



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 113396014 A

(43) 申请公布日 2021.09.14

(21) 申请号 202080012599.4

(22) 申请日 2020.04.01

(30) 优先权数据

1904694.5 2019.04.03 GB

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2021.08.04

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/GB2020/050868 2020.04.01

(87) PCT国际申请的公布数据

W02020/201748 EN 2020.10.08

(71) 申请人 庄信万丰股份有限公司

地址 英国伦敦

(72) 发明人 J·M·费希尔 A·科尔平

大卫·汤姆塞特

(74) 专利代理机构 北京同立钧成知识产权代理有限公司 11205

代理人 马爽 臧建明

(51) Int.Cl.

B01J 23/10 (2006.01)

B01J 35/02 (2006.01)

B01J 35/10 (2006.01)

F01N 3/10 (2006.01)

F01N 3/28 (2006.01)

C01B 3/04 (2006.01)

C01B 3/16 (2006.01)

C01B 3/40 (2006.01)

B01D 53/94 (2006.01)

B01D 53/44 (2006.01)

B01D 53/62 (2006.01)

B01D 53/56 (2006.01)

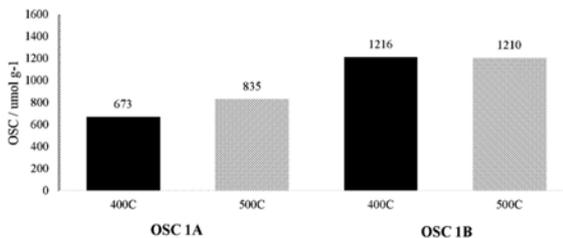
权利要求书2页 说明书20页 附图3页

(54) 发明名称

用于储氧的包含二氧化铈的混合氧化物

(57) 摘要

本公开涉及包含含Ce混合氧化物的组合物,尤其是化学计量为Ln<sub>y</sub>Ce<sub>x</sub>M<sub>w</sub>O<sub>z</sub>的那些;其中0.15 ≤ x ≤ 0.5, y ≤ 0.25, w = (1 - x - y) ≥ 0.5, 并且 z = (2x + 2w + 1.5y); M为Zr、Hf、Ti、Sn或Ge、或它们的组合; Ln为Y和/或除Ce之外的一种或多种稀土金属,以及这些组合物的用途。这些组合物的特征在于所述Ce在所述混合氧化物的晶格中均匀分布。



1. 一种包含结晶混合氧化物的组合物,所述结晶混合氧化物具有 $\text{Ln}_y\text{Ce}_x\text{M}_w\text{O}_z$ 的化学计量;其中

$0.15 \leq x \leq 0.5, y \leq 0.25, w = (1-x-y) \geq 0.5$ , 并且  $z = (2x+2w+1.5y)$ ;

M为Zr、Hf、Ti、Sn或Ge、或它们的组合;

Ln为Y和/或除Ce之外的一种或多种稀土金属;并且

其中所述Ce均匀地分布在晶格中。

2. 根据权利要求1所述的组合物,其中M是或包含Zr或Hf、或它们的混合物或组合。

3. 根据权利要求1或2所述的组合物,其中Ln是La、Nd、Pr和/或Y。

4. 根据权利要求1至3中任一项所述的组合物,其中所述结晶混合氧化物作为中孔或大孔聚集体或附聚物存在。

5. 根据权利要求1至4中任一项所述的组合物,其中所述结晶混合氧化物具有在约 $10\text{m}^2\text{g}^{-1}$ 至约 $100\text{m}^2\text{g}^{-1}$ 范围内的表面积。

6. 根据权利要求1至5中任一项所述的组合物,其中所述结晶混合氧化物具有在约1nm至约100nm范围内的晶粒尺寸。

7. 根据权利要求1至6中任一项所述的组合物,其中所述结晶混合氧化物以四方相、立方相或它们的组合存在。

8. 根据权利要求1至7中任一项所述的组合物,其中所述结晶混合氧化物表现出粉末X射线衍射(PXRD)图案,其中在 $2\theta = 14.5 \pm 0.5^\circ$ 和 $2\theta = 29.5 \pm 1^\circ$ 处的衍射线强度的比率( $I_{14.5}/I_{29.5}$ )小于0.02。

9. 根据权利要求1至8中任一项所述的组合物,其中所述结晶混合氧化物的Ce-Ce配位数(CN)在假设完美Ce分布的对应组合物的理论最小值的20%以内。

10. 一种制备根据权利要求1至9中任一项所述的结晶混合氧化物的方法,所述方法包括:

(a) 使Zr、Hf、Ti、Sn或Ge中的一种或多种、所述Ce、以及任选的Y和/或除Ce之外的一种或多种其他稀土金属的氧化物前体经受还原条件以形成所述结晶混合氧化物的还原形式;以及

(b) 任选地氧化所述结晶混合氧化物的所述还原形式以形成所述结晶混合氧化物。

11. 根据权利要求10所述的方法,其中所述还原条件为碳热还原或氢还原。

12. 根据权利要求11所述的方法,其中将Zr、Hf、Ti、Sn或Ge中的所述一种或多种、所述Ce、以及所述任选的Y和/或除Ce之外的一种或多种其他稀土金属的所述氧化物前体沉积到高表面碳载体上,再使负载的氧化物前体经受所述碳热还原条件。

13. 一种使Ce原子在初始含Ce混合氧化物组合物内重新分布以提供最终含Ce混合氧化物组合物的方法,所述最终含Ce混合氧化物组合物的Ce-Ce配位数(CN)在假设完美Ce分布的对应组合物的理论最小值的20%、15%、10%、5%或更小以内,

所述初始含Ce混合氧化物组合物具有 $\text{Ln}_y\text{Ce}_x\text{M}_w\text{O}_z$ 的化学计量;其中

$0.15 \leq x \leq 0.5, y \leq 0.25, w = (1-x-y) \geq 0.5$ , 并且  $z = (2x+2w+1.5y)$ ;

M为Zr、Hf、Ti、Sn或Ge、或它们的组合;

Ln为Y和/或除Ce之外的一种或多种稀土金属;

所述方法包括:

(a) 使所述初始混合氧化物经受还原条件以形成所述结晶混合氧化物的还原形式；以及

(b) 任选地氧化所述结晶混合氧化物的所述还原形式以形成所述结晶混合氧化物。

14. 根据权利要求1至9所述的组合物中的任一种在以下方面的用途：(a) 汽油后处理系统，诸如在三元催化剂 (TWC) 或 (经涂覆的) 汽油或柴油颗粒或烟灰过滤器中；(b) 用于柴油后处理系统的稀燃 $\text{NO}_x$ 捕集器；(c) 被动式 $\text{NO}_x$ 吸附器 (PNA)；(d) 柴油氧化催化剂 (DOC)；(e) 水煤气变换催化剂；(f) 烃重整催化剂，包括作为蒸汽重整和/或部分氧化催化剂；和/或 (g) 高温水裂解催化剂，得到 $\text{H}_2$ 。

15. 一种催化剂制品，所述催化剂制品包含根据权利要求1至9中任一项所述的组合物，其中所述催化剂体系是TWC、(经涂覆的) 汽油或柴油颗粒或烟灰过滤器、用于柴油后处理的稀燃 $\text{NO}_x$ 捕集器、PNA、DOC、水煤气变换催化剂、烃重整催化剂、蒸汽重整催化剂、部分氧化催化剂；和/或高温水裂解催化剂。

## 用于储氧的包含二氧化铈的混合氧化物

### 技术领域

[0001] 本发明涉及包含含Ce混合氧化物的组合物,尤其是化学计量为 $\text{Ln}_y\text{Ce}_x\text{M}_w\text{O}_z$ 的那些;其中

[0002]  $0.15 \leq x \leq 0.5; y \leq 0.25; w = (1-x-y) \geq 0.5$ ; 并且  $z = (2x+2w+1.5y)$ ;

[0003] M为Zr、Hf、Ti、Sn或Ge、或它们的组合;

[0004] Ln为Y和/或除Ce之外的一种或多种稀土金属;

[0005] 这些结晶混合氧化物作为储氧材料的用途。优选地,所述组合物的特征在于Ce在混合氧化物的晶格中的分布。这些组合物可用作储氧组合物并且可用于一系列相关联的催化应用中。

### 背景技术

[0006] 内燃式引擎产生废气,该废气包含多种污染物,包括烃(HC)、一氧化碳(CO)、和氮氧化物("NO<sub>x</sub>").包含废气催化剂的排放控制系统被广泛用于减少排放到大气中的这些污染物的量。用于汽油引擎应用的常用催化剂是三元催化剂(TWC)。TWC执行三个主要功能:(1)CO的氧化;(2)未燃烧HC的氧化;以及(3)NO<sub>x</sub>至N<sub>2</sub>的还原。

[0007] 通常由分散在高表面积氧化铝和二氧化铈-氧化锆载体上的铂族金属(PGM)组成的TWC最初于二十世纪八十年代早期引入以用于汽油引擎后处理。随着对满足日益严格的排放限制的需要,期望找到对于汽车应用具有改善的催化特性的替代催化剂组合物。因此,仍然需要改进和合成具有优化的催化特性的新型TWC化合物。

### 发明内容

[0008] 在本发明的第一方面,提供了一种包含结晶混合氧化物的组合物,所述结晶混合氧化物具有 $\text{Ln}_y\text{Ce}_x\text{M}_w\text{O}_z$ 的化学计量;其中

[0009]  $0.15 \leq x \leq 0.5, y \leq 0.25, w = (1-x-y) \geq 0.5$ , 并且  $z = (2x+2w+1.5y)$ ;

[0010] M为Zr、Hf、Ti、Sn或Ge、或它们的组合;

[0011] Ln为Y和/或除Ce之外的一种或多种稀土金属;以及

[0012] 其中所述Ce均匀地分布在晶格中。

[0013] 在本发明的第二方面,提供了一种制备如上文所定义的结晶混合氧化物的方法,该方法包括:

[0014] (a)使Zr、Hf、Ti、Sn或Ge中的一种或多种、所述Ce、以及任选的Y和/或除Ce之外的一种或多种其他稀土金属的氧化物前体经受还原条件以形成所述结晶混合氧化物的还原形式;以及

[0015] (b)氧化所述结晶混合氧化物的所述还原形式以形成所述结晶混合氧化物。

[0016] 在本发明的第三方面,提供了一种使Ce原子在初始含Ce混合氧化物组合物内重新分布以提供最终含Ce混合氧化物组合物的方法,所述最终含Ce混合氧化物组合物具有的Ce-Ce配位数(CN)在假设完美Ce分布的对应组合物的理论最小值的20%、15%、10%、5%或

更小以内，

[0017] 所述初始含Ce混合氧化物组合物具有 $\text{Ln}_y\text{Ce}_x\text{M}_w\text{O}_z$ 的化学计量；其中

[0018]  $0.15 \leq x \leq 0.5, y \leq 0.25, w = (1 - x - y) \geq 0.5$ , 并且  $z = (2x + 2w + 1.5y)$ ；

[0019] M为Zr、Hf、Ti、Sn或Ge、或它们的组合；

[0020] Ln为Y和/或除Ce之外的一种或多种稀土金属；

[0021] 所述方法包括：

[0022] (a) 使所述初始混合氧化物经受还原条件以形成所述结晶混合氧化物的还原形式；以及

[0023] (b) 氧化所述结晶混合氧化物的所述还原形式以形成所述结晶混合氧化物。

[0024] 在本发明的第四方面，提供了如上文在以下项中定义的组合物中的任一种组合物的用途：(a) 汽油后处理系统，诸如在TWC或(经涂覆的)汽油或柴油颗粒或烟灰过滤器中；(b) 用于柴油后处理系统的稀燃 $\text{NO}_x$ 捕集器；(c) 被动式 $\text{NO}_x$ 吸附器(PNA)；(d) 柴油氧化催化剂(DOC)；(e) 水煤气变换催化剂；(f) 烃重整催化剂，包括作为蒸汽重整和/或部分氧化催化剂；和/或(g) 高温水裂解催化剂，得到 $\text{H}_2$ 。

