

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6042185号
(P6042185)

(45) 発行日 平成28年12月14日(2016.12.14)

(24) 登録日 平成28年11月18日(2016.11.18)

(51) Int. Cl.		F I	
CO1G 25/00	(2006.01)	CO1G 25/00	
BO1J 37/08	(2006.01)	BO1J 37/08	Z A B
BO1D 53/86	(2006.01)	BO1D 53/86	
BO1J 23/10	(2006.01)	BO1J 23/10	A
BO1J 32/00	(2006.01)	BO1J 32/00	

請求項の数 5 (全 12 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2012-259929 (P2012-259929)	(73) 特許権者	000173522 一般財団法人ファインセラミックスセンタ ー 愛知県名古屋市熱田区六野2丁目4番1号
(22) 出願日	平成24年11月28日(2012.11.28)	(73) 特許権者	000003207 トヨタ自動車株式会社 愛知県豊田市トヨタ町1番地
(65) 公開番号	特開2014-105133 (P2014-105133A)	(74) 代理人	110000110 特許業務法人快友国際特許事務所
(43) 公開日	平成26年6月9日(2014.6.9)	(72) 発明者	高橋 誠治 愛知県名古屋市熱田区六野2丁目4番1号 一般財団法人ファインセラミックスセン ター内
審査請求日	平成27年8月24日(2015.8.24)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】セリアージルコニア複合酸化物材料の製造方法及びこの方法によって得られるセリアージルコニア複合酸化物材料

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

セリア - ジルコニア複合酸化物材料の製造方法であって、
水と、セリウムイオンと、ジルコニウムイオンと、少なくとも二つのヒドロキシ基を含むヒドロキシ基含有化合物と、を含有し、アルカリ性である原料液を加熱して、水熱反応を実施してセリア - ジルコニア複合酸化物と前記ヒドロキシ基含有化合物との複合体を取得する工程と、

前記複合体を還元性雰囲気下で焼成してパイロクロア相であるセリア - ジルコニア複合酸化物相と炭化物相とを含む第1の焼成体を取得する工程と、

前記第1の焼成体を酸化性雰囲気下で焼成して前記第1の焼成体中の炭化物相を除去して相であるセリア - ジルコニア複合酸化物相を主体とする第2の焼成体を取得する工程と、
を備える、製造方法。

【請求項2】

さらに、前記複合体取得工程後であって前記第1の焼成体取得工程に先立って、前記複合体に追加のヒドロキシ基含有化合物を保持させる工程、を備える、請求項1に記載の製造方法。

【請求項3】

前記追加のヒドロキシ基含有化合物を保持させる工程は、前記複合体に対して前記追加のヒドロキシ基含有化合物の溶液を供給し、前記複合体から前記溶液の液体分の少なくとも

も一部を除去する工程である、請求項 2 に記載の製造方法。

【請求項 4】

前記水熱反応は、50 以上 200 以下で行う、請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の製造方法。

【請求項 5】

前記ヒドロキシ基含有化合物は、グリコール酸である、請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、セリア - ジルコニア複合酸化物材料の製造方法及びこの方法によって得られるセリア - ジルコニア複合酸化物材料に関する。

【背景技術】

【0002】

セリア (CeO_2) は、酸素放出する酸素貯蔵能 (以下、OSCともいう。) が高く、自動車等の車両の排気ガス浄化用触媒の酸素吸蔵材料 (助触媒) 等として応用されている。また、このほか、研磨剤を含めて各種の用途がある。

【0003】

例えば、上記した酸素吸蔵材料として用いる場合のセリア系材料としては、セリアにジルコニア (ZrO_2) を添加して、セリアとジルコニアとの複合酸化物やこれらの固溶体としたものが知られている。セリアにジルコニアを添加することで、セリアが高温下で結晶成長することによるOSCの低下を抑制して、高温耐久性を向上させることが行われている。特に、パイクロア相を有する複合酸化物がある (特許文献 1)。パイクロア相を有するセリア - ジルコニア複合酸化物は、貧酸素雰囲気下では、酸素を放出してパイクロア相を呈するが、富酸素雰囲気下でパイクロア相中の酸素欠損に酸素を吸蔵して 相となることから、良好なOSCを発揮することができる。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献 1】特開 2003 - 277059 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

近年、排ガス規制は年々厳しくなっており、より低温でも排ガス浄化性能を有することが望まれている。ここで、触媒における酸素吸蔵材料の量を低減すると、触媒の熱容量を低下させることができ、運転早期での触媒活性化が可能となる。触媒における酸素吸蔵材料の含有量を低下させるには、OSCの一層の向上が求められる。

【0006】

上記したパイクロア相を有するセリア - ジルコニア複合酸化物は、セリアとジルコニアとを混合して 1200 以上の不活性雰囲気中で焼成する方法などが利用されている。しかしながら、この方法では、数ミクロン程度まで粒成長するため、良好なOSCを期待できないという問題があった。

