

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2013-129553

(P2013-129553A)

(43) 公開日 平成25年7月4日(2013.7.4)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C O 1 F 17/00 (2006.01)	C O 1 F 17/00 B	4 D O 4 8
B O 1 J 23/10 (2006.01)	B O 1 J 23/10 A	4 G O 4 8
B O 1 J 37/03 (2006.01)	B O 1 J 37/03 B	4 G O 7 6
B O 1 D 53/94 (2006.01)	B O 1 D 53/36 1 O 2 D	4 G 1 6 9
C O 1 G 25/00 (2006.01)	C O 1 G 25/00	

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 14 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2011-279119 (P2011-279119)	(71) 出願人	508183151
(22) 出願日	平成23年12月21日 (2011.12.21)		ロディア・オペレーション
			フランス国、エフ・93306・オーベル
			ピリエ、リュ・ドウ・ラ・エ・コック、4
			O
		(74) 代理人	100081514
			弁理士 酒井 一
		(74) 代理人	100082692
			弁理士 蔵合 正博
		(72) 発明者	大竹 尚孝
			徳島県阿南市大湊町210番51号阿南化
			成株式会社内
		(72) 発明者	ロアール、エマニュエル
			中国上海▲辛▼庄工業区金都路3966号
			▲羅▼地亜中国投資有限公司
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 複合酸化物、その製造法及び排ガス浄化用触媒

(57) 【要約】

【課題】高温環境下で使用される場合でも高い比表面積を維持し、800 で2時間焼成後も性能を悪化させるAECeO₃相が検出されず、CeO₂の結晶子径の増大が抑制される等の優れた耐熱性を有する複合酸化物及びそれを利用した排ガス浄化用触媒を提供する。

【解決手段】本発明の複合酸化物は、Yを含む希土類金属元素、Zr及びSiを酸化物換算で60～98質量%、アルカリ土類金属元素を酸化物換算で1～20質量%、及びAlをAl₂O₃換算で1～20質量%含み、Yを含む希土類金属元素、Zr及びSiが、Ceと、Yを含みCeを含まない希土類金属元素、Zr及びSiの少なくとも1種とを酸化物換算の質量比で、85：15～100：0の範囲で含み、800 で2時間焼成後のBET法による比表面積が40 m²/g以上を示し、800 で2時間焼成後に、X線回折によりAECeO₃相が検出されず、かつ(111)面におけるCeO₂結晶子径が、15 nm以下である。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

イットリウムを含む希土類金属元素、ジルコニウム及びケイ素を酸化物換算で 60 ~ 98 質量%、アルカリ土類金属元素を酸化物換算で 1 ~ 20 質量%、及びアルミニウムを Al_2O_3 換算で 1 ~ 20 質量% 含み、イットリウムを含む希土類金属元素、ジルコニウム及びケイ素が、セリウムと、イットリウムを含みセリウムを含まない希土類金属元素、ジルコニウム及びケイ素から選択される少なくとも 1 種の元素とを酸化物換算の質量比で、85 : 15 ~ 100 : 0 の範囲で含み、

800 で 2 時間焼成後の BET 法による比表面積が $40\text{ m}^2/\text{g}$ 以上を示し、800 で 2 時間焼成後に、X 線回折により $AECeO_3$ 相 (AE はアルカリ土類金属元素を示す) が検出されず、かつ (111) 面における CeO_2 結晶子径が、15 nm 以下であることを特徴とする複合酸化物。

【請求項 2】

アルカリ土類金属元素がバリウムを含む請求項 1 記載の複合酸化物。

【請求項 3】

アルカリ土類金属元素の含有割合が、酸化物換算で 1 ~ 15 質量% である請求項 1 又は 2 記載の複合酸化物。

【請求項 4】

800 で 2 時間焼成後の BET 法による比表面積が $50\text{ m}^2/\text{g}$ 以上を示す請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の複合酸化物。

【請求項 5】

セリウムイオンの 90 モル% 以上が 4 価であるセリウム溶液を準備する工程 (A) と、工程 (A) で準備したセリウム溶液を 60 以上に加熱保持し、セリウム懸濁液を得る工程 (B) と、

工程 (B) で得たセリウム懸濁液に、少なくともアルカリ土類金属酸化物の前駆体及び酸化アルミニウムの前駆体を加える工程 (C) と、

工程 (C) で得た懸濁液を 100 以上に加熱保持する工程 (D) と

工程 (D) で得た懸濁液に、第 1 の沈澱剤を添加し、アルカリ土類金属元素以外の元素を含む沈澱物を得る工程 (E) と、

第 2 の沈澱剤を添加し、アルカリ土類金属元素を沈澱させる工程 (F) と、

工程 (F) で得られた沈澱物を焼成する工程 (G) とを含む複合酸化物の製造法。

【請求項 6】

工程 (C) において、加熱保持して得たセリウム懸濁液に、イットリウムを含みセリウムを含まない希土類金属元素酸化物の前駆体、酸化ジルコニウムの前駆体及び酸化ケイ素の前駆体からなる群より選択される少なくとも 1 種を加える請求項 5 記載の製造法。

【請求項 7】

アルカリ土類金属酸化物の前駆体が、酸化バリウムの前駆体を含む請求項 5 又は 6 に記載の製造法。

【請求項 8】

請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の複合酸化物を備えた排ガス浄化用触媒。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、触媒、機能性セラミックス、燃料電池用固体電解質、研磨剤等に利用可能であり、特に、自動車等の排ガス浄化用触媒における NO_x 浄化用の助触媒材料として好適に利用でき、優れた耐熱性を有する複合酸化物、その製造法及び前記複合酸化物を利用した排ガス浄化用触媒に関する。

【背景技術】

【0002】

自動車エンジン等の内燃機関は、その燃焼室内での空気と燃料との質量比、即ち空燃比

10

20

30

40

50

(A/F)が理論比の状態である運転(ストイキ運転)、上記理論空燃比より燃料が多い運転(リッチ運転)、あるいは上記理論的空燃比より燃料が少ない状態での運転(リーン運転)などで運転される。このような内燃機関において、燃費を向上させるために、従来より、リーン(酸素過剰雰囲気)にて燃料を燃焼させるリーンバーンエンジンや直噴エンジンが実用化されている。

