

(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2005-139029

(P2005-139029A)

(43) 公開日 平成17年6月2日(2005.6.2)

(51) Int. Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)
CO1F 17/00	CO1F 17/00 ZABB	4D048
BO1D 53/94	CO1G 25/00	4G048
BO1J 23/63	BO1D 53/36 1O4A	4G069
CO1G 25/00	BO1D 53/36 1O2H	4G076
	BO1J 23/56 3O1A	4G169

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 12 頁)

(21) 出願番号	特願2003-377099 (P2003-377099)	(71) 出願人	000003609 株式会社豊田中央研究所 愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道4 1 番地の1
(22) 出願日	平成15年11月6日(2003.11.6)	(74) 代理人	100081776 弁理士 大川 宏
		(72) 発明者	山本 敏生 愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道4 1 番地の1 株式会社豊田中央研究所内
		(72) 発明者	須田 明彦 愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道4 1 番地の1 株式会社豊田中央研究所内
		(72) 発明者	山村 佳恵 愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道4 1 番地の1 株式会社豊田中央研究所内 最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 酸化物粉末とその製造方法及び触媒

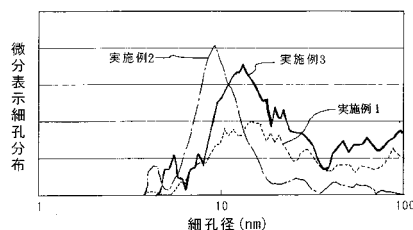
(57) 【要約】

【課題】 細孔分布を細かく制御可能とするとともに、細孔径をさらに微細とし細孔容積をさらに増大させる。

【解決手段】 少なくともセリウムを含む化合物が溶解した水溶液から共沈させ、沈殿物及び界面活性剤を含む懸濁液を攪拌した後焼成する製造方法であって、攪拌工程では、得られる酸化物粉末の重量が溶媒に対して1~30%となるように懸濁液を調製する、剪断速度が $10^3 \sim 10^4$ / 秒となる条件で攪拌する、の少なくとも一方の制御を行う。

剪断効率が高いため、中心細孔径が20nm以下、30nm以下の細孔容積が0.1cc/g以上の細孔分布を形成することができる。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

セリウム酸化物を主成分とし、中心細孔径が20nm以下、30nm以下の細孔容積が 0.1cc / g 以上の細孔分布をもつことを特徴とする酸化物粉末。

【請求項 2】

セリア - ジルコニア複合酸化物である請求項 1 に記載の酸化物粉末。

【請求項 3】

少なくともセリウムを含む化合物が溶解した水溶液又は水を含む溶液に含まれる酸基と等量以上の塩基を添加することで酸化物前駆体の沈殿を析出させる沈殿工程と、該沈殿及び界面活性剤を含む懸濁液を攪拌する攪拌工程と、得られた沈殿を濾過し焼成する焼成工程と、を順次行う酸化物粉末の製造方法であって、

10

該攪拌工程では、得られる酸化物粉末の重量が溶媒に対して 1 ~ 30% となるように懸濁液を調製する、切断速度が $10^3 \sim 10^4$ / 秒となる条件で攪拌する、の少なくとも一方の制御を行うことを特徴とする酸化物粉末の製造方法。

【請求項 4】

前記水溶液又は水を含む溶液にはセリウムとジルコニウムを含む請求項 3 に記載の酸化物粉末の製造方法。

【請求項 5】

前記沈殿工程と前記攪拌工程の間に、前記沈殿を洗浄する洗浄工程を行う請求項 3 又は請求項 4 に記載の酸化物粉末の製造方法。

20

【請求項 6】

前記界面活性剤は前記懸濁液中に、得られる酸化物粉末の重量に対して 2 ~ 40% 含まれている請求項 3 ~ 5 のいずれかに記載の酸化物粉末の製造方法。

【請求項 7】

前記攪拌工程と前記焼成工程の間に、前記沈殿を洗浄する洗浄工程を行う請求項 3 ~ 6 のいずれかに記載の酸化物粉末の製造方法。

【請求項 8】

請求項 1 又は請求項 2 に記載の酸化物粉末を含む担体に少なくとも貴金属を担持してなることを特徴とする触媒。

【発明の詳細な説明】

30

【技術分野】

【0001】

本発明は、触媒担体として有用なセリア系の酸化物粉末とその製造方法、及びその酸化物粉末を担体として用いた触媒に関する。

【背景技術】

【0002】

従来より自動車の排ガス浄化用触媒として、排ガス中のCO及びHCの酸化とNO_xの還元とを同時に行って浄化する三元触媒が用いられている。このような三元触媒としては、例えばコーディエライトなどからなる耐熱性ハニカム基材に -Al₂O₃ からなる担体層を形成し、その担体層に白金 (Pt) やロジウム (Rh) などの貴金属を担持させたものが広く知られている。

40

【0003】

排ガス浄化用触媒に用いられる担体の条件としては、比表面積が大きく耐熱性が高いことが挙げられ、一般には Al₂O₃、SiO₂、ZrO₂、TiO₂ などが用いられることが多い。また排ガスの雰囲気変動を緩和するために、酸素吸蔵放能 (以下、OSCという) をもつ CeO₂ や、CeO₂ の OSC 及び耐熱性を向上させた CeO₂ - ZrO₂ 固溶体を添加することも知られている。