【0007】

そこで、本発明は、より実用的で特性が向上したセリア - ジルコニア複合酸化物材料及びその製造方法を提供することを一つの目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明者らは、セリア - ジルコニア複合酸化物材料の特性を高めるための当該複合酸化物材料の作製方法を種々検討したところ、セリア - ジルコニア複合酸化物を少なくとも二つのヒドロキシ基を含むヒドロキシ基含有化合物の存在下に水熱反応により合成後、還元

10

20

30

40

50

焼成、酸化焼成することで、粒子成長を抑制してパイロクロア相を有するセリア - ジルコニア複合酸化物を取得できるという知見を得た。本発明によれば、これらの知見に基づき以下の手段が提供される。

【0009】

本明細書に開示されるセリア - ジルコニア複合酸化物材料の製造方法は、水と、セリウムイオンと、ジルコニウムイオンと、少なくとも二つのヒドロキシ基を含むヒドロキシ基含有化合物と、を含有し、アルカリ性である原料液を加熱して、水熱反応を実施してセリア - ジルコニア複合酸化物と前記ヒドロキシ基含有化合物との複合体を取得する工程と、前記複合体を還元性雰囲気下で焼成してセリア - ジルコニア複合酸化物相と炭化物相とを含む第1の焼成体を取得する工程と、前記第1の焼成体を酸化性雰囲気下で焼成して前記第1の焼成体中の炭化物相を除去してセリア - ジルコニア複合酸化物相を主体とする第2の焼成体を取得する工程と、を備えることができる。

10

【0010】

前記製造方法は、さらに、前記複合体取得工程後であって前記第1の焼成体取得工程に先立って、前記複合体に追加のヒドロキシ基含有化合物を保持させる工程、を備えることもできる。当該保持工程は、前記複合体に対して追加のヒドロキシ基含有化合物の溶液を供給し、前記複合体から前記溶液の液体分の少なくとも一部を除去する工程であってもよい。さらに、前記水熱反応は、50 以上200 以下で行ってもよい。さらに、前記ヒドロキシ基含有化合物は、グリコール酸であってもよい。

【0011】

本明細書に開示されるセリア - ジルコニア複合酸化物材料は、上記製造方法によって得られる。このセリア - ジルコニア複合酸化物材料は、内燃機関の排ガス浄化用触媒の酸素貯蔵材料であってもよい。

20

【0012】

本明細書に開示される排ガス浄化装置は、前記セリア - ジルコニア複合酸化物材料を含む触媒相を備えることができる。

【図面の簡単な説明】

【0013】

【図1A】本発明のセリア - ジルコニア複合酸化物材料の製造方法のフローの一例を示す図である。

30

【図1B】本発明のセリア - ジルコニア複合酸化物材料の製造方法のフローの一例を示す図である。

【図2A】本発明のセリア - ジルコニア複合酸化物材料の製造方法のフローの他の一例を示す図である。

【図2B】本発明のセリア - ジルコニア複合酸化物材料の製造方法のフローの他の一例を示す図である。

【図3】実施例で得られた第1の焼成体及び第2の焼成体のX線回折スペクトルを示す図である。

【図4】実施例で得られた第2の焼成体の評価結果を示す図である。

【発明を実施するための形態】

40

【0014】

本発明は、新規なセリア - ジルコニア複合酸化物材料の製造方法及び当該製造方法によって得られるセリア - ジルコニア複合酸化物材料に関する。

【0015】

本発明のセリア - ジルコニア複合酸化物材料の製造方法の一例を図1及び図2に示す。本発明の製造方法によれば、例えば、図1に示すように、水熱反応により、少なくとも二つのヒドロキシ基を含むヒドロキシ基含有化合物とセリウム - ジルコニウム水酸化物との複合体を取得し、この複合体を還元性雰囲気下で焼成し、次いで酸化性雰囲気下で焼成することで、粒子成長させることなくパイロクロア相（酸化状態では 相）を有するセリア - ジルコニア複合酸化物材料を得ることができる。

50

【 0 0 1 6 】

すなわち、水熱反応により、セリア - ジルコニア複合酸化物とヒドロキシ基含有化合物との複合体を不溶分として取得し、この複合体を還元性雰囲気下で焼成することで、セリウム - ジルコニウム水酸化物に由来するセリア - ジルコニア複合酸化物相と前記ヒドロキシ基含有化合物に由来する炭化物相を有する第 1 の焼成体を得ることができる。さらに、この第 1 の焼成体を酸化性雰囲気下で焼成すると、炭化物相が除去されて 相を有するセリア - ジルコニア複合酸化物相を主体とする第 2 の焼成体を得ることができる。

【 0 0 1 7 】

この製造方法によれば、ヒドロキシ基含有化合物がセリウム - ジルコニウム水酸化物に分散された複合体を還元性雰囲気下で焼成するため、複合酸化物相の粒子成長が炭化物相により抑制された状態でパイロクロア相を得ることができる。そして、その後炭化物相を酸化性雰囲気下での焼成により除去することで、粒成長が抑制された 相を有するセリア - ジルコニア複合酸化物を得ることができる。