しかしながら、このようなエンジンにおいて従来の三元触媒では、酸素過剰の排ガスにおいてNOxの浄化が十分発揮されないという問題がある。更に、排ガス中のNOxの規制値が近年益々厳しくなり、高温に曝された場合でも排ガス中のNOxを効率的に浄化する必要がある。

上記NOxを浄化する方法としては、リーン時にNOx吸蔵剤にNOxを吸収させ、ストイキ時にNOx吸蔵剤から放出されたNOxを還元してN₂として放出する方法が行われている。しかし、通常A/Fは変動し、上記還元反応が効率的に行われない場合があるので、酸素ストレージ剤によりA/Fをコントロールして前記還元反応を促進させる必要がある。

上記NOx吸蔵剤としては、通常、アルカリ土類金属等の塩基性物質が主に用いられ、代表的にはバリウム化合物が用いられている。一方、酸素ストレージ剤としては、一般に、セリウムを主体とした酸化物が用いられている。

【0003】

上記酸素吸蔵放出作用を示すNOx浄化触媒として、特許文献1には、セリウムとバリウムとを組み合わせた化合物に、Pt等の貴金属を担持させた触媒が提案されている。

しかし、このような触媒は、例えば、800の高温に曝されると、BaCeO₃で示される複合酸化物が形成され、NOx吸蔵能を低下させる。また、BaCeO₃が生成されるとCeO₂結晶子径が大きくなり、酸素吸収性等に影響する比表面積が低下し、同時にPt等の貴金属成分のシンタリングが生じる。このため、NOxの吸着及び還元反応が生じる活性点が減少し、NOxの浄化性能が低下するという問題がある。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献1】特開2005-21878号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

本発明の課題は、高温環境下で使用される場合でも高い比表面積を維持し、800で2時間焼成後においても性能を悪化させるAECeO₃相(AEはアルカリ土類金属元素を示す)が検出されず、CeO₂の結晶子径の増大が抑制される等の優れた耐熱性を有し、特に、排ガス浄化用触媒の助触媒に適した複合酸化物及びそれを利用した排ガス浄化用触媒を提供することにある。

本発明の別の課題は、上記耐熱性に優れた本発明の複合酸化物を容易に得ることができる複合酸化物の製造法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明によれば、イットリウムを含む希土類金属元素、ジルコニウム及びケイ素を酸化物換算で60~98質量%、アルカリ土類金属元素を酸化物換算で1~20質量%、及びアルミニウムをAl₂O₃換算で1~20質量%含み、イットリウムを含む希土類金属元素、ジルコニウム及びケイ素が、セリウムと、イットリウムを含みセリウムを含まない希土類金属元素、ジルコニウム及びケイ素から選択される少なくとも1種の元素とを酸化物換算の質量比で、85:15~100:0の範囲で含み、

800で2時間焼成後のBET法による比表面積が40m²/g以上を示し、800

で2時間焼成後に、X線回折によりAECeO₃相が検出されず、かつ(111)面におけるCeO₂結晶子径が15nm以下であることを特徴とする複合酸化物が提供される。

また本発明によれば、セリウムイオンの90モル%以上が4価であるセリウム溶液を準

10

20

30

40

50

備する工程(A)と、工程(A)で準備したセリウム溶液を60以上に加熱保持し、セリウム懸濁液を得る工程(B)と、工程(B)で得たセリウム懸濁液に、少なくともアルカリ土類金属酸化物の前駆体及び酸化アルミニウムの前駆体を加える工程(C)と、工程(C)で得た懸濁液を100以上に加熱保持する工程(D)と、工程(D)で得た懸濁液に、第1の沈澱剤を添加し、アルカリ土類金属元素以外の元素を含む沈澱物を得る工程(E)と、第2の沈澱剤を添加し、アルカリ土類金属元素を沈澱させる工程(F)と、工程(F)で得られた沈澱物を焼成する工程(G)とを含む複合酸化物の製造法が提供される。

更に本発明によれば、上記本発明の複合酸化物を備えた排ガス浄化用触媒が提供される。

【発明の効果】

【0007】

本発明の複合酸化物は、セリウム、アルカリ土類金属元素及びアルミニウムを特定割合で含み、特定の優れた物性を有し、耐熱性に優れるので、特に、排ガス浄化用触媒の助触媒として有用である。本発明の複合酸化物が上記のような特性を持つことで、高温に曝された場合でもNO_x吸着の活性点が減少することがなくリーン時のNO_x吸着量を高く維持することができ、また酸素ストレージ剤であるCeO₂が、AECeO₃の不活性化化合物を形成すること無く、高い比表面積を維持し、さらにNO_xの吸着点であるアルカリ土類金属元素と近接しているため、リッチ時の酸素放出能に優れ瞬時にガス雰囲気をストックしNO_xの還元反応が促進される。

本発明の複合酸化物の製造法は、工程(A)～(G)を含むので、上記本発明の複合酸化物を含む複合酸化物を容易に得ることができる。

【発明を実施するための形態】

【0008】

以下、本発明を更に詳細に説明する。

本発明の複合酸化物は、800で2時間焼成後のBET法による比表面積が40m²/g以上、好ましくは50m²/g以上、特に好ましくは60m²/g以上を示す。上記比表面積の上限値は特に限定されないが、120m²/g程度である。また、900で2時間焼成後のBET法による比表面積が好ましくは15m²/g以上、特に好ましくは20m²/g以上、最も好ましくは40m²/g以上を示す。上記比表面積の上限値は特に限定されないが、80m²/g程度である。800で2時間焼成後のBET法による比表面積が40m²/g未満の場合にはNO_xの吸着及び還元反応が生じる活性点が減少し、NO_xの浄化性能が低下するおそれがある。

