(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号

特許第3568728号

(P3568728)

(45)発行日　平成16年9月22日(2004.9.22)　(24)登録日　平成16年6月25日(2004.6.25)

(51)Int.Cl.[7]	F I	
C01G 25/02	C01G	25/02
B01J 20/06	B01J	20/06　B
// B01D 53/86	B01D	53/36　ZAB
B01D 53/94	B01D	53/36　102H
	B01D	53/36　104A

請求項の数 7　(全 13 頁)

(21)出願番号　特願平9-21255
(22)出願日　平成9年2月4日(1997.2.4)
(65)公開番号　特開平10-218620
(43)公開日　平成10年8月18日(1998.8.18)
審査請求日　平成12年12月18日(2000.12.18)

(73)特許権者　000002967
ダイハツ工業株式会社
大阪府池田市ダイハツ町１番１号
(73)特許権者　000242002
北興化学工業株式会社
東京都中央区日本橋本石町４丁目４番２０号
(74)代理人　100086380
弁理士　吉田　稔
(74)代理人　100103078
弁理士　田中　達也
(74)代理人　100105832
弁理士　福元　義和

最終頁に続く

(54)【発明の名称】酸素吸蔵性セリウム系複合酸化物

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

一般式

【化１】

$$Ce_{1-(x+y)}Zr_xM_yO_{2-y}$$

で表され、

Ｍはアルカリ土類金属を示し、０．２≦ｘ＋ｙ≦０．９、０．１≦ｘ≦０．８、０．０５≦ｙ≦０．３である組成物に貴金属が担持されることにより、苛酷条件下における使用に対しても高い酸素ストレージ能を維持することができることを特徴とする、酸素吸蔵性セリウム系複合酸化物。

【請求項２】

上記一般式において、０．４≦ｘ＋ｙ≦０．８、０．３５≦ｘ≦０．７、０．０５≦ｙ≦０．１５である、請求項１に記載の酸素吸蔵性セリウム系複合酸化物。

【請求項３】

少なくとも一部が固溶体である、請求項１または２に記載の酸素吸蔵性セリウム系複合酸化物。

【請求項４】

上記アルカリ土類金属が、ＣａおよびＭｇの少なくとも一方である、請求項１ないし３の

いずれかに記載の酸素吸蔵性セリウム系複合酸化物。
【請求項５】
上記貴金属がＰｔである、請求項１ないし４のいずれかに記載の酸素吸蔵性セリウム系複合酸化物。
【請求項６】
さらに、遷移金属が担持されている、請求項１ないし４のいずれかに記載の酸素吸蔵性セリウム系複合酸化物。
【請求項７】
上記遷移金属は、Ｆｅ、Ｃｏ、Ｎｉ、Ｃｕからなる群のうちの少なくとも１つである、請求項６に記載の酸素吸蔵性セリウム系複合酸化物。
【発明の詳細な説明】
【０００１】
【発明の属する技術分野】
本願発明は、自動車などの内燃機関から排出される排気ガス中に含まれる窒素酸化物（NO_X）、一酸化炭素（ＣＯ）、および炭化水素（ＨＣ）などを浄化する触媒を効率良く作用させるために用いられる酸素吸蔵性セリウム系複合酸化物に関する。
【０００２】
【従来の技術】
自動車などの内燃機関から排出される排気ガス中には、NO_X、ＣＯ、ＨＣなどの有害物質が含まれており、地球環境保護の観点から、これらの有害物質の浄化についての規制が益々厳しくなってきている。また、一方では、燃料節約の観点から、自動車のアイドリング時や加速時を除く通常走行時においては、理論空燃比率の混合気状態（以下「ストイキ状態」という）よりも燃料希薄状態（以下「リーン状態」という）で内燃機関を作動させる制御が広く行われるようになってきている。したがって、ストイキ状態のみならず、このようなリーン状態においても上述した有害物質を効果的に浄化できる触媒の開発が強く望まれている。
【０００３】
排気ガスから上記有害物質を浄化するために従来から最も広く用いられている触媒としては、プラチナ、パラジウム、ロジウムなどの貴金属を活性物質とした、いわゆる三元触媒がある。この三元触媒は、NO_X からN_2 への還元反応、あるいはＣＯからCO_2 およびＨＣからCO_2、H_2Oへの酸化反応の触媒として作用するものである。すなわち、上記三元触媒は、酸化反応および還元反応の両反応の触媒として作用することができ、NO_X リッチな雰囲気下では還元反応の触媒として作用し、ＣＯ、ＨＣリッチな雰囲気下では酸化反応の触媒として作用するため、排気ガス中含まれるNO_X、ＣＯ、ＨＣなどの有害物質を浄化できる触媒として重要視されている。
【０００４】
そのため、上記三元触媒の活性の向上を図るべく様々な研究がなされており、たとえば酸化セリウム（CeO_2）が有する気相中の酸素を結晶中に吸蔵したり、結晶中から放出する機能、いわゆる酸素ストレージ能（ＯＳＣ）に着目したものがある。すなわち、上記酸化セリウムを三元触媒中に添加することにより気相雰囲気の酸素濃度を調整するものであり、NO_X リッチの状態では、気相雰囲気中における過剰の酸素を酸化セリウムの結晶中に吸蔵して上記三元触媒によるNO_X の還元反応を促進する一方、ＣＯおよびＨＣリッチの状態では、気相雰囲気中に不足する酸素を結晶中から放出して上記三元触媒による酸化反応の効率の向上を図ろうとするものである。
【０００５】
【発明が解決しようとする課題】
ところで、エンジン始動直後から触媒が早く暖まり機能できるように、触媒の搭載位置を車体床下からよりエンジンに近いマニフォールド位置に変える要求が高まっている。このように、排気ガス浄化用触媒をエンジン近くに搭載して使用する場合には、上記触媒が９００℃以上の高温下にさらされるようになり、このような高温下では上記酸化セリウムが

