

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6325010号
(P6325010)

(45) 発行日 平成30年5月16日(2018.5.16)

(24) 登録日 平成30年4月20日(2018.4.20)

(51) Int.Cl.

F I

C O 1 G 25/00 (2006.01)

C O 1 G 25/00 Z A B

B O 1 J 32/00 (2006.01)

B O 1 J 32/00

B O 1 J 35/10 (2006.01)

B O 1 J 35/10 3 O 1 F

B O 1 J 37/03 (2006.01)

B O 1 J 37/03 B

B O 1 D 53/94 (2006.01)

B O 1 D 53/94 2 O O

請求項の数 8 (全 17 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2016-14802 (P2016-14802)
 (22) 出願日 平成28年1月28日(2016.1.28)
 (65) 公開番号 特開2017-132663 (P2017-132663A)
 (43) 公開日 平成29年8月3日(2017.8.3)
 審査請求日 平成30年2月13日(2018.2.13)

早期審査対象出願

(73) 特許権者 000208662
 第一稀元素化学工業株式会社
 大阪府大阪市住之江区平林南1丁目6番3
 8号
 (74) 代理人 110000796
 特許業務法人三枝国際特許事務所
 (72) 発明者 林田 裕幸
 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
 (72) 発明者 廣瀬 慶計
 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

審査官 大城 公孝

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 アルミナ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】

アルミナ系複合酸化物であって、

(1) 初期の結晶子径が10nm以下及び初期の比表面積が $80\text{ m}^2/\text{ml}$ 以上であり、
 (2) 大気下1200 で3時間焼成後の比表面積が $10\text{ m}^2/\text{ml}$ 以上であり、
 (3) 初期の平均細孔径が10nm以上50nm以下であり、
 (4) 初期の細孔容量を $P_0\text{ ml/g}$ とし、大気下1200 で3時間焼成後の細孔容量を $P_1\text{ ml/g}$ とし、 $(P_1/P_0) \times 100$ で表される、大気下1200 で3時間焼成後の細孔容量の維持率が10%以上である、
 ことを特徴とするアルミナ系複合酸化物。

【請求項2】

初期の比表面積を $S_0\text{ m}^2/\text{ml}$ とし、大気下1200 で3時間焼成後の比表面積を $S_1\text{ m}^2/\text{ml}$ とし、 $(S_1/S_0) \times 100$ で表される、大気下1200 で3時間焼成後の比表面積の維持率が15%以上である、請求項1に記載のアルミナ系複合酸化物。

【請求項3】

前記アルミナの含有量が20重量%以上96重量%以下である、請求項1又は2に記載のアルミナ系複合酸化物。

【請求項4】

前記アルミナ以外に、1)セリア、2)ジルコニア、並びに、3)希土類酸化物(但し、セリア及び酸化プロメチウムを除く)からなる群から選択される少なくとも一種の酸化

物を含有する、請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載のアルミナ系複合酸化物。

【請求項 5】

前記アルミナ以外に、A) In 、 Si 、 Sn 、 Bi 及び P からなる群から選択される少なくとも一種の元素の酸化物、B) 遷移金属酸化物 (但し、希土類元素及び貴金属元素を除く)、並びに、C) アルカリ土類金属酸化物からなる群から選択される少なくとも一種の酸化物を含有し、前記 A) ~ C) で示される酸化物の含有量の合計が 0.1 重量%以上 40 重量%以下である、請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載のアルミナ系複合酸化物。

【請求項 6】

前記遷移金属酸化物が、 Ti 、 V 、 Cr 、 Mn 、 Fe 、 Co 、 Ni 、 Cu 、 Nb 、 Mo 、 Ta 及び W からなる群から選択される少なくとも一種の元素の酸化物である、請求項 5 に記載のアルミナ系複合酸化物。

10

【請求項 7】

請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載のアルミナ系複合酸化物の製造方法であって、

(1) アルミニウムを含む二種以上の金属を含有する原料塩の水溶液 A を得る工程 1、
(2) 可溶性炭酸塩及び / 又は可溶性炭酸水素塩の水溶液 B を得る工程 2、
(3) 前記水溶液 A と前記水溶液 B とを混合することによりアルミニウム系複合水酸化物の沈殿物を得る工程 3、

(4) 前記沈殿物を 400 ~ 900 で熱処理することによりアルミナ系複合酸化物を得る工程 4、

を有することを特徴とするアルミナ系複合酸化物の製造方法。

20

【請求項 8】

前記水溶液 B は、重炭酸アンモニウム水溶液である、請求項 7 に記載の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、排ガス浄化用触媒の触媒担体 (排ガス浄化用触媒担体) として有用なアルミナ系複合酸化物及びその製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

自動車などの内燃機関やボイラーなどの燃焼機関から排出される排気ガス中には、炭化水素 (HC)、一酸化炭素 (CO)、窒素酸化物 (NO_x) 等の有害物質が含まれており、これら三成分を同時に浄化できる排気ガス浄化技術が盛んに研究されている。当該用途に用いられる触媒は、排気ガス用三元触媒と称され、既に実用化されている。

30

【0003】

排気ガス用三元触媒のうち、特に自動車用触媒に対しては、これらの有害物質 (CO 、 HC 、 NO_x 等) の数 ppm から数% にわたる急激な濃度変化に柔軟に対応でき、高効率で浄化できることが求められている。

【0004】

一般に触媒コンバーターは、貴金属を担持した複合酸化物のスラリーをハニカムにコーティングし、乾燥及び焼成工程を経てコート層を形成する。ここで、粉体である複合酸化物担体の嵩が高いとコート層の厚みが増す。コート層の厚みが増すと圧損が生じてハニカム内の排ガス通気量が減少し、エンジン出力の低下や排ガス浄化性能の低下を招く。

40

【0005】

他方、コート層の厚みに起因する圧損を減少させるためにコート層の厚みを薄くすると触媒量が少なくなり、有害物質の浄化性能が不足する。よって、ハニカムメーカーは浄化性能の向上に向けて、壁強度を保ちつつハニカムを薄くすることに取り組んでいる。