ここで、比表面積とは、粉体の比表面積測定法として最も標準的な窒素ガス吸着によるBET法に基づいて測定された値を意味する。

【0009】

本発明の複合酸化物は、800で2時間焼成後に、X線回折によりAECeO₃相が検出されず、かつ(111)面におけるCeO₂結晶子径が15nm以下、好ましくは13nm以下である。更に本発明の複合酸化物は、900で2時間焼成後に、X線回折によりAECeO₃相が検出されないことが特に好ましい。このような物性を示すことにより、優れた耐熱性が維持される。

上記AECeO₃相が検出されないとは、X線回折法による分析によりAECeO₃相に由来する回折ピークが確認されないことを言う。例えば、BaCeO₃相の場合であれば、CeO₂の回折ピークと干渉せず、かつピーク強度の大きい2θ=51°に回折ピークが確認されないことを意味する。

上記(111)面の結晶子径は、X線回折装置(株式会社リガク製MultiFlex)のCuKα線を使用したX線回折スペクトルの2θ=28°付近のピークについてScherrer式より算出することができる。

【0010】

本発明の複合酸化物が、上述の耐熱性に優れた物性を示す理由は定かではないが、後述する本発明の製造方法において、セリウム懸濁液にその他の元素を添加してから沈澱させ

10

20

30

40

50

る特定の沈澱法を利用し、特に、各成分の沈澱の際に、アルカリ土類金属元素を他の元素より後に沈澱させる工程を採用することにより、アルミニウムを含有する層が、セリウム酸化物粒子表面に形成され、さらにその周りにアルカリ土類金属元素が吸着された構造をとることで、セリウムとアルカリ土類金属元素とが直接的に接触されることが抑制され、高温に曝された場合でも AECeO_3 相の形成が阻害され、高い比表面積が維持され、また CeO_2 の結晶子径の増大が抑制されるためと推測される。

【0011】

本発明の複合酸化物は、上記物性を示し、更に、イットリウムを含む希土類金属元素、ジルコニウム及びケイ素を酸化物換算で60～98質量%、好ましくは70～95質量%、特に好ましくは80～90質量%含み、アルカリ土類金属元素を酸化物換算で1～20質量%、好ましくは1～10質量%、特に好ましくは1～5質量%含み、アルミニウムを Al_2O_3 換算で1～20質量%、好ましくは5～18質量%、特に好ましくは10～15質量%含む。また、上記イットリウムを含む希土類金属元素、ジルコニウム及びケイ素は、セリウムと、イットリウムを含みセリウムを含まない希土類金属元素、ジルコニウム及びケイ素からなる群より選択される少なくとも1種の元素との割合は、酸化物換算の質量比で、85：15～100：0の範囲であり、イットリウムを含みセリウムを含まない希土類金属元素（以下、特定の希土類金属元素と略す）、ジルコニウム及びケイ素からなる群より選択される少なくとも1種の元素を必須に含む場合の上記割合は、85：15～95：5である。

上記イットリウムを含む希土類金属元素、ジルコニウム及びケイ素において、セリウムの酸化物換算の含有割合が85質量%未満の場合には、耐熱性が低下する恐れがある。また、上記アルミニウムを含まない場合、十分な耐熱性が得られず、更に、アルカリ土類金属元素の含有割合が酸化物換算で20質量%を超える場合は比表面積の低下が生じるおそれがある。

【0012】

前記特定の希土類金属元素としては、例えば、イットリウム、ランタン、プラセオジウム、ネオジウム、サマリウム、ユウロピウム、ガドリニウム、テルビウム、ジスプロシウム、ホルミウム、エルビウム、ツリウム、イッテルビウム、ルテチウム又はこれらの2種以上の混合物が挙げられ、特に、イットリウム、ランタン、プラセオジウム、ネオジウム又はこれらの2種以上の混合物の使用が好ましい。

本発明においてイットリウムは Y_2O_3 、ランタンは La_2O_3 、セリウムは CeO_2 、プラセオジウムは Pr_6O_{11} 、ネオジウムは Nd_2O_3 、サマリウムは Sm_2O_3 、ユウロピウムは Eu_2O_3 、ガドリニウムは Gd_2O_3 、テルビウムは Tb_4O_7 、ジスプロシウム Dy_2O_3 、ホルミウムは Ho_2O_3 、エルビウムは Er_2O_3 、ツリウムは Tm_2O_3 、イッテルビウムは Yb_2O_3 、ルテチウムは Lu_2O_3 として、それぞれ酸化物に換算される。

本発明においてジルコニウムは ZrO_2 、ケイ素は SiO_2 、アルカリ土類金属元素は、例えば、ベリリウムは BeO 、マグネシウムは MgO 、カルシウムは CaO 、ストロンチウムは SrO 、バリウムは BaO として、酸化物に換算される。

前記アルカリ土類金属元素としては、本発明の複合酸化物を排ガス浄化用触媒として利用する場合には、その性能をより十分に発揮するためにバリウムの使用が好ましい。

【0013】

本発明の製造法は、本発明の複合酸化物を容易に、再現性良く得ることができる方法であって、まず、セリウムイオンの90モル%以上が4価であるセリウム溶液を準備する工程(A)を含む。

工程(A)に用いる水溶性セリウム化合物としては、例えば、硝酸第二セリウム溶液、硝酸第二セリウムアンモニウムを挙げることができ、特に、硝酸第二セリウム溶液の使用が好ましい。

工程(A)において、セリウムイオンの90モル%以上が4価であるセリウム溶液の初期濃度は、セリウムを CeO_2 換算で通常5～100g/L、好ましくは5～80g/L、特に好ましくは10～70g/Lに調整することができる。セリウム溶液の濃度調整には、通常

水を用い、脱イオン水の使用が特に好ましい。該初期濃度は、高すぎると後述する沈澱物の結晶性が上がらず、また十分な細孔を形成できず、最終的に得られる複合酸化物の耐熱性が低下する恐れがある。また、濃度が低すぎると生産性が低いため工業的に有利でない。