粒成長（シンタリング）して比表面積が減少してしまう。このように粒成長して比表面積が減少した酸化セリウムは、酸素ストレージ能が低下してしまうため、上記三元触媒の効率の向上が図れないといった不具合が生じる。

【０００６】

そこで、酸化セリウムにジルコニウム、ランタンなどを添加して酸化セリウムの粒成長を抑制することが提案されている（特開昭６１－２６２５２１号公報、特開昭６１－２６２５２２号公報）が、酸化セリウム粒子上にジルコニウムが偏析して酸化セリウム本来の特性が失われるなど、高温下で十分に実用に耐えうるものではなかった。

【０００７】

本願発明は、上記した事情のもとで考え出されたものであって、高い酸素ストレージ能（ＯＳＣ）を有するとともに、苛酷条件下、たとえば９００℃以上の高温下における使用に対しても高い酸素ストレージ能を維持することができるセリウム系複合酸化物を提供することをその課題とする。

【０００８】

【発明の開示】

上記の課題を解決するために、本願発明は、一般式

【化２】

$$Ce_{1-(x+y)}Zr_xM_yO_{2-y}$$

で表され、

Ｍはアルカリ土類金属を示し、０．２≦ｘ＋ｙ≦０．９、０．１≦ｘ≦０．８、０．０５≦ｙ≦０．３であり、好ましくは、０．４≦ｘ＋ｙ≦０．８、０．３５≦ｘ≦０．７、０．０５≦ｙ≦０．１５であるセリウム系複合酸化物を提供する。

【０００９】

すなわち、本願発明の最大の特徴は、セリウム、ジルコニウム、およびアルカリ土類金属によって複合酸化物を形成したことにある。また、上記セリウム系複合酸化物は、少なくとも一部が固溶体であることが好ましい。より具体的には、酸化セリウムの結晶中のセリウムの一部がジルコニウムおよびアルカリ土類金属で置換固溶されていることが好ましい。酸化セリウムの結晶中のセリウムをジルコニウムによって置換固溶することにより、ジルコニウムがセリウムの物質移動を阻止してセリウム系複合酸化物が粒成長（シンタリング）してしまうことを抑制できるからである。

【００１０】

また、セリウム系複合酸化物においてｘで表されるジルコニウムの原子割合は、上記のように０．１から０．８の範囲とする。ジルコニウムはセリウム酸化物中のカチオンの拡散を抑制し、高温でのセリウム酸化物の粒成長を防止するが、上記ジルコニウムの原子割合がこの範囲よりも小さい場合には、セリウム系複合酸化物の粒成長を十分に抑制することが困難であり、また、上記範囲よりも大きい場合には、セリウムそのものの原子割合が小さくなって酸素吸蔵量の低下をまねくからである。この場合、より良好な効果を得るためには、ｘを０．３５から０．７の範囲とするのが好ましい。なお、このジルコニウム中には鉱石中通常１～２ｗｔ％含まれているハフニウム（Ｈｆ）を含有していても構わない。

【００１１】

さらに、酸化セリウムの結晶中のセリウムをアルカリ土類金属によって置換固溶させるのは、セリウム系複合酸化物の結晶構造が室温においてもホタル石型の格子構造で安定化させることができるからである。上記したようにセリウム系複合酸化物におけるアルカリ土類金属の原子割合はｙで表されており、０．０５から０．３の範囲とする。上記アルカリ土類金属の原子割合がこの範囲よりも小さい場合には、上記セリウム系複合酸化物がセリウムとジルコニウムのイオン半径の相違に起因してジルコニウムを含んだ酸化セリウムと、セリウムを含んだ酸化ジルコニウムとに２層分離して、均一なホタル石型の結晶構造を

良好に維持することが困難となる。また、上述した範囲よりも大きい場合には、上記アルカリ土類金属が所望の複合酸化物以外の化合物を副生してしまったり、セリウムやジルコニウムの原子割合が相対的に小さくなりこれらの元素が有する機能が十分に発揮できないおそれがあるからである。この場合、より良好な効果を得るためには、ｙを０．０５から０．１５の範囲とするのが好ましい。

【００１２】

なお、上記アルカリ土類金属としては、ベリリウム（Ｂｅ）、マグネシウム（Ｍｇ）、カルシウム（Ｃａ）、ストロンチウム（Ｓｒ）、バリウム（Ｂａ）、ラジウム（Ｒａ）が挙げられるが、ＣａおよびＭｇの少なくとも一方を用いるのが好適である。

【００１３】

また、セリウム系複合酸化物におけるジルコニウムの原子割合ｘと、アルカリ土類金属の原子割合ｙとを加えたｘ＋ｙの範囲としては、０．２から０．９の範囲が好適である。なお、１からｘ＋ｙを減じた値がセリウム系複合酸化物におけるセリウムの原子割合である。したがって、セリウム系複合酸化物におけるセリウムの原子割合１－（ｘ＋ｙ）としては、０．１から０．８の範囲となる。セリウム系複合酸化物が酸素ストレージ能（ＯＳＣ）を有するのは、セリウムが酸化あるいは還元されて価数が変化するからであり、この事実を考慮すればセリウムの原子割合を余りに小さく設定すると酸化セリウムが本来有する酸素ストレージ能を十分に発揮させることができない。また、セリウムの原子割合が小さいということは、ジルコニウムあるいはアルカリ土類金属の原子割合が大きいということであるので、上述したように、酸素吸蔵量の低下をまねいたり、セリウム系複合酸化物が２層分離してしまったり、あるいは所望の複合酸化物以外の化合物を副生してしまうといった不具合が生じる。逆に、セリウムの原子割合が大きすぎる場合には、ジルコニウムあるいはアルカリ土類金属の原子割合が不当に小さくなってしまいジルコニウムあるいはアルカリ土類金属の有する本来の機能を十分に発揮することができない。したがって、セリウムの原子割合としては上記範囲が妥当であり、より好ましくは０．２から０．６とする。