[0025] 在本发明的第五方面，提供了一种包含如上文所定义的组合物的催化剂制品，其中该催化剂制品是TWC、(经涂覆的)汽油或柴油颗粒或烟灰过滤器、用于柴油后处理的稀燃 $\text{NO}_x$ 捕集器、PNA、DOC、水煤气变换催化剂、烃重整催化剂、蒸汽重整催化剂、部分氧化催化剂；和/或高温水裂解催化剂。

## 附图说明

[0026] 当结合附图阅读时，将进一步理解本申请。为了说明主题，在附图中示出了主题的示例性实施方案。然而，本发明所公开的主题不限于已公开的具体方法、工艺、装置和系统。此外，附图未必是按比例绘制的。在附

[0027] 图中：

[0028] 图1示出了实施例1中所述实验的结果。

[0029] 图2示出了实施例2中所述实验的结果。

[0030] 图3示出了实施例3中所述实验的结果。

[0031] 图4示出了实施例4中所述实验的结果。

[0032] 图5示出了实施例5中所述实验的结果。

[0033] 图6示出了实施例6中所述实验的结果。

[0034] 图7示出了实施例7中所述实验的结果。

## 具体实施方式

[0035] 通过结合附图和实施例参考以下描述，可更容易地理解本发明，所有附图和实施例构成本公开的一部分。应当理解，本发明不限于本文所述或所示的具体产品、方法、过程、条件或参数，并且本文所用的术语仅用于以举例的方式描述具体实施方案，而非旨在限制任何受权利要求书保护的发明。类似地，除非另外特别说明，否则关于可能的机制或作用模式或改善原因的任何描述仅意在是示例性的，并且本发明的发明不受任何此类建议的机制或作用模式或改善原因的正确性或不正确性的约束。在本说明书、权利要求和附图通篇中，应

认识到,描述涉及组合物以及制备和使用所述组合物的方法。也就是说,在本公开描述或要求保护与组合物或制备或使用组合物的方法相关联的特征或实施方案的情况下,应当理解,此类描述或权利要求旨在将这些特征或实施方案扩展到这些上下文(即,组合物、制备方法和使用方法)中的每一者中的实施方案。

[0036] 本公开涉及包含含Ce结晶混合氧化物的组合物、制备和使用此类组合物的方法、以及包含这些组合物的催化剂制品。

[0037] 用于制备包含如本文所述的结晶混合氧化物的组合物的方法是本公开的另外的方面。这些方法中的某些方法包括可用于制备本文所述或提出的任何结晶混合氧化物的那些。在本发明的优选方法中,所述方法包括:

[0038] (a) 使Zr、Hf、Ti、Sn或Ge中的一种或多种、所述Ce、以及任选的Y和/或除Ce之外的一种或多种其他稀土金属的氧化物前体经受还原条件以形成所述结晶混合氧化物的还原形式,具体地其中所述Ce以+3氧化态存在;

[0039] (b) 任选地将所述组合物保持在允许所述Ce的(重新)分布的温度处;

[0040] 以及

[0041] (c) 任选地氧化所述结晶混合氧化物的所述还原形式以形成所述结晶混合氧化物。

[0042] 优选的还原条件是碳热还原、氢还原、一氧化碳还原、甲烷还原,或者这些还原条件中的任何两种或更多种还原条件的混合物。碳热还原和氢还原是特别优选的。

[0043] 另外的优选方法包括其中将Zr、Hf、Ti、Sn或Ge中的一种或多种、所述Ce、以及任选的Y和/或除Ce之外的一种或多种其他稀土金属的氧化物前体沉积到高表面碳载体上再使负载的氧化物前体经受还原条件的那些方法。

[0044] 组合物

[0045] 本发明的组合物包含结晶混合氧化物,该结晶混合氧化物包含(a) Ce,以及任选地Y和/或除Ce之外的一种或多种其他稀土金属;以及(b) 一种或多种M元素,所述M元素包含Zr、Hf、Ti、Sn或Ge、或它们的组合。Ce均匀地分布在结晶混合氧化物的晶格中。在一些这样的组合物中,晶格至少包含其中Ce分布较不均匀的部分,使得结晶混合氧化物在其整体或其部分中包含局部浓度的Ce。这种浓度差异可根据Ce-Ce CN及其与假设完美Ce分布的对应组合物的理论最小值的接近程度来描述。在本发明的另外的方面,结晶混合氧化物根据其制备方法(例如通过还原(例如,碳热还原或氢还原)对应的氧化物前体)、在所述组合物的范围内的氧化物组分的相对比例、结晶混合氧化物的粒度和/或表面积、和/或结晶混合氧化物的结晶相和相纯度来定义。

[0046] 本发明的组合物包含结晶混合氧化物、由结晶混合氧化物组成或基本上由结晶混合氧化物组成,所述结晶混合氧化物具有 $\text{Ln}_y\text{Ce}_x\text{M}_w\text{O}_z$ 的化学计量;其中

[0047]  $0.15 \leq x \leq 0.5; y \leq 0.25; w = (1 - x - y) \geq 0.5;$  并且  $z = (2x + 2w + 1.5y);$

[0048] M为Zr、Hf、Ti、Sn或Ge、或它们的组合;

[0049] Ln为Y和/或除Ce之外的一种或多种稀土金属。

[0050] 本发明的组合物包括其中Ce基本上均匀地分布在结晶混合氧化物晶格中的那些组合物以及其中结晶混合氧化物晶格至少部分地包含局部浓度的Ce的那些组合物,诸如本文别处所述。

[0051] 结晶混合氧化物可优选地基本上不含其他材料。结晶混合氧化物可包含掺杂剂诸如Mg、Ca和Sc,其程度使得这些掺杂剂的存在不会影响结晶材料的相的性质。

[0052] 优选地,M元素是或包含Zr或Hf、或它们的混合物或组合。

[0053] 优选地,Ln是或包含Y、La、Nd、Pr、Gd、Sm或它们的组合。特别优选地,M是Zr和/或Hf,并且Ln是La、Nd、Pr和/或Y。

[0054] 本发明的结晶混合氧化物可根据由结晶混合氧化物的聚集或附聚得到的孔隙率(例如,包括中孔和大孔)来描述。结晶混合氧化物也可根据其表面积来定义。就后者而言,结晶混合氧化物可具有在约 $10\text{m}^2\text{g}^{-1}$ 至约 $200\text{m}^2\text{g}^{-1}$ 、优选地 $20\text{m}^2\text{g}^{-1}$ 至约 $100\text{m}^2\text{g}^{-1}$ 范围内的表面积,或者可根据其任何子范围来定义,如本文别处所述。结晶混合氧化物优选地具有200nm或更小、更优选地100nm或更小、或本文别处描述的任何其他尺寸的晶粒尺寸。

[0055] 结晶混合氧化物可以独立地作为立方相或四方相存在。结晶混合氧化物的结晶相可包含一些烧绿石相或单斜相。然而,优选地,结晶混合氧化物基本上不含烧绿石相和/或单斜相。如本文所用,术语“烧绿石相”意指离散的烧绿石相,其通过X射线衍射(XRD)图案中 $14^\circ 2\theta$ 峰的显著强度来区分。作为阳离子晶格排列有序性的一种可能量度,结晶混合氧化物优选地表现出粉末X射线衍射(PXRD)图案,其中 $2\theta = 14.5 \pm 0.5^\circ$ 和 $2\theta = 29.5 \pm 1^\circ$ 处的衍射线的强度比率( $I_{14.5}/I_{29.5}$ )小于0.02。

[0056] 优选地,结晶混合氧化物的Ce-Ce CN在假设完美Ce分布的对应组合物的理论最小值的20%、优选地15%、更优选地10%、或还更优选地5%或更小以内。

[0057] 优选地,结晶混合氧化物对环境应力(诸如空气中的热应力)稳定,其中稳定性被测量为在将结晶混合氧化物暴露于空气中至少 $600^\circ\text{C}$ 的温度两小时后结晶混合氧化物表现出例如其Ce-Ce CN的小于5%的变化。

[0058] 例如,本发明的组合物可用于(a)汽油和柴油后处理系统,诸如在TWC或(经涂覆的)汽油或柴油颗粒或烟灰过滤器中;(b)用于柴油后处理系统的稀燃 $\text{NO}_x$ 捕集器;(c)PNA,(d)DOC;(e)水煤气变换催化剂;(f)烃重整催化剂,包括作为蒸汽重整和/或部分氧化催化剂;和/或(g)高温水裂解催化剂,得到 $\text{H}_2$ 。所述组合物、使用方法和使用该方法的系统都被视为本公开范围内的独立实施方案。

[0059] 本发明的一个方面是一种包含结晶混合氧化物的组合物,所述结晶混合氧化物包含(a)Ce,以及任选地Y和/或一种或多种其他稀土金属;以及(b)一种或多种M元素,所述M元素包含Zr、Hf、Ti、Sn或Ge、或它们的组合。本发明人已经发现,Ce原子在结晶混合氧化物晶格中的分布对于这些材料的使用具有某些有益的属性,尤其是对于储氧应用。在一些实施方案中,Ce基本上均匀地分布在结晶混合氧化物的晶格中。在其他实施方案中,晶格至少包含其中Ce分布较不均匀的部分,使得结晶混合氧化物在其整体或其部分中包含局部浓度的Ce。此类考虑中的一个重要品质因数是材料的Ce-Ce CN及其与假设完美Ce分布的对应组合物的理论最小值的接近程度。结晶混合氧化物可根据其制备方法(例如通过对应的氧化物或混合氧化物前体的氢还原或碳热还原)、氧化物组分的相对比例、结晶混合氧化物的粒度和/或表面积、和/或结晶混合氧化物的结晶相和相纯度来定义。

[0060] 本公开中考虑的组合物包括那些结晶混合氧化物,所述结晶混合氧化物包含

[0061] (a) Ce、以及任选地Y和/或除Ce之外的一种或多种其他稀土金属;

[0062] 以及

[0063] (b) 一种或多种M元素,所述M元素为Zr、Hf、Ti、Sn或Ge、或它们的组合。

[0064] 本文所讨论的组合物还可包含一种或多种掺杂剂,例如Mg、Ca和/或Sc。

[0065] 此外,还应当理解,本文所述的任何组合物还可包含外来杂质,使得对这种或任何其他化学计量的任何引用旨在适应这些杂质;因此,混合氧化物可被视为具有本文所述的化学计量(即,由本文所述的化学计量组成)或基本上由本文所述的化学计量组成。

[0066] 如本文别处所述,本发明组合物的一个重要特征是Ce在混合氧化物的晶格中的分布。在一些实施方案中,Ce均匀地分布在晶格中。组合物可含有局部浓度的Ce。Ce分布的均匀程度以及确定该分布均匀程度的方法在本文别处有所描述。

[0067] 就可包含一种或多种过渡金属元素(但特别优选包含Zr、Hf、Ti、Sn或Ge中的一种或多种)的M元素的一般含量而言,这些元素通常可以存在,使得Ce与M元素中的任何一种或多种元素的比率可以在1:5.7至1:1之间变化。在特别优选的组合物中,M元素是Zr(即,由Zr组成)或包含Zr。

[0068] 就包括Y在内的稀土元素而言,术语“任选地”是指这些元素存在或不存在的事实。Y有时但不总是被认为是镧系元素,但为了绝对清楚起见,它在本文中如此定义。包含Ln的有益效果是提高在高温氧化条件下对结构内Ce再团簇的抵抗力。

[0069] 在本发明的另一方面,组合物通过或可通过利用氢气或其他还原性气体混合物或利用碳热还原进行的适当前体的还原而获得,所述方法和前体如本文所述。

[0070] 本发明的组合物包含化学计量为 $\text{Ln}_y\text{Ce}_x\text{M}_w\text{O}_z$ 的结晶混合氧化物;其中

[0071]  $0.15 \leq x \leq 0.5, y \leq 0.25, w = (1 - x - y) \geq 0.5$ , 并且  $z = (2x + 2w + 1.5y)$ ;

[0072] M为Zr、Hf、Ti、Sn或Ge、或它们的组合;

[0073] Ln为Y和/或除Ce之外的一种或多种稀土金属。

[0074] 如上所述,M元素可以是或可包含Zr或Hf、或它们的混合物或组合。Ln可以是或可包含Y、La、Nd、Pr、Gd或Sm。在优选的组合物中,M是Zr或Hf,并且Ln是La、Nd、Pr、Gd、Sm和/或Y。

