

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5100244号
(P5100244)

(45) 発行日 平成24年12月19日(2012.12.19)

(24) 登録日 平成24年10月5日(2012.10.5)

(51) Int.Cl. F I
C O I G 25/00 (2006.01) C O I G 25/00

請求項の数 4 (全 14 頁)

| | | | |
|--------------|-------------------------------|-----------|---------------------|
| (21) 出願番号 | 特願2007-206394 (P2007-206394) | (73) 特許権者 | 000208662 |
| (22) 出願日 | 平成19年8月8日(2007.8.8) | | 第一稀元素化学工業株式会社 |
| (65) 公開番号 | 特開2008-115070 (P2008-115070A) | | 大阪府大阪市住之江区平林南1丁目6番3 |
| (43) 公開日 | 平成20年5月22日(2008.5.22) | | 8号 |
| 審査請求日 | 平成22年3月9日(2010.3.9) | (74) 代理人 | 100065215 |
| (31) 優先権主張番号 | 特願2006-305934 (P2006-305934) | | 弁理士 三枝 英二 |
| (32) 優先日 | 平成18年10月12日(2006.10.12) | (74) 代理人 | 100108084 |
| (33) 優先権主張国 | 日本国(JP) | | 弁理士 中野 睦子 |
| | | (74) 代理人 | 100115484 |
| | | | 弁理士 林 雅仁 |
| | | (74) 代理人 | 100143096 |
| | | | 弁理士 山岸 忠義 |
| | | (72) 発明者 | 岡本 博 |
| | | | 大阪府大阪市住之江区平林南1丁目6番3 |
| | | | 8号 第一稀元素化学工業株式会社内 |
| | | | 最終頁に続く |

(54) 【発明の名称】 ジルコニア・セリア・イットリア系複合酸化物及びその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

酸化物換算において、 ZrO_2 : 40 ~ 90 %、 CeO_2 : 5 ~ 50 %、 Y_2O_3 : 5 ~ 30 %、並びにCe及びYを除いた希土類元素の少なくとも1種の酸化物 : 0 ~ 30 % からなる複合酸化物であって、

(1) ジルコニウム塩、イットリウム塩及び酸を混合することにより、ジルコニウム・イットリウム含有酸性溶液とする第一工程、

(2) 前記ジルコニウム・イットリウム含有酸性溶液に、硫酸塩化剤及びアルカリを添加することにより、水酸化イットリウム・ジルコニウム塩・硫酸塩化剤含有スラリーとする第二工程、

(3) 前記水酸化イットリウム・ジルコニウム塩・硫酸塩化剤含有スラリーを65以上に加熱することにより、塩基性硫酸ジルコニウム・水酸化イットリウム含有混合スラリーとする第三工程、

(4) 前記塩基性硫酸ジルコニウム・水酸化イットリウム含有混合スラリーにセリウム塩、必要に応じ、Ce及びYを除いた希土類元素の塩を添加することにより、塩基性硫酸ジルコニウム・水酸化イットリウム・セリウム塩含有混合スラリーとする第四工程、

(5) 前記塩基性硫酸ジルコニウム・水酸化イットリウム・セリウム塩含有混合スラリーにアルカリを添加することにより、水酸化ジルコニウム・水酸化セリウム・水酸化イットリウム含有混合水酸化物とする第五工程、及び

(6) 前記水酸化ジルコニウム・水酸化セリウム・水酸化イットリウム含有混合水酸化物

を熱処理することにより、ジルコニア・セリア・イットリア系複合酸化物とする第六工程

により得られ、還元雰囲気下、1100 で12時間熱処理後も結晶構造が安定であることを特徴とするジルコニア・セリア・イットリア系複合酸化物。

【請求項2】

X線回折プロファイルにおいて、ジルコニアの準安定正方晶または立方晶系に帰属するいずれか一種の回折ピークが観測されることを特徴とする請求項1記載のジルコニア・セリア・イットリア系複合酸化物。

【請求項3】

還元雰囲気下において1100 で12時間熱処理後、さらに大気下において1100 で3時間熱処理後の比表面積が10 m² / g以上であることを特徴とする請求項1又は請求項2記載のジルコニア・セリア・イットリア系複合酸化物。

10

【請求項4】

(1) ジルコニウム塩、イットリウム塩及び酸を混合することにより、ジルコニウム・イットリウム含有酸性溶液とする第一工程、

(2) 前記ジルコニウム・イットリウム含有酸性溶液に、硫酸塩化剤及びアルカリを添加することにより、水酸化イットリウム・ジルコニウム塩・硫酸塩化剤含有スラリーとする第二工程、

(3) 前記水酸化イットリウム・ジルコニウム塩・硫酸塩化剤含有スラリーを65 以上に加熱することにより、塩基性硫酸ジルコニウム・水酸化イットリウム含有混合スラリーとする第三工程、

20

(4) 前記塩基性硫酸ジルコニウム・水酸化イットリウム含有混合スラリーにセリウム塩、必要に応じ、Ce及びYを除いた希土類元素の塩を添加することにより、塩基性硫酸ジルコニウム・水酸化イットリウム・セリウム塩含有混合スラリーとする第四工程、

(5) 前記塩基性硫酸ジルコニウム・水酸化イットリウム・セリウム塩含有混合スラリーにアルカリを添加することにより、水酸化ジルコニウム・水酸化セリウム・水酸化イットリウム含有混合水酸化物とする第五工程、及び

(6) 前記水酸化ジルコニウム・水酸化セリウム・水酸化イットリウム含有混合水酸化物を熱処理することにより、ジルコニア・セリア・イットリア系複合酸化物とする第六工程

30

から成ることを特徴とするジルコニア・セリア・イットリア系複合酸化物の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ジルコニア・セリア・イットリア系複合酸化物及びその製造方法に関する。

