供这些实施方式是为了使得本申请的公开彻底且完整,并且将这些示例性实施方式的构思充分传达给本领域普通技术人员。

[0037] 首先,执行步骤 S1,即根据本发明提供的铈锆复合氧化物中的铈锆固溶体相的组分比例配置包含四价铈离子、锆离子及掺杂金属离子的料液 A,并根据铈锆复合氧化物中的氧化铈相所占比例配置三价铈离子溶液,以及向三价铈离子溶液中添加配合物以得到料液 B,其中,掺杂金属离子为铈锆复合氧化物中的 M,配合物含有铈离子的配离子

[0038] 配置 A 混合溶液使用的铈为四价硝酸铈或硝酸铈铵,锆盐为硝酸氧锆或氯化氧锆、其他掺杂金属离子为硝酸盐或氯化物。配置料液 B,所用的铈可为三价硝酸铈、氯化铈以及其他可溶性三价铈原料,所用配合物包括有机酸、有机胺、脂肪醇中的任一种或多种,优选为乙二胺四乙酸、柠檬酸、乙酸、水杨酸、对甲基苯甲酸、硬脂醇中的任一种或多种。配合物用量为三价铈离子摩尔量的 1% ~ 20%,优选为 3% ~ 10%。

[0039] 在该步骤中,料液 A 中使用四价铈原料的目的是为了使得铈锆固溶体相在反应过程中铈和锆在同一水平下沉淀结晶,由于四价铈和四价锆溶度积常数相近,开始沉淀的 pH

值相近,有利于铈锆固溶体相的固溶。向料液 B 中加入配合物,是为了改变铈的配位状态,在与沉淀剂反应的过程中有利于氧化铈相的形成,并且在配合物存在的条件下氧化铈相会发生材料自组装行为,陈化过程中颗粒之间产生取向连生的生长模式,容易形成棒状颗粒,通过控制料液 A 和料液 B 的比例来控制铈锆复合氧化物复合相中氧化铈相和铈锆固溶体相的比例。

[0040] 完成步骤 S1 后,执行步骤 S2,即将料液 A、料液 B 与沉淀剂同时加入反应器中混合反应,调节 pH 在 7 ~ 13,使金属离子完全沉淀,得到沉淀浆料。在该步骤中,沉淀反应温度为 25 ~ 95℃,反应时间为 0.5 ~ 10h。

[0041] 上述沉淀剂可包含碳酸氢镁溶液或铵、钠、钾中至少一种元素的氢氧化物、碳酸盐或碳酸氢盐中的至少一种,优选为氢氧化钠、氨水或碳酸氢铵中的至少一种。

[0042] 完成步骤 S2 后,执行步骤 S3,即对沉淀浆料进行陈化。对沉淀浆料进行陈化处理的步骤中,优选地,陈化处理的温度为 50℃ ~ 300℃,陈化处理的时间大于 3h。

[0043] 最后,执行步骤 S4,即将陈化后的沉淀浆料进行固液分离后获得沉淀物,并对沉淀物进行后处理后得到铈锆复合氧化物。优选地,后处理包括干燥、焙烧、分级步骤中的至少一步。焙烧处理的温度和时间可以根据实际需求进行设定,优选地,焙烧温度为 500 ~ 800℃,焙烧时间为 1 ~ 10h。

[0044] 本发明还提供一种由上述的铈锆复合氧化物制备而成的催化剂的应用,该催化剂应用于机动车尾气净化、天然气催化燃烧、有机废气净化处理和工业废气脱硝处理。

[0045] 由于氧化铈相和铈锆固溶体相具有不同的晶胞参数,使得氧化铈相和铈锆固溶体相具有不同的相晶界,且铈锆复合氧化物包含有氧化铈针状颗粒和铈锆固溶体类球形颗粒,两种不同形貌颗粒在空间形成支架结构,减少了烧结颈的接触面积,在氧化铈相和铈锆固溶体相之间的协同或耦合作用下,铈锆复合氧化物具有较高的抗烧结性能,从而使得铈锆复合氧化物的高温稳定性得以提高。另外由于本发明具有复合相铈锆复合氧化物中针状氧化铈和类球形铈锆固溶体的存在,两种形貌颗粒相互支撑、相互作用,使得本发明铈锆复合氧化物具有较高的比表面,具有良好耐温性能的合适的孔道结构,并提高了铈锆复合氧化物的储氧能力,使得由本发明铈锆复合氧化物制备的催化剂具有良好的催化应用性能和效果。

[0046] 下面将结合实施例进一步说明本发明提供的铈锆复合氧化物及铈锆复合氧化物的制备方法。

[0047] 实施例 1

[0048] 本实施例提供的铈锆复合氧化物的制备方法包括以下步骤:

[0049] 首先,按 Ce/Zr/Nd 的摩尔比为 35:61:4 进行配料,得到浓度为 1.5M 的四价硝酸铈、硝酸钆和硝酸氧锆铈锆固溶体相混合溶液 A(体积为 3L);然后配置浓度为 1.5M 的三价硝酸铈溶液作为氧化铈相原料溶液并添加占三价铈离子摩尔量 10% 乙二胺四乙酸以得到料液 B(体积为 160ml);接下来,通过并流加料的方式将 A 液、B 液与沉淀剂氨水进行混合沉淀反应,调节反应体系 pH 值为 10,反应时间 3 小时,反应温度为 60℃,得到铈锆复合氢氧化物沉淀浆料,将沉淀浆料在 50℃ 水浴条件下陈化 20h 后对沉淀浆料进行经过滤、洗涤、烘干以得到沉淀物;最后,将沉淀物在 600℃ 下焙烧 3 小时以得到铈锆复合氧化物。