【0006】

複合酸化物を使用した排ガス浄化用触媒担体として、アルミナ系複合酸化物の自動車排ガス浄化用触媒担体の研究開発が過去より多数行われている。

【0007】

50

例えば、特許文献 1 には、金属の酸塩の水溶液を複数種類用意し、酸塩の全量を中和可能なアルカリ水溶液中に複数の酸塩を逐次添加して沈殿物を生成し、次いで沈殿物を焼成する複合酸化物の製造方法が開示されている。この製造方法によれば、粒径が $20\ \mu\text{m}$ 以下の凝集粒子中に例えば Al_2O_3 、 CeO_2 及び ZrO_2 からなる酸化物又は固溶体が $50\ \text{nm}$ 以下の微粒子として分散し、凝集粒子は表面と内部とで金属元素の分布が異なる複合酸化物が得られる。この複合酸化物は、例えば、表面に Al_2O_3 が多い構成とすれば、 CeO_2 の表面濃度が低下するため、触媒として Rh を担持した場合に Rh の劣化を抑制することができる。また、 Al と La を含む水溶液から沈殿物を生成した場合には、 La_2O_3 は Al_2O_3 に固溶されて Al_2O_3 の耐熱性が向上するとともに、 CeO_2 - ZrO_2 に固溶して酸素吸蔵放出能が低下するのを抑制できる（図 1）、ことが記載されている。

10

【0008】

特許文献 2 には、アルミナを 5 ~ 30 質量%、セリアを 25 ~ 39 質量%、ジルコニアを 33 ~ 51 質量% 含有する複合金属酸化物多孔体からなり、空气中、 1100°C で 5 時間焼成した後の複合金属酸化物多孔体が、球面収差補正装置付き走査透過型電子顕微鏡を用いて行なったエネルギー分散型 X 線分析により求めた、100 個の微小領域（1 個の微小領域は縦 $300\ \text{nm}$ × 横 $330\ \text{nm}$ ）についてのアルミニウム元素、セリウム元素及びジルコニウム元素の含有率（単位：at%）の標準偏差が全て 18.5 以下であるという条件を満たすものであることを特徴とする排ガス浄化用触媒担体、が記載されている。

【0009】

20

また、特許文献 2 の請求項 2 及び [0101] 段落には、複合金属酸化物多孔体が高温熱処理後に一次粒子間に形成された細孔直径が $1\ \text{nm}$ ~ $0.1\ \mu\text{m}$ のメソ細孔（一次細孔）と二次粒子間に形成された細孔直径が $0.1\ \mu\text{m}$ ~ $10\ \mu\text{m}$ のマクロ細孔（二次細孔）とを有すること、並びに、前記メソ細孔及び前記マクロ細孔の各合計細孔容量が比較的大きなものであることが確認されたことが記載されている。

【0010】

特許文献 3 には、アルミナ、セリア及びジルコニアを含有し、アルミナの含有率が 30 ~ 80 質量%である複合金属酸化物多孔体からなり、空气中、 1100°C で 5 時間焼成した後の複合金属酸化物多孔体が、球面収差補正装置付き走査透過型電子顕微鏡を用いて行なったエネルギー分散型 X 線分析により求めた、100 個の微小領域（1 個の微小領域は縦 $300\ \text{nm}$ × 横 $330\ \text{nm}$ ）についてのアルミニウム元素、セリウム元素及びジルコニウム元素の含有率（単位：at%）の標準偏差が全て 19 以下であるという条件を満たすものであることを特徴とする排ガス浄化用触媒担体、が記載されている。

30

【0011】

特許文献 3 の [0093] 段落には、前記複合金属酸化物多孔体が高温熱処理後に一次粒子間に形成された細孔直径が $1\ \text{nm}$ ~ $0.1\ \mu\text{m}$ のメソ細孔（一次細孔）と二次粒子間に形成された細孔直径が $0.1\ \mu\text{m}$ ~ $10\ \mu\text{m}$ のマクロ細孔（二次細孔）とを有すること、並びに、前記メソ細孔及び前記マクロ細孔の各合計細孔容量が比較的大きなものであることが確認されたことが記載されている。また、前記マクロ細孔は、脱脂処理時に高分子分散剤が除去されたことによって形成されたものと推察されることが記載されている。

40

【0012】

特許文献 4 には、複数元素の塩溶液から、短時間で酸化物前駆体を形成する工程と、得られた前駆体を焼成して複合酸化物とする焼成工程を経て得るか、および/または、高濃度の該塩溶液から前駆体を形成し、該前駆体を直接焼成して得られ、各相の中では各元素がほぼ均一に固溶し 2 相以上の相を含む場合には、各層が高度に分散して存在している複合酸化物が開示されている。また、複数元素の塩溶液を短時間で該複数元素からなる酸化物前駆体を形成し、これを介して焼成して形成された複合酸化物担体が開示されている。更に、該複合酸化物前駆体形成時に触媒活性金属を存在させて形成した複合酸化物含有触媒が開示されている。複合酸化物は、センサ材料、電池材料、触媒材料、光学材料、半導体材料、構造材料等の広範囲に応用が可能であり、複合酸化物担体及び複合酸化物含有触

50

媒は貴金属を安定に保持し、耐硫黄被毒性等に優れた排ガス触媒としても有用である、ことが記載されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0013】

【特許文献1】特開2002-331238号公報

【特許文献2】特開2014-24058号公報

【特許文献3】特開2014-552号公報

【特許文献4】特開平10-182155号公報

【発明の概要】

10

【発明が解決しようとする課題】

【0014】

特許文献1～4などの従来技術では、排ガス浄化用触媒担体となるアルミナ系複合酸化物の高温での比表面積の耐熱性を向上させるためにマクロ孔($>50\text{ nm}$)を増やしていたが、同時に複合酸化物の細孔容量が増加して嵩高くなるという欠点がある。前述の通り、嵩高い複合酸化物を使用すると触媒コンバーターの製造においてハニカムに対する貴金属を担持した複合酸化物のスラリーのコート層が厚くなり圧損の原因となる。これに対して、ハニカムの壁厚を薄くする試みがなされているが、壁厚を薄くすることによる浄化性能の向上には限界がある上、ハニカムの高温耐熱性を確保する点にも困難がある。

【0015】

20

よって、本発明は、初期の比表面積が大きく、初期の平均細孔径が小さく、しかも比表面積及び細孔容量の耐熱性に優れたアルミナ系複合酸化物及びその製造方法を提供することを主な目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0016】

本発明者らは、触媒担体となる複合酸化物の嵩を低くし、高温耐熱性を維持しつつ浄化性能の向上を目指す開発はあまり行われていないことに着目し、上記問題点の解決のため鋭意検討を重ねた結果、本発明を完成したものである。

【0017】

即ち、本発明は、下記のアルミナ系複合酸化物及びその製造方法に関する。

30

1. アルミナ系複合酸化物であって、

(1) 初期の結晶子径が 10 nm 以下及び初期の比表面積が $80\text{ m}^2/\text{ml}$ 以上であり、

(2) 大気下 1200°C で3時間焼成後の比表面積が $10\text{ m}^2/\text{ml}$ 以上であり、

(3) 初期の平均細孔径が 10 nm 以上 50 nm 以下であり、

(4) 初期の細孔容量を $P_0\text{ ml/g}$ とし、大気下 1200°C で3時間焼成後の細孔容量を $P_1\text{ ml/g}$ とし、 $(P_1/P_0) \times 100$ で表される、大気下 1200°C で3時間焼成後の細孔容量の維持率が 10% 以上である、