【００１４】

さらに、セリウム系複合酸化物は、貴金属、あるいは遷移金属を担持させて使用することが好ましい。セリウム系複合酸化物に担持された貴金属、あるいは遷移金属は、自動車排ガスの酸化、還元による浄化反応に優れた触媒作用を示すために、気相雰囲気の条件に応じて上記セリウム系複合酸化物の酸素の吸蔵、放出を補助する役割を果たす。すなわち、セリウム系複合酸化物に貴金属、あるいは遷移金属を担持させた場合には、気相雰囲気の条件に応じて上記セリウム系複合酸化物が所定量の酸素を吸蔵して平衡に達するまでの時間を短縮させることができる。

【００１５】

なお、上記貴金属としては、ルテニウム（Ｒｕ）、ロジウム（Ｒｈ）、パラジウム（Ｐｄ）、銀（Ａｇ）、オスミウム（Ｏｓ）、イリジウム（Ｉｒ）、プラチナ（Ｐｔ）、金（Ａｕ）が挙げられ、上記遷移金属としてはＦｅ、Ｃｏ、Ｎｉ、Ｃｕからなる群のうちの少なくとも１つを選択することが好ましい。また、これらの貴金属、あるいは遷移金属をセリウム系複合酸化物に担持させる方法としては公知の方法が採用される。

【００１６】

本願発明のセリウム系複合酸化物は、公知の方法、たとえばアルコキシド法、共沈法などにより所望の組成に調製することができる。

【００１７】

すなわち、本願発明のセリウム系複合酸化物は、所定の組成となるようにセリウム、ジルコニウムおよびアルカリ土類金属を含む混合アルコキシド溶液を調製して、この混合アルコキシド溶液に脱イオン水を加えて加水分解させて、この加水分解生成物を熱処理するか、あるいはセリウム、ジルコニウムおよびアルカリ土類金属を含む塩の溶液を調製して、この溶液にアンモニア、炭酸アンモニウム、水酸化ナトリウムなどのアルカリ性水溶液、あるいはシュウ酸、クエン酸などの有機酸を加え、セリウム、ジルコニウムおよびアルカ

リ土類金属を含む塩を共沈させた後、この共沈物を熱処理することにより調製することができる。

【００１８】

【発明の実施の形態】

次に、本願発明の実施例を比較例とともに説明する。

【００１９】

【実施例１】

本実施例においては、組成が$Ce_{0.60}Zr_{0.35}Mg_{0.05}O_{1.95}$／０．１ｗｔ％Ｐｔのセリウム系複合酸化物を用いて、このセリウム系複合酸化物が有する初期の酸素ストレージ能と、高温下における酸化還元耐久試験（エージング）を行った後の酸素ストレージ能とを比較することにより、上記セリウム系複合酸化物の苛酷条件下での耐久性（変化率）を評価した。この結果を表１に示した。なお、上記セリウム系複合酸化物の組成において、『／０．１ｗｔ％Ｐｔ』と表現されている部分は、Ｐｔ（プラチナ）を含まないセリウム系複合酸化物の重量に対して０．１重量％に相当する重量のＰｔが担持されていることを表している。

【００２０】

（セリウム系複合酸化物の調製）

上記組成のセリウム系複合酸化物は、いわゆるアルコキシド法により調製した。先ず、セリウムメトキシプロピレート５９．６ｇ（０．１２０ｍｏｌ）、ジルコニウムメトキシプロピレート３１．３ｇ（０．０７０ｍｏｌ）、マグネシウムメトキシプロピレート２．０ｇ（０．０１０ｍｏｌ）を２００ｍｌのトルエンに溶解させ、混合アルコキシド溶液を作製した。そして、この混合アルコキシド中に脱イオン水８０ｍｌを滴下してアルコキシドの加水分解を行った。さらに、加水分解された溶液から溶剤およびH_2Oを留去・蒸発乾固して前駆体を作製し、この前駆体を６０℃で２４時間通風乾燥した後に、電気炉にて４５０℃で３時間熱処理して$Ce_{0.60}Zr_{0.35}Mg_{0.05}O_{1.95}$の組成を有するセリウム系複合酸化物の粉末を得た。なお、このときの得られたセリウム系複合酸化物の収量は、２９．２ｇであり、収率は９８．５％であった。この酸化物の粉末２０．０ｇに脱イオン水１００ｍｌを加えてスラリー状とし、ジニトロジアンミン白金硝酸溶液（白金含有量は４．５６９ｗｔ％）０．４３８ｇを加えて均一に混合した後にH_2Oを留去・蒸発乾固した。このようにして得られた粉末を６０℃で２４時間通風乾燥した後に、電気炉にて４５０℃で３時間熱処理して$Ce_{0.60}Zr_{0.35}Mg_{0.05}O_{1.95}$／０．１ｗｔ％Ｐｔの組成を有するセリウム系複合酸化物を得た。なお、収量は、２０．０ｇ、収率は１００％であり、比表面積は１４２m^2／ｇであった。

【００２１】

（初期の酸素ストレージ能の評価）

上記のようにして調製されたセリウム系複合酸化物の粉末を試料として約１８ｍｇ採取し、５０容積％酸素（残部は窒素）気流中、５００℃で１５分保持した後、さらに５００℃にて２０容積％（残部は窒素）と５０容積％酸素（残部は窒素）を交互に流し、この酸化・還元を１サイクルとして３サイクル程度繰り返してセリウム系複合酸化物の酸素吸蔵・放出能（ＯＳＣ）を測定した。このときの試料の重量を経時的に熱天秤によって測定してチャートに表した。そして、チャート波形が最も安定している酸化・還元サイクルをもとにして、酸化終了時の重量と還元終了時の重量との差を計算し、この値を上記試料が吸蔵あるいは放出可能な酸素重量として見積もった。さらに、上記酸素重量および上記試料の重量をもとにして１ｍｏｌのセリウム系複合酸化物が吸蔵あるいは放出可能な酸素のｍｏｌ数を計算し、この値を酸素ストレージ能とした。