[0050] 通过对得到铈锆复合氧化物在 1000℃ 保温 4h 后,通过 XRD 图谱分析,氧化铈相所



占比例为 5vol%，且铈锆复合氧化物包含有氧化铈针状颗粒和铈锆固溶体类球形颗粒，在 1000℃保温 4h 后，针状颗粒直径为 8～10nm，长为 120～150nm，类球形颗粒直径为 7～11nm；针状颗粒体积比占总量的 4vol%。平均孔径为 20.6nm；同时，铈锆复合氧化物在 800℃还原处理后在 500℃下储氧量为 656  $\mu\text{molO}_2/\text{g}$ 。

[0051] 铈锆固溶体相为  $\text{Ce}_{0.35}\text{Zr}_{0.61}\text{Nd}_{0.04}\text{O}_2$ ，铈锆复合氧化物的比表面积为 116.96 $\text{m}^2/\text{g}$ 。同时，对所得铈锆复合氧化物在 1000℃老化 4h 后测试铈锆复合氧化物的比表面积，测试结果表明复合氧化物的比表面积保持较高的水平（为 56.64 $\text{m}^2/\text{g}$ ），而按照现有技术制备，通过沉淀反应，对沉淀浆料进行固液分离，焙烧工序得到单一相的铈锆复合氧化物（组分为  $\text{Ce}_{0.35}\text{Zr}_{0.61}\text{Nd}_{0.04}\text{O}_2$ ）在 1000℃老化 4h 后比表面积仅为 47.98 $\text{m}^2/\text{g}$ ，储氧量为 525  $\mu\text{molO}_2/\text{g}$ ，形貌为单一球形。

#### [0052] 实施例 2

[0053] 首先，按 Ce/Zr/La 的摩尔比为 35:60:5 进行配料，得到浓度为 1.5M 的硝酸铈铵、硝酸镧和硝酸氧锆铈锆固溶体相混合溶液 A（体积为 3L）；然后配置浓度为 1.5M 的氯化铈溶液作为氧化铈相原料溶液并添加占三价铈离子摩尔量 3% 柠檬酸以得到料液 B（体积为 100ml）；接下来，通过并流加料的方式将 A 液、B 液与沉淀剂氢氧化钠进行混合沉淀反应，调节反应体系 pH 值为 9，反应时间 3 小时，反应温度为 60℃，得到铈锆复合氢氧化物沉淀浆料，将沉淀浆料装入高压反应釜内，在 200℃条件下水热陈化 3h，以得到铈锆复合氢氧化物沉淀浆料，并对沉淀浆料进行经过滤、洗涤、烘干以得到沉淀物；最后，将沉淀物在 500℃下焙烧 10 小时以得到铈锆复合氧化物。

[0054] 通过对得到铈锆复合氧化物在 1000℃保温 4h 后，通过 XRD 图谱分析，氧化铈相所占比例为 3vol%，且铈锆复合氧化物包含有氧化铈针状颗粒和铈锆固溶体类球形颗粒，在 1000℃保温 4h 后，针状颗粒直径为 9～13nm，长为 140～180nm，类球形颗粒直径为 10～14nm；针状颗粒体积比占总量的 2vol%。平均孔径为 29.7nm；同时，铈锆复合氧化物在 800℃还原处理后在 500℃下储氧量为 675  $\mu\text{molO}_2/\text{g}$ 。

[0055] 铈锆固溶体相为  $\text{Ce}_{0.35}\text{Zr}_{0.60}\text{La}_{0.05}\text{O}_2$ ，铈锆复合氧化物的比表面积为 120 $\text{m}^2/\text{g}$ 。同时，对所得铈锆复合氧化物在 1000℃老化 4h 后测试铈锆复合氧化物的比表面积，测试结果表明复合氧化物的比表面积保持较高的水平（为 57.48 $\text{m}^2/\text{g}$ ），而按照现有技术制备的铈锆复合氧化物（组分为  $\text{Ce}_{0.35}\text{Zr}_{0.6}\text{La}_{0.5}\text{O}_2$ ）在 1000℃老化 4h 后比表面积仅为 46.98 $\text{m}^2/\text{g}$ ，储氧量 540  $\mu\text{molO}_2/\text{g}$ ，形貌为单一球形。

#### [0056] 实施例 3

[0057] 首先，按 Ce/Zr/La/Pr 摩尔比为 34:58:4:4 进行配料，得到浓度为 1M 的硝酸铈铵、硝酸镧、硝酸锆和硝酸氧锆铈锆固溶体相混合溶液 A（体积为 2L）；然后配置浓度为 1M 的氯化铈溶液作为氧化铈相原料溶液并添加占三价铈离子摩尔量 14% 乙二胺四乙酸以得到料液 B（体积为 130mL）；接下来，通过并流加料的方式将 A 液、B 液与沉淀剂氢氧化钾进行混合沉淀反应，调节反应体系 pH 值为 12，反应时间 2 小时，反应温度为 95℃，得到铈锆复合氢氧化物沉淀浆料，将沉淀浆料装入高压反应釜内，在 300℃条件下水热陈化 12h，以得到铈锆复合氢氧化物沉淀浆料，并对沉淀浆料进行经过滤、洗涤、烘干以得到沉淀物；最后，将沉淀物在 600℃下焙烧 3 小时以得到铈锆复合氧化物。

[0058] 通过对得到铈锆复合氧化物在 1000℃保温 4h 后，通过 XRD 图谱分析，氧化铈相所

占比例为 6vol%，且铈锆复合氧化物包含有氧化铈针状颗粒和铈锆固溶体类球形颗粒，在 1000℃保温 4h 后，针状颗粒直径为 8 ~ 12nm，长为 130 ~ 160nm，类球形颗粒直径为 8 ~ 12nm；针状颗粒体积比占总量的 5vol%。平均孔径为 18.4nm；同时，铈锆复合氧化物在 800℃还原处理后在 500℃下储氧量为 660  $\mu\text{molO}_2/\text{g}$ 。