【背景技術】

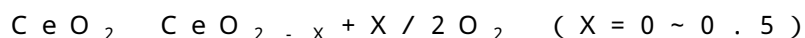
【0002】

酸化セリウムは、Ce⁴⁺とCe³⁺の酸化還元電位が約1.6Vと小さく、下式の反応が可逆的に進行するため、酸素貯蔵能力(Oxygen Storage Capacity: OSC)を有しており、自動車用の三元触媒の助触媒或いは触媒担体として用いら

40

れている。

【0003】



しかしながら、純粋な酸化セリウムのOSCは、X=0.005程度と非常に低いこともよく知られている。

【0004】

従って、これを改善させるため、酸化セリウムに酸化ジルコニウムを固溶させることにより、(1)酸化セリウムの比表面積の耐熱性を向上させると共に、(2)イオン半径の小さなZr⁴⁺をCe骨格に挿入し、上記反応が起こる時の体積増加を緩和させ、OSCを向上させること、及び更に第三成分を添加することにより高性能化を図ること等が数多

50

く報告されている。

【 0 0 0 5 】

ところで、自動車用のガソリンエンジンは、排ガス中に生成される窒素酸化物 (NO_x)、一酸化炭素 (CO) 及びガソリンの未燃焼成分である炭化水素 (HC) を同時に無害化するために、空気と燃料の比率を完全燃焼するように電子制御されている。

【 0 0 0 6 】

その結果、空気が燃料よりも多いとき (酸化雰囲気) と燃料が空気よりも多いとき (還元雰囲気) という、雰囲気中の酸素濃度の変動が生じることとなる。この際に、セリウムは、酸化雰囲気では酸素を吸収し、還元雰囲気では酸素を放出することにより、酸化反応及び還元反応を助ける役割を果たす。

10

【 0 0 0 7 】

しかしながら、これらの反応は、高温で、繰り返し行われる。このため、この雰囲気変化に応じたセリウムの価数変化による体積変動により、助触媒或いは触媒担体として用いられている複合酸化物の結晶構造が崩れると共にその安定性が低下し、触媒である貴金属の焼結を促進させることにより、触媒性能劣化の大きな原因となっていることが、明らかになってきている。なお、触媒性能の劣化に対しては、酸化雰囲気より還元雰囲気の影響が大きいことが判っている。

【 0 0 0 8 】

従って、最近では、自動車用の三元触媒の助触媒或いは触媒担体として用いられるジルコニア - セリア系の複合酸化物に対して、単なる耐熱性ではなく、高温、還元雰囲気下での耐熱性、すなわち、高温、還元雰囲気下においても、結晶構造が安定なジルコニア - セリア系の複合酸化物が求められるようになってきている。

20

【 0 0 0 9 】

特許文献 1 には、「少なくとも 1 のセリウム / ジルコニウム原子比のセリウム酸化物及びジルコニウム酸化物によって構成され、900 において 6 時間の焼の後少なくとも $35 \text{ m}^2 / \text{g}$ の比表面積及び 400 において少なくとも O_2 1.5 ミリリットル / g の酸素貯蔵能力を示すことを特徴とする組成物」及び「式 $\text{Ce}_x \text{Zr}_y \text{Y}_z \text{O}_2$ {ここでは $0 \sim 0.3$ の範囲であり、 z が 0 である場合、 x は $0.5 \sim 0.95$ の範囲であり、 x と y とは $x + y = 1$ の関係を有し、 z が 0 より大きい場合、 x/y 比は $1 \sim 19$ の範囲であり、 x と y と z とは $x + y + z = 1$ の関係を有する} に相当することを特徴とする組成物」が記載されている。

30

【 0 0 1 0 】

又、特許文献 2 には、「酸化セリウムに酸化ジルコニウムが固溶したセリア・ジルコニア固溶体を含み、該セリア・ジルコニア固溶体中の酸化セリウムに対する酸化ジルコニウムの固溶度が 50% 以上で結晶子の平均径が 10 nm 以下であり、かつ該セリア・ジルコニア固溶体中のジルコニウムの比率がモル比で $0.55 \leq \text{Zr} / (\text{Ce} + \text{Zr}) \leq 0.90$ の範囲にあり、さらにセリウム以外の希土類元素 M の酸化物を該セリア・ジルコニア固溶体にモル比で $0.03 \leq \text{M} / (\text{Ce} + \text{Zr} + \text{M}) \leq 0.15$ の組成範囲で含む酸化物固溶体と、耐火性の多孔質体と、該酸化物固溶体及び該多孔質体の少なくとも一方に担持された触媒貴金属と、よりなることを特徴とするリーン排ガス浄化用触媒」が記載されている。

40

【 0 0 1 1 】

更に、特許文献 3 には、「下記一般式 $\text{Ce}_{1 - (a + b)} \text{Zr}_a \text{Y}_b \text{O}_{2 - b/2}$ で表され、 $0.06 \leq b/a \leq 0.27$ であることを特徴とする、セリウム系複合酸化物。」が記載されている。

【 0 0 1 2 】

しかしながら、特許文献 1 では「高温焼成時の比表面積及び OSC (酸素貯蔵能力)」、特許文献 2 では「耐久試験後の OSC (酸素貯蔵能力)」及び特許文献 3 では「1000 の高温大気中において 5 時間、50 時間、および 500 時間の耐久試験を行った後の OSC (酸素ストレージ能)」に関する記載があるだけで、「高温、還元雰囲気下にお

50

る結晶構造の安定性」に関する記載はない。

【0013】

一方、特許文献4には、「 CeO_2 と、 ZrO_2 と、希土類元素、アルカリ土類元素及び遷移元素から選ばれる少なくとも一種の添加元素の酸化物と、からなり、セリウムイオン及びジルコニウムイオンが規則配列した規則相をもつことを特徴とするセリア-ジルコニア系複合酸化物。」が記載されている。