ことを特徴とするアルミナ系複合酸化物。

2. 初期の比表面積を $S_0\text{ m}^2/\text{ml}$ とし、大気下 1200°C で3時間焼成後の比表面積を $S_1\text{ m}^2/\text{ml}$ とし、 $(S_1/S_0) \times 100$ で表される、大気下 1200°C で3時間焼成後の比表面積の維持率が 15% 以上である、上記項1に記載のアルミナ系複合酸化物

40

3. 前記アルミナの含有量が $20\text{ 重量}\%$ 以上 $96\text{ 重量}\%$ 以下である、上記項1又は2に記載のアルミナ系複合酸化物。

4. 前記アルミナ以外に、1)セリア、2)ジルコニア、並びに、3)希土類酸化物(但し、セリア及び酸化プロメチウムを除く)からなる群から選択される少なくとも一種の酸化物を含有する、上記項1～3のいずれかに記載のアルミナ系複合酸化物。

5. 前記アルミナ以外に、A)In、Si、Sn、Bi及びPからなる群から選択される少なくとも一種の元素の酸化物、B)遷移金属酸化物(但し、希土類元素を除く)、並びに、C)アルカリ土類金属酸化物からなる群から選択される少なくとも一種の酸化物を含

50

有し、前記 A) ~ C) で示される酸化物の含有量の合計が 0.1 重量%以上 40 重量%以下である、上記項 1 ~ 4 のいずれかに記載のアルミナ系複合酸化物。

6. 前記遷移金属酸化物が、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Nb、Mo、Ta 及び W からなる群から選択される少なくとも一種の元素の酸化物である、上記項 5 に記載のアルミナ系複合酸化物。

7. 上記項 1 ~ 6 のいずれかに記載のアルミナ系複合酸化物の製造方法であって、

(1) アルミニウムを含む二種以上の金属を含有する原料塩の水溶液 A を得る工程 1、

(2) 可溶性炭酸塩及び / 又は可溶性炭酸水素塩の水溶液 B を得る工程 2、

(3) 前記水溶液 A と前記水溶液 B とを混合することによりアルミニウム系複合水酸化物の沈殿物を得る工程 3、

(4) 前記沈殿物を 400 ~ 900 で熱処理することによりアルミナ系複合酸化物を得る工程 4、

を有することを特徴とするアルミナ系複合酸化物の製造方法。

8. 前記水溶液 B は、重炭酸アンモニウム水溶液である、上記項 7 に記載の製造方法。

【発明の効果】

【0018】

本発明のアルミナ系複合酸化物は、

(1) 初期の結晶子径が 10 nm 以下及び初期の比表面積が $80 \text{ m}^2 / \text{ml}$ 以上であり、

(2) 大気下 1200 で 3 時間焼成後の比表面積が $10 \text{ m}^2 / \text{ml}$ 以上であり、

(3) 初期の平均細孔径が 10 nm 以上 50 nm 以下であり、

(4) 初期の細孔容量を $P_0 \text{ ml} / \text{g}$ とし、大気下 1200 で 3 時間焼成後の細孔容量を $P_1 \text{ ml} / \text{g}$ とし、 $(P_1 / P_0) \times 100$ で表される、大気下 1200 で 3 時間焼成後の細孔容量の維持率が 10 % 以上である。

【0019】

本発明のアルミナ系複合酸化物は、初期の結晶子径が 10 nm 以下であり、複合酸化物中にアルミナの粒子とアルミナ以外の酸化物（他の金属酸化物）の粒子とがナノレベルで分散しており、他の金属酸化物の粒子の焼結が抑制されている。また、初期の比表面積が大きく、且つ比表面積の耐熱性に優れている。更に、初期の平均細孔径が小さいことにより初期の細孔容量も小さく、且つ細孔容量の耐熱性にも優れているため複合酸化物が嵩高くない。つまり、本発明のアルミナ系複合酸化物は、大きな比表面積と小さな細孔容量とそれらの耐熱性とを併せ持つことにより、触媒である貴金属の粒子の焼結とハニカムコート厚に由来する圧損とを抑制する効果を有する。

【発明を実施するための形態】

【0020】

以下、本発明のアルミナ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。なお、本明細書において、含有量の「%」は、特に断りがない場合「重量% = 質量%」を示す。

【0021】

1. アルミナ系複合酸化物

本発明のアルミナ系複合酸化物は、排ガス浄化用触媒担体として有用であり、アルミナを必須成分とし、更にアルミナ以外の酸化物（他の金属酸化物）との複合酸化物である。なお、担持し得る触媒としては、貴金属触媒などが挙げられる。

【0022】

後述する本発明のアルミナ系複合酸化物の製造方法のプロセスを経ることにより、複合酸化物中にアルミナの粒子と他の金属酸化物の粒子とがナノレベルで分散しており、他の金属酸化物の粒子の焼結が抑制されている。また、大きな比表面積と小さな細孔容量とそれらの耐熱性とを併せ持つ複合酸化物である。

【0023】

アルミナの含有量が多いと上記特性が顕著になるが、その含有量は 20 % 以上が好ましく、25 % 以上がより好ましく、30 % 以上がより好ましい。アルミナの上限值に特に制

10

20

30

40

50

限はないが、96%以下が好ましく、95%以下がより好ましい。

【0024】

本発明のアルミナ系複合酸化物は、アルミナ及び他の金属酸化物を必須とし、アルミニウム以外の元素としては、下記のもものが挙げられる。

【0025】

アルミニウム以外の組成は、1)セリア、2)ジルコニア、並びに、3)希土類酸化物(但し、セリア及び酸化プロメチウムを除く)からなる群から選択される少なくとも一種の酸化物であることが好ましい。これらの酸化物は、それぞれが単独で含有されていてもよいが、併せて含まれてもよい。

【0026】

セリアが含まれる場合のセリア含有量の範囲は、0.1%以上50%以下で、好ましくは1%以上40%以下、さらに好ましくは10%以上37%以下である。

【0027】

ジルコニアが含まれる場合のジルコニア含有量の範囲は、0.1%以上80%以下で、好ましくは1%以上70%以下、さらに好ましくは5%以上65%以下である。

【0028】

希土類元素としては、例えば、Y、Sc及びLa、Pr、Nd等のランタノイド元素が挙げられる。これらの希土類元素の中でも、La、Pr、Nd、Yが好ましく、La、Nd、Yがより好ましい。希土類元素の酸化物(希土類酸化物)を含む場合、酸化物換算で0.1%以上20%以下まで含有させることができ、好ましくは0.5%以上15%以下、更に好ましくは1%以上10%以下まで含有させることができる。