[0075] 如本文别处所讨论,在这些框架内,Ce基本上均匀地分布在结晶混合氧化物晶格中。结晶混合氧化物可以至少部分地包含局部浓度的Ce。在结构内具有均匀分布的Ce相比于局部Ce团簇的有益效果是提高了混合氧化物的储氧能力。另外,在使用这些材料时遇到的某些应力期间,Ce原子可通过各种机制在晶格内迁移。在某种程度上,这是因为Ce原子更难收集到局部集中的“岛状物”中。通过最大化这些Ce原子在晶格中的初始分布,最佳性能的保质期得以维持。

[0076] 有序度(或分布的“均匀性”)可根据结晶混合氧化物内的Ce-Ce(或Ce-O-Ce)配位数、尤其是根据与理论上完美分布的接近度来量化。这表示结构的阳离子亚晶格内Ce的有序(或混合)程度的度量。在(例如,二元混合氧化物的)完美混合的晶格中,Ce应当具有最少数量的Ce-O-Ce近邻,以及相反的最大数量的Ce-O-M元素近邻。超过此最小值的增加表示不完全混合(或结构内Ce的纳米团簇)。

[0077] 给定组合物的理论最小Ce-O-Ce值是通过参考纯 $\text{CeO}_2$ 确定的。 $\text{CeO}_2$ 具有面心立方体结构,并且每个Ce有8个O近邻和12个Ce次近邻。因此,例如,对于完美混合的 $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ 结构,Ce次近邻的一半被Zr取代,因此Ce-Ce CN为6(同样,在根据 $\text{Ln}_y\text{Ce}_x\text{M}_w\text{O}_z$ 的本文所述结构中;在 $x=0.5$ 的情况下,也满足这些条件,尽管其中下一个最近邻是Ln或M元素)。因此,7.8

的Ce-Ce CN表示不完全混合晶格,因为Ce-Zr CN仅为4.2。这种材料的局部结构将在单个晶粒内包含富Ce区域和富Zr区域的纳米域。这种不完全混合难以从XRD粉末图案中提取出来。唯一有用的特征是从有序结构发展而来的额外超晶格反射,因为Ce和Zr阳离子亚晶格形成有序的互穿排列,导致额外的衍射反射。另外,有序性也可通过X射线衍射和X射线吸收光谱[尤其是扩展X射线吸收精细结构(EXAFS)或通过使用对分布函数(PDF)分析的X射线散射]的组合来测量。因此,该有序性可根据这些方法中的至少一种方法来定义。

[0078] 优选地,结晶混合氧化物具有如本文所述的在假设完美Ce分布的对应组合物的理论最小值的20%、18%、16%、15%、14%、13%、12%、11%、10%、9%、8%、7%、6%、5%、4%、3%、2%或1%以内的Ce-Ce CN。这种配位可以宏观测量或在结晶混合氧化物的特定区域中测量。

[0079] 在如本文所述的一些结晶混合氧化物中,结晶混合氧化物的稳定性可根据在混合氧化物经受某些热应力、还原应力和/或氧化应力之后CN的变化来定义。因此,一些优选的组合物包含在空气中暴露于400°C至1200°C、优选地500°C至1100°C范围内的温度1至10小时之后相对于原始Ce-Ce CN表现出其Ce-Ce CN的小于20%、15%、10%、8%、6%、5%或4%的变化的结晶混合氧化物。

[0080] 特别优选的组合物包含例如在空气中暴露于600°C至800°C范围内的温度4小时后小于5%的变化或在空气中暴露于400°C至900°C范围内的温度5小时后小于8%的变化。

[0081] 纳米团簇甚至宏观团簇发生在通过研磨、混合和烧结组分氧化物制备的含Ce混合氧化物材料中。此类方法必然导致不完全或至少小于完全或“完美”混合,导致局部区域的残余二氧化铈具有较高含量的Ce-O-Ce近邻的集中。含Ce混合氧化物材料也可通过其他途径制备,诸如共沉淀,但同样,除非在合成中采取特殊预防措施,否则可能会出现不完美混合的局部区域。例如,如果Ce含量小于或等于50摩尔%并且Ce均匀地分布在晶格内,则理论上每个Ce原子相邻的阳离子不应超过一半为Ce。尽管通过仔细控制制备条件,这些样品可能是如X射线衍射所确定的单相,但它们几乎总是包含不完美混合的区域,并且Ce或多或少地团簇。对于一些特定的含Ce混合氧化物化学组合物,Ce在结构内的完美分散表现为非常高的阳离子亚晶格有序度,这可以通过XRD中弱超晶格线的出现看出。然而,一般来讲,需要对局部结构敏感的高级表征来确定Ce-O-Ce相邻物的程度并测量结构内的Ce分布。

[0082] 本发明组合物的结晶混合氧化物通常以四方相、立方相或它们的组合存在。在这些组合物中,混合氧化物优选地包含少于10%、5%、3%、2%、1%或0.5%的烧绿石相。优选地,结晶混合氧化物大体上或基本上不含烧绿石相(例如,烧绿石相未通过PXRD分析被检测到)。

[0083] 在一些优选的组合物中,组合物根据结晶混合氧化物的衍射线强度的比率来表征。这提供了对晶格中的相纯度和有序性的深入了解。在一些实施方案中,混合氧化物在其PXRD图案中在 $2\theta = 14.5 \pm 0.5^\circ$ 和 $2\theta = 29.5 \pm 1^\circ$ 处表现出衍射峰。认识到使用峰强度(例如,样品制备、样品填料、晶粒尺寸等)时实验性人为因素的潜在影响,本发明人发现一个有用的品质因数,即这两个峰的比率。反射比率是指阳离子晶格排列中有序性的比例。 $14.5 \pm 0.5^\circ$ 处的反射表明在整个阳离子亚晶格内形成阳离子的超晶格排列。这种反射的强度越大,相对于 $29.5 \pm 1^\circ$ 处的反射强度,结构中的有序程度就越大。在某些实施方案中,在 $2\theta = 14.5 \pm 0.5^\circ$ (指定为 $I_{14.5}$ )和 $2\theta = 29.5 \pm 1^\circ$ (指定为 $I_{29.5}$ )处的衍射线强度比率( $I_{14.5}/I_{29.5}$ )

小于0.1、小于0.08、小于0.07、小于0.06、小于0.05、小于0.04、小于0.03、小于0.02、小于0.01或小于0.005。优选地,该比率小于0.02,特别优选地小于0.01,或基本上为0。关于具有整体有序性的CeZr材料的其他专利对该比率提出了最低要求,作为材料的整体结构充分有序的指示。

[0084] 如本文所述的组合物的结晶混合氧化物通常具有在约1nm至约250nm、优选地约1nm至约100nm(例如,约10nm至约25nm)范围内的晶粒尺寸。晶粒尺寸是由XRD图案中的反射的线加宽估计的(使用Reitveld分析)。该方法测量反射栅格平面的特定方向上的晶胞重复距离。这些距离也可以通过TEM来确认,但由于颗粒计数统计数据较差,因此不太优选使用TEM作为主要测量方法。

[0085] 这些纳米级晶粒也可以聚集或附聚成大颗粒尺寸。通常,在这些情况下,聚集体或附聚物的宏观结构是无序的,至少在晶粒取向方面,具有贯穿聚集体的中孔或大孔。优选地,作为晶粒或聚集体的这些结晶混合氧化物的颗粒具有在约 $5\text{m}^2\text{g}^{-1}$ 至约 $200\text{m}^2\text{g}^{-1}$ 、优选地约 $10\text{m}^2\text{g}^{-1}$ 至约 $100\text{m}^2\text{g}^{-1}$ 范围内的表面积。这些表面积最便利地通过惰性气体(例如,氮气或氩气)孔隙度测定法测量并使用BET公式分析。在本文引用特定值的情况下,这些值可以看作是使用 $\text{N}_2$ 在77K处在3Flex表面表征分析仪(Micromeritics)上获得的。

[0086] 优选地,作为晶粒或聚集体的这些结晶混合氧化物的颗粒具有大于约 $10\text{m}^2\text{g}^{-1}$ 的表面积。表面积为 $10\text{m}^2\text{g}^{-1}$ 或更大的颗粒的有益效果在于,存在一些可用于获得储氧功能或锚定过渡金属或其他元素促进剂(例如,Pt、Pd或Rh)的承载位点,所述元素促进剂随后可催化储氧功能,即改善氧传递进出结构的速率并因此导致增强的性能或其他催化功能。

[0087] 本文所述的组合物还可包含分布在结晶混合氧化物的表面上和/或聚集或附聚的结晶混合氧化物颗粒的孔内的过渡金属或过渡金属氧化物催化剂。虽然术语过渡金属和/或过渡金属氧化物的全部范围在本文别处有所定义,但此类材料优选地包含Cr、Fe、Ru、Os、Co、Rh、Ir、Ni、Pd、Pt、Cu、Ag、Au或Zn中的至少一种的至少一种金属和/或其氧化物(包括物理混合物或合金)。此类催化剂可化学沉积或通过本领域技术人员已知的气相沉积技术沉积。

[0088] 用于制备组合物的方法

[0089] 到目前为止,本公开集中于组合物,但本发明的其他方面还涵盖制备如本文所述的结晶混合氧化物的方法。

[0090] 在一些含Ce混合氧化物中,+3氧化态的Ce的形成促进了Ce通过迁移通过结晶混合氧化物的晶格而容易且均匀地分布。这些原理也可用于制备含Ce结晶混合氧化物,其中Ce基本上均匀地分散在来自氧化物前体的混合氧化物晶格中,或者用于使Ce在现有的晶体结构内重新分布。如实施例所示,经由形成特定的高度有序相或经由对预先形成的单相混合氧化物进行还原热处理,例如在 $900^\circ\text{C}$ 或更高的温度处用氢气处理 $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ ,从而制备和锁定+3氧化态的Ce。然而,这种由 $\text{H}_2$ 进行的还原热处理更难以控制,并且可能会导致表面积显著塌缩。本公开的改进另外涵盖通过将Ce混合氧化物共沉淀到高表面积碳载体上而形成更高表面积有序结构。然后可以进行还原热处理(用 $\text{H}_2$ 或优选地在碳热模式中,其中一部分碳载体充当还原剂),并且混合氧化物的表面积因此不会塌缩。然后可通过在空气中在不会引起显著烧结的温度下处理来去除碳载体。

[0091] 然后,在本公开的上下文中,本发明的一个方面是一种使Ce原子在初始含Ce混合

氧化物组合物内重新分布以提供最终含Ce混合氧化物组合物的方法,所述最终含Ce混合氧化物组合物的Ce-Ce CN在假设完美Ce分布的对应组合物的理论最小值的20%、15%、10%、5%或更小以内,

[0092] 所述初始含Ce混合氧化物包含:

[0093] (a) Ce、以及任选地Y和/或除Ce之外的一种或多种其他稀土金属;

[0094] 以及

[0095] (b) 一种或多种M元素,所述M元素为Zr、Hf、Ti、Sn或Ge、或它们的组合;

[0096] 所述方法包括:

[0097] (a) 使所述初始混合氧化物经受还原条件以形成所述结晶混合氧化物的还原形式;以及

[0098] (b) 氧化所述结晶混合氧化物的所述还原形式以形成最终含Ce结晶混合氧化物。

[0099] 在此类方法中,含Ce混合氧化物在处理之前和之后的元素组成基本上相同,初始与最终之间的差异仅为Ce在晶格中的分布,Ce在处理之后比在处理之前更均匀地分布(Ce-Ce CN更接近理论值)。Ce分布的均匀程度以及确定该分布均匀程度的方法在本文别处有所描述。

[0100] 在本发明的优选方法中,含Ce混合氧化物组合物具有 $\text{Ln}_y\text{Ce}_x\text{M}_w\text{O}_z$ 的化学计量;其中

[0101]  $0.15 \leq x \leq 0.5, y \leq 0.25, w = (1 - x - y) \geq 0.5$ , 并且  $z = (2x + 2w + 1.5y)$ ;