【0014】

本発明の製造法では、次いで、工程(A)で準備したセリウム溶液を60 以上に加熱保持し、懸濁液を得る工程(B)を行う。工程(B)に使用する反応器としては、密閉タイプの容器、開放タイプの容器のどちらでも良い。好ましくはオートクレーブ反応器を用いることができる。

工程(B)において加熱保持温度は、60 以上、好ましくは60～200 、特に好ましくは80～180 、更に好ましくは90～160 である。加熱保持時間は、通常10分～48時間、好ましくは30分～36時間、より好ましくは1時間～24時間である。加熱保持が十分でないと、後述する沈澱物の結晶性が上がらず、また十分な容積を有する細孔を形成できず、最終的に得られる複合酸化物の耐熱性を十分改善できない恐れがある。また、加熱保持時間が長すぎても耐熱性への影響は微々たるものであり、工業的に有利でない。

【0015】

本発明の製造法では、工程(B)の加熱保持で得たセリウム懸濁液に、少なくともアルカリ土類金属酸化物の前駆体及び酸化アルミニウムの前駆体を加える工程(C)を含む。

また、工程(C)においては、得られる複合酸化物に、特定の希土類金属元素の酸化物、酸化ジルコニウム及び酸化ケイ素からなる群より選択される少なくとも1種の元素の酸化物を含有させる場合には、特定の希土類金属元素酸化物の前駆体、酸化ジルコニウムの前駆体及び酸化ケイ素の前駆体からなる群より選択される少なくとも1種を、上記セリウム懸濁液に加えることができる。

前記アルカリ土類金属酸化物の前駆体としては、例えば、アルカリ土類金属元素の硝酸塩が挙げられる。また、前記酸化アルミニウムの前駆体としては、例えば、硝酸アルミニウムが挙げられる。

前記特定の希土類金属元素の酸化物の前駆体は、焼成等の酸化処理により特定の希土類金属元素の酸化物となりうる化合物であれば良く、例えば、特定の希土類金属元素含有硝酸塩が挙げられる。

前記酸化ジルコニウムの前駆体としては、例えば、オキシ硝酸ジルコニウムが挙げられる。

前記酸化ケイ素の前駆体は、焼成等の酸化処理により酸化ケイ素となりうる化合物であれば良く、例えば、コロイダルシリカ、シリコネート、第4アンモニウムケイ酸塩のゾルが挙げられ、特に、生産コストと環境負荷の低減の観点からコロイダルシリカの使用が好ましい。

工程(C)に用いる上記各前駆体の添加量は、上述の本発明の複合酸化物における各含有割合の範囲となるように適宜決定することができる。

【0016】

工程(C)は、工程(B)の加熱保持で得られたセリウム懸濁液を冷却した後に行っても良い。

冷却は、通常、攪拌下に行うことができ、一般的に知られている方法を用いることができる。自然徐冷又は冷却管を用いる強制冷却でも良い。冷却温度は、通常40 以下、好ましくは20～30 の室温程度である。

【0017】

工程(C)において、前記各前駆体を加える前にセリウム懸濁液から母液を除去したり、水を加えることにより、セリウム懸濁液の塩濃度を調整しても良い。母液の除去は、例えば、デカンテーション法、ヌッチェ法、遠心分離法、フィルタープレス法で行うことができ、この際、若干量のセリウムが母液と共に除去されるが、この除去されたセリウム量を考慮して、前記各前駆体及び水の加える量を調整することができる。

【 0 0 1 8 】

本発明の製造法は、前記各前駆体を含むセリウム懸濁液を 1 0 0 以上、好ましくは 1 0 0 ~ 2 0 0 、特に好ましくは 1 0 0 ~ 1 5 0 に加熱保持する工程(D)を含む。

工程(D)において、加熱保持時間は、通常 1 0 分 ~ 6 時間、好ましくは 2 0 分 ~ 5 時間、より好ましくは 3 0 分 ~ 4 時間である。

この工程(D)の加熱保持において、1 0 0 未満では後述する沈澱物の結晶性が上がらず、最終的に得られる複合酸化物の耐熱性を十分改善できない恐れがある。また、加熱保持時間が長すぎても耐熱性への影響は微々たるものであり、工業的に有利でない。

【 0 0 1 9 】

本発明の製造法は、工程(D)で得られた懸濁液に、第 1 の沈澱剤を添加し、アルカリ土類金属元素以外の元素を含む沈澱物を得る工程(E)を含む。

工程(E)に用いる第 1 の沈澱剤としては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、アンモニア水、アンモニアガス又はこれらの混合物の塩基が挙げられ、特に、アンモニア水の使用が好ましい。このような第 1 の沈澱剤により、アルカリ土類金属元素以外の元素は、水酸化物として沈澱する。

前記第 1 の沈澱剤の添加は、例えば、沈澱剤を適度な濃度の水溶液とし、工程(D)で得られた懸濁液に攪拌しながら加える方法、また、アンモニアガスの場合は攪拌しながら反応器内に吹き込む方法により実施できる。沈澱剤の添加量は、懸濁液の pH の変化を追跡することにより容易に決定できる。通常、懸濁液の pH が 7 ~ 9 程度の沈澱が生じる量で十分であり、好ましくは pH 7 . 5 ~ 8 . 5 となる量である。

【 0 0 2 0 】

工程(E)は、工程(D)の加熱保持したセリウム懸濁液を冷却した後に行っても良い。冷却は、通常、攪拌下に行うことができ、一般的に知られている方法を用いることができる。自然徐冷又は冷却管を用いる強制冷却でも良い。冷却温度は、通常 4 0 以下、好ましくは 2 0 ~ 3 0 の室温程度である。

【 0 0 2 1 】

本発明の製造法は、第 2 の沈澱剤を添加し、アルカリ土類金属元素を沈澱させる工程(F)を含む。

工程(F)に用いる第 2 の沈澱剤としては、例えば、重炭酸アンモニウムを上げることができ、このような第 2 の沈澱剤により、アルカリ土類金属元素を炭酸塩として沈澱させることができる。