【0029】

更に、本発明のアルミナ系複合酸化物は上記以外の元素に、A)In、Si、Sn、Bi及びPからなる群から選択される少なくとも一種の元素の酸化物、B)遷移金属酸化物(但し、希土類元素及び貴金属元素を除く)、並びに、C)アルカリ土類金属酸化物から選ばれる1種以上の元素の酸化物を含むことができる。これらのA)~C)の成分は、以下において「その他」と記載する。

【0030】

これらのその他の酸化物を含む場合、酸化物換算で下限値は0.1%以上、上限の制限は特にないが、40%程度まで含有させることができ、好ましくは30%以下、特に好ましくは20%以下まで含有させることができる。

【0031】

遷移金属元素としては、例えば、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Nb、Mo、Ta及びWからなる群から選択される少なくとも一種が挙げられる。また、アルカリ土類金属としては、Mg、Ca、Sr及びBaからなる群から選択される少なくとも一種が挙げられる。

【0032】

本発明のアルミナ系複合酸化物の好ましい組成比率は、下記に例示される合計100%を超えない組合せとなる。

(1)好ましくは、

アルミナ ; 20%以上96%以下

ジルコニア ; 0%以上80%以下

セリア ; 0%以上50%以下

希土類 ; 0%以上20%以下

その他 ; 0%以上40%以下

(2)より好ましくは、

アルミナ ; 25%以上93%以下

ジルコニア ; 0%以上80%以下

セリア ; 0%以上50%以下

希土類 ; 0%以上20%以下

10

20

30

40

50

その他 ; 0 % 以上 3 0 % 以下
 (3) 最も好ましくは、
 アルミナ ; 3 0 % 以上 9 0 % 以下
 ジルコニア ; 0 % 以上 6 5 % 以下
 セリア ; 0 % 以上 3 7 % 以下
 希土類 ; 0 % 以上 1 0 % 以下
 その他 ; 0 % 以上 2 0 % 以下。

【 0 0 3 3 】

ジルコニウム、セリウム、希土類元素、遷移金属元素（但し、希土類元素及び貴金属元素を除く）、アルカリ土類金属、I n、S i、S n、B i 及び P から選ばれる 1 種以上の金属酸化物を添加することにより、所望の特性を得ることができる。

10

【 0 0 3 4 】

得られる特性は、下記及び実施例（表 1 ）に記載する。

【 0 0 3 5 】

比表面積

本発明のアルミナ系複合酸化物は、複合酸化物中にアルミナの粒子と他の金属酸化物の粒子とがナノレベルで分散しており、他の金属酸化物の粒子の焼結が抑制されている。これにより、初期の比表面積が $80 \text{ m}^2 / \text{m l}$ 以上で、大気下で 1200 で 3 時間焼成後の比表面積が $10 \text{ m}^2 / \text{m l}$ 以上という特徴を有し、耐熱性が高い。

20

【 0 0 3 6 】

比表面積は、比表面積計（「フローソープ - I I」マイクロメリティクス製）を用い、B E T 法で測定した。初期の比表面積の好ましい範囲は、 $80 \text{ m}^2 / \text{m l}$ 以上で、さらに好ましくは $85 \text{ m}^2 / \text{m l}$ 以上、特に好ましくは $90 \text{ m}^2 / \text{m l}$ 以上である。

【 0 0 3 7 】

本発明のアルミナ系複合酸化物は、大気下 1200 で 3 時間焼成後の比表面積が $10 \text{ m}^2 / \text{m l}$ 以上で、更に好ましくは $20 \text{ m}^2 / \text{m l}$ 以上、特に好ましくは $30 \text{ m}^2 / \text{m l}$ 以上である。ここで「初期」とは、複合酸化物を合成し、焼成後に粉碎した状態（製造直後）を意味する。また、大気下 1200 で 3 時間焼成後の比表面積の維持度合い（維持率）は下記の通りに算出した。

【 0 0 3 8 】

比表面積の維持率の算出式：初期の比表面積を $S_0 \text{ m}^2 / \text{m l}$ とし、大気下 1200 で 3 時間焼成後の比表面積を $S_1 \text{ m}^2 / \text{m l}$ とし、 $(S_1 / S_0) \times 100$ で示す。

30

【 0 0 3 9 】

比表面積の維持率は 1 5 % 以上が好ましく、1 7 % 以上がより好ましく、2 0 % 以上が特に好ましい。

【 0 0 4 0 】

細孔容量

本発明のアルミナ系複合酸化物は、複合酸化物中にアルミナの粒子と他の金属酸化物の粒子とがナノレベルで分散しており、他の金属酸化物の粒子の焼結が抑制されている。これにより、細孔容量も比表面積と同様に優れた耐熱性を有する。

40

【 0 0 4 1 】

なお、細孔容量及び細孔径は、測定装置「Belsorp mini II（MicrotracBEL社製）」を用い、B J H 法により測定した。

【 0 0 4 2 】

初期の細孔容量の範囲は、 $0.20 \text{ m l} / \text{g}$ 以上が好ましく、 $0.22 \text{ m l} / \text{g}$ 以上がより好ましく、 $0.25 \text{ m l} / \text{g}$ 以上が特に好ましい。大気下 1200 で 3 時間焼成後の細孔容量は、 $0.04 \text{ m l} / \text{g}$ 以上が好ましく、 $0.05 \text{ m l} / \text{g}$ 以上がより好ましく、 $0.06 \text{ m l} / \text{g}$ 以上が特に好ましい。また、大気下 1200 で 3 時間焼成後の細孔容積の維持度合い（維持率）は下記の通りに算出した。

【 0 0 4 3 】

50

細孔容量の維持率の算出式：初期の細孔容量を P_0 ml / g とし、大気下 1200 で 3 時間焼成後の細孔容量を P_1 ml / g とし、 $(P_1 / P_0) \times 100$ で示す。

【0044】

本発明品の細孔容量の維持率は 10 % 以上であればよく、その中でも 15 % 以上が好ましく、20 % 以上がより好ましい。

【0045】

本発明の複合酸化物のマクロ孔 (> 50 nm) は、その比率は小さく、50 % 以下が好ましく、40 % 以下が好ましく、20 % 以下がより好ましく、5 % 以下が特に好ましい。