【0014】

しかしながら、特許文献4では「1000以上の酸化性雰囲気下でも相分離が抑制され、高い酸素吸蔵放出能(以下、OSCという)を有するセリア-ジルコニア系複合酸化物」及び「実施例2において、実施例1で調製された酸化物粉末をCO気流中にて1200で5時間還元処理し、大気中にて1200で5時間処理し、次いでCO気流中にて1200で5時間還元処理し、さらに大気中にて500で1時間処理した複合酸化物粉末のX線回折チャート及びOSCの測定結果」に関する記載はあるものの、「高温、還元雰囲気下における結晶構造の安定性」に関する記載はない。

【特許文献1】特許第3623517号公報

【特許文献2】特開2000-176282号公報

【特許文献3】特開2000-169148号公報

【特許文献4】特開2003-277059号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0015】

本発明は上記の問題点に鑑み成されたものであって、その目的とするところは、特定組成のジルコニア・セリア・イットリア系複合酸化物において、還元雰囲気下、1100で12時間熱処理後も結晶構造が安定であるジルコニア・セリア・イットリア系複合酸化物及びその製造方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0016】

本発明者等は、上記目的を達成するため鋭意研究した結果、ジルコニア・セリア・イットリア系複合酸化物の製造方法において、予め、塩基性硫酸ジルコニウム(固体)・水酸化イットリウム含有混合スラリーを作製し、これにセリウム塩、必要に応じCe及びYを除いた希土類元素塩を添加することにより、塩基性硫酸ジルコニウム(固体)・水酸化イットリウム・セリウム塩含有混合スラリーとした後、中和して水酸化ジルコニウム・水酸化セリウム・水酸化イットリウム含有混合水酸化物とし、これを熱処理することにより、意外にも、還元雰囲気下、1100で12時間熱処理後も結晶構造が安定であるジルコニア・セリア・イットリア系複合酸化物が得られることを見出した。

【0017】

この知見に基づき、本発明は、下記のものを提供するものである。

(1)酸化物換算において、 ZrO_2 :40~90%、 CeO_2 :5~50%、 Y_2O_3 :5~30%、並びにCe及びYを除いた希土類元素の少なくとも1種の酸化物:0~30%からなる複合酸化物であって、1)ジルコニウム塩、イットリウム塩及び酸を混合することにより、ジルコニウム・イットリウム含有酸性溶液とする第一工程、2)前記ジルコニウム・イットリウム含有酸性溶液に、硫酸塩化剤及びアルカリを添加することにより、水酸化イットリウム・ジルコニウム塩・硫酸塩化剤含有スラリーとする第二工程、3)前記水酸化イットリウム・ジルコニウム塩・硫酸塩化剤含有スラリーを65以上に加熱することにより、塩基性硫酸ジルコニウム・水酸化イットリウム含有混合スラリーとする第三工程、4)前記塩基性硫酸ジルコニウム・水酸化イットリウム含有混合スラリーにセリウム塩、必要に応じ、Ce及びYを除いた希土類元素の塩を添加することにより、塩基性硫酸ジルコニウム・水酸化イットリウム・セリウム塩含有混合スラリーとする第四工程、5)前記塩基性硫酸ジルコニウム・水酸化イットリウム・セリウム塩含有混合スラリーにアルカリを添加することにより、水酸化ジルコニウム・水酸化セリウム・水酸化イットリウム含有

10

20

30

40

50

混合水酸化物とする第五工程、及び6)前記水酸化ジルコニウム・水酸化セリウム・水酸化イットリウム含有混合水酸化物を熱処理することにより、ジルコニア・セリア・イットリア系複合酸化物とする第六工程、により得られ、還元雰囲気下、1100 で12時間熱処理後も結晶構造が安定であることを特徴とするジルコニア・セリア・イットリア系複合酸化物。

(2) X線回折プロファイルにおいて、ジルコニアの準安定正方晶または立方晶系に帰属するいずれか一種の回折ピークが観測されることを特徴とする前記(1)記載のジルコニア・セリア・イットリア系複合酸化物。

(3) 還元雰囲気下において1100 で12時間熱処理後、さらに大気下において1100 で3時間熱処理後の比表面積が $10\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であることを特徴とする前記(1)又は前記(2)記載のジルコニア・セリア・イットリア系複合酸化物。

(4) 1)ジルコニウム塩、イットリウム塩及び酸を混合することにより、ジルコニウム・イットリウム含有酸性溶液とする第一工程、2)前記ジルコニウム・イットリウム含有酸性溶液に、硫酸塩化剤及びアルカリを添加することにより、水酸化イットリウム・ジルコニウム塩・硫酸塩化剤含有スラリーとする第二工程、3)前記水酸化イットリウム・ジルコニウム塩・硫酸塩化剤含有スラリーを65 以上に加熱することにより、塩基性硫酸ジルコニウム・水酸化イットリウム含有混合スラリーとする第三工程、4)前記塩基性硫酸ジルコニウム・水酸化イットリウム含有混合スラリーにセリウム塩、必要に応じ、Ce及びYを除いた希土類元素の塩を添加することにより、塩基性硫酸ジルコニウム・水酸化イットリウム・セリウム塩含有混合スラリーとする第四工程、5)前記塩基性硫酸ジルコニウム・水酸化イットリウム・セリウム塩含有混合スラリーにアルカリを添加することにより、水酸化ジルコニウム・水酸化セリウム・水酸化イットリウム含有混合水酸化物とする第五工程、及び6)前記水酸化ジルコニウム・水酸化セリウム・水酸化イットリウム含有混合水酸化物を熱処理することにより、ジルコニア・セリア・イットリア系複合酸化物とする第六工程、から成ることを特徴とするジルコニア・セリア・イットリア系複合酸化物の製造方法。