前記第 2 の沈澱剤の添加は、例えば、粉末状の沈澱剤、もしくは沈澱剤を適度な濃度に溶解した水溶液を、工程(E)で得られた懸濁液に攪拌しながら加える方法により実施できる。沈澱剤として炭酸塩を使用する場合の添加量は、アルカリ土類金属元素を全て炭酸塩とするのに必要な化学量論量をあらかじめ計算し、完全に炭酸塩とするために化学量論量の 2 倍程度過剰にした量とすればよい。

【 0 0 2 2 】

工程(F)の沈澱反応により、結晶成長の進んだ酸化セリウム水和物の沈澱物を含むスラリーを得ることができる。該沈澱物は、例えば、ヌッチェ法、遠心分離法、フィルタプレス法で分離できる。また、必要程度に沈澱物の水洗を付加することもできる。更に、次の工程(G)の効率を高めるために、得られた沈澱物を適度に乾燥や仮焼する工程を付加しても良い。

前記仮焼は、通常 2 5 0 ~ 5 0 0 、好ましくは 2 8 0 ~ 4 5 0 で、通常 3 0 分 ~ 3 6 時間、特に 1 時間 ~ 2 4 時間、更には 3 ~ 2 0 時間の条件で行うことが好ましい。

【 0 0 2 3 】

本発明の製造法は、上記沈澱物を、焼成する工程(G)を含む。焼成温度は、通常 3 0 0 ~ 7 0 0 、好ましくは 3 5 0 ~ 6 0 0 である。

工程(G)において焼成時間は、焼成温度との兼ね合いで適宜設定でき、通常 1 ~ 1 0 時間の範囲で決定することができる。

【 0 0 2 4 】

10

20

30

40

50

本発明の製造法では、工程(G)で得られた複合酸化物を粉砕して粉末として使用することができる。該粉砕は、一般に用いられる粉砕機、例えば、ハンマーミルを用いて実施でき、十分所望の粒度の粉末が得られる。

本発明の製造法により得られる複合酸化物粉末の粒径は、上記粉砕により所望粒径とすることができるが、例えば、排ガス浄化用触媒の助触媒として用いる場合には、平均粒径 $1 \sim 50 \mu\text{m}$ とすることが好ましい。

【0025】

本発明の排ガス浄化用触媒は、本発明の複合酸化物を含む助触媒を備えたものであれば特に限定されず、その製造や他の材料等は、例えば、公知のものが使用できる。

【実施例】

【0026】

以下、実施例及び比較例により本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されない。

実施例 1

この例は、質量割合が $90 : 5 : 5$ の酸化セリウム、酸化バリウム及び酸化アルミニウムの複合酸化物に関する。

4 価のセリウムイオンを 90 モル%以上含有する硝酸第二セリウム溶液を、 CeO_2 換算で 100 g 分取した後、純水にて総量を 2 L に調整した。次に、得られた溶液を 100 まで昇温し、 30 分保持した後、室温まで自然冷却し、セリウム懸濁液を得た。

得られたセリウム懸濁液から母液を除去した後、硝酸バリウム 8.9 g (BaO 換算で 5.2 g 含有)、硝酸アルミニウム九水和物 38.6 g (Al_2O_3 換算で 5.2 g 含有) を添加し、純水にて総量を 2 L に調整した。

次いで、酸化バリウム及び酸化アルミニウムの前駆体を含むセリウム懸濁液を 120 にて 2 時間保持した後、自然冷却し、アンモニア水を加えて $\text{pH } 8.5$ まで中和して、沈澱を確認した後、更に、重炭酸アンモニウム 10.8 g を加えて、沈澱物を生成させた。

得られたスラリーを、ヌッチェろ過にて固液分離し、ろ過ケーキを得た。該ケーキを大気中、 500 で 10 時間焼成して複合酸化物粉末を得た。得られた複合酸化物粉末を ICP により定量分析を行ったところ、酸化セリウム、酸化バリウム及び酸化アルミニウムを、質量比で $90 : 5 : 5$ 含む組成であった。

得られた複合酸化物粉末を大気中、 800 で 2 時間、並びに 900 で 2 時間焼成後の比表面積を BET 法により測定した。また得られた焼成後の複合酸化物を、X 線回折法により、管電圧 40 kV 、管電流 40 mA 、スキャンスピード $1^\circ/\text{min}$ 、サンプリング幅 0.01° の条件で測定し、 BaCeO_3 相の存在を確認した。更に、Scherrer 式より X 線回折結果の回折線の半価幅から、得られた焼成後の複合酸化物の (111) 面における CeO_2 結晶子径を測定した。結果を表 1 に示す。

【0027】

実施例 2

この例は、質量割合が $85 : 10 : 5$ の酸化セリウム、酸化バリウム及び酸化アルミニウムの複合酸化物に関する。

4 価のセリウムイオンを 90 モル%以上含有する硝酸第二セリウム溶液を、 CeO_2 換算で 100 g 分取した後、純水にて総量を 2 L に調整した。次に、得られた溶液を 100 まで昇温し、 30 分保持した後、室温まで自然冷却し、セリウム懸濁液を得た。

得られたセリウム懸濁液から母液を除去した後、硝酸バリウム 18.8 g (BaO 換算で 11.0 g 含有)、硝酸アルミニウム九水和物 40.8 g (Al_2O_3 換算で 5.5 g 含有) を添加し、純水にて総量を 2 L に調整した。

次いで、酸化バリウム及び酸化アルミニウムの前駆体を含むセリウム懸濁液を 120 にて 2 時間保持した後、自然冷却し、アンモニア水を加えて $\text{pH } 8.5$ まで中和して、沈澱を確認した後、更に、重炭酸アンモニウム 22.8 g を加えて、沈澱物を生成させた。

得られたスラリーを、ヌッチェろ過にて固液分離し、ろ過ケーキを得た。該ケーキを大気中、 500 で 10 時間焼成して、複合酸化物粉末を得た。得られた複合酸化物粉末を