[0102] M为Zr、Hf、Ti、Sn或Ge、或它们的组合;

[0103] Ln为Y和/或除Ce之外的一种或多种稀土金属。

[0104] 优选地,还原条件包括在高温下用氢气处理初始混合氧化物。在本发明的其他优选方法中,还原条件包括使初始结晶混合氧化物经受碳热还原条件。

[0105] 本发明的另一方面是一种用于制备如上文所述的结晶混合氧化物的方法,该方法包括:

[0106] (a) 使Zr、Hf、Ti、Sn或Ge中的一种或多种、所述Ce、以及任选的Y和/或除Ce之外的一种或多种其他稀土金属的氧化物前体经受还原条件,以形成所述结晶混合氧化物的还原形式;以及

[0107] (b) 任选地氧化所述结晶混合氧化物的所述还原形式以形成所述结晶混合氧化物。

[0108] 优选的还原条件是碳热还原、氢还原、一氧化碳还原、甲烷还原,或者这些还原条件中的任何两种或更多种还原条件的混合物。碳热还原和氢还原是特别优选的。

[0109] 在优选的方法中,将Zr、Hf、Ti、Sn或Ge中的一种或多种、所述Ce、以及任选的Y和/或除Ce之外的一种或多种其他稀土金属的氧化物前体沉积到高表面碳载体上,再使负载的氧化物前体经受碳热还原条件。

[0110] 如本文所述,碳热还原依赖于使用碳作为还原剂而不是气相还原剂(如 $\text{H}_2$ 或CO)。将混合氧化物前体沉积到合适的高表面碳载体上允许碳与氧化物前体颗粒之间的好接触。在惰性条件下处理所得混合物使得混合氧化物既结晶又还原,以得到负载的还原组合物(但这仍为氧化物,仅为还原形式)。通过例如可溶性盐与碱的共沉淀将各个组分作为无定形水合氧化物/氢氧化物/碳酸盐一起沉淀在碳上是最容易实现的。文献已表明,这是使组合物有序的便利途径,因为碳将Ce从4+还原为3+,并且 $\text{Ce}^{3+}$ 与主要M元素阳离子之间的离

子半径尺寸失配会驱动有序性。将所得材料在空气或其他含氧气氛中处理至适度温度将通过燃烧去除碳载体,并且将 $Ce^{3+}$ 氧化回 $Ce^{4+}$ ,同时保持有序或重新排序的结构。碳也是在还原过程中保持颗粒分离以保持表面积(并通过热烧结限制晶粒尺寸生长)所必需的。

[0111] 碳热处理不易应用于预成形的结晶氧化物材料,尤其是具有较大晶粒尺寸的商业氧化物材料,因为难以将已经结晶的材料分散到碳上。无定形/水合金属氧化物或碳酸盐是有用的前体。

[0112] 合适的碳源包括预成形的无定形碳粉末,包括活性炭粉末、炭黑、碳烟灰和灯黑,并且/或者可衍生自商业来源或衍生自在非氧化条件下分解或热解以形成含碳材料的聚合物。高度分散的无定形材料有利于这些合成所需的或至少优选的紧密混合。特别优选的碳源是高纯度碳,因为期望使最终结晶混合氧化物材料中无机残余物的量最小化。这种类型的高纯度碳的示例包括乙炔黑和超导炭黑(例如,KETJENBLACK)。

[0113] Ce、M元素或Ln金属的典型结晶氧化物前体源包括醇盐(例如, $C_{1-6}$ 醇盐)、氢氧化物、水合氧化物、水凝胶、热解法或胶态氧化物、或它们的组合。另外,这些金属或元素的任何氧化盐,诸如包括 $\beta$ -二酮化物(例如,乙酰丙酮化物或“acac”)、烷基取代的 $\beta$ -二酮化物(例如,2,2,6,6-四甲基-3,5-庚酸盐)、碳酸盐、羧酸盐(例如,乙酸盐、丙酸盐、2-乙基己酸盐、辛酸盐)、卤化物、氢氧化物、硝酸盐、草酸盐和/或硫酸盐的那些,诸如已知用于溶胶合成的那些,可用作适当的前体,但不具有卤化物或硫的前体的使用是优选的。同样,虽然更昂贵但可用于原子层沉积的前体也可用于这方面,例如包含二烷基氨基醇盐(例如,二甲基氨基乙醇)、任选取代的甲酰胺或二烷基或二芳基酰胺( $-NR_2$ ,其中R为烷基,诸如甲基、乙基、(异)丙基或芳基,诸如苯基)的金属。

[0114] 为避免疑问,本文所述的每种元素或金属(包括至少Ce、Zr、Hf、Ti、Sn、Ge、Y、La、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb和Lu,或任何过渡金属材料)与任何前述前体类型或它们的组合的每种组合可存在于如本文所用或可用的氧化物前体或结晶氧化物前体中。

[0115] 碳和(结晶)氧化物前体可通过物理方法紧密混合,或者碳可在(结晶)氧化物前体形成期间与(结晶)氧化物前体源混合(例如,在(结晶)氧化物前体的溶胶加工期间被捕集在溶胶晶格中)。另选地,(结晶)氧化物前体可被喷涂或以其他方式沉积到碳源上。

[0116] 用于碳热还原的典型条件包括在 $350^{\circ}C$ 至 $1100^{\circ}C$ 、优选地 $350^{\circ}C$ 至 $850^{\circ}C$ 范围内的温度下,在非氧化气氛中的温度下加热(并保持)紧密混合的(结晶)氧化物前体和碳。处理方案应足以将元素或金属的完全氧化形式还原为较低价态材料,但不应过度地将任一者还原为其元素或碳化物形式。

[0117] 将所得的还原形式的结晶混合氧化物通过合适的化学方法氧化以形成结晶混合氧化物。此类合适的化学方法可包括例如在氧气和/或有机或过氧化氢材料的存在下在高温下处理足以形成结晶混合氧化物的时间和条件。该氧化可在 $350^{\circ}C$ 至 $1100^{\circ}C$ 、优选地 $350^{\circ}C$ 至 $850^{\circ}C$ 范围内的温度下进行。优选地,结晶混合氧化物中的组分是完全氧化的,具有如本文别处所述的粒度和特性,并且/或者碳已完全燃烧。

[0118] 组合物的用途

[0119] 本公开还在其范围内考虑本文所述组合物中的任一种组合物在用于本文所述的转化的任何方法、催化剂或体系中的用途。Ce/Zr体系已知可用作储氧体系,并且预期本发明所定义的组合物将是有益的,并且在这方面为先前报告的Ce/Zr体系提供特定优点。此类

混合氧化物体系以它们自身的实力和以大型体系的背景还更一般地可用于氧化、还原、重整、水裂解、水煤气变换催化剂的背景中。这些催化剂形式和体系中的每一者被认为是本公开的单独实施方案。

[0120] 这些能力还提供了在本公开的范围内包括诸如以下的应用的基础：(a) 汽油或柴油后处理系统，诸如在TWC或(经涂覆的)汽油或柴油颗粒和/或烟灰过滤器中；(b) 用于柴油后处理系统的稀燃NO<sub>x</sub>捕集器；(c) PNA，(d) DOC；(e) 水煤气变换催化剂；(f) 烃重整催化剂，包括作为蒸汽重整和/或部分氧化催化剂；和/或 (g) 高温水裂解催化剂，得到H<sub>2</sub>。

[0121] 本发明的组合物在如上所述的TWC中的用途是特别优选的。

[0122] 储氧组合物和材料

[0123] 基于二氧化铈(CeO<sub>2</sub>)的储氧组分材料是处理来自引擎的排放物的关键组分。二氧化铈也已被用作钯(Pd)、铂(Pt)和铑(Rh)的载体以处理来自汽油和柴油车辆的烃和NO<sub>x</sub>排放。基于二氧化铈的OSC材料的一个重要特性是二氧化铈在+4氧化态与+3氧化态之间切换的能力。该氧化还原特性使得基于二氧化铈的材料可用于各种排放物处理应用。因此，本公开的组合物可用于这些应用中。

[0124] 三元催化剂(TWC)制品

[0125] 出于本领域众所周知的原因，已开发了TWC以掺入组分，所述组分在操作循环的贫油阶段期间储存氧气，并且在操作循环的富油阶段释放氧气，因此延长了有效操作窗口。出于此类目的，基于氧化铈(例如，氧化铈-氧化锆混合氧化物)的材料在大多数当前商业TWC中用作储氧组分(OSC)。

[0126] 本文所述的组合物非常适合，并且提供优于用于此目的的其他系统的显著优点。具体地，Ce在本文所述的混合氧化物组合物中的分布均匀性提供了不会被不包含该特征的其他材料识别或实现的一定程度的稳定性和储氧能力。

[0127] 因此，本发明的一个方面涉及一种用于处理废气的催化剂制品，该催化剂制品包含至少本文所公开的结晶混合氧化物组合物。此类催化剂制品还可包括：基底；和所述基底上的催化区域；其中催化区域包含第一铂族金属(PGM)组分和包含本文所述结晶混合氧化物中的任一种结晶混合氧化物的组合物，所述结晶混合氧化物起到OSC材料的作用。该催化剂制品还可包含无机氧化物载体。本发明的其他方面还涵盖用于内燃式引擎的排气系统。本发明的另外的方面包括一种处理来自内燃式引擎的废气，具体地用于处理来自汽油引擎的废气的方法。该方法包括使废气与本发明的催化剂制品(例如，TWC制品)接触。

[0128] 在如本文所述的一些优选的催化剂制品中，本公开的结晶混合氧化物包含混合氧化物，该混合氧化物包含二氧化铈、氧化锆以及La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub>中的一种或多种。

[0129] 在此用途的上下文中，第一PGM优选地为钯、铂、铑以及它们的混合物。更优选地，第一PGM为钯。催化区域还可包含第二PGM组分，该第二PGM组分可为钯、铂、铑以及它们的混合物。特别优选地，如果第二PGM组分为铑，则第一PGM组分为钯。催化区域还可包含第三PGM组分，该第三PGM组分可为钯、铂、铑以及它们的混合物。因此，催化区域可包含三金属PGM组分，诸如PtPdRh。优选地，催化区域基本上不含除钯组分之外的PGM金属。

[0130] 同样在此上下文中，基于催化区域的总重量，OSC材料可在20%-80%的范围内。

[0131] 该上下文中的催化区域可包含技术人员已知的其他组分。例如，本发明的组合物还可包含至少一种粘结剂和/或至少一种表面活性剂。在存在粘结剂的情况下，可分散的氧

化铝粘结剂是优选的。

[0132] 同样在此上下文中,基底可为金属或陶瓷基底。优选地,基底为流通式整料或过滤器整料。用于形成整料基底的合适的材料包括陶瓷样材料,诸如堇青石、碳化硅、氮化硅、氧化锆、莫来石、锂辉石、氧化铝-二氧化硅氧化镁或硅酸锆、或多孔耐火金属。此类材料以及它们在制造多孔整料基底中的用途是本领域所熟知的。

[0133] 汽油和柴油颗粒过滤器以及催化烟灰过滤器

[0134] 还已知压缩点火式内燃式引擎通过其中所用的燃料的不完全燃烧来生成颗粒物,与用于将此类颗粒物捕集在废气通道中的废气中的颗粒捕集器一样。在废气净化系统的上下文中,这些捕集器或过滤器的用途是抑制释放到大气环境中的颗粒物的量。此类过滤系统通常包括含有混合氧化物的结构,所述混合物诸如氧化铝、二氧化硅-二氧化钛、二氧化钛-氧化锆、二氧化硅-氧化锆、二氧化硅-氧化镓、二氧化钛-氧化铝、二氧化硅-氧化钪、氧化铝-氧化锆、二氧化硅-氧化镧、二氧化钛-氧化镉、二氧化钛-氧化亚锡、二氧化钛-氧化锌、氧化锌-二氧化硅和氧化锌-氧化镉。因此,本发明的组合物和混合氧化物体系特别适用于该应用,并且包含本文所述组合物的过滤器也被视为本公开的一部分。

[0135] 当在上文所讨论的TWC体系的上下文中使用时,在包括两个特征的排气系统中,颗粒过滤器可位于三元催化剂的上游或下游。TWC可附加地或另选地存在于颗粒过滤器上。