【００２２】

（酸化還元耐久試験）

この酸化還元耐久試験（エージング）は、実際の自動車の排気ガスの変化状態を単純モデル化した雰囲気中にセリウム系複合酸化物をさらすことによりセリウム系複合酸化物の耐久性を評価するために行う試験である。具体的には、不活性ガス中に５分間（パージ）、

酸化ガス中に１０分間、不活性ガス中に５分間（パージ）、還元ガス中に１０分間を１サイクルとして４サイクルの合計２時間、試料（初期安定化済み）をさらした。上記不活性ガスは８容積％のCO_2　を含み残りがN_2　であり、上記酸化ガスは１容積％のO_2　および８容積％のCO_2　を含み残りがN_2　であり、上記還元ガスは１．５容積％のＣＯ、０．５容積％のH_2　および８容積％のCO_2　を含み残りがN_2　である。なお、上記した何れの組成のガスにも、ガス総量の１０容積％に相当する量の水分（水蒸気）を加えた。また、上記した何れの組成のガスも温度を１０００℃に設定した。

【００２３】

（耐久試験後の酸素ストレージ能の評価）

上記した酸化還元試験後の試料を初期の酸素ストレージ能の評価と同様に５００℃における酸化・還元を繰り返し、熱天秤によって測定された重量の経時変化を示す波形が安定した酸化・還元サイクルの酸化終了時の重量と還元終了時の重量との差を計算した。さらに、この値をもとにして初期の酸素ストレージ能の評価と同様の手法によって耐久試験後の酸素ストレージ能を評価した。

【００２４】

（変化率の評価）

表１における変化率は、以下の式によって計算される。

【００２５】

【数１】

$$\text{変化率}[\%] = 1 - \frac{\text{耐久後のＯＳＣ}}{\text{初期のＯＳＣ}} \times 100$$

【００２６】

すなわち、変化率とは初期の酸素ストレージ能に対する耐久試験後の上記セリウム系複合酸化物の酸素ストレージ能の劣化率を表す指標である。

【００２７】

【実施例２】

セリウム系複合酸化物として$Ce_{0.60}Zr_{0.30}Mg_{0.10}O_{1.90}$／０．１ｗｔ％Ｐｔの組成を有するものを用いた点を除き、実施例１と同様の操作を行い、セリウム系複合酸化物が有する初期、耐久試験後の酸素ストレージ能の評価、および耐久試験の前後における上記セリウム系複合酸化物の酸素ストレージ能の変化率（劣化率）の評価を行った。このときの結果も表１に示した。

【００２８】

（セリウム系複合酸化物の調製）

上記組成のセリウム系複合酸化物も、アルコキシド法により調製した。先ず、セリウムブトキシド５１．９ｇ（０．１２０ｍｏｌ）、ジルコニウムブトキシド２３．０ｇ（０．０６０ｍｏｌ）、マグネシウムエトキシエチレート４．１ｇ（０．０２０ｍｏｌ）を２００ｍｌのトルエンに溶解させ、混合アルコキシド溶液を作製した。そして、ジニトロジアンミン白金硝酸溶液（白金含有量は４．５６９ｗｔ％）０．６３２ｇを脱イオン水８０ｍｌに溶かした溶液を用意し、この溶液を先の混合アルコキシド中に滴下してアルコキシドの加水分解を行った。次いで、加水分解された溶液から溶剤およびH_2　Ｏを留去・蒸発乾固して前駆体を作製し、この前駆体を６０℃で２４時間通風乾燥した後に、電気炉にて４５０℃で３時間熱処理して$Ce_{0.60}Zr_{0.30}Mg_{0.10}O_{1.90}$／０．１ｗｔ％Ｐｔの組成を有するセリウム系複合酸化物の粉末を得た。なお、こときの得られたセリウム系複合酸化物の収量は、２８．６ｇ、収率は９９．０％であり、比表面積は１３１

m^2／ｇであった。

【００２９】

【実施例３】

セリウム系複合酸化物として$Ce_{0.60}Zr_{0.30}Mg_{0.10}O_{1.90}$／２．０ｗｔ％Ｐｔの組成を有するものを用いた点を除き、実施例１と同様の操作を行い、セリウム系複合酸化物が有する初期、耐久試験後の酸素ストレージ能の評価、および耐久試験の前後における上記セリウム系複合酸化物の酸素ストレージ能の変化率（劣化率）の評価を行った。このときの結果を表１に示した。なお、上記セリウム系複合酸化物は、実施例２と同様の方法によって調製した。ただし、実施例２とは異なったプラチナ担持量となるように$Ce_{0.60}Zr_{0.30}Mg_{0.10}O_{1.90}$粉末を含むスラリーに混合するジニトロジアンミン白金硝酸溶液（白金含有量は４．５６９ｗｔ％）の重量を調整した。

【００３０】

【実施例４】

セリウム系複合酸化物として$Ce_{0.60}Zr_{0.30}Mg_{0.10}O_{1.90}$ ／０．０２ｗｔ％Ｐｔの組成を有するものを用いた点を除き、実施例１と同様の操作を行い、セリウム系複合酸化物が有する初期、耐久試験後の酸素ストレージ能の評価、および耐久試験の前後における上記セリウム系複合酸化物の酸素ストレージ能の変化率（劣化率）の評価を行った。このときの結果を表１に示した。なお、上記セリウム系複合酸化物は、実施例２と同様の方法によって調製した。ただし、実施例２および３とは異なったプラチナ担持量となるように$Ce_{0.60}Zr_{0.30}Mg_{0.10}O_{1.90}$粉末を含むスラリーに混合するジニトロジアンミン白金硝酸溶液（白金含有量は４．５６９ｗｔ％）の重量を調整した。