【発明の効果】

【0018】

本発明によれば、還元雰囲気下、1100 で12時間熱処理後も結晶構造が安定であり、好ましくはX線回折プロファイルにおいて、ジルコニアの準安定正方晶または立方晶系に帰属するいずれか一種の回折ピークが観測され、かつ、比表面積の耐熱性を向上させたジルコニア・セリア・イットリア系複合酸化物及びその製造方法を提供することができる。この複合酸化物は、特に、自動車用の三元触媒の助触媒或いは触媒担体等として、斯界において好適に用いることができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0019】

以下に本発明のジルコニア・セリア・イットリア系複合酸化物及びその製造方法について詳細に説明する。

【0020】

なお、本発明でいうジルコニアとは一般的なものであり、ハフニウムを含めた10%以下の不純物金属化合物を含むものである。又、本発明において、「%」とは、特に断りがない場合、「重量% = 質量%」を示す。

【0021】

1. ジルコニア・セリア・イットリア系複合酸化物

本発明のジルコニア・セリア・イットリア系複合酸化物は、酸化物換算で、 ZrO_2 : 40 ~ 90%、 CeO_2 : 5 ~ 50%、 Y_2O_3 : 5 ~ 30%、並びにCe及びYを除いた希土類元素の少なくとも1種以上の酸化物 : 0 ~ 30重量%からなる複合酸化物であって、

(1)ジルコニウム塩、イットリウム塩及び酸を混合することにより、ジルコニウム・イットリウム含有酸性溶液とする第一工程、

10

20

30

40

50

(2) 前記ジルコニウム・イットリウム含有酸性溶液に、硫酸塩化剤及びアルカリを添加することにより、水酸化イットリウム・ジルコニウム塩・硫酸塩化剤含有スラリーとする第二工程、

(3) 前記水酸化イットリウム・ジルコニウム塩・硫酸塩化剤含有スラリーを65以上に加熱することにより、塩基性硫酸ジルコニウム・水酸化イットリウム含有混合スラリーとする第三工程、

(4) 前記塩基性硫酸ジルコニウム・水酸化イットリウム含有混合スラリーにセリウム塩、必要に応じ、Ce及びYを除いた希土類元素の塩を添加することにより、塩基性硫酸ジルコニウム・水酸化イットリウム・セリウム塩含有混合スラリーとする第四工程、

(5) 前記塩基性硫酸ジルコニウム・水酸化イットリウム・セリウム塩含有混合スラリーにアルカリを添加することにより、水酸化ジルコニウム・水酸化セリウム・水酸化イットリウム含有混合水酸化物とする第五工程、及び

(6) 前記水酸化ジルコニウム・水酸化セリウム・水酸化イットリウム含有混合水酸化物を熱処理することにより、ジルコニア・セリア・イットリア系複合酸化物とする第六工程

により得られ、還元雰囲気下、1100で12時間熱処理後も結晶構造が安定であることを特徴とする。

【0022】

ZrO₂が40%未満であるか、または90%を超えると、比表面積の熱安定性が低下するため、好ましくない。

【0023】

CeO₂が5%未満では、助触媒機能として必要なOSC(Oxygen Storage Capacity)が十分でなく、また50%を超えると、比表面積の熱安定性が低下するため、好ましくない。

【0024】

Y₂O₃が5%未満では、還元雰囲気での結晶構造の安定性を保持できなくなり、また30%を超えると、比表面積の熱安定性が低下するため、好ましくない。

【0025】

なお、Ce及びYを除いた希土類元素としては、例えば、La、Pr、Nd等のランタノイド元素が挙げられ、これらは比表面積の熱安定性を向上させるという目的のため添加される。

【0026】

Ce及びYを除いた希土類元素の少なくとも1種以上の酸化物が30%を超えると、還元雰囲気での結晶構造の安定性を保持できなくなるため、好ましくない。

【0027】

なお、本発明のジルコニア・セリア・イットリア系複合酸化物の結晶構造は、X線回折(XRD)において、ジルコニアの準安定正方晶系または立方晶系に帰属するいずれか一種の回折ピークのみが観察されることが好ましい。

【0028】

その理由は、酸化・還元雰囲気変動の激しい自動車触媒において、セリアのOSC機能を長期に渡り維持させることにあり、また担体の熱劣化による貴金属の焼結抑制させることにある。これにより、触媒寿命の延命に貢献できる。

【0029】

本発明のジルコニア・セリア・イットリア系複合酸化物の特徴は、還元雰囲気下、1100で12時間熱処理後も結晶構造が安定であることである。すなわち、本発明の複合酸化物は、上記熱処理後においてもXRDの各ピークが実質的に分離しない。

【0030】

これを以下に詳述する。比較例1に示すように、(1)オキシ塩化ジルコニウム、硝酸セリウム及び硝酸イットリウムを混合して得られた溶液を、中和、ろ過、焼成して得られた従来のジルコニア・セリア・イットリア系複合酸化物、(2)該従来の複合酸化物を還

10

20

30

40

50

元（5体積%水素/95体積%アルゴン）雰囲気下、1100 で12時間熱処理した後の複合酸化物及び（3）該従来の複合酸化物を還元（5体積%水素/95体積%アルゴン）雰囲気下、1100 で12時間熱処理後、さらに、大気下において1100 で3時間熱処理した後の複合酸化物、のX線回折結果を図3に示す。