[0136] 柴油氧化催化剂

[0137] 柴油引擎和汽油引擎均产生一般来讲包含受全世界政府间组织立法制约的至少四类污染物的不同程度废气排放:CO、未燃烧的HC、NO<sub>x</sub>和颗粒物(PM)。这两种类型的引擎无论是静止的还是运动的(例如,车辆引擎),其排放标准正在逐渐收紧。需要提供满足这些标准的具有成本效益的改进的催化剂和废气系统。

[0138] 氧化催化剂诸如柴油氧化催化剂(DOC)通常氧化由柴油引擎产生的废气中的CO和HC。柴油氧化催化剂还可将废气中存在的氮氧化物(NO)中的一些氮氧化物氧化成二氧化氮(NO<sub>2</sub>)。即使NO<sub>2</sub>本身是污染物,NO向NO<sub>2</sub>的转化也可能是有益的。所产生的NO<sub>2</sub>可用于再生已被例如下游柴油颗粒过滤器(DPF)或下游催化烟灰过滤器(CSF)捕集的PM。一般来讲,与入口处的废气相比,由氧化催化剂生成的NO<sub>2</sub>增加了来自氧化催化剂出口的废气中的NO<sub>2b</sub>:NO的比率。这种增大的比率对于包含下游选择性催化还原(SCR)催化剂或选择性催化还原过滤器(SCR<sup>TM</sup>)催化剂的废气系统可能是有利的。由柴油机直接产生的废气中的NO<sub>2</sub>:NO的比率对于最佳SCR或SCR<sup>TM</sup>催化剂性能而言可能过低。

[0139] 至少在该上下文中,实施方案包括含有一种或多种过渡金属催化剂、优选铂族催化剂的那些氧化催化剂。在一些实施方案中,催化金属独立地包含Pd、Pt、Rh、金(Au)、银(Ag)、铱(Ir)、钌(Ru)以及它们中两种或更多种的混合物中的任一种或多种。

[0140] 这些催化剂可结合到排气系统中,在这种情况下,排气系统和包括排气系统的静止或活动(例如,车辆)排气发生器被认为形成本公开的一部分。还应当理解,这些材料作为氧化催化剂的用途不限于用于柴油系统或甚至用于内燃系统,而是用于其他化学过程定向系统,诸如挥发性有机化合物(VOC)破坏、HC处理和清理、水煤气变换(WGS)反应或CO在例如合成气中的部分选择性氧化。

[0141] 用于柴油后处理的稀燃NO<sub>x</sub>捕集器

[0142] 在线NO<sub>x</sub>储存单元(通常称为稀燃NO<sub>x</sub>捕集器,但现在更通常称为NO<sub>x</sub>捕集器或NO<sub>x</sub>吸

附催化器(NAC))的使用如今在用于稀燃内燃式引擎的废气后处理系统中是众所周知的。最早的专利公布可能是Toyota的EP0 560 991,其描述了如何通过掺入诸如氧化钡的材料(其与NO<sub>x</sub>反应形成硝酸盐)和NO<sub>x</sub>转化催化剂(诸如铂)来构造NO<sub>x</sub>储存单元。通过将燃料/空气比率(通常称为“lambda”或 $\lambda$ )调节至化学计量( $\lambda=1$ )或富燃( $\lambda>1$ )来周期性地再生捕集器,使得NO<sub>x</sub>被释放并同时通过与催化剂接触而还原为氮气。

[0143] 常规的NO<sub>x</sub>捕集器通过将NO<sub>x</sub>捕集组分(例如,碱土金属或稀土材料,诸如钡、铈或镧)以及任选地OSC和催化组分沉积到蜂窝状流通式基底整料上来构造。

[0144] 如本文所定义的组合物可用作稀燃NO<sub>x</sub>捕集器(LNT)(例如,用于柴油后处理的稀燃NO<sub>x</sub>捕集器)中的储氧组分。

[0145] 定义

[0146] 在本公开中,除非上下文另有明确说明,否则单数形式“一个”、“一种”和“所述”包括复数指代,并且对特定数值的指代包括至少该特定值。因此,例如,提及“材料”是指此类材料中的至少一种以及本领域技术人员已知的其等同物等。

[0147] 当通过使用描述符“约”将值表示为近似值时,应当理解,该特定值形成另一个实施方案。一般来讲,术语“约”的使用表示近似值,这些近似值可根据本发明所公开的主题试图获得的所需特性而变化,并且基于其功能在使用该近似值的特定内容中进行解释。本领域的技术人员将能够将此解释为例行程序。在一些情况下,用于特定值的有效数字的数量可以是确定字词“约”的程度的一种非限制性方法。在其他情况下,在一系列值中使用的梯度可用于确定可用于每个值的术语“约”的预期范围。当存在时,所有范围是包括端值在内的并且是可组合的。也就是说,对范围内规定的值的引用包括该范围内的每个值。

[0148] 应当理解,为清楚起见,本文在不同实施方案的内容中描述的本发明的某些特征也可在单个实施方案中以组合方式提供。也就是说,除非明显不相容或明确排除在外,否则认为每个单独实施方案可与任何其他实施方案组合,并且此类组合被认为是另一个实施方案。反之,为简化起见,在单个实施方案的内容中描述的本发明的多个特点也可以分别提供或以任何子组合提供。最后,虽然实施方案可被描述为一系列步骤的一部分或更一般结构的一部分,但是每个所述步骤本身也可被认为是可与其他步骤组合的独立实施方案。

[0149] 过渡术语“包含”、“基本上由……组成”和“由……组成”旨在暗示它们在专利词汇中的普遍接受的含义;也就是说,(i)与“包括”、“含有”或“特征在于”同义的“包含”是包含性的或开放式的,并且不排除另外的未列举的要素或方法或工艺步骤;(ii)“由……组成”不包括未在权利要求中指定的任何要素、步骤或成分;以及(iii)“基本上由……组成”将权利要求的范围限制于指定的材料或步骤以及那些不会实质上影响受权利要求书保护的本发明的基本特征和新型特征的材料或步骤。以短语“包含”(或其等同形式)描述的实施方案还提供以“由……组成”和“基本上由……组成”独立描述的那些作为实施方案。对于以“基本上由……组成”提供的那些实施方案,方法的一个或多个基本特征和新型特征是结晶混合氧化物内的任何组成变化保持其指定拓扑结构以及将该结晶混合氧化物内的Ce-Ce配位数保持到所述或受权利要求书保护的水平的能力。

[0150] 除非另行指出,否则当呈现列表时,应当理解,该列表的每个单独要素以及该列表的每个组合是不同的实施方案。例如,呈现为“A、B或C”的实施方案的列表将被解释为包括实施方案“A”、“B”、“C”、“A或B”、“A或C”、“B或C”或“A、B或C”。又如,“Pt、Pd和/或Rh”的列表

包括独立的实施方案“Pt”、“Pd”、“Rh”、“Pt和/或Pd”、“Pt和/或Rh”、“Pd和/或Rh”以及“Pt、Pd和/或Rh”。同样,符号“ $\leq$ ”和“ $\geq$ ”的使用是指端值包括在该范围内的范围。但是这些范围的子集还可包括排除一个或两个端值的那些范围。例如,实施方案“ $0.15 \leq x \leq 0.5$ ”是指其中该范围被定义为包括端点0.15和0.5的范围。单独的独立实施方案包括其中范围可被定义为“ $0.15 < x \leq 0.5$ ”或“ $0.15 \leq x < 0.5$ ”或“ $0.15 < x < 0.5$ ”的那些。

[0151] 除非另有定义,否则本文所用的所有技术和科学术语的含义与本发明所属领域的普通技术人员通常理解的含义相同。虽然与本文所述的那些类似或等同的任何方法和材料也可用于本发明的实践或测试,但本文描述了代表性的示例性方法和材料。

[0152] 在整个说明书中,相关领域的技术人员将会理解,字词被赋予它们的正常含义。然而,为了避免误解,某些术语的含义将被具体地定义或阐明。

[0153] 术语“Ce-Ce配位数”和“Ce-O-Ce配位数”可互换使用,以指代与混合氧化物晶格中的任何其他Ce原子相邻(具有居间O)的Ce原子的平均数量。

[0154] 以常规含义使用的术语“卤”和“卤素”等是指氯、溴、氟或碘取代基。

[0155] 除非另外指明,否则术语“分离的”意指与其他组分物理分开以致不含溶剂或其他杂质;另外的实施方案包括其中化合物基本上是溶剂或溶剂级分中的唯一溶质的那些实施方案,诸如在液体或气体色谱相中进行分析分离。

[0156] 如本文所用,术语“混合氧化物”一般是指呈单相形式的氧化物混合物,如本领域通常已知的那样。如本文所用,术语“复合氧化物”一般是指具有多于一个相的氧化物的组合物,如本领域通常已知的那样。

[0157] “任选的”或“任选地”是指随后描述的情况可发生或可不发生,使得所述描述包括其中情况发生的实施方案和其中情况不发生的实例。例如,术语“任选地[含有]Y和/或除Ce之外的一种或多种稀土金属”意指Y和/或一种或多种稀土金属可以存在或可以不存在于结晶混合氧化物中,该描述包括存在这些材料的情况和不存在这些材料的组合物。类似地,短语“任选分离的”意指靶材料可以或可以不与所述方法中使用或生成的其他材料分离,因此,该描述包括其中靶分子或其他材料是分离的以及其中靶材料未分离的单独实施方案,使得对分离的或原位生成的产物进行后续步骤。

[0158] 如本文所用,首字母缩略词“PGM”是指“铂族金属”。术语“铂族金属”通常是指Ru、Rh、Pd、Os、Ir或Pt,优选地Ru、Rh、Pd、Ir或Pt。术语“PGM”优选地指Rh、Pt和/或Pd中的至少一种。

[0159] 术语“分开”或“分开的”带有其普通含义,如本领域的技术人员将会理解的那样,就这一点而言,其意味着将产物材料与其他起始材料或与产生该材料的反应条件相关联的联产物或副产物(杂质)分开或分离。因此,其推断技术人员至少认识到产物的存在并且采取特定操作来分开或分离产物。绝对纯度虽然是优选的,但不是必需的,因为材料可包含微量杂质,并且分开或分离的材料可包含残余溶剂或溶解在用于材料的反应或后续纯化的溶剂中。

[0160] 如本文所用,术语“结晶混合氧化物”是包含基本上均匀的宏观组成的晶体结构,无论Ce原子是否在其中均匀地分布。

[0161] 与其传统含义一致,术语“过渡金属”或“过渡金属氧化物”是指元素周期表的d区中的元素的金属或氧化物,所述d区包括元素周期表上的第3族至第12族。此类元素包括Sc、

Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Y、Zr、Nb、Mo、Ru、Rh、Pd、Ag、Cd、La、Hf、Ta、W、Re、Os、Ir、Pt和Au。

[0162] 同样与其传统含义一致,如本文所用,术语“稀土金属”是指镧系和铪系中所考虑的那些元素,但尤其是铈(Ce)、镝(Dy)、铒(Er)、铕(Eu)、钆(Gd)、铥(Ho)、镧(La)、镨(Lu)、钕(Nd)、镧(Pr)、铽(Pm)、钐(Sm)、钪(Sc)、铽(Tb)、铪(Tm)和铒(Yb)。在一些定义中,钇(Y)也被认为是稀土元素,但为了避免对其潜在地包括在此类别中的疑问,就这一点而言将其具体地列出。

[0163] 如本文所用,通常在组合物的上下文中,如本文相对于材料所用的术语“基本上不含”意指微量诸如 $\leq 5$ 重量%、优选地 $\leq 2$ 重量%、更优选地 $\leq 1$ 重量%的材料。表达“基本上不含”涵盖表达“不包含”。如本文所用,表达“基本上不含”意指甚至更少、痕量的材料,诸如 $\leq 1$ 重量%,优选地 $\leq 0.5$ 重量%,更优选地 $\leq$ 约0.1重量%。表达“基本不含”涵盖表达“不包含”。