[0059] 铈锆固溶体相为  $\text{Ce}_{0.34}\text{Zr}_{0.58}\text{La}_{0.04}\text{Pr}_{0.04}\text{O}_2$ ，铈锆复合氧化物的比表面积为 132 $\text{m}^2/\text{g}$ 。同时，对所得铈锆复合氧化物在 1000℃老化 4h 后测试铈锆复合氧化物的比表面积，测试结果表明复合氧化物的比表面积保持较高的水平（为 60.36 $\text{m}^2/\text{g}$ ），而按照现有技术制备的铈锆复合氧化物（组分为  $\text{Ce}_{0.34}\text{Zr}_{0.58}\text{La}_{0.04}\text{Pr}_{0.04}\text{O}_2$ ）在 1000℃老化 4h 后比表面积仅为 48.84 $\text{m}^2/\text{g}$ ，储氧量 530  $\mu\text{molO}_2/\text{g}$ ，形貌为单一球形。

#### [0060] 实施例 4

[0061] 首先，按 Ce/Zr/La/Pr 摩尔比为 34:56:5.5:4.5 进行配料，得到浓度为 1.5M 的硝酸铈铵、硝酸镧、硝酸镨和硝酸氧锆铈锆固溶体相混合溶液 A（体积为 2L）；然后配置浓度为 1.5M 的氯化铈溶液作为氧化铈相原料溶液并添加占三价铈离子摩尔量 20% 水杨酸以得到料液 B（体积为 250mL）；接下来，将 A 液、B 液与沉淀剂 3M 氢氧化钠进行混合沉淀反应，调节反应体系 pH 值为 10，反应时间 0.5 小时，反应温度为 80℃，得到铈锆复合氢氧化物沉淀浆料，将沉淀浆料装入高压反应釜内，在 200℃条件下水热陈化 36h，以得到铈锆复合氢氧化物沉淀浆料，并对沉淀浆料进行经过滤、洗涤、烘干以得到沉淀物；最后，将沉淀物在 300℃下保温 10h 后在 800℃下焙烧 1 小时以得到铈锆复合氧化物。

[0062] 通过对得到铈锆复合氧化物在 1000℃保温 4h 后，通过 XRD 图谱分析，氧化铈相所占比例为 11vol%，且铈锆复合氧化物包含有氧化铈针状颗粒和铈锆固溶体类球形颗粒，在 1000℃保温 4h 后，针状颗粒直径为 10 ~ 14nm，长为 150 ~ 200nm，类球形颗粒直径为 12 ~ 16nm；针状颗粒体积比占总量的 10vol%。平均孔径为 15.6nm；同时，铈锆复合氧化物在 800℃还原处理后在 500℃下储氧量为 680  $\mu\text{molO}_2/\text{g}$ 。

[0063] 铈锆固溶体相为  $\text{Ce}_{0.34}\text{Zr}_{0.56}\text{La}_{0.055}\text{Pr}_{0.045}\text{O}_2$ ，铈锆复合氧化物的比表面积为 132 $\text{m}^2/\text{g}$ 。同时，对所得铈锆复合氧化物在 1000℃老化 4h 后测试铈锆复合氧化物的比表面积，测试结果表明复合氧化物的比表面积保持较高的水平（为 62.64 $\text{m}^2/\text{g}$ ），而按照现有技术制备的铈锆复合氧化物（组分为  $\text{Ce}_{0.34}\text{Zr}_{0.56}\text{La}_{0.055}\text{Pr}_{0.045}\text{O}_2$ ）在 1000℃老化 4h 后比表面积仅为 50.91 $\text{m}^2/\text{g}$ ，储氧量为 545  $\mu\text{molO}_2/\text{g}$ ，形貌为单一球形。

#### [0064] 实施例 5

[0065] 首先，按 Ce/Zr/La/Pr/Y 摩尔比为 34:52:4:5:4 进行配料，得到浓度为 1M 的硝酸铈铵、硝酸镧、硝酸镨、硝酸钇和硝酸氧锆铈锆固溶体相混合溶液 A（体积为 2L）；然后配置浓度为 1M 的氯化铈溶液作为氧化铈相原料溶液并添加占三价铈离子摩尔量 10% 的对甲基苯甲酸以得到料液 B（体积为 220mL）；接下来，通过并流加料的方式将 A 液、B 液与沉淀剂 8g/L（按 MgO 计）碳酸氢镁溶液进行混合沉淀反应，调节反应体系 pH 值为 7，反应时间 5 小时，反应温度为 25℃，得到铈锆前驱体沉淀浆料，在室温 25℃下放置陈化 36h，并对沉淀浆料进行经过滤、洗涤、烘干以得到沉淀物；最后，将沉淀物 650℃下焙烧 3 小时以得到铈锆复合氧化物。

[0066] 通过对得到铈锆复合氧化物在 1000℃保温 4h 后，通过 XRD 图谱分析，氧化铈相所占比例为 10vol%，且铈锆复合氧化物包含有氧化铈针状颗粒和铈锆固溶体类球形颗粒，

在 1000℃保温 4h 后,针状颗粒直径为 15 ~ 20nm,长为 220 ~ 300nm,类球形颗粒直径为 22 ~ 30nm;针状颗粒体积比占总量的 8vol%。平均孔径为 44.2nm;同时,铈锆复合氧化物在 800℃还原处理后在 500℃下储氧量为 705  $\mu\text{molO}_2/\text{g}$ 。