【0031】

これから判るように、（1）焼成後（Fresh）の複合酸化物は、ジルコニアの準安定正方晶系（またはジルコニアの立方晶系）のXRDプロファイルを示す。しかし、（2）これを還元処理した場合には、代表的な $2\theta = 30^\circ$ 付近のピークより、還元前の一つのピークが、 $\text{Ce}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ のパイロクロア相とジルコニアの立方晶系に帰属する二つのピークに分離し、結晶構造が変わっていることが判る。すなわち、還元処理に対して、結晶構造が不安定であることを示している。（3）更に、この様に二つのピークに分かれたものは、その後、大気下、1100 で3時間熱処理しても、元の一つのピークには戻らず、二つのピーク強度の変化が認められるだけである。

10

【0032】

この様に、従来法で作られたジルコニア・セリア・イットリア系複合酸化物は、還元雰囲気下、1100 で12時間熱処理した場合、結晶構造が安定ではないことから、還元雰囲気と酸化雰囲気が繰返される自動車用の三元触媒の助触媒或いは触媒担体として用いた場合、該複合酸化物の結晶構造が崩れると共にその安定性が低下し、触媒である貴金属の焼結を促進させることにより、触媒性能劣化の大きな原因となる。

【0033】

一方、実施例1に記載した本発明方法、すなわち、予め、塩基性硫酸ジルコニウム（固体）・水酸化イットリウム含有混合スラリーを作製し、これにセリウム塩、必要に応じCe及びYを除いた希土類元素塩を添加することにより、塩基性硫酸ジルコニウム（固体）・水酸化イットリウム・セリウム塩含有混合スラリーとした後、中和して水酸化ジルコニウム・水酸化セリウム・水酸化イットリウム含有混合水酸化物とし、これを熱処理することにより作製された、比較例1と同組成のジルコニア・セリア・イットリア系複合酸化物に対して、同様の操作を行った場合のX線回折結果を図1に示す。

20

【0034】

これから判るように、（1）焼成後（Fresh）の複合酸化物、（2）該複合酸化物を還元（5体積%水素/95体積%アルゴン）雰囲気下、1100 で12時間熱処理後及び（3）該複合酸化物を還元（5体積%水素/95体積%アルゴン）雰囲気下、1100 で12時間熱処理後、さらに、大気下において1100 で3時間熱処理後、の3つのXRDプロファイルは、全く同じであり、還元処理に対して、結晶構造が安定であることを示している。例えば、代表的な $2\theta = 30^\circ$ 付近にある一つのピークは、還元後のXRDにおいても、2以上に分かれることなく、1つのピークの状態を維持している。すなわち、ジルコニアの準安定正方晶系（またはジルコニアの立方晶系）を示す結晶構造で安定していることになる。

30

【0035】

従って、本発明のジルコニア・セリア・イットリア系複合酸化物を、還元雰囲気と酸化雰囲気が繰返される自動車用の三元触媒の助触媒或いは触媒担体として用いた場合、該複合酸化物の結晶構造が安定しているため、触媒である貴金属の焼結を促進させることはなく、触媒の寿命を大幅に延ばすことが出来ると考えられる。

40

【0036】

この理由については、現在の所では明確に判明していないが、本発明方法では、予め、塩基性硫酸ジルコニウム（固体）・水酸化イットリウム含有混合スラリーを作製した後、水酸化ジルコニウム・水酸化セリウム・水酸化イットリウム含有混合水酸化物とし、これを熱処理することにより、ジルコニア・セリア・イットリア系複合酸化物としていることから、従来法と比較して、ジルコニアとイットリアの結合度、すなわち、いわゆるイットリアによるジルコニアの安定化度が非常に大きくなっていることに起因して、結晶構造の安定性に大きな差が出ていると推察される。

50

【0037】

本発明のジルコニア・セリア・イットリア系複合酸化物は、還元雰囲気下、1100で12時間熱処理後、さらに大気下において1100で3時間熱処理後の比表面積が $10\text{ m}^2/\text{g}$ 以上、特に $15\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であることが好ましい。 $10\text{ m}^2/\text{g}$ 未満では、比表面積の劣化により、触媒である貴金属の焼結を進行させ、触媒性能が低下するため、好ましくない。

【0038】

なお、本発明において、「還元雰囲気」とは直接的には「5体積%水素/95体積%アルゴン」雰囲気のことを示すが、本発明においてはこれに限定されるものでなく、これ以外の条件でも同等の「還元雰囲気」を示すものであれば良い。

10

【0039】

2. ジルコニア・セリア・イットリア系複合酸化物の製造方法

本発明の製造方法は、(1)ジルコニウム塩、イットリウム塩及び酸を混合することにより、ジルコニウム・イットリウム含有酸性溶液とする第一工程、(2)前記ジルコニウム・イットリウム含有酸性溶液に、硫酸塩化剤及びアルカリを添加することにより、水酸化イットリウム・ジルコニウム塩・硫酸塩化剤含有スラリーとする第二工程、(3)前記水酸化イットリウム・ジルコニウム塩・硫酸塩化剤含有スラリーを65以上に加熱することにより、塩基性硫酸ジルコニウム・水酸化イットリウム含有混合スラリーとする第三工程、(4)前記塩基性硫酸ジルコニウム・水酸化イットリウム含有混合スラリーにセリウム塩、必要に応じ希土類元素(Ce及びYを除く。)塩を添加することにより、塩基性硫酸ジルコニウム・水酸化イットリウム・セリウム塩含有混合スラリーとする第四工程、(5)前記塩基性硫酸ジルコニウム・水酸化イットリウム・セリウム塩含有混合スラリーにアルカリを添加することにより、水酸化ジルコニウム・水酸化セリウム・水酸化イットリウム含有混合水酸化物とする第五工程及び(6)前記水酸化ジルコニウム・水酸化セリウム・水酸化イットリウム含有混合水酸化物を熱処理することにより、ジルコニア・セリア・イットリア系複合酸化物とする第六工程、から成ることを特徴とする。