10

【 0 0 1 8 】

さらに、例えば、図 2 に示すように、水熱反応により得られた複合体をヒドロキシ基含有化合物溶液に分散しその後濃縮することで複合体にヒドロキシ基含有化合物を追加的に保持させることができる。こうした複合体によれば、還元性雰囲気下の焼成において一層粒成長が抑制されたパイロクロア相、ひいては 相を有するセリア - ジルコニア複合酸化物相を得ることができる。

【 0 0 1 9 】

以下、本明細書に開示されるセリア - ジルコニア複合酸化物材料の製造方法及びこの製造方法によって得られるセリア - ジルコニア複合酸化物材料について適宜図面を参照しながら説明する。

20

【 0 0 2 0 】

(セリア - ジルコニア複合酸化物材料の製造方法)

本発明のセリア - ジルコニア複合酸化物材料は、以下の工程を実施することで製造することができる。製造方法の一例を図 1 (図 1 A 及び図 1 B) 及び図 2 (図 2 A 及び図 2 B) に示す。

【 0 0 2 1 】

- (a) 水熱反応工程
- (b) 第 1 の焼成工程
- (c) 第 2 の焼成工程

30

【 0 0 2 2 】

(水熱反応工程)

水熱反応工程は、水と、セリウム原料と、ジルコニウム原料と、少なくとも二つのヒドロキシ基を含むヒドロキシ基含有化合物と、を含有し、アルカリ性である原料液を調製後、加熱して、水熱反応を実施する工程である。この工程によれば、少なくとも部分的にセリア - ジルコニア複合酸化物とヒドロキシ基含有化合物との複合体を取得することができる。水熱反応工程では、セリウム原料とジルコニウム原料とからそれぞれの水酸化物を経て少なくとも部分的にはセリア - ジルコニア複合酸化物が生成していると考えられる。

40

【 0 0 2 3 】

水熱反応の原料液は、水と、セリウム原料と、ジルコニウム原料と、少なくとも二つのヒドロキシ基を含むヒドロキシ基含有化合物と、を含有し、アルカリ性に調整して調製する。好ましくは、セリウム原料と、ジルコニウム原料と、少なくとも二つのヒドロキシ基を含むヒドロキシ基含有化合物とを加えてよく混合後、さらにアルカリ性としてよく混合して均一な液体として調製することが好ましい。

【 0 0 2 4 】

セリウム原料及びジルコニウム原料としては、特に限定しないで、水溶性の各種のセリウム塩及びジルコニウム塩が挙げられる。は、例えば、硝酸塩、硫酸塩、亜硫酸塩、塩化物、各種無機錯塩などの無機塩、カルボン酸塩、ハロゲン化オキソ酸塩、各種有機錯塩な

50

どの有機塩を用いることができる。セリウム原料及びジルコニウム原料は、セリウム (Ce) とジルコニウム (Zr) のモル比がおおよそ 1 : 1 になるように配合されることが好ましい。

【0025】

原料液にはヒドロキシ基含有化合物を含んでいる。ヒドロキシ基含有化合物を含むことで、水熱反応工程において、セリア - ジルコニア複合酸化物としての均一な組成のナノ粒子化することができる。本明細書の開示を拘束するものではないが、以下のように推論される。セリウム、ジルコニウムイオンは当初水溶液中で、裸のイオンの状態 (水和状態) となっているが、ヒドロキシ基含有化合物の添加により、キレート化し、さらにアルカリ性にする事で、一部、水不溶性の水酸化物が生成し始めるが、ヒドロキシ基含有化合物が存在することで、水酸化物を沈殿させることなく、溶解状態で原料液中に保持することができる。また、ヒドロキシ基含有化合物とのキレートが存在することで、大きな水酸化物粒子の成長が抑制され、ナノ粒子よりさらに小さいレベルで維持される。この原料液を加熱して水熱反応を実施することで、セリア - ジルコニア複合酸化物のナノ粒子まで成長させることができる。すなわち、ヒドロキシ基含有化合物は溶液中で、イオンから一旦はずれ、イオンは水酸化物として内核粒子 (複合酸化物粒子コア) を成長させ、ヒドロキシ基含有化合物はコア表面のイオンとキレートしてコアの外側にシェル状に吸着し、粒成長を抑制し続けるため微細な複合酸化物粒子が得られると考えられる。

10

【0026】

ヒドロキシ基含有化合物としては、例えばヒドロキシ酸が挙げられる。ヒドロキシ酸としては、グリコール酸、乳酸、タルトロン酸、グリセリン酸、ヒドロキシ酪酸、リンゴ酸、酒石酸、クエン酸、シキミ酸等の脂肪族ヒドロキシ酸、モノヒドロキシ安息香酸誘導体、ジヒドロキシ安息香酸誘導体、トリヒドロキシ安息香酸誘導体、フェニル酢酸誘導体等の芳香族ヒドロキシ酸が挙げられる。典型的には、例えば、グリコール酸などが用いられる。

20

【0027】

こうしたヒドロキシ基含有化合物は、原料液中のセリウム原料又はジルコニウム原料のセリウム又はジルコニウムに対して、モル比で 1 モル以上 4 モル以下の比率で配合されていることが好ましい。ヒドロキシ基含有化合物の量がこの範囲より少なかったり超えたりすると、粒成長が抑制されたセリア - ジルコニア複合酸化物を得ることが困難となるからである。また、多すぎるとセリア、ジルコニア成分の溶解の問題が生じるからである。より好ましくは 2 以上 3 以下である。