[0067] 铈锆固溶体相为  $\text{Ce}_{0.34}\text{Zr}_{0.52}\text{La}_{0.04}\text{Pr}_{0.05}\text{Y}_{0.04}\text{O}_2$ ,铈锆复合氧化物的比表面积为 128 $\text{m}^2/\text{g}$ 。同时,对所得铈锆复合氧化物在 1000℃老化 4h 后测试铈锆复合氧化物的比表面积,测试结果表明复合氧化物的比表面积保持较高的水平(为 58.29 $\text{m}^2/\text{g}$ )。

[0068] 实施例 6

[0069] 首先,按 Ce/Zr/La/Mn 摩尔比为 60:30:7:3 进行配料,得到浓度为 1M 的四价硝酸铈、硝酸镧、硝酸锰和硝酸氧锆铈锆固溶体相混合溶液 A(体积为 3L);然后配置浓度为 1M 的三价硝酸铈溶液作为氧化铈相原料溶液并添加占三价铈离子摩尔量 8%的硬脂醇以得到料液 B(体积为 750mL);接下来,通过并流加料的方式将 A 液、B 液与沉淀剂氨水溶液进行混合沉淀反应,调节反应体系 pH 值为 9,反应时间 2 小时,反应温度为 80℃,得到铈锆前驱体沉淀浆料,在 80℃下陈化 48h,并对沉淀浆料进行经过滤、洗涤、烘干以得到沉淀物;最后,将沉淀物 700℃下焙烧 3 小时以得到铈锆复合氧化物。

[0070] 通过对得到铈锆复合氧化物在 1000℃保温 4h 后,通过 XRD 图谱分析,氧化铈相所占比例为 20vol%,且铈锆复合氧化物包含有氧化铈针状颗粒和铈锆固溶体类球形颗粒,在 1000℃保温 4h 后,针状颗粒直径为 10 ~ 15nm,长为 40 ~ 220nm,类球形颗粒直径为 12 ~ 16nm;针状颗粒体积比占总量的 16vol%。平均孔径为 34.8nm;同时,铈锆复合氧化物在 800℃还原处理后在 500℃下储氧量为 880  $\mu\text{molO}_2/\text{g}$ 。

[0071] 铈锆固溶体相为  $\text{Ce}_{0.60}\text{Zr}_{0.30}\text{La}_{0.07}\text{Mn}_{0.03}\text{O}_2$ ,铈锆复合氧化物的比表面积为 119 $\text{m}^2/\text{g}$ 。同时,对所得铈锆复合氧化物在 1000℃老化 4h 后测试铈锆复合氧化物的比表面积,测试结果表明复合氧化物的比表面积保持较高的水平(为 57.64 $\text{m}^2/\text{g}$ )。

[0072] 实施例 7

[0073] 首先,按 Ce/Zr/La/Pr/Y 摩尔比为 58:31:4:2:5 进行配料,得到浓度为 1M 的硝酸铈铵、硝酸镧、硝酸镨、硝酸钕和硝酸氧锆的混合溶液 A(体积为 10L);然后配置浓度为 1M 的三价硝酸铈溶液作为氧化铈相原料溶液并添加占三价铈离子摩尔量 7%的柠檬酸以得到料液 B(体积为 1765mL);接下来,通过并流加料的方式将 A 液、B 液与质量分数 15%的氨水和碳酸氢铵(摩尔比为 1:1)混合沉淀剂进行混合沉淀反应,调节控制反应体系 pH 值为 9,反应时间 10 小时,反应温度为 80℃,得到铈锆前驱体沉淀浆料在 80℃下陈化 36h,并对沉淀浆料进行经过滤、洗涤、烘干以得到沉淀物;最后,将沉淀物 600℃下焙烧 3 小时以得到铈锆复合氧化物。

[0074] 通过对得到铈锆复合氧化物在 1000℃保温 4h 后,通过 XRD 图谱分析,氧化铈相所占比例为 15vol%,且铈锆复合氧化物包含有氧化铈针状颗粒和铈锆固溶体类球形颗粒,在 1000℃保温 4h 后,针状颗粒直径为 8 ~ 12nm,长为 130 ~ 160nm,类球形颗粒直径为 10 ~ 16nm;针状颗粒体积比占总量的 11vol%。平均孔径为 25.5nm;同时,铈锆复合氧化物在 800℃还原处理后在 500℃下储氧量为 840  $\mu\text{molO}_2/\text{g}$ 。

[0075] 铈锆固溶体相为  $\text{Ce}_{0.58}\text{Zr}_{0.31}\text{La}_{0.04}\text{Pr}_{0.02}\text{Y}_{0.06}\text{O}_2$ ,铈锆复合氧化物的比表面积为 126 $\text{m}^2/\text{g}$ 。同时,对所得铈锆复合氧化物在 1000℃老化 4h 后测试铈锆复合氧化物的比表面积,测试结果表明复合氧化物的比表面积保持较高的水平(为 65.58 $\text{m}^2/\text{g}$ )。

**[0076] 实施例 8**

[0077] 首先,按 Ce/Zr/La/Sr 比为 55:38:5:2 进行配料,得到浓度为 1.5M 的硝酸铈铵、硝酸镧、硝酸铽和硝酸氧锆的混合溶液 A(体积为 2L);然后配置浓度为 1.5M 的氯化铈溶液作为氧化铈相原料溶液并添加占三价铈离子摩尔量 13%的水杨酸以得到料液 B(体积为 300mL);接下来,通过并流加料的方式将 A 液、B 液与 2.5M 的氢氧化钠沉淀剂进行混合沉淀反应,调节反应体系 pH 值为 10,反应时间 3 小时,反应温度为 50℃,得到铈锆前驱体沉淀浆料在 50℃下陈化 72h,并对沉淀浆料进行经过滤、洗涤、烘干以得到沉淀物;最后,将沉淀物 600℃下焙烧 3 小时以得到铈锆复合氧化物。