[0164] 如本文所用,以重量%表示的对掺杂物量(具体地讲总量)的任何提及均是指载体材料或其耐火金属氧化物的重量。

[0165] 具体实施方案的以下列表旨在补充而不是替换或代替先前的描述。

[0166] 实施方案1.一种包含结晶混合氧化物的组合物,所述结晶混合氧化物包含

[0167] (a) Ce、以及任选地Y和/或除Ce之外的一种或多种其他稀土金属;以及

[0168] (b) 一种或多种M元素,所述M元素为Zr、Hf、Ti、Sn或Ge、或它们的组合。

[0169] 在该实施方案的一些方面,Ce均匀地分布在晶格中。在其他方面,所述组合物包含局部浓度的Ce。Ce分布的均匀程度以及确定该分布均匀程度的方法在本文别处有所描述。

[0170] 应当理解,M元素中的每一种或它们的组合提供该实施方案的独立方面。在具体方面,M元素为Zr或包含Zr。

[0171] 在该实施方案的独立方面,Y和/或除Ce之外的一种或多种稀土金属存在或不存在。

[0172] 在该实施方案的一个方面,Ce、一种或多种M元素、Y和一种或多种稀土金属中的每一者均处于其完全氧化价态。在该实施方案的附加独立方面,这些金属或元素中的一种或多种以部分氧化态(即,小于完全氧化)存在于组合物中。

[0173] 在该实施方案的一些独立方面,组合物通过或可通过合适前体的还原(例如,碳热还原或氢还原)而获得,所述方法和前体如本文所述。也就是说,此类方法的使用以及由此衍生的或可衍生的组合物是本公开的独立方面,与本文所述组分的具体比率无关。

[0174] 为了简洁和清楚起见,被描述为给定实施方案(在这种情况下,实施方案1)的方面的特征中的每个特征被认为是该实施方案的子实施方案,使得重新提及前一个实施方案的任何后续实施方案也包括作为后一个实施方案中的单独子实施方案的那些方面。

[0175] 作为实施方案1的各方面的补充或互补:

[0176] 实施方案2.一种包含结晶混合氧化物的组合物,所述结晶混合氧化物具有 $\text{Ln}_y\text{Ce}_x\text{M}_w\text{O}_z$ 的化学计量;其中

[0177]  $0.15 \leq x \leq 0.5, y \leq 0.25, w = (1 - x - y) \geq 0.5$ , 并且  $z = (2x + 2w + 1.5y)$ ;

[0178] M为Zr、Hf、Ti、Sn或Ge、或它们的组合;

[0179] Ln为Y和/或除Ce之外的一种或多种稀土金属。

[0180] 在该实施方案的一个方面,Ce基本上均匀地分布在结晶混合氧化物晶格中。在其他方面,结晶混合氧化物晶格至少部分地包含局部浓度的Ce,诸如本文别处所述。该Ce分布的性质和程度由任何合适的分析方法证实,但优选地由本文别处所述的一种或多种方法证实。

[0181] 在该实施方案的一些方面,结晶混合氧化物的组分(即,Ce、一种或多种M元素、Y、以及一种或多种稀土金属)中的每一者均以其完全氧化价态存在。独立地,M金属可以其完全氧化态存在;即,具有标称+4氧化态。在该实施方案的附加独立方面,这些金属或元素中的一种或多种以部分氧化态(即,小于完全氧化)存在于组合物中。

[0182] 实施方案3.根据实施方案1或2所述的组合物,其中所述M元素是或包含Zr或Hf、或它们的混合物或组合。

[0183] 实施方案4.根据实施方案1至3中任一项所述的组合物,其中Ln是或包含Y、La、Nd、Pr、Gd或Sm。在这些实施方案的某些优选方面,M是Zr(或Hf),并且Ln是La、Nd、Pr或Y。

[0184] 实施方案5.根据实施方案1至4中任一项所述的组合物,其中所述结晶混合氧化物为中孔或大孔聚集体或附聚物。

[0185] 实施方案6.根据实施方案1至5中任一项所述的组合物,其中所述结晶混合氧化物具有在约 $10\text{m}^2\text{g}^{-1}$ 至约 $200\text{m}^2\text{g}^{-1}$ 范围内的表面积。

[0186] 实施方案7.根据实施方案1至6中任一项所述的组合物,其中所述结晶混合氧化物具有100nm或更小的晶粒尺寸。

[0187] 实施方案8.根据实施方案1至7中任一项所述的组合物,其中所述结晶混合氧化物以四方相、立方相或它们的组合存在。在该实施方案的某些方面,结晶混合氧化物包含少于10%、5%、3%、2%、1%或0.5%的烧绿石相。在其他方面,结晶混合氧化物基本上不含烧绿石相和/或 $\kappa$ 相(例如,烧绿石相未通过PXRD分析被检测到)。

[0188] 实施方案9.根据实施方案1至8中任一项所述的组合物,其中所述结晶混合氧化物表现出PXRD图案,其中在 $2\theta = 14.5 \pm 0.5^\circ$ 和 $2\theta = 29.5 \pm 1^\circ$ 处的衍射线强度的比率( $I_{14.5}/I_{29.5}$ )小于0.02。

[0189] 实施方案10.根据实施方案1至9中任一项所述的组合物,其中所述结晶混合氧化物的Ce-Ce CN在假设完美Ce分布的对应组合物的理论最小值的20%、15%或10%以内。

[0190] 实施方案11.一种制备根据实施方案1至10中任一项所述的结晶混合氧化物的方法,所述方法包括:

[0191] (a) 使Zr、Hf、Ti、Sn或Ge中的一种或多种、所述Ce、以及任选的Y和/或除Ce之外的一种或多种其他稀土金属的氧化物前体经受还原条件以形成所述结晶混合氧化物的还原形式;以及

[0192] (b) 任选地氧化所述结晶混合氧化物的所述还原形式以形成所述结晶混合氧化物。

[0193] 实施方案12.根据实施方案11所述的方法,其中将Zr、Hf、Ti、Sn或Ge中的所述一种或多种、所述Ce、以及所述任选的Y和/或除Ce之外的一种或多种其他稀土金属的所述氧化物前体沉积到高表面碳载体上,再使负载的氧化物前体经受碳热还原条件。

[0194] 实施方案13.一种使所述Ce原子在初始含Ce混合氧化物组合物内重新分布以提供最终含Ce混合氧化物组合物方法,所述最终含Ce混合氧化物组合物的Ce-Ce CN在假设完

美Ce分布的所述对应组合物的所述理论最小值的20%、15%或10%以内，

[0195] 所述初始含Ce混合氧化物包含：

[0196] (a) Ce、以及任选地Y和/或除Ce之外的一种或多种其他稀土金属；

[0197] 以及

[0198] (b) 一种或多种M元素，所述M元素为Zr、Hf、Ti、Sn或Ge、或它们的组合；

[0199] 所述方法包括：

[0200] (a) 使所述初始混合氧化物经受还原条件以形成所述结晶混合氧化物的还原形式；以及

[0201] (b) 氧化所述结晶混合氧化物的所述还原形式以形成所述结晶混合氧化物。

[0202] 在此类方法中，含Ce混合氧化物在处理之前和之后的元素组成基本上相同，初始与最终之间的差异仅为Ce在晶格中的分布，Ce在处理之后比在处理之前更均匀地分布(Ce-CN更接近理论最小值)。Ce分布的均匀程度以及确定该分布均匀程度的方法在本文别处有所描述。

[0203] 在该实施方案的一些方面，含Ce混合氧化物组合物具有 $\text{Ln}_y\text{Ce}_x\text{M}_w\text{O}_z$ 的化学计量；其中

[0204]  $0.15 \leq x \leq 0.5, y \leq 0.25, w = (1 - x - y) \geq 0.5$ ，并且 $z = (2x + 2w + 1.5y)$ ；

[0205] M为Zr、Hf、Ti、Sn或Ge、或它们的组合；

[0206] Ln为Y和/或除Ce之外的一种或多种稀土金属。

[0207] 在该实施方案的某些方面，还原条件包括使初始结晶混合氧化物经受碳热还原条件。在该实施方案的其他方面，还原条件包括在高温下用氢气处理初始混合氧化物。

[0208] 实施方案14. 根据实施方案1至10中任一项所述的组合物在以下方面的用途：(a) 汽油后处理系统，诸如在TWC或经涂覆的汽油颗粒过滤器(GPF)中；(b) 用于柴油后处理系统的稀燃 $\text{NO}_x$ 捕集器；(c) PNA；(d) DOC；(e) 水煤气变换催化剂；(f) 烃重整催化剂，包括作为蒸汽重整和/或部分氧化催化剂；和/或(g) 高温水裂解催化剂，得到 $\text{H}_2$ 。

[0209] 实施方案15. 一种催化剂体系，所述催化剂体系包含根据实施方案1至10中任一项所述的组合物，其中所述催化剂体系是TWC、经涂覆的GPF、用于柴油后处理的稀燃 $\text{NO}_x$ 捕集器、含有Cu、Pt、Au...的水煤气变换催化剂、烃重整催化剂、蒸汽重整催化剂、部分氧化催化剂；和/或高温水裂解催化剂。

[0210] 实施例

[0211] 提供以下实施例以示出本公开中描述的一些概念。虽然每个实施例被认为是提供组合物、制备方法和用途的具体单独实施方案，但这些实施例均不应被视为限制本文所述的更一般的实施方案。除非另外指明，否则所有材料均可商购获得并且可购自己知的供应商。

[0212] 在以下实施例中，已尽力确保相对于所用数字(例如，量、温度等)的准确性，但应考虑一些实验误差和偏差。除非另外指明，否则温度以摄氏度为单位，并且压力为大气压或接近大气压。

[0213] 材料

[0214] 除非另外指明，否则所有材料均可商购获得并且可购自己知的供应商。

[0215] 在下文和本文别处所述的实施例中制备的材料已通过或通过以下分析方法中的

一种或多种分析方法来表征。在Bruker D8粉末衍射仪上使用CuK $\alpha$ 辐射(40kV-45kV,40mA)以0.04°的步长大小和介于5°和100°(2 $\theta$ )之间的1s/步收集PXRD图案。在具有200kV电压的JEM 2800(扫描)TEM上获得透射电子显微镜(TEM)图像。在3Flex表面表征分析仪(Micromeritics)上使用N<sub>2</sub>在77K处测量微孔体积和表面积。

[0216] 用于以下实施例中的强还原温和氧化(SRMO)条件如下:处理的SR部分在流通式陶瓷管式炉中进行。将粉末状载体置于具有薄床深度的高端氧化铝煅烧舟的底部。用N<sub>2</sub>彻底吹扫管式炉以去除空气,然后以约800mL/min的流速切换到100%H<sub>2</sub>。炉以10°C/min的速率斜升至设定温度(无停顿)。然后在相同的800mL/min 100%H<sub>2</sub>环境下,使炉在设定温度处保持4小时,之后重置温度,并且使炉无控制地冷却至室温。

[0217] 处理的M0部分在静态烘箱中进行。炉以10°C/分钟的速率斜升至500°C(无停顿)。然后使炉在设定温度处保持3小时,之后重置温度,并且使炉无控制地冷却至室温。

[0218] OSC通过两种方法测定:

[0219] 方法1:在典型的OSC实验中,将0.05g样品编程为在氧化条件(50mL min<sup>-1</sup>的5%O<sub>2</sub>/He)与还原条件(50mL min<sup>-1</sup>的100%CO)之间循环,使用10mL min<sup>-1</sup>Ar作为示踪气体,并且使用40mL min<sup>-1</sup>He作为载气。使用质谱仪通过多个氧化还原循环监测CO<sub>2</sub>和O<sub>2</sub>信号,并且将OSC计算为CO<sub>2</sub>曲线下从开始产生CO<sub>2</sub>处起的前300秒的面积。

[0220] 方法2:在汽油引擎上以30-70kg h<sup>-1</sup>的质量流速和400°C的催化剂入口温度评估经涂覆的整体基底的OSC。 $\lambda$ 从1.05循环至0.95,并且OSC报告为记录 $\lambda$ 变化的催化剂前和催化剂后AFR传感器之间的时间延迟。

[0221] 实施例1:在900°C处,分别用空气(OSC 1A)和SRMO条件下的氢气(OSC 1B)处理Ce<sub>0.5</sub>Zr<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub>颗粒。经SRMO处理的颗粒(OSC 1B)具有以下特征:

[0222] SSA:25m<sup>2</sup>/g;

[0223] 晶粒尺寸:12nm;

[0224] I<sub>14.5</sub>/I<sub>29.5</sub>:约0.007

[0225] 理论最小Ce-O-Ce CN:6.0。

[0226] 在900°C空气下处理4小时后,发现在OSC 1A中测得的Ce-O-Ce CN为:7.8±0.5(理论值的30%)。

[0227] 在900°C SRMO下处理后,发现在OSC 1B中测得的Ce-O-Ce CN为:5.9±0.2(与0%的偏差)。

[0228] OSC 1A和OSC 1B的相应的通过OSC方法1释放O<sub>2</sub>的能力示于图1中。如图1所示,具有处于或接近理论最小值的Ce-O-Ce CN的OSC 1B在400°C和500°C处释放O<sub>2</sub>的能力显著高于具有更远离该最小值的Ce-O-Ce CN的OSC 1A。

[0229] 实施例2:在900°C处,分别用空气(OSC 2A)和SRMO条件下的氢气(OSC 2B)处理La<sub>0.015</sub>Nd<sub>0.045</sub>Ce<sub>0.375</sub>Zr<sub>0.565</sub>O<sub>1.97</sub>颗粒。经SRMO处理的颗粒(OSC 2B)具有以下特征:

[0230] SSA:47m<sup>2</sup>/g;

[0231] 晶粒尺寸:8nm;

[0232] I<sub>14.5</sub>/I<sub>29.5</sub>:约0.000;以及

[0233] 理论最小Ce-O-Ce CN:5.2。

[0234] 在900°C空气下处理4小时后,发现在OSC 2A中测得的Ce-O-Ce CN为:6.6±0.4(在

理论值的27%以内)。

[0235] 在900°C SRM0下处理后,发现在OSC 2B中测得的Ce-O-Ce CN为:5.7±0.3(在理论值的9%以内)。

[0236] OSC 2A和OSC 2B的相应的通过OSC方法1释放O<sub>2</sub>的能力示于图2中。同样,如图2所示,具有处于或接近理论最小值的Ce-O-Ce CN的OSC 2B在400°C和500°C处释放O<sub>2</sub>的能力显著高于具有更远离该最小值的Ce-O-Ce CN的OSC 2A。

[0237] 实施例3:Y<sub>0.063</sub>Ce<sub>0.437</sub>Zr<sub>0.5</sub>O<sub>1.969</sub>如下制备。使用Silverson混合器(4000rpm,10min)将超导炭黑Ketjen EC300J(5g)分散在水(400mL)中。然后将分散体磁力搅拌,并且将pH调节至大约9。将六水合硝酸钇(2.39g,0.00625mol)溶解于水中,并且添加硝酸铈溶液(1M,43.75ml,0.04375mol)和硝酸氧锆溶液(2.2M,22.6ml,0.05mol),得到大约100mL的总体积。将该盐溶液以10mL/min泵送到碳浆液中。始终将pH保持在9。完成添加后,将浆液搅拌30分钟,然后通过过滤收集碳载材料。将样品用水洗涤并在105°C处干燥16小时。

[0238] 将碳载混合氧化物前体在H<sub>2</sub>中于1050°C处焙烧4小时以诱导排序而不严重烧结材料。然后通过空气中于600°C处焙烧1小时来去除碳。

[0239] Y<sub>0.063</sub>Ce<sub>0.437</sub>Zr<sub>0.5</sub>O<sub>1.969</sub>颗粒(如上所述作为OSC 3B获得)具有以下特征:

[0240] SSA:23m<sup>2</sup>/g;

[0241] 晶粒尺寸:20nm;

[0242] I<sub>14.5</sub>/I<sub>29.5</sub>:约0.016;以及

[0243] 理论最小Ce-O-Ce CN:4.5。

[0244] 如上所述制备一批单独的材料,不同的是焙烧在空气中于600°C处进行2小时,而无需在100%H<sub>2</sub>中处理。这得到作为OSC 3A的参考无碳样品。

[0245] 如[0161]中所述在600°C空气下处理后,发现在OSC 3A中测得的Ce-O-Ce CN为:7.5±0.4(在理论值的67%以内)。

[0246] 如[0159]中所述在1050°C H<sub>2</sub>下接着在600°C空气下处理后,发现在OSC 3B中测得的Ce-O-Ce CN为:5.0±0.3(在理论值的11%以内)。

[0247] OSC 3A和OSC 3B的相应的通过OSC方法1释放O<sub>2</sub>的能力示于图3中。同样,如图3所示,具有处于或接近理论最小值的Ce-O-Ce CN的样品在400°C和500°C处释放O<sub>2</sub>的能力显著高于具有更远离该最小值的Ce-O-Ce CN的样品。

[0248] 实施例4:在900°C处,分别用空气(OSC 4A)和氢气(SRM0)(OSC 4B)处理La<sub>0.015</sub>Nd<sub>0.045</sub>Ce<sub>0.24</sub>Zr<sub>0.705</sub>O<sub>1.98</sub>颗粒。

[0249] 经SRM0处理的颗粒(OSC 4B)具有以下特征:

[0250] SSA:78m<sup>2</sup>/g;

[0251] 晶粒尺寸:8nm;

[0252] I<sub>14.5</sub>/I<sub>29.5</sub>:约0.000;以及

[0253] 理论最小Ce-O-Ce CN:3.6。

[0254] 在900°C空气下处理4小时后,发现在OSC 4A中测得的Ce-O-Ce CN为:4.6±0.5(在理论值的27%以内)。

[0255] 在900°C SRM0下处理后,发现在OSC 4B中测得的Ce-O-Ce CN为:3.9±0.6(在理论值的8%以内)。

[0256] OSC 4A和OSC 4B的相应的通过OSC方法1释放O<sub>2</sub>的能力示于图4中。同样,如图4所示,具有处于或接近理论最小值的Ce-O-Ce CN的OSC 4B在400°C和500°C处释放O<sub>2</sub>的能力显著高于具有更远离该最小值的Ce-O-Ce CN的OSC 4A。

[0257] 实施例5:Y<sub>0.125</sub>Ce<sub>0.375</sub>Zr<sub>0.5</sub>O<sub>1.97</sub>如下制备。使用Silverson混合器(4000rpm,10min)将超导炭黑Ketjen EC300J(5g)分散在水(400mL)中。然后将分散体磁力搅拌,并且将pH调节至大约9。将六水合硝酸钇(4.79g,0.0125mol)溶解于水中,并且添加硝酸铈溶液(1M,37.5ml,0.0375mol)和硝酸氧钆溶液(2.2M,22.6ml,0.05mol),得到大约100mL的总体积。将该盐溶液以10mL/min泵送到碳浆液中。始终将pH保持在9。完成添加后,将浆液搅拌30分钟,然后通过过滤收集碳载材料。将样品用水洗涤并在105°C处干燥16小时。

[0258] 将干燥的碳载混合氧化物前体的一部分在N<sub>2</sub>中于1050°C处焙烧4小时以诱导排序而不严重烧结材料。然后通过空气中于600°C处焙烧1小时来去除碳。所得颗粒(OSC 5B)具有以下特征:

[0259] SSA:24m<sup>2</sup>/g;

[0260] 晶粒尺寸:13.5nm;

[0261] I<sub>14.5</sub>/I<sub>29.5</sub>:约0.006;以及

[0262] 理论最小Ce-O-Ce CN:4.5。

[0263] 将干燥的碳载混合氧化物前体的单独部分在空气中于600°C处焙烧1小时而不进行碳热处理,以提供作为OSC 5A的参考。

[0264] 如[0172]中所述在600°C空气下处理后,发现在OSC 5A中测得的Ce-O-Ce CN为:6.7±0.5(在理论值的48%以内)。

[0265] 如[0171]中所述进行碳热处理后,发现在OSC 5B中测得的Ce-O-Ce CN为:4.8±0.4(在理论值的6%以内)。

[0266] OSC 5A和OSC 5B的相应的通过OSC方法1释放O<sub>2</sub>的能力示于图5中。同样,如图5所示,具有处于或接近理论最小值的Ce-O-Ce CN的OSC 5B在400°C和500°C处释放O<sub>2</sub>的能力显著高于具有更远离该最小值的Ce-O-Ce CN的OSC 5A。

[0267] 实施例6:Y<sub>0.063</sub>Ce<sub>0.375</sub>Zr<sub>0.562</sub>O<sub>1.969</sub>如下制备。使用Silverson混合器(4000rpm,10min)将超导炭黑Ketjen EC300J(5g)分散在水(400mL)中。然后将分散体磁力搅拌,并且将pH调节至大约9。将六水合硝酸钇(2.39g,0.00625mol)溶解于水中,并且添加硝酸铈溶液(1M,37.5ml,0.0375mol)和硝酸氧钆溶液(2.2M,25.4ml,0.05625mol),得到大约100mL的总体积。将该盐溶液以10mL/min泵送到碳浆液中。始终将pH保持在9。完成添加后,将浆液搅拌30分钟,然后通过过滤收集碳载材料。将样品用水洗涤并在105°C处干燥16小时。

[0268] 将碳载混合氧化物前体的一部分在N<sub>2</sub>中于1050°C处焙烧4小时以诱导排序而不严重烧结材料。然后通过空气中于600°C处焙烧1小时来去除碳。所得颗粒(OSC 6B)具有以下特征:

[0269] SSA:22m<sup>2</sup>/g;

[0270] 晶粒尺寸:14.7nm;

[0271] I<sub>14.5</sub>/I<sub>29.5</sub>:约0.01;以及

[0272] 理论最小Ce-O-Ce CN:4.5。

[0273] 将碳载混合氧化物前体的单独部分在空气中于600°C处焙烧1小时,以提供作为

OSC 6A的参考。

[0274] 如[0178]中所述在600°C空气下处理后,发现在OSC 6A中测得的Ce-O-Ce CN为:  $6.9 \pm 0.5$  (在理论值的53%以内)。

[0275] 如[0177]中所述进行碳热处理后,发现在OSC 6B中测得的Ce-O-Ce CN为:  $4.7 \pm 0.3$  (在理论值的4%以内)。

[0276] OSC 6A和OSC 6B的相应的通过OSC方法1释放O<sub>2</sub>的能力示于图6中。同样,如图6所示,具有处于或接近理论最小值的Ce-O-Ce CN的OSC 6B在400°C和500°C处释放O<sub>2</sub>的能力显著高于具有更远离该最小值的Ce-O-Ce CN的OSC 6A。

[0277] 实施例7:使用OSC 2A和OSC 2B进一步制备单层三元催化剂制剂。

[0278] 催化剂7A:是具有三层结构的三元(Pd-Rh)催化剂。载体涂料由承载在OSC 2A上的Pd和Rh、La稳定的氧化铝和Ba促进剂组成。载体涂料负载量为约3.0g/in<sup>3</sup>(约1.5g/in<sup>3</sup>的OSC 2A),Pd负载量为63.6g/ft<sup>3</sup>,并且Rh负载量为6.4g/ft<sup>3</sup>。将该载体涂料涂覆在陶瓷整体基底上(使用标准涂覆过程),在100°C处干燥并在500°C处煅烧30分钟。

[0279] 催化剂7B:催化剂7B根据与催化剂7A类似的过程制备,不同的是使用OSC 2B而不是OSC 2A。

[0280] 催化剂7A和催化剂7B的相应的通过OSC方法2释放O<sub>2</sub>的能力示于图7中。如图7所示,催化剂7B在所测试的所有质量流速下在400°C处释放O<sub>2</sub>的能力(含有Ce-O-Ce CN处于或接近理论最小值的OSC 2B)显著高于催化剂7A(含有Ce-O-Ce CN更远离该最小值的OSC 2A)。