【0046】

本発明のアルミナ系複合酸化物は、複合酸化物中にアルミナの粒子と他の金属酸化物の粒子とがナノレベルで分散しているため、初期の結晶子径 10 nm 以下となる特徴を持つ。初期の結晶子径の好ましい範囲は限定されないが 3 ~ 9 nm の範囲である。

【0047】

すなわち、本発明のアルミナ系複合酸化物は比表面積が高く、耐熱性も十分に確保しているにも関わらず、細孔容量が低い粉末を提供することが最大の特徴であり、本発明品は当初のハニカムコートの厚さを抑制しつつ、コート層内の触媒担体量を増加できるというメリットを有する。

【0048】

2. アルミナ系複合酸化物の製造方法

本発明のアルミナ系複合酸化物の製造方法は、

- (1) アルミニウムを含む二種以上の金属を含有する原料塩の水溶液 A を得る工程 1、
 - (2) 可溶性炭酸塩及び / 又は可溶性炭酸水素塩の水溶液 B を得る工程 2、
 - (3) 前記水溶液 A と前記水溶液 B とを混合することによりアルミニウム系複合水酸化物の沈殿物を得る工程 3、
 - (4) 前記沈殿物を熱処理することによりアルミナ系複合酸化物を得る工程 4、
- を有することを特徴とする。

【0049】

以下、上記本発明の製造方法の各工程について説明する。

(1) 工程 1

工程 1 では、アルミニウムを含む二種以上の金属を含有する原料塩の水溶液 A を得る。

【0050】

アルミニウムを含む原料塩としては、例えば、硝酸アルミニウム、塩化アルミニウム等の少なくとも 1 種が例示される。この中でも、不純物の残存が抑制できると点で原料塩としては塩化物系よりも硝酸物系が好ましい。

【0051】

アルミニウム以外の金属としては、例えば、1) セリウム、2) ジルコニウム、並びに、3) 希土類元素 (但し、セリウム及びプロメチウムを除く) の一種以上が挙げられる。

【0052】

セリウムを含む原料塩としては、例えば、硝酸セリウム、塩化セリウム、酢酸セリウム等の少なくとも一種が例示される。この中でも、硝酸塩系である硝酸セリウムが好ましい。

【0053】

ジルコニウムを含む原料塩としては、ジルコニウムイオンを供給するものであればよく、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の少なくとも一種が例示される。この中でも、硝酸塩系のオキシ硝酸ジルコニウムが好ましい。

【0054】

希土類元素としては、Sc、Y、La、Nd、Pr、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm 及び Lu の少なくとも一種が例示される。

【0055】

10

20

30

40

50

また、上記以外に、A) In、Si、Sn、Bi 及び P からなる群から選択される少なくとも一種の元素、B) 遷移金属元素（但し、希土類元素及び貴金属元素を除く）、並びに、C) アルカリ土類金属元素からなる群から選択される少なくとも一種を含有させることもできる。

【0056】

希土類元素、遷移金属元素（但し、希土類元素及び貴金属元素を除く）、アルカリ土類金属、In、Si、Sn、Bi 及び P の原料としては、水溶性のものであれば特に限定されない。硝酸塩、硫酸塩、酢酸塩、塩化物、臭化物等が例示されるが、不純物の残存が抑制できる点で原料塩としては硝酸塩系が好ましい。これらの原料の純度は95%以上が好ましく、98%以上がなお好ましい。

10

【0057】

水溶液Aを調製するための溶媒としては原料塩の種類等に応じて適宜選択すればよいが、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。

【0058】

次に、所定の割合としたこれらの化合物（金属塩）を混合するが、水溶液A中の金属塩濃度は、酸化物換算で1～5%である。1%未満では濃度が薄いため、処理に時間がかかり、5%を超えると中和時の粘性上昇により攪拌が不十分となり、複合化されにくくなるので好ましくない。

【0059】

(2) 工程2

工程2では、可溶性炭酸塩及び/又は可溶性炭酸水素塩の水溶液Bを得る。

20

【0060】

本発明で用いる可溶性炭酸塩としては、炭酸アンモニウム、重炭酸アンモニウム、炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム、が挙げられる。不純物の残存が抑制できる点で炭酸アンモニウム、重炭酸アンモニウムが好ましい。

【0061】

次に可溶性炭酸塩を所定の割合で水に分散させる。水溶液Bの濃度は、1～20%である。1%未満では濃度が薄いため、処理に時間がかかり、20%を超えると中和時の粘性上昇により攪拌が不十分となり、複合化されにくくなるので好ましくない。原料の純度は95%以上が好ましく、98%以上がなお好ましい。

30

【0062】

(3) 工程3

工程3では、前記水溶液Aと前記水溶液Bとを混合することによりアルミニウム系複合水酸化物の沈殿物を得る。なお、この水酸化物には炭酸塩が含まれていてもよい。

【0063】

第一工程で得られた溶液と第二工程で得られた溶液を混合し、中和する。混合は特に制限されるものではないが、次工程のろ過性などの生産性の観点から、第一工程で調製した硝酸塩水溶液を可溶性炭酸分散液に添加することが好ましい。

【0064】

そして、生成したアルミナ系複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。

40

【0065】

回収後、必要に応じてアルミナ系複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。

【0066】

なお、得られたアルミナ系複合水酸化物は、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よい。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よい。

【0067】

(4) 工程4

50

工程 4 では、前記沈殿物を熱処理することによりアルミナ系複合酸化物を得る。

【 0 0 6 8 】

次に熱処理工程に供する。熱処理温度は、特に限定されないが、通常は 4 0 0 ~ 9 0 0 程度で 1 ~ 5 時間行う。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よい。

【 0 0 6 9 】

なお、熱処理により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、ハンマーミルまたはジェットミル等の一般の粉碎機で粉碎することができる。

【実施例】

【 0 0 7 0 】

以下に実施例及び比較例を示して本発明を具体的に説明する。但し、本発明は実施例に限定されない。実施例及び比較例において得られたアルミナ系複合酸化物の酸化ジルコニウム中には、不可避不純物として酸化ハフニウムが 1 . 3 ~ 2 . 5 % 含まれている。

【 0 0 7 1 】

なお、実施例及び比較例で得られたアルミナ系複合酸化物の各物性は、以下に示す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 - I I 」(マイクロメリティクス製) を用いて、B E T 法により測定した。