30

【0028】

原料液は、セリウム原料、ジルコニウム原料、ヒドロキシ基含有化合物のほか、水とアルカリを含有している。原料液におけるセリウム原料及びジルコニウム原料の濃度は、それぞれ、特に限定しないが、0.01 M ~ 1 M 程度であることが好ましい。より好ましくは 0.05 ~ 0.5 M 程度である。アルカリとしては、無機アルカリであっても有機アルカリであってもよいが、金属元素を含まない有機アルカリが好ましい。典型的には、アンモニア溶液などを用いることができる。原料液の pH は、pH 10 以下の範囲で pH 8 から 10 程度が望ましい pH 8 以上 10 以下であるとセリア - ジルコニア複合酸化物の分散性がよいからである。こうした pH 範囲の原料液は、通常原料液におけるアンモニア濃度を、0.3 M ~ 0.7 M 程度、典型的には、0.5 M 程度とすることで得ることができる。

40

【0029】

こうして調製した原料液は、水熱反応前においては、セリウム原料、ジルコニウム原料、ヒドロキシ基含有化合物が水性媒体に溶解した澄明な溶液となっている。

【0030】

水熱反応条件は、特に限定しないで原料液を 50 以上、好ましくは 70 以上、より好ましくは 80 以上、さらに好ましくは 90 以上、一層好ましくは 100 以上に加熱する。さらに、好ましくは、120 以上であり、より一層好ましくは 140 以上で

50

ある。なお、こうした加熱状態を確保するために、通常圧力容器下で水熱反応を実施する。加熱時間は、加熱温度にもよるが、数時間以上加熱することが好ましく、より好ましくは10数時間以上である。典型的には、20時間以下で水熱反応を実施する。

【0031】

図1Aに示すように、水熱反応を実施することで、水不溶性の沈殿物として、セリア-ジルコニア複合酸化物粒子と当該粒子に付着したドロキシ基含有化合物との複合体を取得することができる。こうした複合体を形成することで、この複合体を還元性雰囲気下で焼成してセリア-ジルコニア複合酸化物を得る際に、ヒドロキシ基含有化合物から炭化物相が生成して複合酸化物粒子同士が結合して粒成長するのを抑制できると考えられる。

【0032】

この複合体は、反応後の原料液から固液分離することで容易に原料液から取得される。固液分離手段としては特に限定しないで、公知の固液分離手段を採用できる。生成した不溶物の粒子径等によるが、典型的には、一般に微粒子含有液をろ過する、限外ろ過膜、精密ろ過膜及び逆浸透膜などを適宜用いることができる。図1Bには、図1Aに記載のフローのより具体的な一例を示す。

【0033】

固液分離後の複合体は、必要に応じて、たとえば加熱して乾燥することが好ましい。

【0034】

(追加のヒドロキシ基含有化合物の供給工程)

例えば、図2Aに示すように、こうして得られた複合体には、必要に応じてさらに追加のヒドロキシ基含有化合物を保持させることができる。追加のヒドロキシ基含有化合物を複合体に保持させることで、より効果的に粒成長を抑制しつつパイロクロア相を生成させることができる。図2Bには、図2Aに記載のフローのより具体的な一例を示す。

【0035】

追加のヒドロキシ基含有化合物を複合体に保持させる形態は特に限定しない。ヒドロキシ基含有化合物の溶液を複合体に向け噴霧したり、複合体を当該溶液に浸漬したりして、当該溶液を複合体に供給し、含浸させた後、液体分を少なくとも部分的に留去し、好ましくは大部分を留去して追加のヒドロキシ基含有化合物を濃縮して複合体に保持させることができる。

【0036】

追加のヒドロキシ基含有化合物は、その種類に応じた、その後の液体の留去の容易性を考慮して、メタノールやエタノール等の低級アルコールに溶解することが好ましい。追加のヒドロキシ基含有化合物の濃度は、複合体のセリウム又はジルコニウムに対してモル比で5倍以上30倍以下となるような濃度であることが好ましい。より好ましくは10倍以上25倍以下である。追加でヒドロキシ基含有化合物を保持させるため、高濃度であるほうが効果的であるからである。

【0037】

ヒドロキシ基含有化合物の溶液と複合体とを接触させるときには、十分量のヒドロキシ基含有化合物の溶液に対して複合体を供給し、よく混合する。好ましくは、超音波処理などして複合体を溶液中に分散させる。

【0038】

その後、複合体をヒドロキシ基含有化合物溶液から適切な固液分離手段を用いて分離する。追加のヒドロキシ基含有化合物を複合体に良好に保持させるには、この後、ヒドロキシ基含有化合物溶液の媒体を留去する。留去に際して必要に応じて加熱する。媒体の種類によるが、例えば、エタノール溶液とした場合には、200で12時間程度加熱して乾燥することが好ましい。