[0078] 通过对得到铈锆复合氧化物在 1000℃保温 4h 后,通过 XRD 图谱分析,氧化铈相所占比例为 13vol%,且铈锆复合氧化物包含有氧化铈针状颗粒和铈锆固溶体类球形颗粒,在 1000℃保温 4h 后,针状颗粒直径为 7~10nm,长为 80~130nm,类球形颗粒直径为 6~13nm;针状颗粒体积比占总量的 9vol%。平均孔径为 10.4nm;同时,铈锆复合氧化物在 800℃还原处理后在 500℃下储氧量为 810  $\mu\text{molO}_2/\text{g}$ 。

[0079] 铈锆固溶体相为  $\text{Ce}_{0.55}\text{Zr}_{0.38}\text{La}_{0.05}\text{Sr}_{0.02}\text{O}_2$ ,铈锆复合氧化物的比表面积为 132 $\text{m}^2/\text{g}$ 。同时,对所得铈锆复合氧化物在 1000℃老化 4h 后测试铈锆复合氧化物的比表面积,测试结果表明复合氧化物的比表面积保持较高的水平(为 59.23 $\text{m}^2/\text{g}$ )。

**[0080] 实施例 9**

[0081] 首先,按 Ce/Zr/La/Tb/Cu 摩尔比为 34:58:4:1:3 进行配料,得到浓度为 1M 的硝酸铈铵、硝酸镧、硝酸铽、硝酸铜和硝酸氧锆的混合溶液 A(体积为 2L);然后配置浓度为 1M 的硝酸铈溶液作为氧化铈相原料溶液并添加占三价铈离子摩尔量 8%的硬脂醇以得到料液 B(体积为 860mL);接下来,通过并流加料的方式将 A 液、B 液与沉淀剂氨水进行混合沉淀反应,控制调节反应体系 pH 值为 13,反应时间 3 小时,反应温度为 80℃,得到铈锆前驱体沉淀浆料在 80℃下陈化 40h,并对沉淀浆料进行经过滤、洗涤、烘干以得到沉淀物;最后,将沉淀物 500℃下焙烧 6 小时以得到铈锆复合氧化物。

[0082] 通过对得到铈锆复合氧化物在 1000℃保温 4h 后,通过 XRD 图谱分析,氧化铈相所占比例为 30vol%,且铈锆复合氧化物包含有氧化铈针状颗粒和铈锆固溶体类球形颗粒,在 1000℃保温 4h 后,针状颗粒直径为 7~11nm,长为 70~120nm,类球形颗粒直径为 7~12nm;针状颗粒体积比占总量的 25vol%。平均孔径为 7.8nm;同时,铈锆复合氧化物在 800℃还原处理后在 500℃下储氧量为 750  $\mu\text{molO}_2/\text{g}$ 。

[0083] 铈锆固溶体相为  $\text{Ce}_{0.34}\text{Zr}_{0.58}\text{La}_{0.04}\text{Tb}_{0.01}\text{Cu}_{0.03}\text{O}_2$ ,铈锆复合氧化物的比表面积为 122 $\text{m}^2/\text{g}$ 。同时,对所得铈锆复合氧化物在 1000℃老化 4h 后测试铈锆复合氧化物的比表面积,测试结果表明复合氧化物的比表面积保持较高的水平(为 63.62 $\text{m}^2/\text{g}$ )。

**[0084] 实施例 10**

[0085] 首先,按 Ce/Zr/La/Pr/Ca 摩尔比为 34:46:10:7:3 进行配料,得到浓度为 1M 的硝酸铈铵、硝酸镧、硝酸镨、硝酸钙和硝酸氧锆的混合溶液 A(体积为 10L);然后配置浓度为 1M 的氯化铈溶液作为氧化铈相原料溶液并添加占三价铈离子摩尔量 1%的乙酸以得到料液 B(体积为 50mL);接下来,通过并流加料的方式将 A 液、B 液与 6M 的氢氧化钠沉淀剂进行混合沉淀反应,调节反应体系 pH 值为 13,反应时间 4 小时,反应温度为 25℃,得到铈锆前驱体沉淀浆料在 80℃下陈化 48h,并对沉淀浆料进行经过滤、洗涤、烘干以得到沉淀物;最后,

将沉淀物 750℃下焙烧 2 小时以得到铈锆复合氧化物。

[0086] 通过对得到铈锆复合氧化物在 1000℃保温 4h 后,通过 XRD 图谱分析,氧化铈相所占比例为 0.5vol%,在 1000℃保温 4h 后,针状颗粒比例很小,为 1%左右,类球形颗粒直径为 5~10nm;平均孔径为 5.0nm;同时,铈锆复合氧化物在 800℃还原处理后在 500℃下储氧量为 640  $\mu\text{molO}_2/\text{g}$ 。

[0087] 铈锆固溶体相为  $\text{Ce}_{0.34}\text{Zr}_{0.46}\text{La}_{0.10}\text{Pr}_{0.07}\text{Ca}_{0.03}\text{O}_2$ ,铈锆复合氧化物的比表面积为 105 $\text{m}^2/\text{g}$ 。同时,对所得铈锆复合氧化物在 1000℃老化 4h 后测试铈锆复合氧化物的比表面积,测试结果表明复合氧化物的比表面积保持较高的水平(为 53.74 $\text{m}^2/\text{g}$ ),而按照现有技术制备的铈锆复合氧化物(组分为  $\text{Ce}_{0.34}\text{Zr}_{0.46}\text{La}_{0.10}\text{Pr}_{0.07}\text{Ca}_{0.03}\text{O}_2$ )在 1000℃老化 4h 后比表面积仅为 45.67 $\text{m}^2/\text{g}$ ,由于本实施例中复合相的成分含量不高,所以对材料的老化比表面积的提升不是很大,储氧量为 550  $\mu\text{molO}_2/\text{g}$ 。