【００３１】

【実施例５】

セリウム系複合酸化物として$Ce_{0.60}Zr_{0.30}Mg_{0.10}O_{1.90}$／０．０２ｗｔ％Ｐｔの組成を有するものを用いた点を除き、実施例１と同様の操作を行い、セリウム系複合酸化物が有する初期、耐久試験後の酸素ストレージ能の評価、および耐久試験の前後における上記セリウム系複合酸化物の酸素ストレージ能の変化率（劣化率）の評価を行った。このときの結果を表１に示した。なお、上記セリウム系複合酸化物は、実施例２と同様の方法によって調製した。ただし、実施例２～４とは異なったプラチナ担持量となるように$Ce_{0.60}Zr_{0.30}Mg_{0.10}O_{1.90}$粉末を含むスラリーに混合するジニトロジアンミン白金硝酸溶液（白金含有量は４．５６９ｗｔ％）の重量を調整した。

【００３２】

【実施例６】

セリウム系複合酸化物として$Ce_{0.80}Zr_{0.15}Mg_{0.05}O_{1.95}$／０．２ｗｔ％Ｐｔの組成を有するものを用いた点を除き、実施例１と同様の操作を行い、セリウム系複合酸化物が有する初期、耐久試験後の酸素ストレージ能の評価、および耐久試験の前後における上記セリウム系複合酸化物の酸素ストレージ能の変化率（劣化率）の評価を行った。このときの結果を表１に示した。なお、上記セリウム系複合酸化物は、実施例１と同様の方法によって調製した。ただし、複合酸化物の状態においてセリウム、ジルコニウムおよびマグネシウムが所定の組成比で複合酸化物を形成するように実施例２とは異なった比率でセリウムメトキシプロピレート、ジルコニウムメトキシプロピレート、マグネシウムメトキシプロピレートを混合してトルエンに溶解させて混合アルコキシド溶液を作製し、また、所定量のプラチナが担持されるように$Ce_{0.80}Zr_{0.15}Mg_{0.05}O_{1.95}$粉末を含むスラリーに混合するジニトロジアンミン白金硝酸溶液（白金含有量は４．５６９ｗｔ％）の重量を調整した。

【００３３】

【実施例７】

セリウム系複合酸化物として$Ce_{0.40}Zr_{0.45}Mg_{0.15}O_{1.95}$／０．５

ｗｔ％Ｐｔの組成を有するものを用いた点を除き、実施例１と同様の操作を行い、セリウム系複合酸化物が有する初期、耐久試験後の酸素ストレージ能の評価、および耐久試験の前後における上記セリウム系複合酸化物の酸素ストレージ能の変化率（劣化率）の評価を行った。このときの結果を表１に示した。なお、上記セリウム系複合酸化物は、実施例１と同様の方法によって調製した。ただし、複合酸化物の状態においてセリウム、ジルコニウムおよびマグネシウムが所定の組成比で複合酸化物を形成するように実施例２とは異なった比率でセリウムメトキシプロピレート、ジルコニウムメトキシプロピレート、マグネシウムメトキシプロピレートを混合してトルエンに溶解させて混合アルコキシド溶液を作製し、また、所定量のプラチナが担持されるように$Ce_{0.40}Zr_{0.45}Mg_{0.15}O_{1.95}$粉末を含むスラリーに混合するジニトロジアンミン白金硝酸溶液（白金含有量は４．５６９ｗｔ％）の重量を調整した。

【００３４】

【実施例８】

セリウム系複合酸化物として$Ce_{0.50}Zr_{0.375}Mg_{0.125}O_{1.875}$／１．０　ｗｔ％Ｐｔの組成を有するものを用いた点を除き、実施例１と同様の操作を行い、セリウム系複合酸化物が有する初期、耐久試験後の酸素ストレージ能の評価、および耐久試験の前後における上記セリウム系複合酸化物の酸素ストレージ能の変化率（劣化率）の評価を行った。このときの結果を表１に示した。なお、上記セリウム系複合酸化物は、実施例１と同様の方法によって調製した。ただし、複合酸化物の状態においてセリウム、ジルコニウムおよびマグネシウムが所定の組成比で複合酸化物を形成するように実施例１とは異なった比率でセリウムメトキシプロピレート、ジルコニウムメトキシプロピレート、マグネシウムメトキシプロピレートを混合してトルエンに溶解させて混合アルコキシド溶液を作製し、また、所定量のプラチナが担持されるように$Ce_{0.50}Zr_{0.375}Mg_{0.125}O_{1.875}$粉末を含むスラリーに混合するジニトロジアンミン白金硝酸溶液（白金含有量は４．５６９ｗｔ％）の重量を調整した。

【００３５】

【実施例９】

セリウム系複合酸化物として$Ce_{0.20}Zr_{0.60}Mg_{0.20}O_{1.80}$／０．０２ｗｔ％Ｐｔの組成を有するものを用いた点を除き、実施例１と同様の操作を行い、セリウム系複合酸化物が有する初期、耐久試験後の酸素ストレージ能の評価、および耐久試験の前後における上記セリウム系複合酸化物の酸素ストレージ能の変化率（劣化率）の評価を行った。このときの結果を表１に示した。なお、上記セリウム系複合酸化物は、実施例１と同様の方法によって調製した。ただし、複合酸化物の状態においてセリウム、ジルコニウムおよびマグネシウムが所定の組成比で複合酸化物を形成するように実施例１とは異なった比率でセリウムメトキシプロピレート、ジルコニウムメトキシプロピレート、マグネシウムメトキシプロピレートを混合してトルエンに溶解させて混合アルコキシド溶液を作製し、また、所定量のプラチナが担持されるように$Ce_{0.20}Zr_{0.60}Mg_{0.20}O_{1.80}$粉末を含むスラリーに混合するジニトロジアンミン白金硝酸溶液（白金含有量は４．５６９ｗｔ％）の重量を調整した。