【0039】

なお、追加のヒドロキシ基含有化合物は、水熱工程で用いたヒドロキシ基含有化合物と同一であっても異なってもよい。こうしたヒドロキシ基含有化合物としては、典型的には、グリコール酸を用いることができる。

10

20

30

40

50

【 0 0 4 0 】

(第 1 の 焼 成 工 程)

第 1 の 焼 成 工 程 は、 複 合 体 を 還 元 性 雰 囲 気 下 で 焼 成 し て セ リ ア - ジ ル コ ニ ア 複 合 酸 化 物 相 と 炭 化 物 相 と を 含 む 第 1 の 焼 成 体 を 取 得 す る 工 程 で あ る 。 第 1 の 焼 成 工 程 に よ れ ば、 複 合 体 を 還 元 性 雰 囲 気 下 の 焼 成 す る こ と で、 炭 化 物 相 を 生 成 さ せ つ つ 炭 化 物 相 に よ り 粒 成 長 を 抑 制 し た パ イ ロ ク ロ ア 相 の セ リ ア - ジ ル コ ニ ア 複 合 酸 化 物 相 を 有 す る 第 1 の 焼 成 体 を 得 る こ と が で き る 。

【 0 0 4 1 】

第 1 の 焼 成 工 程 で 用 い る 還 元 性 雰 囲 気 は、 特 に 限 定 さ れ ない が、 窒 素、 ア ル ゴ ン 等 の 公 知 の 不 活 性 ガ ス、 も し く は 水 素 を 用 い、 1 2 0 0 以 上 1 5 0 0 以 下、 好 ま し く は 1 2 0 0 以 上 1 3 0 0 以 下 の 温 度 範 囲 で、 数 時 間 程 度、 例 え ば、 1 時 間 以 上 6 時 間 以 下 程 度 加 熱 す る 。 な お、 こ う し た 加 熱 工 程 に 先 立 っ て、 3 0 0 以 上 5 0 0 以 下 程 度 で 1 0 時 間 以 上 3 0 時 間 以 下 程 度、 好 ま し く は 1 5 時 間 以 上 3 0 時 間 以 下 程 度、 還 元 性 雰 囲 気 下 で 加 熱 す る こ と で よ り 予 め 炭 化 物 相 の 生 成 を 促 進 し、 そ の 後、 パ イ ロ ク ロ ア 相 の 生 成 を 促 進 す る こ と で、 粒 成 長 を 抑 制 し て パ イ ロ ク ロ ア 相 を 生 成 さ せ る こ と が で き る 。

10

【 0 0 4 2 】

(第 2 の 焼 成 工 程)

第 2 の 焼 成 工 程 は、 第 1 の 焼 成 体 を さ ら に 酸 化 性 雰 囲 気 下 で 焼 成 し て、 第 2 の 焼 成 体 を 得 る 工 程 で あ る 。 第 2 の 焼 成 工 程 に よ れ ば、 第 1 の 焼 成 体 中 の 炭 化 物 相 を 酸 化 性 雰 囲 気 下 で の 焼 成 に よ り 焼 失 さ せ る こ と で、 セ リ ア - ジ ル コ ニ ア 酸 化 物 相 を 独 立 の 相、 す な わ ち、 粒 子 状 と す る と と も に パ イ ロ ク ロ ア 相 か ら 相 を 生 成 さ せ る こ と が で き る 。 第 2 の 焼 成 工 程 の 加 熱 条 件 は 特 に 限 定 し ない で、 第 1 の 焼 成 体 か ら 炭 化 物 が 除 去 可 能 な 温 度 及 び 時 間 と す れ ば よ い 。 典 型 的 に は、 第 2 の 焼 成 工 程 は、 空 気 な ど の 酸 化 性 雰 囲 気 下 で、 3 0 0 以 上 6 0 0 以 下 で 加 熱 す る 。 好 ま し く は 3 5 0 以 上 5 0 0 以 下 で あ る 。 加 熱 時 間 も 特 に 限 定 し ない が、 数 時 間 か ら 1 0 数 時 間 程 度 と す る こ と が で き る 。

20

【 0 0 4 3 】

こ う し て 得 ら れ た セ リ ア - ジ ル コ ニ ア 複 合 酸 化 物 材 料 は、 以 下 の 特 徴 を 有 す る こ と が で き る 。

(1) こ の 複 合 酸 化 物 材 料 を 構 成 す る セ リ ア - ジ ル コ ニ ア 複 合 酸 化 物 粒 子 は、 パ イ ロ ク ロ ア 相 (還 元 状 態 で は 相) の セ リ ア - ジ ル コ ニ ア 複 合 酸 化 物 を 主 体 と す る 粒 子 で あ る 。 す な わ ち、 当 該 パ イ ロ ク ロ ア 相 を 最 も 優 勢 成 分 と し て 有 す る こ と が 好 ま し い 。 し た が っ て、 前 記 粒 子 は、 パ イ ロ ク ロ ア 相 を 全 体 の 5 0 モ ル % を 超 え て 有 し て い る こ と が 好 ま し い 。 よ り 好 ま し く 6 0 モ ル % 以 上 で あ り、 さ ら に 好 ま し く は 7 0 モ ル % 以 上 で あ り、 一 層 好 ま し く は 8 0 モ ル % 以 上 で あ り、 よ り 一 層 好 ま し く は 9 0 モ ル % 以 上 で あ り、 さ ら に 一 層 好 ま し く は 9 5 モ ル % 以 上 で あ り、 実 質 的 に パ イ ロ ク ロ ア 相 の み か ら な る こ と が 最 も 好 ま し い 。 な お、 パ イ ロ ク ロ ア 相 は、 E D X や X 線 回 折 ス ペ ク ト ル な ど を 組 み 合 わ せ る な ど し て 確 認 す る こ と が で き る 。