20

【0040】

以下、各工程の詳細について説明する。

(1) 第一工程

本発明の第一工程は、ジルコニウム塩、イットリウム塩及び酸を混合し、ジルコニウム・イットリウム含有酸性溶液とする工程である。得られるジルコニウム・イットリウム含有酸性溶液は、ジルコニウム及びイットリウムを含有し、かつ酸性を示す溶液である。

30

【0041】

ジルコニウム塩としては、ジルコニウムイオンを供給するものであれば良く、例えば、オキシ硝酸ジルコニウム、オキシ塩化ジルコニウム、硝酸ジルコニウム等を1種又は2種以上用いることができる。この中でも、工業的規模での生産性が優れているという見地より、オキシ塩化ジルコニウムを用いることが好ましい。

【0042】

前記溶媒としては、用いるジルコニウム塩の種類等に応じて適宜選択すれば良いが、通常は水(純水、イオン交換水等、以下同様)を用いることが望ましい。

40

【0043】

ジルコニウム塩溶液の濃度は、特に制限されないが、一般的には溶媒1000g中に酸化ジルコニウム(ZrO_2)として5~250g、特に20~200gとすることが望ましい。

【0044】

イットリウム塩としては、イットリウムイオンを供給するものであれば良く、例えば、硝酸イットリウム、塩化イットリウム等を1種又は2種以上で用いることができる。この中でも、工業的規模での生産性が優れているという見地より、硝酸イットリウムを用いることが好ましい。

【0045】

50

ジルコニウム塩及びイットリウム塩混合溶液中のイットリウム塩の濃度は、特に制限されないが、一般的には溶媒 1000 g 中に酸化イットリウム (Y_2O_3) として 5 ~ 250 g、特に 20 ~ 200 g とすることが望ましい。

【0046】

酸としては特に限定されるものではないが、硫酸、硝酸、塩酸等が例示され、特に塩酸が工業的規模での生産性が優れているという見地より好ましい。

【0047】

混合液のフリーの酸濃度は、特に限定されるものではないが、0.2 ~ 2.2 N (規定) とすることが好ましい。

【0048】

(2) 第二工程

第二工程は、前記ジルコニウム・イットリウム含有酸性溶液に、硫酸塩化剤 (硫酸塩を生成させる試薬) 及びアルカリを添加し、水酸化イットリウム・ジルコニウム塩・硫酸塩化剤含有スラリーとする工程である。この工程により、イットリウム塩を水酸化イットリウムにでき、かつ次の第三工程に必要な硫酸塩化剤を溶液に含有させることができる。

【0049】

硫酸塩化剤とアルカリとは同時に添加してもよい。また、アルカリを添加した後に硫酸塩化剤を添加してもよいし、硫酸塩化剤を添加した後にアルカリを添加してもよい。

【0050】

硫酸塩化剤としては、特に制限されず、例えば、 Na_2SO_4 、 $(NH_4)_2SO_4$ 、 H_2SO_4 等の硫酸根 (SO_4^{2-}) を含有する化合物を用いることができる。

【0051】

アルカリとしては、特に制限されず、例えば水酸化アンモニウム、重炭酸アンモニウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等を使用することができる。

【0052】

なお、硫酸塩化剤とアルカリを同時に添加する場合は、 $(NaOH + Na_2SO_4)$ 溶液、 $(NH_4OH + (NH_4)_2SO_4)$ 溶液等のアルカリ性硫酸塩化剤を添加してもよい。

【0053】

硫酸塩化剤は、硫酸根 (SO_4^{2-}) / ZrO_2 の重量比が 0.3 ~ 0.6 となるように添加することが好ましい。

【0054】

又、アルカリの添加量は、アルカリ添加後の pH が 7 ~ 11 となるように加えることにより、イットリウム塩を水酸化イットリウムとすることができる。

【0055】

(3) 第三工程

第三工程は、前記水酸化イットリウム・ジルコニウム塩・硫酸塩化剤含有スラリーを 65 以上、好ましくは 70 以上に加熱することにより、塩基性硫酸ジルコニウム・水酸化イットリウム含有混合スラリーとする工程である。これにより、ジルコニウム塩と硫酸塩化剤とが反応し、塩基性硫酸ジルコニウムが生成する。

【0056】

加熱温度の上限は特に限定されないが、通常は 100 程度までとすればよい。

【0057】

又、生成する塩基性硫酸ジルコニウム (固体) としては、特に制限されるものではないが、例えば $ZrOSO_4 \cdot ZrO_2$ 、 $5ZrO_2 \cdot 3SO_3$ 、 $7ZrO_2 \cdot 3SO_3$ 等て示される化合物の水和物が例示される。これらは 1 種又は 2 種以上の混合物でも良い。

【0058】

(4) 第四工程

第四工程は、前記塩基性硫酸ジルコニウム・水酸化イットリウム含有混合スラリーにセリウム塩、必要に応じ Ce 及び Y を除いた希土類元素塩を添加することにより、塩基性硫

10

20

30

40

50

酸ジルコニウム・水酸化イットリウム・セリウム塩含有混合スラリーとする工程である。

【0059】

セリウム塩としては、塩酸塩、硝酸塩、硫酸塩等が例示されるが、硝酸塩が工業的規模での生産性が優れているという見地より好ましい。

【0060】

塩基性硫酸ジルコニウム・水酸化イットリウム・セリウム塩含有混合スラリー中のセリウム塩の濃度は、特に制限されないが、一般的には溶媒1000g中に酸化セリウム(CeO_2)として5~300g、特に20~270gとすることが望ましい。

【0061】

(5)第五工程

第五工程は、前記塩基性硫酸ジルコニウム・水酸化イットリウム・セリウム塩含有混合スラリーにアルカリを添加することにより、水酸化ジルコニウム・水酸化セリウム・水酸化イットリウム含有混合水酸化物とする工程である。