(2) 細孔容積及び細孔径

測定装置「Belsorp mini II (MicrotracBEL 社製) 」を用いて、B J H 法により測定した。

(3) 結晶子径

X 線回折装置「R I N T - 2 5 0 0 」(リガク製) を用いて測定した結果に基づき、シェラー法により算出した。

(4) 組成分析

I C P - A E S 「U L T I M A - 2 」(H O R I B A 製) を用いて分析した。

【 0 0 7 2 】

実施例 1

硝酸アルミニウム 9 水和物 (和光純薬、試薬特級、酸化アルミニウム換算で 2 8 . 0 g) 、オキシ硝酸ジルコニウム (三津和化学、試薬特級、酸化ジルコニウム換算で 2 3 . 0 g) 、硝酸セリウム (I I I) 6 水和物 (和光純薬、試薬特級、酸化セリウム換算で 2 0 . 0 g) 、硝酸ランタン 6 水和物 (和光純薬、9 9 % 、酸化ランタン換算で 2 . 0 g) 及び硝酸ネオジム (I I I) 水和物 (和光純薬、9 9 . 9 9 % 、酸化ネオジム換算で 2 . 0 g) を酸化物換算で 3 % になるようにイオン交換水に溶解することにより硝酸塩水溶液を調製した。

【 0 0 7 3 】

次いで重炭酸アンモニウム 4 0 0 g を水 7 6 0 0 g に溶解することにより 5 % 重炭酸アンモニウム水溶液を調製した。

【 0 0 7 4 】

次いで前記硝酸塩水溶液を前記重炭酸アンモニウム水溶液に添加することによりアルミニウム系複合水酸化物の沈殿物を得た。

【 0 0 7 5 】

次いで前記沈殿物を固液分離により回収し、固形分を電気炉で大気中 8 5 0 、 5 h r 焼成することによりアルミナ系複合酸化物を得た。

【 0 0 7 6 】

前記アルミナ系複合酸化物をハンマーミルで粉碎してサンプルとした。

【 0 0 7 7 】

実施例 2

10

20

30

40

50

硝酸アルミニウム 9 水和物（和光純薬、試薬特級、酸化アルミニウム換算で 28.0 g）、オキシ硝酸ジルコニウム（三津和化学、試薬特級、酸化ジルコニウム換算で 40.0 g）、硝酸セリウム（III）6 水和物（和光純薬、試薬特級、酸化セリウム換算で 26.0 g）、硝酸ランタン 6 水和物（和光純薬、99%、酸化ランタン換算で 2.0 g）、硝酸ネオジム（III）水和物（和光純薬、99.99%、酸化ネオジム換算で 2.0 g）及び硝酸イットリウム n 水和物（和光純薬、99.9%、酸化イットリウム換算で 2.0 g）を酸化物換算で 3% になるようにイオン交換水に溶解することにより硝酸塩水溶液を調製した。

【0078】

次いで重炭酸アンモニウム 400 g を水 7600 g に溶解することにより 5% 重炭酸アンモニウム水溶液を調製した。

10

【0079】

次いで前記硝酸塩水溶液を前記重炭酸アンモニウム水溶液に添加することによりアルミニウム系複合水酸化物の沈殿物を得た。

【0080】

次いで前記沈殿物を固液分離により回収し、固形分を電気炉で大気中 850、5 hr 焼成することによりアルミナ系複合酸化物を得た。

【0081】

前記アルミナ系複合酸化物をハンマーミルで粉碎してサンプルとした。

【0082】

20

実施例 3

硝酸アルミニウム 9 水和物（和光純薬、試薬特級、酸化アルミニウム換算で 30.0 g）、オキシ硝酸ジルコニウム（三津和化学、試薬特級、酸化ジルコニウム換算で 54.0 g）、硝酸ランタン 6 水和物（和光純薬、99%、酸化ランタン換算で 6.0 g）、硝酸ネオジム（III）水和物（和光純薬、99.99%、酸化ネオジム換算で 4.0 g）及び硝酸イットリウム n 水和物（和光純薬、99.9%、酸化イットリウム換算で 6.0 g）を酸化物換算で 3% になるようにイオン交換水に溶解することにより硝酸塩水溶液を調製した。

【0083】

次いで重炭酸アンモニウム 400 g を水 7600 g に溶解することにより 5% 重炭酸アンモニウム水溶液を調製した。

30

【0084】

次いで前記硝酸塩水溶液を前記重炭酸アンモニウム水溶液に添加することによりアルミニウム系複合水酸化物の沈殿物を得た。

【0085】

次いで前記沈殿物を固液分離により回収し、固形分を電気炉で大気中 850、5 hr 焼成することによりアルミナ系複合酸化物を得た。

【0086】

前記アルミナ系複合酸化物をハンマーミルで粉碎してサンプルとした。

【0087】

40

実施例 4

硝酸アルミニウム 9 水和物（和光純薬、試薬特級、酸化アルミニウム換算で 30.0 g）、オキシ硝酸ジルコニウム（三津和化学、試薬特級、酸化ジルコニウム換算で 64.0 g）、硝酸ランタン 6 水和物（和光純薬、99%、酸化ランタン換算で 2.0 g）、硝酸ネオジム（III）水和物（和光純薬、99.99%、酸化ネオジム換算で 2.0 g）及び硝酸イットリウム n 水和物（和光純薬、99.9%、酸化イットリウム換算で 2.0 g）を酸化物換算で 3% になるようにイオン交換水に溶解することにより硝酸塩水溶液を調製した。

【0088】

次いで重炭酸アンモニウム 400 g を水 7600 g に溶解することにより 5% 重炭酸ア

50

ンモニウム水溶液を調製した。

【0089】

次いで前記硝酸塩水溶液を前記重炭酸アンモニウム水溶液に添加することによりアルミニウム系複合水酸化物の沈殿物を得た。

【0090】

次いで前記沈殿物を固液分離により回収し、固形分を電気炉で大気中850、5hr焼成することによりアルミナ系複合酸化物を得た。

【0091】

前記アルミナ系複合酸化物をハンマーミルで粉碎してサンプルとした。

【0092】

10

実施例 5

硝酸アルミニウム9水和物（和光純薬、試薬特級、酸化アルミニウム換算で85.0g）、オキシ硝酸ジルコニウム（三津和化学、試薬特級、酸化ジルコニウム換算で5.0g）及びリン酸（和光純薬、試薬特級、五酸化リン換算で10.0g）を酸化物換算で3%になるようにイオン交換水に溶解することにより硝酸塩水溶液を調製した。