30

(2) な お、 パ イ ロ ク ロ ア 相 (還 元 状 態 で は 相) を 有 し て い る 。 具 体 的 に は、 C u K を 用 い た X 線 回 折 パ タ ー ン の 2 角 が、 1 4 °、 2 8 °、 3 7 °、 4 4 . 5 ° 及 び 5 1 ° の 位 置 に 回 折 角 ピ ー ク を 有 し て い る こ と を 意 味 し て い る 。

40

(3) ま た、 こ の 複 合 酸 化 物 材 料 は、 実 質 的 に セ リ ア - ジ ル コ ニ ア 複 合 酸 化 物 の み か ら な る 。 す な わ ち、 セ リ ア - ジ ル コ ニ ア 複 合 酸 化 物 以 外 の 他 に は、 不 可 避 不 純 物 の み を 含 む 意 味 で あ る 。 不 可 避 不 純 物 量 は、 特 に 限 定 し ない が、 通 常、 5 質 量 % 以 下 で あ り、 好 ま し く は 3 質 量 % 以 下 で あ り、 よ り 好 ま し く は 1 質 量 % 以 下 で あ る 。

(4) 平 均 粒 子 径 が、 1 μ m 以 下 で あ り、 1 0 0 μ m 以 下 で あ る こ と が よ り 好 ま し く、 さ ら に 5 0 n m 以 下 で あ る こ と が 好 ま し い 。

た だ し、 平 均 粒 子 径 の 測 定 は、 T E M 観 察 に よ る も の と し、 8 0 n m × 1 2 0 n m の 視 野 中 で 評 価 し た 。 一 視 野 中 に お い て 計 測 す る 粒 子 数 は 1 5 個 と し、 そ の 平 均 値 を 取 得 す る 。 好 ま し く は 3 0 個 の 視 野 に つ き、 平 均 値 を 取 得 し、 さ ら に 当 該 平 均 値 を 平 均 化 す る こ と が 好 ま し い 。

50

【 0 0 4 4 】

本明細書に開示される複合酸化物材料によれば、粒成長が抑制されたサブミクロンサイズのセリア - ジルコニア複合酸化物材料を得ることができる。このため、よりOSC能が向上した触媒材料を提供することができる。本明細書に開示されるセリア - ジルコニア複合酸化物材料は、そのセリアの特性及びジルコニア添加の効果により、車両等の内燃機関の排ガス浄化用触媒の酸素貯蔵材料として用いることができる。すなわち、貴金属などとともに、あるいはこうした貴金属触媒を含む担持材料の少なくとも一部として用いることができる。したがって、本発明のセリア - ジルコニア複合酸化物材料は、例えば、内燃機関の排ガス浄化用の複合材料として用いることができる。なお、排ガス浄化用の金属触媒、担持材料は、当業者に周知であり、周知材料から適宜選択して用いることができる。

10

【 0 0 4 5 】

本発明によれば、内燃機関の排ガス浄化装置も提供される。すなわち、本発明のセリア - ジルコニア複合酸化物材料を含む触媒相を備える、排ガス浄化装置も提供される。排ガス浄化装置の形態は特に限定しないで公知の各種形態を採用できるが、典型的にはハニカム構造体である。本発明のセリア - ジルコニア複合酸化物材料を含む触媒相は、ハニカム構造体を構成するマトリックスに含まれていてもよいし、その内壁等の表面に付与されていてもよい。こうした排ガス浄化装置の製造方法は当業者において周知であって、当業者であれば、本発明のセリア - ジルコニア複合酸化物材料を酸素貯蔵材料あるいは触媒担持材料として適用して排ガス浄化装置を容易に製造することができる。

【 実施例 】

20

【 0 0 4 6 】

以下、本発明を、具体例を挙げて説明する。なお、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

【 実施例 1 】

【 0 0 4 7 】

(水熱反応工程)

$Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ と $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ とを水に溶解して、それぞれが0.1 mol/lの水溶液を調製した。これに対して、グリコール酸を0.2 mol/lとなるように添加し、さらに、アンモニア水を0.5 mol/lとなるように添加し、pHを10の水熱反応用の原料液とした。この液を圧力容器内にて100、12時間加熱して水熱反応を実施し、不溶物として、セリウム水酸化物とジルコニウム水酸化物とグリコール酸との複合体を得た。

30

【 0 0 4 8 】

(追加のヒドロキシ基含有化合物の保持工程)