【0062】

アルカリとしては、特に制限されず、例えば水酸化アンモニウム、重炭酸アンモニウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等を使用することができる。この中でも、水酸化ナトリウムが、安価に工業的に使用できるという理由で好ましい。

【0063】

アルカリの添加量は、上記溶液から沈殿物を生成させることができれば特に限定されず、通常は上記溶液のpHが11以上、好ましくは12~14となるようにすれば良い。

【0064】

なお、中和反応終了後、水酸化ジルコニウム・水酸化セリウム・水酸化イットリウム含有混合水酸化物含有溶液を35~60で1時間以上保持することが、得られた沈殿を熟成し、ろ別しやすくするという観点から好ましい。

【0065】

そして、生成した水酸化ジルコニウム・水酸化セリウム・水酸化イットリウム含有混合水酸化物を固液分離法により回収する。固液分離法は、例えば、濾過、遠心分離、デカンテーション等の公知の方法に従えば良い。

【0066】

回収後、必要に応じて水酸化ジルコニウム・水酸化セリウム・水酸化イットリウム含有混合水酸化物を水洗し、付着している不純物を除去することが好ましい。

【0067】

なお、得られた水酸化物は、さらに必要に応じて乾燥させても良い。乾燥方法は、公知の方法に従えば良く、例えば、自然乾燥、加熱乾燥等のいずれであっても良い。又、必要であれば、乾燥処理後に粉碎処理、分級処理等を実施しても良い。

【0068】

(6)第六工程

第六工程は、前記水酸化ジルコニウム・水酸化セリウム・水酸化イットリウム含有混合水酸化物を熱処理することにより、ジルコニア・セリア・イットリア系複合酸化物とする工程である。

【0069】

熱処理温度は、特に限定されないが、通常は400~900程度で1Hr~5Hr行うことが好ましい。

【0070】

熱処理雰囲気は、特に限定されないが、通常大気中又は酸化性雰囲気中とすれば良い。

【0071】

なお、この様にして得られた複合酸化物は、必要に応じて、粉碎することができる。粉碎については、特に限定されないが、遊星ミル、ボールミル、ジェットミル等の粉碎機で粉碎することができる。

【実施例】

10

20

30

40

50

【 0 0 7 2 】

以下に実施例及び比較例を示し、本発明の特徴を一層明確にする。なお、本発明は、これらの実施例の態様に限定されるものではない。

【 0 0 7 3 】

実施例中における各物性は以下の方法により測定した。

(1) 比表面積

比表面積計(「フローソープ-II」マイクロメリティクス製)を用い、BET法により測定した。

【 0 0 7 4 】

〔実施例1〕

オキシ塩化ジルコニウム・8水和物を ZrO_2 換算で70g及び硝酸イットリウム溶液を Y_2O_3 換算で10g分取し、混合溶液を調製した。その混合溶液に35%塩酸及びイオン交換水で酸濃度が0.67N、 ZrO_2 濃度が4w/v%となるように調製した。

【 0 0 7 5 】

調製した溶液を70℃まで昇温し、水酸化ナトリウムでpH:12.5に調製された5%硫酸ナトリウム溶液を添加した後、95℃まで昇温させ、15分間保持させることにより、塩基性硫酸ジルコニウム・水酸化イットリウム含有混合スラリーを得た。

【 0 0 7 6 】

次に、塩基性硫酸ジルコニウム・水酸化イットリウム含有混合スラリーに、硝酸セリウム溶液を CeO_2 換算で20g添加した後、25%水酸化ナトリウムで500gを添加し、水酸化ジルコニウム・水酸化セリウム・水酸化イットリウム含有混合水酸化物スラリーとした。

【 0 0 7 7 】

その後、該スラリーをろ過・水洗し、水酸化ジルコニウム・水酸化セリウム・水酸化イットリウム含有混合水酸化物を得た。

【 0 0 7 8 】

得られた混合水酸化物を650℃、5時間焼成し、目的の酸化物を得た。酸化物は乳鉢で20μm以下になるまで粉碎した。

【 0 0 7 9 】

そして、表1に示す比表面積を測定すると共に耐久性試験を行い、その後の比表面積及びX線回折(XRD)の測定を行った。その結果を表1及び図1に示す。

【 0 0 8 0 】

< 耐久試験 >

5体積%水素/95体積%アルゴンガス雰囲気下、1100℃、12時間熱処理した後、大気下1100℃、3時間熱処理した。

【 0 0 8 1 】

〔実施例2〕

オキシ塩化ジルコニウム・8水和物を ZrO_2 換算で45g及び硝酸イットリウム溶液を Y_2O_3 換算で7g分取し、混合溶液を調製した。その混合溶液に35%塩酸及びイオン交換水で酸濃度が0.67N、 ZrO_2 濃度が4w/v%となるように調製した。

【 0 0 8 2 】

調整した溶液に水酸化ナトリウムでpH:12.5に調製された5%硫酸ナトリウム溶液を添加した後、95℃まで昇温させ、15分間保持させることにより、塩基性硫酸ジルコニウム・水酸化イットリウム含有混合スラリーを得た。

【 0 0 8 3 】

次に、塩基性硫酸ジルコニウム・水酸化イットリウム含有混合スラリーに、硝酸セリウム溶液を CeO_2 換算で45g及び硝酸ランタンを La_2O_3 換算で3g添加した後、25%水酸化ナトリウムで500gを添加し、水酸化ジルコニウム・水酸化セリウム・水酸化イットリウム・水酸化ランタン含有混合水酸化物スラリーとした。