[0281] 如本领域技术人员将了解,根据这些教导内容,本发明的众多修改和变型是可能的,并且所有这些修改和变型均据此被设想到。

[0282] 本档中引用或描述的每项专利、专利申请和公布的公开内容各自以全文据此以引用方式各自并入本文以用于所有目的或至少用于它们在本文所用于的上下文。

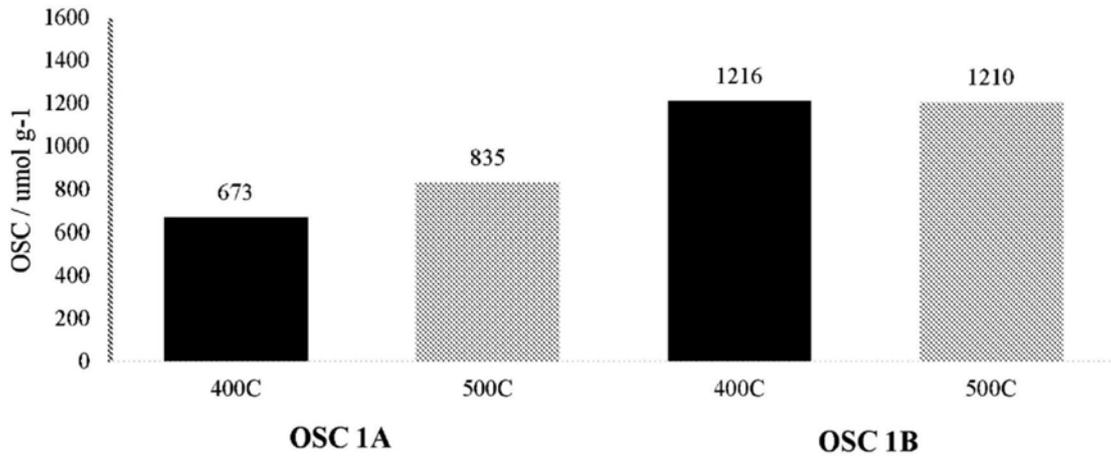


图1

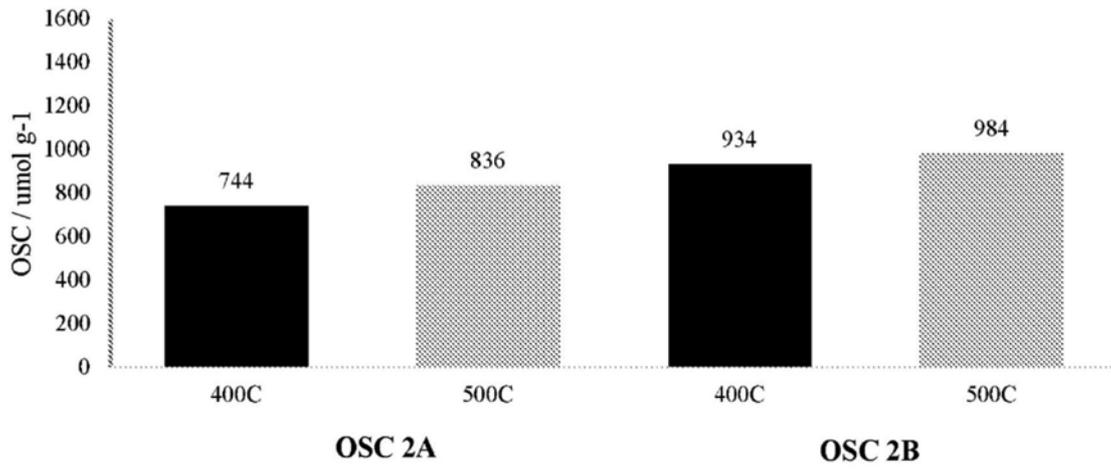


图2

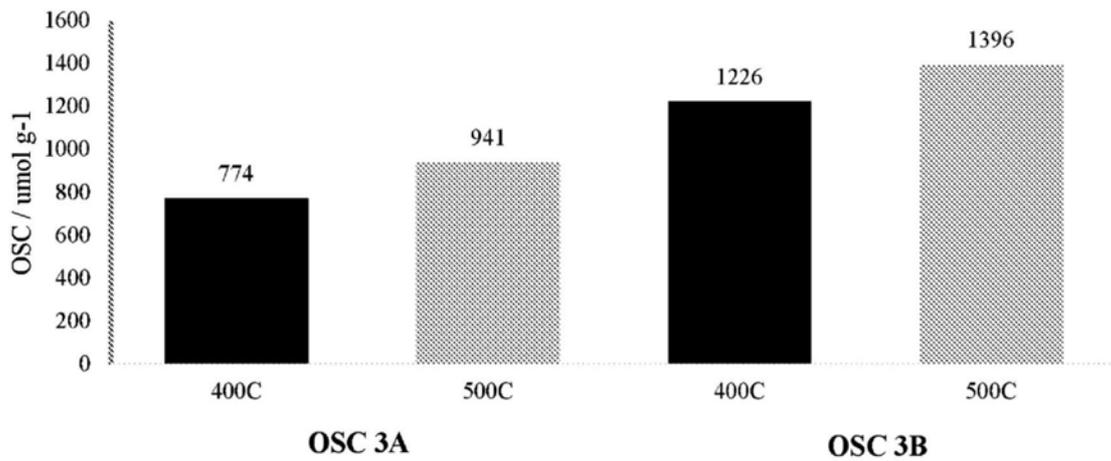


图3

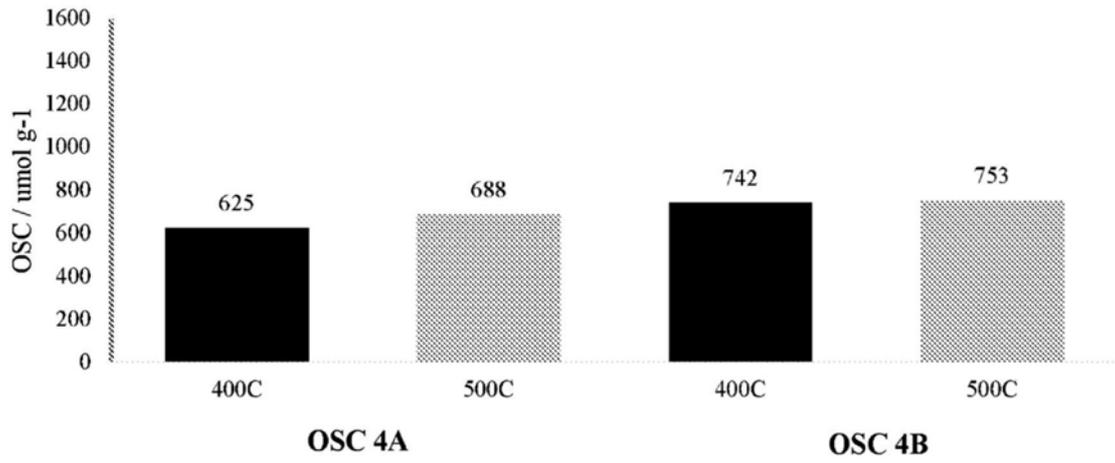


图4

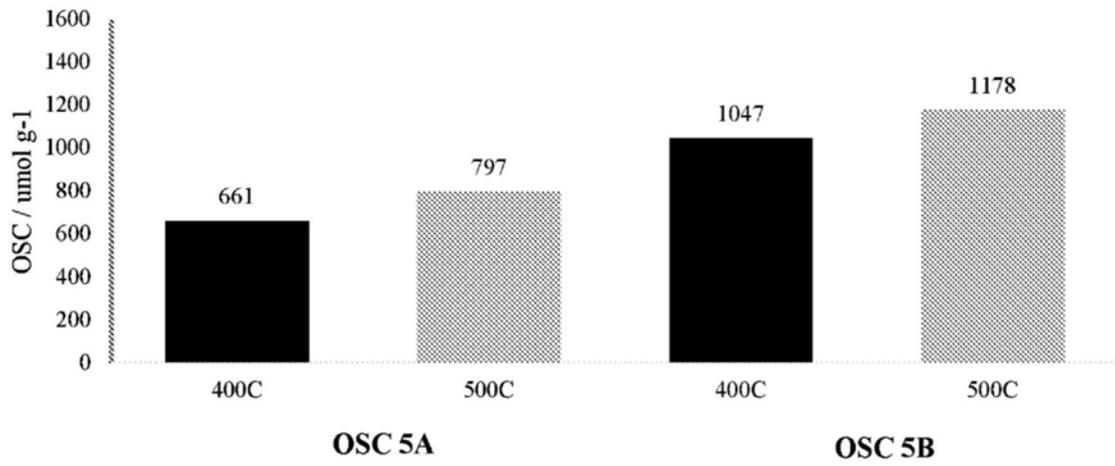


图5

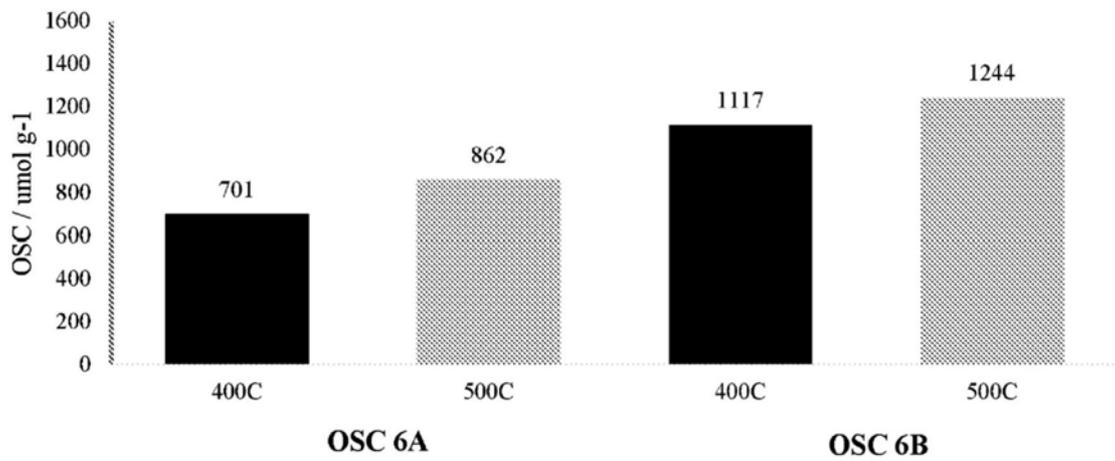


图6

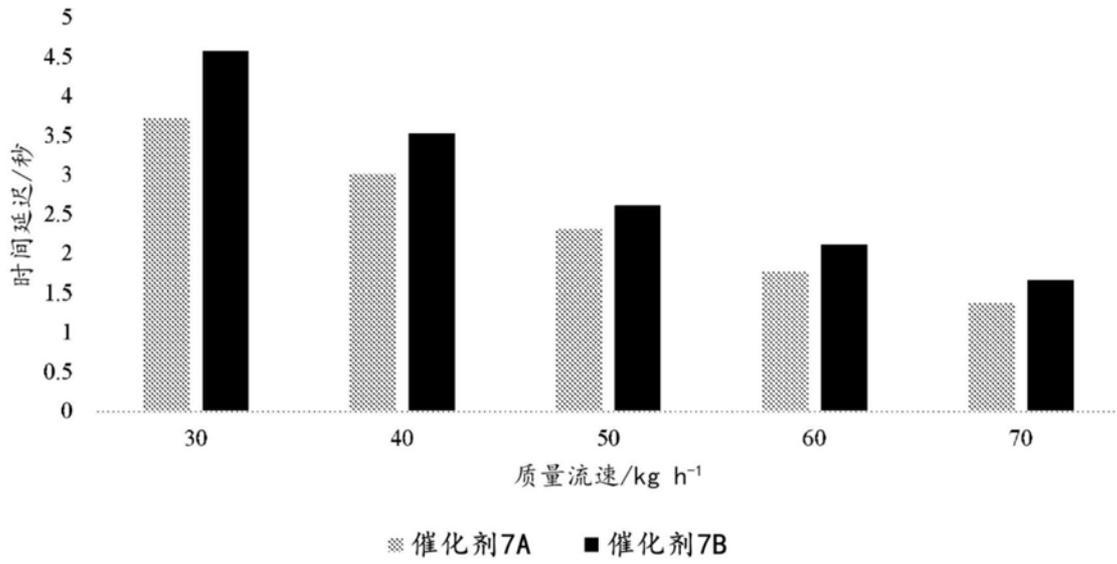


图7