【００３６】

【実施例１０】

セリウム系複合酸化物として$Ce_{0.10}Zr_{0.80}Mg_{0.10}O_{1.90}$／０．２ｗｔ％Ｐｔの組成を有するものを用いた点を除き、実施例１と同様の操作を行い、セリウム系複合酸化物が有する初期、耐久試験後の酸素ストレージ能の評価、および耐久試験の前後における上記セリウム系複合酸化物の酸素ストレージ能の変化率（劣化率）の評価を行った。このときの結果を表１に示した。なお、上記セリウム系複合酸化物は、実施例２と同様の方法によって調製した。ただし、複合酸化物の状態においてセリウム、ジルコニウムおよびマグネシウムが所定の組成比で複合酸化物を形成するように実施例１とは異なった比率でセリウムメトキシプロピレート、ジルコニウムメトキシプロピレート、マグネシウムメトキシプロピレートを混合してトルエンに溶解させて混合アルコキシド溶液を作

製し、また、所定量のプラチナが担持されるように$Ce_{0.10}Zr_{0.80}Mg_{0.10}O_{1.90}$粉末を含むスラリーに混合するジニトロジアンミン白金硝酸溶液（白金含有量は４．５６９ｗｔ％）の重量を調整した。

【００３７】

【実施例１１】

セリウム系複合酸化物として$Ce_{0.10}Zr_{0.60}Mg_{0.30}O_{1.70}$／０．０５ｗｔ％Ｐｔの組成を有するものを用いた点を除き、実施例１と同様の操作を行い、セリウム系複合酸化物が有する初期、耐久試験後の酸素ストレージ能の評価、および耐久試験の前後における上記セリウム系複合酸化物の酸素ストレージ能の変化率（劣化率）の評価を行った。このときの結果を表１に示した。なお、上記セリウム系複合酸化物は、実施例２と同様の方法をよって調製した。ただし、複合酸化物の状態においてセリウム、ジルコニウムおよびマグネシウムが所定の組成比で複合酸化物を形成するように実施例１とは異なった比率でセリウムメトキシプロピレート、ジルコニウムメトキシプロピレート、マグネシウムメトキシプロピレートを混合してトルエンに溶解させて混合アルコキシド溶液を作製し、また、所定量のプラチナが担持されるように$Ce_{0.10}Zr_{0.60}Mg_{0.30}O_{1.70}$粉末を含むスラリーに混合するジニトロジアンミン白金硝酸溶液（白金含有量は４．５６９ｗｔ％）の重量を調整した。

【００３８】

【実施例１２】

セリウム系複合酸化物として$Ce_{0.60}Zr_{0.35}Mg_{0.05}O_{1.95}$（Ｐｔの担持なし）の組成を有するものを用いた点を除き、実施例１と同様の操作を行い、セリウム系複合酸化物が有する初期、耐久試験後の酸素ストレージ能の評価、および耐久試験の前後における上記セリウム系複合酸化物の酸素ストレージ能の変化率（劣化率）の評価を行った。このときの結果を表１に示した。

【００３９】

【実施例１３】

セリウム系複合酸化物として$Ce_{0.60}Zr_{0.30}Ca_{0.10}O_{1.90}$／０．１ｗｔ％Ｐｔの組成を有するものを用いた点を除き、実施例１と同様の操作を行い、セリウム系複合酸化物が有する初期、耐久試験後の酸素ストレージ能の評価、および耐久試験の前後における上記セリウム系複合酸化物の酸素ストレージ能の変化率（劣化率）の評価を行った。このときの結果を表１に示した。

【００４０】

（セリウム系複合酸化物の調製）

上記組成のセリウム系複合酸化物は、いわゆる共沈法により調製した。先ず、硝酸セリウム６水塩４１．７ｇ（０．０９６ｍｏｌ）、オキシ塩化ジルコニウム８水塩１５．５ｇ（０．０４８ｍｏｌ）、塩化カルシウム４水塩２．９ｇ（０．０１６ｍｏｌ）を２００ｍｌの脱イオン水に溶解させた。この溶液の中に１０％アンモニア水８５ｇ（NH_3　として０．５ｍｏｌ）を徐々に滴下して白色沈殿を生成させた。この沈殿をろ過して取り出し、さらに水洗いして副生する無機塩を除去した後に、脱イオン水２００ｍｌを加えスラリー状とした。次いで、ジニトロジアンミン白金硝酸溶液（白金含有量は４．５６９ｗｔ％）０．５１１ｇを加えて均一に混合した後H_2　Ｏを留去・蒸発乾固して前駆体を作製した。この前駆体を６０℃で２４時間通風乾燥した後に、電気炉にて４５０℃で３時間熱処理して$Ce_{0.60}Zr_{0.30}Ca_{0.10}O_{1.90}$／０．１ｗｔ％Ｐｔの組成を有するセリウム系複合酸化物の粉末を得た。なお、こときの得られたセリウム系複合酸化物の収量は、２３．１ｇ、収率は９８．８％であり、比表面積は１１４mm^2／ｇであった。

【００４１】

【実施例１４】

セリウム系複合酸化物として$Ce_{0.50}Zr_{0.375}Ca_{0.125}O_{1.875}$／０．１　ｗｔ％Ｐｔの組成を有するものを用いた点を除き、実施例１と同様の操作を行い、セリウム系複合酸化物が有する初期、耐久試験後の酸素ストレージ能の評価、およ