[0088] 实施例 11

[0089] 首先,按 Ce/Zr/La/Eu/Ni 摩尔比为 15:69:8:4:4 进行配料,得到浓度为 1M 的硝酸铈铵、硝酸镧、硝酸铈、硝酸镍和硝酸氧锆的混合溶液 A(体积为 3L);然后配置浓度为 1M 的氯化铈溶液作为氧化铈相原料溶液并添加占三价铈离子摩尔量 8%的对甲基苯甲酸以得到料液 B(体积为 125mL);接下来,通过并流加料的方式将 A 液、B 液与 6M 的氢氧化钠沉淀剂进行混合沉淀反应,调节反应体系 pH 值为 11,反应时间 6 小时,反应温度为 80℃,得到铈锆前驱体沉淀浆料在高压反应釜内 150℃下陈化 30h,并对沉淀浆料进行经过滤、洗涤、烘干以得到沉淀物;最后,将沉淀物 600℃下焙烧 3 小时以得到铈锆复合氧化物。

[0090] 通过对得到铈锆复合氧化物在 1000℃保温 4h 后,通过 XRD 图谱分析,氧化铈相所占比例为 4vol%,且铈锆复合氧化物包含有氧化铈针状颗粒和铈锆固溶体类球形颗粒,在 1000℃保温 4h 后,针状颗粒直径为 9~14nm,长为 50~100nm,类球形颗粒直径为 8~13nm;针状颗粒体积比占总量的 3vol%。平均孔径为 14.8nm;同时,铈锆复合氧化物在 800℃还原处理后在 500℃下储氧量为 650  $\mu\text{molO}_2/\text{g}$ 。

[0091] 铈锆固溶体相为  $\text{Ce}_{0.15}\text{Zr}_{0.69}\text{La}_{0.08}\text{Eu}_{0.04}\text{Ni}_{0.04}\text{O}_2$ ,铈锆复合氧化物的比表面积为 109 $\text{m}^2/\text{g}$ 。同时,对所得铈锆复合氧化物在 1000℃老化 4h 后测试铈锆复合氧化物的比表面积,测试结果表明复合氧化物的比表面积保持较高的水平(为 56.97 $\text{m}^2/\text{g}$ ),而按照现有技术制备的铈锆复合氧化物(组分为  $\text{Ce}_{0.15}\text{Zr}_{0.69}\text{La}_{0.08}\text{Eu}_{0.04}\text{Ni}_{0.04}\text{O}_2$ )在 1000℃老化 4h 后比表面积仅为 47.24 $\text{m}^2/\text{g}$ ,储氧量为 490  $\mu\text{molO}_2/\text{g}$ ,形貌为单一球形。

[0092] 实施例 12

[0093] 首先,按 Ce/Zr/La 摩尔比为 85:11:4 进行配料,得到浓度为 1M 的硝酸铈铵、硝酸镧和硝酸氧锆的混合溶液 A(体积为 3L);然后配置浓度为 1M 的氯化铈溶液作为氧化铈相原料溶液并添加占三价铈离子摩尔量 7%的乙二胺四乙酸以得到料液 B(体积为 230mL);接下来,通过并流加料的方式将 A 液、B 液与 6M 的氢氧化钠沉淀剂进行混合沉淀反应,调节反应体系 pH 值为 10,反应时间 6 小时,反应温度为 80℃,得到铈锆前驱体沉淀浆料在高压反应釜内 150℃下陈化 30h,并对沉淀浆料进行经过滤、洗涤、烘干以得到沉淀物;最后,将沉淀物 600℃下焙烧 3 小时以得到铈锆复合氧化物。

[0094] 通过对得到铈锆复合氧化物在 1000℃保温 4h 后,通过 XRD 图谱分析,氧化铈相所占比例为 7vol%,且铈锆复合氧化物包含有氧化铈针状颗粒和铈锆固溶体类球形颗粒,

在 1000℃保温 4h 后,针状颗粒直径为 10 ~ 15nm,长为 160 ~ 230nm,类球形颗粒直径为 10 ~ 15nm;针状颗粒体积比占总量的 5vol%。平均孔径为 22.4nm;同时,铈锆复合氧化物在 800℃还原处理后在 500℃下储氧量为 945  $\mu\text{molO}_2/\text{g}$ 。

[0095] 铈锆固溶体相为  $\text{Ce}_{0.85}\text{Zr}_{0.11}\text{La}_{0.04}\text{O}_2$ ,铈锆复合氧化物的比表面积为 127 $\text{m}^2/\text{g}$ 。同时,对所得铈锆复合氧化物在 1000℃老化 4h 后测试铈锆复合氧化物的比表面积,测试结果表明复合氧化物的比表面积保持较高的水平(为 68.36 $\text{m}^2/\text{g}$ )。

#### [0096] 实施例 13

[0097] 首先,按 Ce/Zr/La/Pr 摩尔比为 34:56:5.5:4.5 进行配料,得到浓度为 1.5M 的硝酸铈铵、硝酸镧、硝酸镨和硝酸氧锆铈锆固溶体相混合溶液 A(体积为 2L);然后配置浓度为 1.5M 的氯化铈溶液作为氧化铈相原料溶液并添加占三价铈离子摩尔量 20%水杨酸以得到料液 B(体积为 500mL);接下来,将 A 液、B 液与沉淀剂 3M 氢氧化钠溶液进行混合沉淀反应,调节反应体系 pH 值为 10 左右,反应时间 0.5 小时,反应温度为 80℃,得到铈锆复合氢氧化物沉淀浆料,将沉淀浆料装入高压反应釜内,在 200℃条件下水热陈化 36h,以得到铈锆复合氢氧化物沉淀浆料,并对沉淀浆料进行经过滤、洗涤、烘干以得到沉淀物;最后,将沉淀物在 300℃下保温 10h 后在 800℃下焙烧 1 小时以得到铈锆复合氧化物。