複合体を、限外ろ過フィルター(孔径0.1 μm)で固液分離して回収し、回収した複合体中のセリウムに対してモル比で20倍量のグリコール酸を含有するように調製したグリコール酸のエタノール溶液に回収した複合体の全量を投入し、超音波処理を行いよく分散した。この分散液を再び、限外ろ過膜を通過させて、複合体を回収し、200で12時間乾燥した。この乾燥により、グリコール酸が追加保持された複合体を得た。

40

【 0 0 4 9 】

(第1の焼成工程)

追加のヒドロキシ基含有化合物の保持工程において得られた複合体を、窒素雰囲気下で当初300 ~ 500にて24時間加熱し、その後、1200に昇温し、1200で1時間加熱した。こうした工程により、炭化物相の生成を促進させた後にセリア - ジルコニア複合酸化物相の生成を促進するので、効果的にセリア - ジルコニア複合酸化物相の粒成長を抑制できた。得られた焼成体(第1の焼成体)は、パイロクロア相のセリア - ジルコニア複合酸化物相と炭化物相とを備えていた。図3に第1の焼成体のX線回折スペクトルを示す。図3に示すように、パイロクロア相に特徴的な $2\theta = 14^\circ$ 付近の超格子構造に由来するピークが観察された。

【 0 0 5 0 】

50

(第2の焼成工程)

第1の焼成体を次いで空气中で400で12時間加熱した。こうした工程により、炭化物相を焼失させるとともに、パイロクロア相を相とした。図3に第2の焼成体のX線回折スペクトルを示す。得られた焼成体(第2の焼成体)は、相に特徴的な $2\theta = 14^\circ$ 付近の超格子構造に由来するピークが観察された。また、図3下図に示すように、第1の焼成体の結晶子径が 11.7 nm であり、第2の焼成体の結晶子径が 13.3 nm であることから、第2の焼成工程における粒成長が有効に抑制されており、第2の焼成体の平均粒子径もナノレベルであることがわかった。

【0051】

以上のことから、本発明のセリア-ジルコニア複合酸化物材料は、還元状態ではパイロクロア相を主体とし酸化状態では相を主体とするセリア-ジルコニア複合酸化物であることがわかった。また、その結晶子径も十分に抑制されていることから、セリア-ジルコニア複合酸化物粒子自体の粒子径も抑制されたものとなっており、OSC機能の向上が期待されることがわかった。

10

【実施例2】

【0052】

(第2の焼成体の評価)

本実施例では、第2の焼成体について酸素放出能の評価を行った。具体的には、マスフィルタ付属四重極型質量分析計(REGA-102、アルバック)を備えた固定床流通式反応装置を用いて、水素-昇温還元法(H_2 -TPR)による触媒の還元特性評価を行った。触媒(第2の焼成体) 0.2 g を 10 mm の石英反応管に充填し、装置付属のイメージ炉にセットし、所定のガスを流通させた。試験の手順は以下の通りとした。

20

【0053】

(1) 前処理として O_2 -10%(Arブランク)500、10分を施す

(2) Arを流通させながら室温まで降温させる

(3) 本試験として H_2 -1%(Arブランク)30~800(昇温速度 $20^\circ/\text{min}$)で水素質量スペクトルを測定する。

【0054】

なお、この手法において、水素は酸化物から放出される酸素と反応して水に変わるため、水素質量強度が水素流通量と比例すると仮定すれば、流通水素の減量分を酸素放出量とみなすことができる。 $\text{Ce}_2\text{Zr}_2\text{O}_8 + \text{H}_2 \rightarrow \text{Ce}_2\text{Zr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{O}$ より $0.2\text{ g} / 590 = 3.4 \times 10^{-4}\text{ mol}$ となる。得られた結果を図4に示す。

30

【0055】

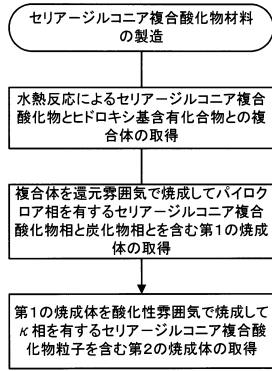
図4から水素消費量を算出すると、第2の焼成体における水素消費量は理論水素消費量の61%に達しており、一方、通常のCZでは25%であった。このように、第2の焼成体は通常のCZの倍以上の酸素放出能を示すことがわかった。また、酸素放出が低温側から始まることがわかった。

【0056】

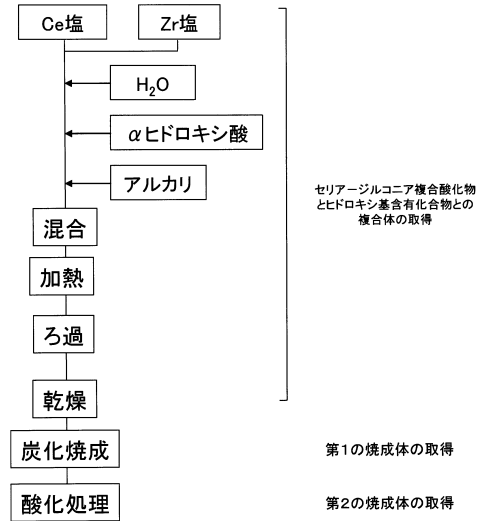
本明細書に開示されるセリア-ジルコニア複合酸化物材料は、優れたOSCを発揮できることがわかった。また、本発明の製造方法によれば、水熱処理によって微粒化されたセリア-ジルコニア複合酸化物材料を得ることができるため、効率的に優れたセリア-ジルコニア複合酸化物材料を提供できることがわかった。