び耐久試験の前後における上記セリウム系複合酸化物の酸素ストレージ能の変化率（劣化率）の評価を行った。このときの結果を表１に示した。なお、上記セリウム系複合酸化物は、実施例８と同様の方法（共沈法）によって調製した。ただし、複合酸化物の状態においてセリウム、ジルコニウムおよびカルシウムが所定の組成比で複合酸化物を形成するように実施例８とは異なった比率で硝酸セリウム６水塩、オキシ塩化ジルコニウム８水塩、および塩化カルシウム４水塩を脱イオン水に溶解させて溶液を作製した。また、所定量のプラチナが担持されるように共沈物を調製して作製されたスラリーに混合するジニトロジアンミン白金硝酸溶液（白金含有量は４．５６９ｗｔ％）の重量を調整した。

【００４２】

【実施例１５】

セリウム系複合酸化物として$Ce_{0.40}Zr_{0.50}Ca_{0.10}O_{1.90}$／０．５ｗｔ％Ｐｔの組成を有するものを用いた点を除き、実施例１と同様の操作を行い、セリウム系複合酸化物が有する初期、耐久試験後の酸素ストレージ能の評価、および耐久試験の前後における上記セリウム系複合酸化物の酸素ストレージ能の変化率（劣化率）の評価を行った。このときの結果を表１に示した。なお、上記セリウム系複合酸化物は、実施例８と同様の方法（共沈法）によって調製した。ただし、複合酸化物の状態においてセリウム、ジルコニウムおよびカルシウムが所定の組成比で複合酸化物を形成するように実施例８とは異なった比率で硝酸セリウム６水塩、オキシ塩化ジルコニウム８水塩、および塩化カルシウム４水塩を脱イオン水に溶解させて溶液を作製した。また、所定量のプラチナが担持されるように共沈物を調製して作製されたスラリーに混合するジニトロジアンミン白金硝酸溶液（白金含有量は４．５６９ｗｔ％）の重量を調整した。

【００４３】

【実施例１６】

セリウム系複合酸化物として$Ce_{0.20}Zr_{0.65}Ca_{0.15}O_{1.85}$／０．０５ｗｔ％Ｐｔの組成を有するものを用いた点を除き、実施例１と同様の操作を行い、セリウム系複合酸化物が有する初期、耐久試験後の酸素ストレージ能の評価、および耐久試験の前後における上記セリウム系複合酸化物の酸素ストレージ能の変化率（劣化率）の評価を行った。このときの結果を表１に示した。なお、上記セリウム系複合酸化物は、実施例８と同様の方法（共沈法）によって調製した。ただし、複合酸化物の状態においてセリウム、ジルコニウムおよびカルシウムが所定の組成比で複合酸化物を形成するように実施例８とは異なった比率で硝酸セリウム６水塩、オキシ塩化ジルコニウム８水塩、および塩化カルシウム４水塩を脱イオン水に溶解させて溶液を作製した。また、所定量のプラチナが担持されるように共沈物を調製して作製されたスラリーに混合するジニトロジアンミン白金硝酸溶液（白金含有量は４．５６９ｗｔ％）の重量を調整した。

【００４４】

【実施例１７】

セリウム系複合酸化物として$Ce_{0.65}Zr_{0.30}Sr_{0.05}O_{1.95}$／０．１ｗｔ％Ｐｔの組成を有するものを用いた点を除き、実施例１と同様の操作を行い、セリウム系複合酸化物が有する初期、耐久試験後の酸素ストレージ能の評価、および耐久試験の前後における上記セリウム系複合酸化物の酸素ストレージ能の変化率（劣化率）の評価を行った。このときの結果を表１に示した。

【００４５】

【比較例１】

セリウム系酸化物としてCeO_2／０．１ｗｔ％Ｐｔの組成を有するものを用いた点を除き、実施例１と同様の操作を行い、このセリウム系酸化物が有する初期、耐久試験後の酸素ストレージ能の評価、および耐久試験の前後における上記セリウム系複合酸化物の酸素ストレージ能の変化率（劣化率）の評価を行った。このときの結果を表１に示した。なお、上記セリウム系複合酸化物は、実施例１と同様の方法をよって調製した。ただし、本比較例で用いる酸化物には、ジルコニウムおよびマグネシウムが含まれていないので、混合アルコキシド溶液ではなくセリウムアルコキシド溶液を作製し、また、所定量のプラチ

ナが担持されるようにCeO_2 粉末を含むスラリーに混合するジニトロジアンミン白金硝酸溶液（白金含有量は４．５６９ｗｔ％）の重量を調整した。

【００４６】

【比較例２】

セリウム系複合酸化物として$Ce_{0.60}Zr_{0.4}O_2$／０．１ｗｔ％Ｐｔの組成を有するものを用いた点を除き、実施例１と同様の操作を行い、セリウム系複合酸化物が有する初期、耐久試験後の酸素ストレージ能の評価、および耐久試験の前後における上記セリウム系複合酸化物の酸素ストレージ能の変化率（劣化率）の評価を行った。このときの結果を表１に示した。なお、上記セリウム系複合酸化物は、実施例１と同様の方法によって調製した。ただし、複合酸化物の状態においてセリウムおよびジルコニウムが所定の量論比で複合酸化物を形成するように混合アルコキシド溶液を作製し、また、所定量のプラチナが担持されるように$Ce_{0.6}Zr_{0.4}O_2$ 粉末を含むスラリーに混合するジニトロジアンミン白金硝酸溶液（白金含有量は４．５６９ｗｔ％）の重量を調整した。

【００４７】

【比較例３】

セリウム系複合酸化物として$Ce_{0.80}Zr_{0.2}O_2$／０．１ｗｔ％Ｐｔの組成を有するものを用いた点を除き、実施例１と同様の操作を行い、セリウム系複合酸化物が有する初期、耐久試験後の酸素ストレージ能の評価、および耐久試験の前後における上記セリウム系複合酸化物の酸素ストレージ能の変化率（劣化率）の評価を行った。このときの結果を表１に示した。なお、上記セリウム系複合酸化物は、比較例２と同様の方法によって調製した。ただし、複合酸化物の状態においてセリウムおよびジルコニウムが所定の量論比で複合酸化物を形成するように混合アルコキシド溶液を作製し、また、所定量のプラチナが担持されるように$Ce_{0.8}Zr_{0.2}O_2$ 粉末を含むスラリーに混合するジニトロジアンミン白金硝酸溶液（白金含有量は４．５６９ｗｔ％）の重量を調整した。