10

20

30

40

50

ICPにより定量分析を行ったところ、酸化セリウム、酸化バリウム及び酸化アルミニウムを、質量比で 8 5 : 1 0 : 5 含む組成であった。

得られた複合酸化物粉末の物性を実施例 1 と同様の方法で評価した。結果を表 1 に示す。

【 0 0 2 8 】

実施例 3

この例は、質量割合が 7 0 : 2 0 : 1 0 の酸化セリウム、酸化バリウム及び酸化アルミニウムの複合酸化物に関する。

4 価のセリウムイオンを 9 0 モル%以上含有する硝酸第二セリウム溶液を、 CeO_2 換算で 1 0 0 g 分取した後、純水にて総量を 2 L に調整した。次に、得られた溶液を 1 0 0 まで昇温し、3 0 分保持した後、室温まで自然冷却し、セリウム懸濁液を得た。

得られたセリウム懸濁液から母液を除去した後、硝酸バリウム 4 5 . 7 g (BaO 換算で 2 6 . 7 g 含有)、硝酸アルミニウム九水和物 9 9 . 5 g (Al_2O_3 換算で 1 3 . 4 g 含有) を添加し、純水にて総量を 2 L に調整した。

次いで、酸化バリウム及び酸化アルミニウムの前駆体を含むセリウム懸濁液を 1 2 0 にて 2 時間保持した後、自然冷却し、アンモニア水を加えて pH 8 . 5 まで中和して、沈澱を確認した後、更に、重炭酸アンモニウム 5 5 . 5 g を加えて、沈澱物を生成させた。

得られたスラリーを、ヌッチェろ過にて固液分離し、ろ過ケーキを得た。該ケーキを大気中、5 0 0 で 1 0 時間焼成して複合酸化物粉末を得た。得られた複合酸化物粉末を ICP により定量分析を行ったところ、酸化セリウム、酸化バリウム及び酸化アルミニウムを、質量比で 7 0 : 2 0 : 1 0 含む組成であった。

得られた複合酸化物粉末の物性を実施例 1 と同様の方法で評価した。結果を表 1 に示す。

【 0 0 2 9 】

実施例 4

この例は、質量割合が 7 5 : 5 : 2 0 の酸化セリウム、酸化バリウム及び酸化アルミニウムの複合酸化物に関する。

4 価のセリウムイオンを 9 0 モル%以上含有する硝酸第二セリウム溶液を、 CeO_2 換算で 1 0 0 g 分取した後、純水にて総量を 2 L に調整した。次に、得られた溶液を 1 0 0 まで昇温し、3 0 分保持した後、室温まで自然冷却し、セリウム懸濁液を得た。

得られたセリウム懸濁液から母液を除去した後、硝酸バリウム 1 0 . 6 g (BaO 換算で 6 . 2 g 含有)、硝酸アルミニウム九水和物 1 8 5 . 6 g (Al_2O_3 換算で 2 5 . 0 g 含有) を添加し、純水にて総量を 2 L に調整した。

次いで、酸化バリウム及び酸化アルミニウムの前駆体を含むセリウム懸濁液を 1 2 0 にて 2 時間保持した後、自然冷却し、アンモニア水を加えて pH 8 . 5 まで中和して、沈澱を確認した後、更に、重炭酸アンモニウム 1 2 . 9 g を加えて、沈澱物を生成させた。

得られたスラリーを、ヌッチェろ過にて固液分離し、ろ過ケーキを得た。該ケーキを大気中、5 0 0 で 1 0 時間焼成して複合酸化物粉末を得た。得られた複合酸化物粉末を ICP により定量分析を行ったところ、酸化セリウム、酸化バリウム及び酸化アルミニウムを、質量比で 7 5 : 5 : 2 0 含む組成であった。

得られた複合酸化物粉末の物性を実施例 1 と同様の方法で評価した。結果を表 1 に示す。

【 0 0 3 0 】

実施例 5

この例は、質量割合が 7 8 : 8 : 4 : 5 : 5 の酸化セリウム、酸化ジルコニウム、酸化ランタン、酸化バリウム及び酸化アルミニウムの複合酸化物に関する。

4 価のセリウムイオンを 9 0 モル%以上含有する硝酸第二セリウム溶液を、 CeO_2 換算で 1 0 0 g 分取した後、純水にて総量を 2 L に調整した。次に、得られた溶液を 1 0 0 まで昇温し、3 0 分保持した後、室温まで自然冷却し、セリウム懸濁液を得た。

得られたセリウム懸濁液から母液を除去した後、オキシ硝酸ジルコニウム溶液 3 2 . 4

ml (ZrO_2 換算で9.6g含有)、硝酸ランタン溶液15.8ml (La_2O_3 換算で4.8g含有)、硝酸バリウム10.3g (BaO 換算で6.0g含有)及び硝酸アルミニウム九水和物44.5g (Al_2O_3 換算で6.0g含有)を添加し、純水にて総量を2Lに調整した。

次いで、酸化ジルコニウム、酸化ランタン、酸化バリウム及び酸化アルミニウムの前駆体を含むセリウム懸濁液を120℃にて2時間保持した後、自然冷却し、アンモニア水を加えてpH8.5まで中和して、沈澱を確認した後、更に、重炭酸アンモニウム12.5gを加えて、沈澱物を生成させた。

得られたスラリーを、ヌッチェろ過にて固液分離し、ろ過ケーキを得た。該ケーキを大気中、500℃で10時間焼成して複合酸化物粉末を得た。得られた複合酸化物粉末をICPにより定量分析を行ったところ、酸化セリウム、酸化ジルコニウム、酸化ランタン、酸化バリウム及び酸化アルミニウムを、質量比で78:8:4:5:5含む組成であった。

得られた複合酸化物粉末の物性を実施例1と同様の方法で評価した。結果を表1に示す。

【0031】

実施例6

この例は、質量割合が85:5:5:5の酸化セリウム、酸化イットリウム、酸化バリウム及び酸化アルミニウムの複合酸化物に関する。

4価のセリウムイオンを90モル%以上含有する硝酸第二セリウム溶液を、 CeO_2 換算で100g分取した後、純水にて総量を2Lに調整した。次に、得られた溶液を100℃まで昇温し、30分保持した後、室温まで自然冷却し、セリウム懸濁液を得た。