【 0 0 8 4 】

10

20

30

40

50

その後、該スラリーをろ過・水洗し、水酸化ジルコニウム・水酸化セリウム・水酸化イットリウム・水酸化ランタン含有混合水酸化物を得た。

【0085】

得られた混合水酸化物を650℃、5時間焼成し、目的の酸化物を得た。酸化物は乳鉢で20μm以下になるまで粉碎した。

【0086】

そして、表1に示す比表面積を測定すると共に耐久性試験を行い、その後の比表面積及びX線回折(XRD)の測定を行った。その結果を表1及び図2に示す。

【0087】

〔比較例1〕

オキシ塩化ジルコニウム・8水和物をZrO₂換算で70g、硝酸セリウム溶液をCeO₂換算で20g及び硝酸イットリウム溶液をY₂O₃換算で10g分分取し、混合溶液を調製した。その混合溶液に35%塩酸及びイオン交換水で酸濃度が0.67N、ZrO₂濃度が4w/v%となるように調製した。

【0088】

調整した溶液に25%アンモニアを500g添加し、水酸化ジルコニウム・水酸化セリウム・水酸化イットリウム含有混合水酸化物スラリーとした。

【0089】

その後、該スラリーをろ過・水洗し、水酸化ジルコニウム・水酸化セリウム・水酸化イットリウム含有混合水酸化物を得た。

【0090】

得られた混合水酸化物を650℃、5時間焼成し、酸化物とした。酸化物は乳鉢で20μm以下になるまで粉碎した。

【0091】

そして、表1に示す比表面積を測定すると共に耐久性試験を行い、その後の比表面積及びX線回折(XRD)の測定を行った。その結果を表1及び図3に示す。

【0092】

【表1】

表1 測定結果等

| | 実施例1 | 実施例2 | 比較例1 |
|--------------------------------------|------|------|------|
| ZrO ₂ , wt% | 70 | 45 | 70 |
| CeO ₂ , wt% | 20 | 45 | 20 |
| Y ₂ O ₃ , wt% | 10 | 7 | 10 |
| La ₂ O ₃ , wt% | — | 3 | — |
| SA, m ² /g | 70 | 70 | 60 |
| AGED SA※1, m ² /g | 35 | 45 | 33 |
| AGED SA※2, m ² /g | 15 | 25 | 3 |

1) 1000℃×3時間熱処理後

2) 5体積%水素/95体積%アルゴンガス雰囲気下、1100℃、12時間熱処理後、さらに大気下において1100℃、3時間熱処理後

【0093】

表1及び図1～図3から判るように、本発明のジルコニア・セリア・イットリア系複合酸化物は、還元雰囲気下、1100℃で12時間熱処理後も結晶構造が安定であり、還元雰囲気下、1100℃で12時間熱処理後、さらに大気下において1100℃で3時間熱処理後の比表面積が15m²/g以上と比表面積の耐熱性が向上したものであることが判る。

【図面の簡単な説明】

【0094】

【図1】実施例1で得られたジルコニア・セリア・イットリア系複合酸化物、該複合酸化

10

20

30

40

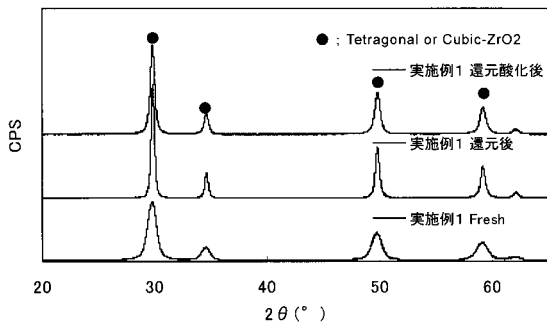
50

物を還元後、及び該複合酸化物を還元、酸化後のXRDプロファイルを示す。

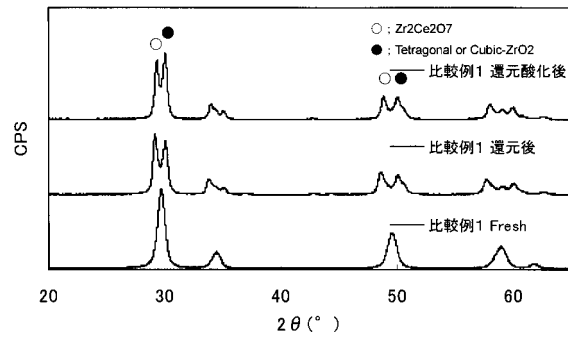
【図2】実施例2で得られたジルコニア・セリア・イットリア系複合酸化物、該複合酸化物を還元後、及び該複合酸化物を還元、酸化後のXRDプロファイルを示す。

【図3】比較例1で得られたジルコニア・セリア・イットリア系複合酸化物、該複合酸化物を還元後、及び該複合酸化物を還元、酸化後のXRDプロファイルを示す。

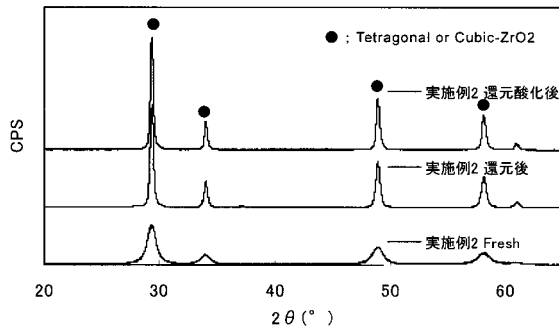
【図1】



【図3】



【図2】



フロントページの続き

(72)発明者 児玉 大志

大阪府大阪市住之江区平林南1丁目6番38号 第一稀元素化学工業株式会社内

審査官 佐藤 哲

(56)参考文献 特開2003-026475(JP,A)

特開2005-097094(JP,A)

特開昭63-123861(JP,A)

特開昭63-156063(JP,A)

特開昭60-141673(JP,A)

特表2005-535782(JP,A)

特開2005-313028(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C01G 25/00 - 99/00

JSTPlus(JDreamII)