【0093】

次いで重炭酸アンモニウム400gを水7600gに溶解することにより5%重炭酸アンモニウム水溶液を調製した。

【0094】

次いで前記硝酸塩水溶液を前記重炭酸アンモニウム水溶液に添加することによりアルミニウム系複合水酸化物の沈殿物を得た。

20

【0095】

次いで前記沈殿物を固液分離により回収し、固形分を電気炉で大気中850、5hr焼成することによりアルミナ系複合酸化物を得た。

【0096】

前記アルミナ系複合酸化物をハンマーミルで粉碎してサンプルとした。

【0097】

実施例 6

硝酸アルミニウム9水和物（和光純薬、試薬特級、酸化アルミニウム換算で35.0g）、オキシ硝酸ジルコニウム（三津和化学、試薬特級、酸化ジルコニウム換算で25.0g）、硝酸セリウム（III）6水和物（和光純薬、試薬特級、酸化セリウム換算で20.0g）及び硝酸バリウム（和光純薬、試薬特級、酸化バリウム換算で5.0g）を酸化物換算で3%になるようにイオン交換水に溶解することにより硝酸塩水溶液を調製した。

30

【0098】

次いで重炭酸アンモニウム400gを水7600gに溶解することにより5%重炭酸アンモニウム水溶液を調製した。

【0099】

次いで前記硝酸塩水溶液を前記重炭酸アンモニウム水溶液に添加することによりアルミニウム系複合水酸化物の沈殿物を得た。

【0100】

40

次いで前記沈殿物を固液分離により回収し、固形分を電気炉で大気中850、5hr焼成することによりアルミナ系複合酸化物を得た。

【0101】

前記アルミナ系複合酸化物をハンマーミルで粉碎してサンプルとした。

【0102】

実施例 7

硝酸アルミニウム9水和物（和光純薬、試薬特級、酸化アルミニウム換算で62.5g）、オキシ硝酸ジルコニウム（三津和化学、試薬特級、酸化ジルコニウム換算で12.5g）、硝酸セリウム（III）6水和物（和光純薬、試薬特級、酸化セリウムとして10.0g）及び硝酸バリウム（和光純薬、試薬特級、酸化バリウム換算で15.0g）を酸化物

50

換算で3%になるようにイオン交換水に溶解することにより硝酸塩水溶液を調製した。

【0103】

次いで重炭酸アンモニウム400gを水7600gに溶解することにより5%重炭酸アンモニウム水溶液を調製した。

【0104】

次いで前記硝酸塩水溶液を前記重炭酸アンモニウム水溶液に添加することによりアルミニウム系複合水酸化物の沈殿物を得た。

【0105】

次いで前記沈殿物を固液分離により回収し、固形分を電気炉で大気中850、5hr焼成することによりアルミナ系複合酸化物を得た。

10

【0106】

前記アルミナ系複合酸化物をハンマーミルで粉碎してサンプルとした。

【0107】

実施例8

硝酸アルミニウム9水和物（和光純薬、試薬特級、酸化アルミニウム換算で30.0g）、オキシ硝酸ジルコニウム（三津和化学、試薬特級、酸化ジルコニウム換算で41.9g）、硝酸セリウム（III）6水和物（和光純薬、試薬特級、酸化セリウム換算で22.0g）、硝酸ランタン6水和物（和光純薬、99%、酸化ランタン換算で5.0g）及び硝酸鉄（III）9水和物（和光純薬、99.99%、酸化鉄換算で0.1g）を酸化物換算で3%になるようにイオン交換水に溶解することにより硝酸塩水溶液を調製した。

20

【0108】

次いで重炭酸アンモニウム400gを水7600gに溶解することにより5%重炭酸アンモニウム水溶液を調製した。

【0109】

次いで前記硝酸塩水溶液を前記重炭酸アンモニウム水溶液に添加することによりアルミニウム系複合水酸化物の沈殿物を得た。

【0110】

次いで前記沈殿物を固液分離により回収し、固形分を電気炉で大気中850、5hr焼成することによりアルミナ系複合酸化物を得た。

30

【0111】

前記アルミナ系複合酸化物をハンマーミルで粉碎してサンプルとした。

【0112】

実施例9

硝酸アルミニウム9水和物（和光純薬、試薬特級、酸化アルミニウム換算で30.0g）、オキシ硝酸ジルコニウム（三津和化学、試薬特級、酸化ジルコニウム換算で41.5g）、硝酸セリウム（III）6水和物（和光純薬、試薬特級、酸化セリウム換算で22.0g）、硝酸ランタン6水和物（和光純薬、99%、酸化ランタン換算で5.0g）及び硝酸鉄（III）9水和物（和光純薬、99.99%、酸化鉄換算で0.5g）を酸化物換算で3%になるようにイオン交換水に溶解することにより硝酸塩水溶液を調製した。

40

【0113】

次いで重炭酸アンモニウム400gを水7600gに溶解することにより5%重炭酸アンモニウム水溶液を調製した。

【0114】

次いで前記硝酸塩水溶液を前記重炭酸アンモニウム水溶液に添加することによりアルミニウム系複合水酸化物の沈殿物を得た。

【0115】

次いで前記沈殿物を固液分離により回収し、固形分を電気炉で大気中850、5hr焼成することによりアルミナ系複合酸化物を得た。

【0116】

前記アルミナ系複合酸化物をハンマーミルで粉碎してサンプルとした。

50

【 0 1 1 7 】

実施例 1 0

硝酸アルミニウム 9 水和物（和光純薬、試薬特級、酸化アルミニウム換算で 2 5 . 0 g）、オキシ硝酸ジルコニウム（三津和化学、試薬特級、酸化ジルコニウム換算で 2 6 . 0 g）、硝酸セリウム（III）6 水和物（和光純薬、試薬特級、酸化セリウム換算で 4 1 . 0 g）、硝酸ランタン 6 水和物（和光純薬、9 9 %、酸化ランタン換算で 4 . 0 g）及び硝酸イットリウム（III）水和物（和光純薬、9 9 . 9 9 %、酸化イットリウム換算で 4 . 0 g）を酸化物換算で 3 % になるようにイオン交換水に溶解することにより硝酸塩水溶液を調製した。

【 0 1 1 8 】

10

次いで重炭酸アンモニウム 4 0 0 g を水 7 6 0 0 g に溶解することにより 5 % 重炭酸アンモニウム水溶液を調製した。

【 0 1 1 9 】

次いで前記硝酸塩水溶液を前記重炭酸アンモニウム水溶液に添加することによりアルミニウム系複合水酸化物の沈殿物を得た。

【 0 1 2 0 】

次いで前記沈殿物を固液分離により回収し、固形分を電気炉で大気中 8 5 0 、 5 h r 焼成することによりアルミナ系複合酸化物を得た。

【 0 1 2 1 】

前記アルミナ系複合酸化物をハンマーミルで粉砕してサンプルとした。

20

【 0 1 2 2 】

実施例 1 1

硝酸アルミニウム 9 水和物（和光純薬、試薬特級、酸化アルミニウム換算で 2 0 . 0 g）、オキシ硝酸ジルコニウム（三津和化学、試薬特級、酸化ジルコニウム換算で 4 0 . 0 g）、硝酸セリウム（III）6 水和物（和光純薬、試薬特級、酸化セリウム換算で 3 6 . 0 g）、硝酸ランタン 6 水和物（和光純薬、9 9 %、酸化ランタン換算で 2 . 0 g）及び硝酸ネオジム（III）水和物（和光純薬、9 9 . 9 9 %、酸化ネオジム換算で 2 . 0 g）を酸化物換算で 3 % になるようにイオン交換水に溶解することにより硝酸塩水溶液を調製した。