[0098] 通过对得到铈锆复合氧化物在 1000℃保温 4h 后,通过 XRD 图谱分析,氧化铈相所占比例为 22vol%,且铈锆复合氧化物包含有氧化铈针状颗粒和铈锆固溶体类球形颗粒,在 1000℃保温 4h 后,针状颗粒直径为 10 ~ 14nm,长为 150 ~ 200nm,类球形颗粒直径为 12 ~ 16nm;针状颗粒体积比占总量的 20vol%,平均孔径为 16.4nm;同时,铈锆复合氧化物在 800℃还原处理后在 500℃下储氧量为 720  $\mu\text{molO}_2/\text{g}$ 。

[0099] 铈锆固溶体相为  $\text{Ce}_{0.34}\text{Zr}_{0.56}\text{La}_{0.055}\text{Pr}_{0.045}\text{O}_2$ ,铈锆复合氧化物的比表面积为 156 $\text{m}^2/\text{g}$ 。同时,对所得铈锆复合氧化物在 1000℃老化 4h 后测试铈锆复合氧化物的比表面积,测试结果表明复合氧化物的比表面积保持较高的水平(为 64.59 $\text{m}^2/\text{g}$ )。

#### [0100] 实施例 14

[0101] 首先,按 Ce/Zr/La/Pr 摩尔比为 34:56:5.5:4.5 进行配料,得到浓度为 1.5M 的硝酸铈铵、硝酸镧、硝酸镨和硝酸氧锆铈锆固溶体相混合溶液 A(体积为 2L);然后配置浓度为 1.5M 的氯化铈溶液作为氧化铈相原料溶液并添加占三价铈离子摩尔量 10%水杨酸和 10%乙二胺四乙酸以得到料液 B(体积为 640mL);接下来,将 A 液、B 液与沉淀剂 3M 氢氧化钠溶液进行混合沉淀反应,调节反应体系 pH 值为 10 左右,反应时间 0.5 小时,反应温度为 80℃,得到铈锆复合氢氧化物沉淀浆料,将沉淀浆料装入高压反应釜内,在 200℃条件下水热陈化 36h,以得到铈锆复合氢氧化物沉淀浆料,并对沉淀浆料进行经过滤、洗涤、烘干以得到沉淀物;最后,将沉淀物在 300℃下保温 10h 后在 800℃下焙烧 1 小时以得到铈锆复合氧化物。

[0102] 通过对得到铈锆复合氧化物在 1000℃保温 4h 后,通过 XRD 图谱分析,氧化铈相所占比例为 28vol%,且铈锆复合氧化物包含有氧化铈针状颗粒和铈锆固溶体类球形颗粒,在 1000℃保温 4h 后,针状颗粒直径为 10 ~ 14nm,长为 150 ~ 200nm,类球形颗粒直径为 12 ~ 16nm;针状颗粒体积比占总量的 25vol%,平均孔径为 15.2nm;同时,铈锆复合氧化物在 800℃还原处理后在 500℃下储氧量为 750  $\mu\text{molO}_2/\text{g}$ 。

[0103] 铈锆固溶体相为  $\text{Ce}_{0.34}\text{Zr}_{0.56}\text{La}_{0.055}\text{Pr}_{0.045}\text{O}_2$ ,铈锆复合氧化物的比表面积为 158 $\text{m}^2/\text{g}$ 。

同时,对所得到的钪锆复合氧化物在 1000℃老化 4h 后测试钪锆复合氧化物的比表面积,测试结果表明复合氧化物的比表面积保持较高的水平(为 66.25m<sup>2</sup>/g)。

[0104] 同时,以实施例 4 为例,本发明还对实施例 4 提供的钪锆复合氧化物进行了 XRD 分析,

[0105] 其 XRD 图谱如图 1 所示。并通过 XRD 分析获得了钪锆复合氧化物的晶胞参数,结果请见表 1。从表 1 可以看出,对于 Ce<sub>0.34</sub>Zr<sub>0.56</sub>La<sub>0.055</sub>Pr<sub>0.045</sub>O<sub>2</sub>相的结构和 CeO<sub>2</sub>相的结构相同,

[0106] Ce<sub>0.34</sub>Zr<sub>0.56</sub>La<sub>0.055</sub>Pr<sub>0.045</sub>O<sub>2</sub>相的晶格常数和 CeO<sub>2</sub>相的晶格常数不同。

[0107] 表 1

[0108]

成分	CeO <sub>2</sub> 相	Ce <sub>0.34</sub> Zr <sub>0.56</sub> La <sub>0.055</sub> Pr <sub>0.045</sub> O <sub>2</sub> 相
----	--------------------	------------------------------------------------------------------------------------------------

[0109]

比例/%	11	89
晶胞参数	a=b=c=5.40285Å, α=β=γ=90°	a=b=c=5.24703Å, α=β=γ=90°

[0110] 同样地,以实施例 4 为例,本发明还对实施例 4 提供的钪锆复合氧化物(即图 2 中的系列 1~复合相老化样)和实施例 4 中按照现有技术制备的钪锆复合氧化物(即图 2 中的系列 2~单相老化样)进行了催化性能测试,测试结果如图 2 所示。其测试过程为:利用相同等体积负载的方法负载相同质量分数 0.5% 贵金属钯,并在 500℃焙烧 2h 进行活化,并在催化活性评价系统上进行催化性能测试。从图 2 可以看出,与按照现有技术制备的钪锆复合氧化物(系列 2)相比,具有复合相钪锆复合氧化物(系列 1)对 HC(碳氢化合物)的 50%起燃温度下降了 45℃,表现出更高的催化活性。