40

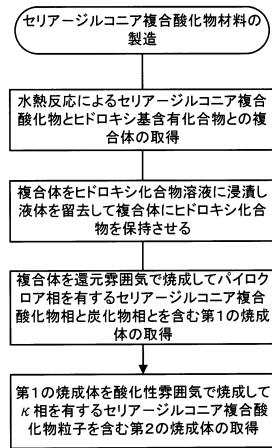
【図1A】



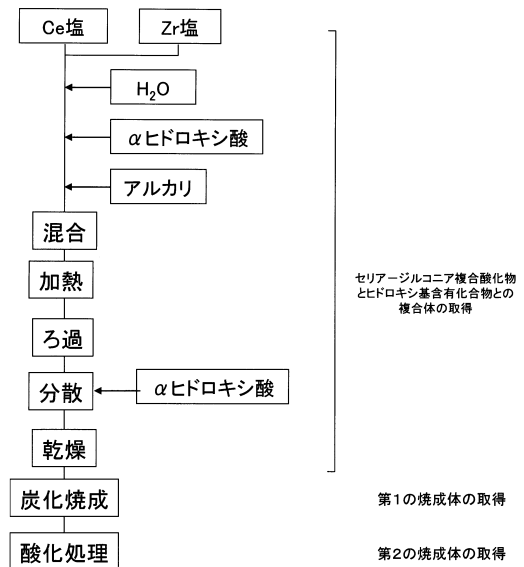
【図1B】



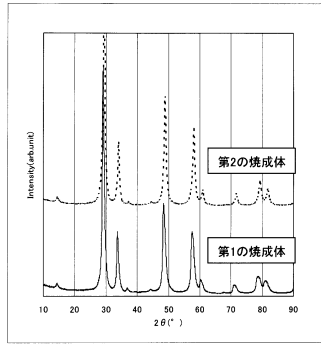
【図2A】



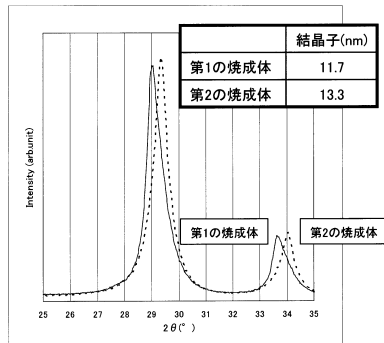
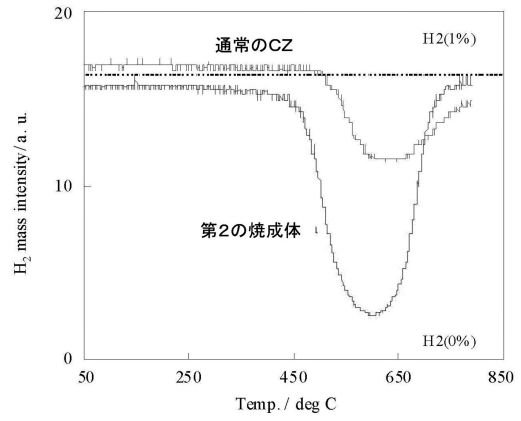
【図2B】



【 図 3 】



【 図 4 】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
 F 0 1 N 3/10 (2006.01) F 0 1 N 3/10 A

- (72)発明者 大川 元
 愛知県名古屋市熱田区六野2丁目4番1号 一般財団法人ファインセラミックスセンター内
- (72)発明者 上田 太郎
 愛知県名古屋市熱田区六野2丁目4番1号 一般財団法人ファインセラミックスセンター内
- (72)発明者 長尾 諭
 愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内
- (72)発明者 南 充
 愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内
- (72)発明者 松本 伸一
 愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内
- (72)発明者 平田 裕人
 愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内

審査官 村岡 一磨

- (56)参考文献 特開2005-170774(JP,A)
 特開2003-246624(JP,A)
 特開2014-057904(JP,A)
 特開2008-150231(JP,A)
 特開2008-150237(JP,A)
 特開2007-115668(JP,A)
 特開2010-036187(JP,A)
 特開平11-165067(JP,A)
 特開2003-277059(JP,A)
 特開2004-002147(JP,A)
 特開2005-052805(JP,A)
 特開2005-179111(JP,A)
 特開2009-132819(JP,A)
 特表2011-528617(JP,A)
 特開2007-238879(JP,A)
 特開2006-225178(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C 0 1 G 2 5 / 0 0
 B 0 1 D 5 3 / 8 6
 B 0 1 J 2 3 / 1 0
 B 0 1 J 3 2 / 0 0
 B 0 1 J 3 7 / 0 8
 F 0 1 N 3 / 1 0