得られたセリウム懸濁液から母液を除去した後、硝酸イットリウム溶液22.0ml (Y_2O_3 換算で5.5g含有)、硝酸バリウム9.4g (BaO 換算で5.5g含有)及び硝酸アルミニウム九水和物40.8g (Al_2O_3 換算で5.5g含有)を添加し、純水にて総量を2Lに調整した。

次いで、酸化イットリウム、酸化バリウム及び酸化アルミニウムの前駆体を含むセリウム懸濁液を120℃にて2時間保持した後、自然冷却し、アンモニア水を加えてpH8.5まで中和して、沈澱を確認した後、更に、重炭酸アンモニウム11.5gを加えて、沈澱物を生成させた。

得られたスラリーを、ヌッチェろ過にて固液分離し、ろ過ケーキを得た。該ケーキを大気中、500℃で10時間焼成して複合酸化物粉末を得た。得られた複合酸化物粉末をICPにより定量分析を行ったところ、酸化セリウム、酸化イットリウム、酸化バリウム及び酸化アルミニウムを、質量比で85:5:5:5含む組成であった。

得られた複合酸化物粉末の物性を実施例1と同様の方法で評価した。結果を表1に示す。

【0032】

実施例7

この例は、質量割合が85:5:5:5の酸化セリウム、酸化ランタン、酸化バリウム及び酸化アルミニウムの複合酸化物に関する。

硝酸イットリウム溶液の代わりに、硝酸ランタン溶液18.1ml (La_2O_3 換算で5.5g含有)を添加した以外は実施例6と同様にして複合酸化物粉末を得た。得られた複合酸化物粉末をICPにより定量分析を行ったところ、酸化セリウム、酸化ランタン、酸化バリウム及び酸化アルミニウムを、質量比で85:5:5:5含む組成であった。

得られた複合酸化物粉末の物性を実施例1と同様の方法で評価した。結果を表1に示す。

【0033】

この例は、質量割合が85:5:5:5の酸化セリウム、酸化プラセオジウム、酸化バリウム及び酸化アルミニウムの複合酸化物に関する。

硝酸イットリウム溶液の代わりに、硝酸プラセオジウム溶液11.3ml (Pr_6O_{11} 換算で5.5g含有)を添加した以外は実施例6と同様にして複合酸化物粉末を得た。得られた

複合酸化物粉末をICPにより定量分析を行ったところ酸化セリウム、酸化プラセオジム、酸化バリウム及び酸化アルミニウムを、質量比で85：5：5：5含む組成であった。

得られた複合酸化物粉末の物性を実施例1と同様の方法で評価した。結果を表1に示す。

【0034】

実施例9

この例は、質量割合が85：5：5：5の酸化セリウム、酸化ネオジム、酸化バリウム及び酸化アルミニウムの複合酸化物に関する。

硝酸イットリウム溶液の代わりに、硝酸ネオジム溶液21.4ml(Nd_2O_3 換算で5.5g含有)を添加した以外は実施例6と同様にして複合酸化物粉末を得た。得られた複合酸化物粉末をICPにより定量分析を行ったところ酸化セリウム、酸化ネオジム、酸化バリウム及び酸化アルミニウムを、質量比で85：5：5：5含む組成であった。

得られた複合酸化物粉末の物性を実施例1と同様の方法で評価した。結果を表1に示す。

【0035】

実施例10

この例は、質量割合が80：10：5：5の酸化セリウム、酸化バリウム、酸化ケイ素及び酸化アルミニウムの複合酸化物に関する。

4価のセリウムイオンを90モル%以上含有する硝酸第二セリウム溶液を、 CeO_2 換算で100g分取した後、純水にて総量を2Lに調整した。次に、得られた溶液を100℃まで昇温し、30分保持した後、室温まで自然冷却し、セリウム懸濁液を得た。

得られたセリウム懸濁液から母液を除去した後、硝酸バリウム19.9g(BaO 換算で11.7g含有)、コロイダルシリカ28.5g(SiO_2 換算で5.9g含有)及び硝酸アルミニウム九水和物43.8g(Al_2O_3 換算で5.9g含有)を添加し、純水にて総量を2Lに調整した。

次いで、酸化バリウム、酸化ケイ素及び酸化アルミニウムの前駆体を含むセリウム懸濁液を120℃にて2時間保持した後、自然冷却し、アンモニア水を加えてpH8.5まで中和して、沈澱を確認した後、更に、重炭酸アンモニウム24.3gを加えて、沈澱物を生成させた。

得られたスラリーを、ヌッチェろ過にて固液分離し、ろ過ケーキを得た。該ケーキを大気中、500℃で10時間焼成して複合酸化物粉末を得た。得られた複合酸化物粉末をICPにより定量分析を行ったところ、酸化セリウム、酸化バリウム、酸化ケイ素及び酸化アルミニウムを、質量比で80：10：5：5含む組成であった。

得られた複合酸化物粉末の物性を実施例1と同様の方法で評価した。結果を表1に示す。

【0036】

比較例1

この例は、質量割合が95：5の酸化セリウム及び酸化バリウムの複合酸化物に関する。

4価のセリウムイオンを90モル%以上含有する硝酸第二セリウム溶液を、 CeO_2 換算で100g分取した後、純水にて総量を2Lに調整した。次に、得られた溶液を100℃まで昇温し、30分保持した後、室温まで自然冷却し、セリウム懸濁液を得た。

得られたセリウム懸濁液から母液を除去した後、硝酸バリウム8.4g(BaO 換算で4.9g含有)を添加し、純水にて総量を2Lに調整した。

次いで、酸化バリウムの前駆体を含むセリウム懸濁液を120℃にて2時間保持した後、自然冷却し、アンモニア水を加えてpH8.5まで中和して、沈澱を確認した後、重炭酸アンモニウム10.2gを加えて、沈澱物を生成させた。