[0111] 本发明还通过投射电镜获得了还对实施例 4 提供的钪锆复合氧化物的 TEM 图,如图 3 所示。从图 3 中可以看出,实施例 4 提供的钪锆复合氧化物中存在针状氧化钪和类球形钪锆固溶体,且两种形貌颗粒相互支撑、相互作用。

[0112] 从以上实施例可以看出,本发明上述的实例实现了如下技术效果:本发明提供的钪锆复合氧化物包含氧化钪相和钪锆固溶体相,由于氧化钪相和钪锆固溶体相具有不同的晶胞参数,使得氧化钪相和钪锆固溶体相具有不同的相晶界,且钪锆复合氧化物包含有氧化钪针状颗粒和钪锆固溶体类球形颗粒,两种不同形貌颗粒在空间形成支架结构,减少了烧结颈的接触面积,在氧化钪相和钪锆固溶体相之间的协同或耦合作用下,钪锆复合氧化物具有较高的抗烧结性能,从而使得钪锆复合氧化物的高温稳定性得以提高。另外由于本发明具有复合相钪锆复合氧化物中针状氧化钪和类球形钪锆固溶体的存在,两种形貌颗粒相互支撑、相互作用,使得本发明钪锆复合氧化物具有较高的比表面,具有良好耐温性能的合适的孔道结构,并提高了钪锆复合氧化物的储氧能力,使得由本发明钪锆复合氧化物制备的催化剂具有良好的催化应用性能和效果。

[0113] 以上仅为本发明的优选实施例而已,并不用于限制本发明,对于本领域的技术人员来说,本发明可以有各种更改和变化。凡在本发明的精神和原则之内,所作的任何修改、等同替换、改进等,均应包含在本发明的保护范围之内。

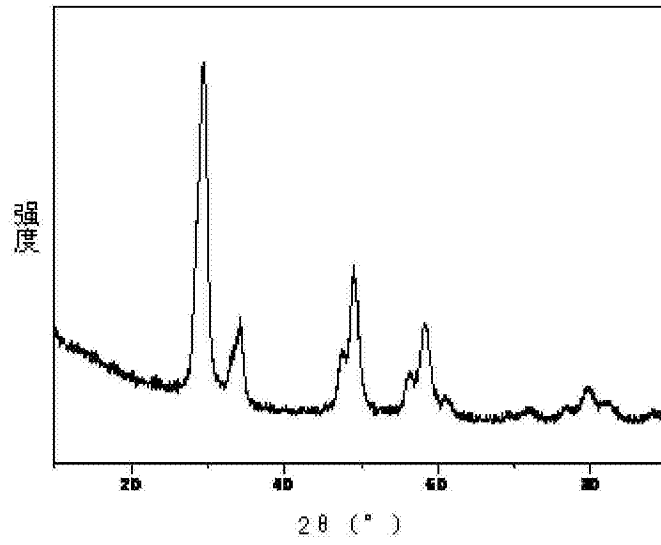


图 1

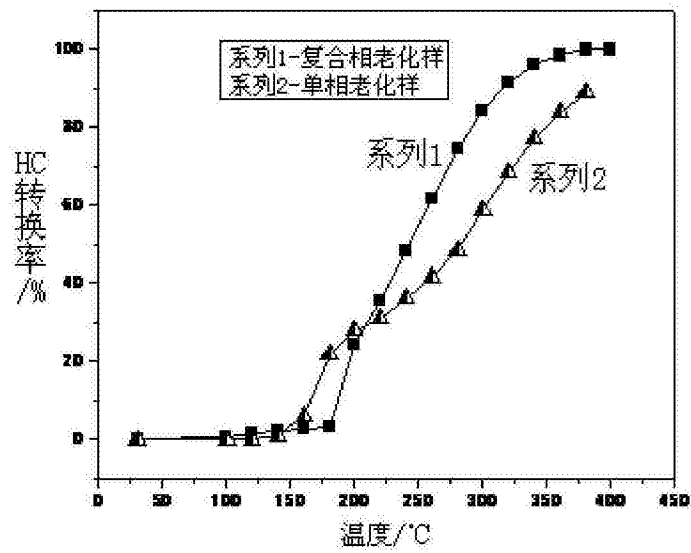


图 2



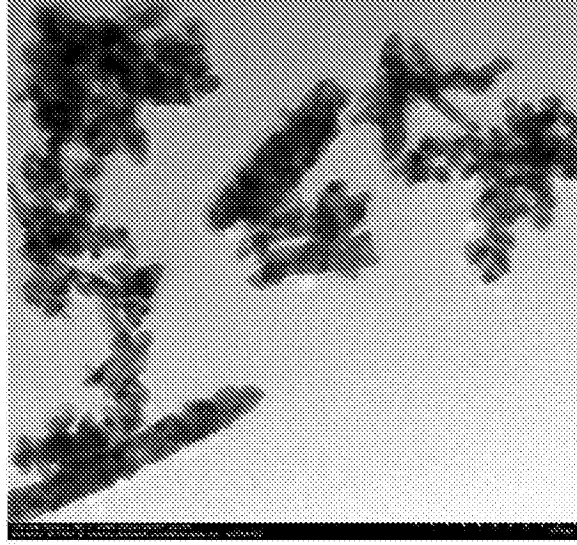


图 3