【 0 1 2 3 】

30

次いで重炭酸アンモニウム 4 0 0 g を水 7 6 0 0 g に溶解することにより 5 % 重炭酸アンモニウム水溶液を調製した。

【 0 1 2 4 】

次いで前記硝酸塩水溶液を前記重炭酸アンモニウム水溶液に添加することによりアルミニウム系複合水酸化物の沈殿物を得た。

【 0 1 2 5 】

次いで前記沈殿物を固液分離により回収し、固形分を電気炉で大気中 8 5 0 、 5 h r 焼成することによりアルミナ系複合酸化物を得た。

【 0 1 2 6 】

前記アルミナ系複合酸化物をハンマーミルで粉砕してサンプルとした。

40

【 0 1 2 7 】

比較例 1

硝酸アルミニウム 9 水和物（和光純薬、試薬特級、酸化アルミニウム換算で 2 0 . 0 g）、オキシ硝酸ジルコニウム（三津和化学、試薬特級、酸化ジルコニウム換算で 4 0 . 0 g）、硝酸セリウム（III）6 水和物（和光純薬、試薬特級、酸化セリウム換算で 3 6 . 0 g）、硝酸ランタン 6 水和物（和光純薬、9 9 %、酸化ランタン換算で 2 . 0 g）及び硝酸ネオジム（III）水和物（和光純薬、9 9 . 9 9 %、酸化ネオジム換算で 2 . 0 g）を酸化物換算で 3 % になるようにイオン交換水に溶解することにより硝酸塩水溶液を調製した。

【 0 1 2 8 】

50

次いで前記硝酸塩水溶液を水酸化アンモニウムに添加することによりアルミニウム系複合水酸化物の沈殿物を得た。

【 0 1 2 9 】

次いで前記沈殿物を固液分離により回収し、固形分を電気炉で大気中 5 0 0 、 5 h r 焼成することによりアルミナ系複合酸化物を得た。

【 0 1 3 0 】

前記アルミナ系複合酸化物をハンマーミルで粉碎してサンプルとした。

【 0 1 3 1 】

【表 1】

項目	単位	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10	実施例11	比較例1
Al ₂ O ₃	wt%	53.0	30.0	30.0	30.0	85.0	35.0	62.5	30.0	30.0	25.0	20.0	20.0
ZrO ₂	wt%	23.0	40.0	54.0	64.0	5.0	25.0	12.5	41.9	41.5	26.0	40.0	40.0
CeO ₂	wt%	20.0	24.0	-	-	-	20.0	10.0	22.0	22.0	41.0	36.0	36.0
La ₂ O ₃	wt%	2.0	2.0	6.0	2.0	-	-	-	5.0	5.0	4.0	2.0	2.0
Nd ₂ O ₃	wt%	2.0	2.0	4.0	2.0	-	-	-	-	-	-	2.0	2.0
Y ₂ O ₃	wt%	-	2.0	6.0	2.0	-	-	-	1.0	1.0	4.0	-	-
Pr ₆ O ₁₁	wt%	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
その他	wt%	-	-	-	-	PO ₄ =10.0	BaO=20.0	BaO=15.0	Fe ₂ O ₃ =0.1	Fe ₂ O ₃ =0.5	-	-	-
比表面積	m ₂ /g	120	65	57	52	254.1	112	160.7	136.4	132.6	69.8	103.9	98.8
比表面積 1200°C×3hr	m ₂ /g	22.2	9.1	6.5	14.5	57.9	3.9	10.6	14	11	19.5	9.6	0.8
細孔容量(初期)	ml/g	0.66	0.37	0.25	0.56	1.89	0.25	0.45	0.77	0.77	0.65	0.46	0.16
細孔容量 1200°C×3hr	ml/g	0.16	0.09	0.06	0.19	0.72	0.06	0.17	0.27	0.30	0.23	0.11	0.01
細孔容量 維持率 1200°C×3hr	%	24.2	24.3	24.0	33.9	38.1	23.7	37.5	34.9	38.7	35.4	23.9	6.3
比表面積(初期)	m ₂ /ml	181.8	175.7	228.0	92.9	134.4	443.2	354.0	176.4	171.3	107.4	225.9	617.5
比表面積 1200°C×3hr	m ₂ /ml	138.8	101.1	108.3	76.3	80.4	67.0	62.4	51.9	36.7	84.8	87.3	80.0
比表面積 維持率 1200°C×3hr	%	76.3	57.6	47.5	82.2	59.9	15.1	17.6	29.4	21.4	79.0	38.6	13.0
結晶子径(初期)	nm	7	8	9	9	5以下	7	5以下	7	7	8	5	5
結晶子径 1200°C×3hr	nm	10	20	33	32	-	-	-	16	20	16	-	-
平均細孔径(初期)	nm	19	21	16	19	21.3	8.2	10.7	18.5	16.1	28.1	47	4.9
マクロ孔比率(初期)	%	17.1	16.8	8.9	39.9	20.6	3.0	2.4	9.9	10.5	18.6	18.8	0.8

10

20

30

40

 フロントページの続き

(51)Int.Cl.			F I		
<i>F 0 1 N</i>	<i>3/10</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>F 0 1 N</i>	<i>3/10</i>	<i>A</i>
<i>F 0 1 N</i>	<i>3/28</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>F 0 1 N</i>	<i>3/28</i>	<i>3 0 1 P</i>

(56)参考文献 特開平 0 1 - 2 8 1 1 4 5 (J P , A)
 特表 2 0 1 4 - 5 2 0 7 4 1 (J P , A)
 特表平 0 9 - 5 0 6 5 8 7 (J P , A)
 特開 2 0 0 9 - 2 4 9 2 7 5 (J P , A)
 特表 2 0 1 4 - 5 2 2 8 0 1 (J P , A)
 国際公開第 2 0 1 2 / 0 6 7 6 5 4 (WO , A 1)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)
 C 0 1 G 2 5 / 0 0
 C 0 1 F 1 7 / 0 0
 B 0 1 J 2 1 / 0 0 - 3 8 / 7 4
 B 0 1 D 5 3 / 9 4
 C A p l u s / R E G I S T R Y (S T N)