【００４８】

【表１】

	組成	初期OSC	耐久後OSC	変化率[%]
実施例1	$Ce_{0.60}Zr_{0.35}Mg_{0.05}O_{1.95}$/0.1wt %Pt	64	57	11
実施例2	$Ce_{0.60}Zr_{0.30}Mg_{0.10}O_{1.90}$/0.1wt %Pt	59	55	7
実施例3	$Ce_{0.60}Zr_{0.30}Mg_{0.10}O_{1.90}$/2.0wt %Pt	62	58	6
実施例4	$Ce_{0.60}Zr_{0.30}Mg_{0.10}O_{1.90}$/0.02wt%Pt	57	54	5
実施例5	$Ce_{0.60}Zr_{0.30}Mg_{0.10}O_{1.90}$/0.002wt %Pt	54	51	6
実施例6	$Ce_{0.80}Zr_{0.15}Mg_{0.05}O_{1.95}$/0.2wt %Pt	67	38	43
実施例7	$Ce_{0.40}Zr_{0.45}Mg_{0.15}O_{1.85}$/0.5wt %Pt	43	42	2
実施例8	$Ce_{0.50}Zr_{0.375}Mg_{0.125}O_{1.875}$/1.0wt%Pt	62	60	3
実施例9	$Ce_{0.20}Zr_{0.60}Mg_{0.20}O_{1.80}$/0.02wt%Pt	21	20	5
実施例10	$Ce_{0.10}Zr_{0.80}Mg_{0.10}O_{1.90}$/0.2wt %Pt	10	11	-
実施例11	$Ce_{0.10}Zr_{0.60}Mg_{0.30}O_{1.70}$/0.05wt%Pt	8	8	0
実施例12	$Ce_{0.60}Zr_{0.35}Mg_{0.05}O_{1.95}$	26	29	-
実施例13	$Ce_{0.60}Zr_{0.30}Ca_{0.10}O_{1.90}$/0.1wt %Pt	37	36	3
実施例14	$Ce_{0.50}Zr_{0.375}Ca_{0.125}O_{1.875}$/0.1wt%Pt	41	38	7
実施例15	$Ce_{0.40}Zr_{0.50}Ca_{0.10}O_{1.90}$/0.5wt %Pt	32	31	3
実施例16	$Ce_{0.20}Zr_{0.65}Ca_{0.15}O_{1.85}$/0.05wt%Pt	17	17	0
実施例17	$Ce_{0.65}Zr_{0.30}Sr_{0.05}O_{1.95}$/0.1wt %Pt	36	28	23
比較例1	CeO_2/0.1wt%Pt	87	0	100
比較例2	$Ce_{0.60}Zr_{0.4}O_2$/0.1wt %Pt	64	26	60
比較例3	$Ce_{0.80}Zr_{0.2}O_2$/0.1wt %Pt	73	23	68

注： 初期、耐久後のＯＳＣの単位は、何れも(1/1000)×(mol O_2/ mol Oxide)である。

【００４９】

【発明の効果】

表１から明らかなように、比較例１～３で用いたセリウム系酸化物に比べて実施例１～１７で用いたセリウム系複合酸化物の方が格段に変化率が小さい。すなわち、本願発明のセリウム系複合酸化物、言い換えればジルコニウム酸化物とアルカリ土類金属の酸化物を複合しているセリウム系複合酸化物は、高温下において酸化還元が繰り返された場合であっても良好に酸素ストレージ能を維持していることが分かる。

【００５０】

特に、実施例１～５ならびに８の組成を有するセリウム系複合酸化物は、初期の酸素ストレージ能、耐久後の酸素ストレージ能、および耐久性のいずれの点においても優れていることがわかる。

【００５１】

したがって、本願発明のセリウム系複合酸化物は、１０００℃の高温下で酸化還元が繰り返された場合であっても、酸素ストレージ能を良好に維持することができるので、高温状態で気相雰囲気のガス組成が変動する自動車の排気ガスを浄化する触媒の効率化のために好適に使用することができる。

フロントページの続き

(72)発明者　田中　裕久
滋賀県蒲生郡竜王町大字山之上３０００番地　ダイハツ工業株式会社　滋賀テクニカルセンター内
(72)発明者　丹　功
滋賀県蒲生郡竜王町大字山之上３０００番地　ダイハツ工業株式会社　滋賀テクニカルセンター内
(72)発明者　金子　公良
神奈川県厚木市戸田２１６５番地　北興化学工業株式会社　化成品研究所内

審査官　廣野　知子

(56)参考文献　特開平０２－０４３９５１（ＪＰ，Ａ）
特開平０７－１５５６０５（ＪＰ，Ａ）
特開平０７－２１３９０７（ＪＰ，Ａ）
特開平０８－１０９０２１（ＪＰ，Ａ）
特開平０５－０３１３６７（ＪＰ，Ａ）
特開平０８－０３３８４２（ＪＰ，Ａ）
特開平０６－１８３７４０（ＪＰ，Ａ）
特開平０６－３１６４１６（ＪＰ，Ａ）
特開平０４－２８４８４７（ＪＰ，Ａ）
特開平０８－２２９３９４（ＪＰ，Ａ）
特開平０６－２７９０２７（ＪＰ，Ａ）
特開平０１－２８１１４４（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.^{7}，ＤＢ名)
C01G 25/00-47/00
C01G 49/10-57/00
B01J 20/06
B01D 53/86　ZAB
B01D 53/94