得られたスラリーを、ヌッチェろ過にて固液分離し、ろ過ケーキを得た。該ケーキを大気中、500℃で10時間焼成して複合酸化物粉末を得た。得られた複合酸化物粉末をICPにより定量分析を行ったところ酸化セリウム、酸化バリウムを、質量比で95：5含む

10

20

30

40

50

組成であった。

得られた複合酸化物粉末の物性を実施例 1 と同様の方法で評価した。結果を表 1 に示す。

【0037】

比較例 2

この例は、質量割合が 90 : 10 の酸化セリウム及び酸化バリウムの複合酸化物に関する。

4 価のセリウムイオンを 90 モル%以上含有する硝酸第二セリウム溶液を、 CeO_2 換算で 100 g 分取した後、純水にて総量を 2 L に調整した。次に、得られた溶液を 100 ℃ まで昇温し、30 分保持した後、室温まで自然冷却し、セリウム懸濁液を得た。

得られたセリウム懸濁液から母液を除去した後、硝酸バリウム 17.8 g (BaO 換算で 10.4 g 含有) を添加し、純水にて総量を 2 L に調整した。

次いで、酸化バリウムの前駆体を含むセリウム懸濁液を 120 ℃ にて 2 時間保持した後、自然冷却し、アンモニア水を加えて pH 8.5 まで中和して、沈澱を確認した後、重炭酸アンモニウム 21.6 g を加えて、沈澱物を生成させた。

得られたスラリーを、ヌッチェろ過にて固液分離し複合酸化物粉末を得た。得られた複合酸化物粉末を ICP により定量分析を行ったところ酸化セリウム、酸化バリウムを、質量比で 90 : 10 含む組成であった。

得られた複合酸化物粉末の物性を実施例 1 と同様の方法で評価した。結果を表 1 に示す。

【0038】

比較例 3

この例は、質量割合が 90 : 5 : 5 の酸化セリウム、酸化バリウム及び酸化アルミニウムの複合酸化物に関し、実施例 1 とは異なる方法にて合成した。

硝酸第一セリウム溶液 301.7 mL (CeO_2 換算で 45 g 含有)、硝酸バリウム 4.3 g (BaO 換算で 2.5 g 含有) 及び硝酸アルミニウム九水和物 18.4 g (Al_2O_3 換算で 2.5 g 含有) を純水に溶解し、総量 500 mL の水溶液とした。

該水溶液を、重炭酸アンモニウム 76.2 g を純水に溶解し、総量 500 mL とした沈澱剤を含む水溶液に、アンモニア水にて pH を 8.0 に保ちながら、室温において 30 分で添加し、沈澱物を生成させた。

得られたスラリーを、ヌッチェろ過にて固液分離し、ろ過ケーキを得た。該ケーキを大気中、500 ℃ で 10 時間焼成して複合酸化物粉末を得た。得られた複合酸化物粉末を ICP により定量分析を行ったところ酸化セリウム、酸化バリウム及び酸化アルミニウムを、質量比で 90 : 5 : 5 含む組成であった。

得られた複合酸化物粉末の物性を実施例 1 と同様の方法で評価した。結果を表 1 に示す。

【0039】

【表 1】

	複合酸化物の 酸化物換算組成 (質量%)	比表面積(m ² /g)		BaCeO ₃ 相の形成/(111)面 の CeO ₂ 結晶子径(nm)	
		800℃/2h	900℃/2h	800℃/2h	900℃/2h
実施例 1	Ce/Ba/Al=90/5/5	71	45	無/12	無/15
実施例 2	Ce/Ba/Al=85/10/5	62	20	無/13	有/25
実施例 3	Ce/Ba/Al=70/20/10	42	15	無/13	有/24
実施例 4	Ce/Ba/Al=75/5/20	81	42	無/10	無/14
実施例 5	Ce/Zr/La/Ba/Al=78/8/4/5/5	72	48	無/12	無/16
実施例 6	Ce/Y/Ba/Al=85/5/5/5	63	32	無/11	無/14
実施例 7	Ce/La/Ba/Al=85/5/5/5	68	38	無/12	無/17
実施例 8	Ce/Pr/Ba/Al=85/5/5/5	65	35	無/12	無/18
実施例 9	Ce/Nd/Ba/Al=85/5/5/5	70	34	無/12	無/15
実施例 10	Ce/Ba/Si/Al=80/10/5/5	86	53	無/12	有/20
比較例 1	Ce/Ba=95/5	17	8	有/52	有/79
比較例 2	Ce/Ba=90/10	15	8	有/56	有/82
比較例 3	Ce/Ba/Al=90/5/5	41	23	無/18	無/20

【 0 0 4 0 】

表 1 に示す結果から、800℃以上で焼成後の比表面積が大幅に向上し、またBaCeO₃相の生成が防止されると共にCeO₂結晶子径が小さく維持されることが明らかである。

また、本発明の合成方法を用いることで、前記特徴を有する複合酸化物の合成が可能である。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.

F I

テーマコード(参考)

B 0 1 J 37/08**(2006.01)**

B 0 1 J 37/08

F ターム(参考) 4D048 AA06 AB01 AB02 BA03X BA06X BA08X BA15X BA18X BA19X BA42X
 BB01
 4G048 AA01 AB02 AB05 AC06 AC08 AD03 AD06 AE05
 4G076 AA02 AB01 BA14 BA42 BC02 BC08 BD01 BD02 BD03 CA28
 CA29 DA01 FA10
 4G169 AA01 AA08 BA01A BA01B BA02A BA02B BA05A BA05B BA37 BB04A
 BB04B BB06A BB06B BB12B BB16B BC08A BC13A BC13B BC16A BC16B
 BC38A BC40A BC40B BC42A BC43A BC43B BC44B BC51A BC51B BD05A
 BD05B BE17B CA03 CC32 EC01X EC01Y EC22X EC22Y EC30 ED06
 FA01 FB06 FB08 FB30 FC03 FC08 FC09