【0004】

ところで近年の排ガス温度の上昇に伴い、特に CeO₂ を含む触媒又は触媒担体の耐熱性の向上が求められている。そこで例えば特開平 02 - 221119 号公報には、350 ~ 450 の温度で焼成した後に測定して少なくとも 190m² / g の比表面積を示す CeO₂ が開示されている。

50

【0005】

しかし従来のCeO₂ - ZrO₂固溶体は、耐熱性には優れているもののOSCが十分でなく、固溶度も低いことが明らかとなった。そこで本願出願人は、特開平09 - 211304号公報に、固溶度が高くOSCが高いCeO₂ - ZrO₂固溶体を用いた排ガス浄化用触媒を提案している。また特表平10 - 512191号公報には、CeO₂ - ZrO₂固溶体が開示され、1000 もの高温で焼成した後も高い比表面積を示すため、触媒担体として最適であることが記載されている。

【0006】

特開平02 - 221119号公報に記載のCeO₂では、350 ~ 450 の焼成後に測定された細孔容積が0.15 ~ 0.30cc / gであることが記載され、平均細孔直径が2 ~ 10nmであることが記載されている。なお同公報には、「平均細孔直径とは、この直径よりも小さい細孔の全てが60nmよりも小さい直径の細孔の全細孔容積の50%をなすような直径と定義される。」と記載されている。したがって350 ~ 450 の焼成後の平均細孔直径が2 ~ 10nmであると、きわめて小さな径の細孔で全細孔容積の大部分を占めることとなり、耐熱性に不足するという不具合がある。

10

【0007】

また近年では自動車排ガスの高温化が進み、特開平09 - 211304号公報に開示された触媒では、OSCは高いものの、耐熱性に不足するという不具合があった。これは、CeO₂ - ZrO₂固溶体にシンタリングが生じて、細孔容積が小さくなるために生じることがわかっている。

【0008】

一方、特表平10 - 512191号公報に開示のCeO₂ - ZrO₂固溶体では、1000 で焼成しても25 m² / g以上の比表面積を示すことが記載されている。しかし自動車用の排ガス浄化用触媒に用いる場合には、900 までの耐熱性を有すれば十分である。そして特表平10 - 512191号公報には、比表面積が高いことだけが記載され、貴金属の担持場としてあるいはガス拡散空間として必要な細孔容積とその分布に関する記載が全くない。

20

【0009】

そこで特開2002 - 220228号公報には、600 で5時間の焼成後に細孔直径が3.5 ~ 100nmの細孔容積が0.07cc / g以上であり、800 で5時間の焼成後に細孔直径が3.5 ~ 100nmの細孔容積が0.04cc / g以上の特性を有するセリア系酸化物粉末と、その製造方法が記載されている。したがってこの酸化物粉末は、実際の排ガス中で触媒として使用するのに最適な中心細孔径と細孔容積を有し、耐熱性に優れている。

30

【特許文献1】特開平02 - 221119号

【特許文献2】特表平10 - 512191号

【特許文献3】特開2002 - 220228号

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

しかしながら特開2002 - 220228号公報に記載の製造方法では、得られる酸化物粉末の細孔分布は、制御するというよりむしろ成り行きに任せるものである。

【0011】

本発明は、細孔分布を細かく制御可能とするとともに、細孔径をさらに微細とし細孔容積をさらに増大させることを目的とする。

40

【課題を解決するための手段】

【0012】

上記課題を解決する本発明の酸化物粉末の特徴は、セリウム酸化物を主成分とし、中心細孔径が20nm以下、30nm以下の細孔容積が0.1cc / g以上の細孔分布をもつことにある。

【0013】

また本発明の酸化物粉末の製造方法の特徴は、少なくともセリウムを含む化合物が溶解した水溶液又は水を含む溶液に含まれる酸基と等量以上の塩基を添加することで酸化物前駆体の沈殿を析出させる沈殿工程と、沈殿及び界面活性剤を含む懸濁液を攪拌する攪拌工

50

程と、得られた沈殿を濾過し焼成する焼成工程と、を順次行う酸化物粉末の製造方法であって、

攪拌工程では、得られる酸化物粉末の重量が溶媒に対して1～30%となるように懸濁液を調製する制御、剪断速度が $10^3 \sim 10^4$ /秒となる条件で攪拌する制御、の少なくとも一方の制御を行うことにある。

【0014】

本発明の酸化物粉末及びその製造方法において、酸化物はセリア - ジルコニア複合酸化物であることが好ましい。

【0015】

本発明の酸化物粉末の製造方法において、沈殿工程と攪拌工程の間に、沈殿を洗浄する洗浄工程を行うことが望ましい。洗浄工程は、攪拌工程と焼成工程の間にも行うことが好ましい。また界面活性剤は、懸濁液中に得られる酸化物粉末の重量に対して2～40%含まれていることが好ましい。

【0016】

そして本発明の触媒の特徴は、本発明の酸化物粉末を含む担体に少なくとも貴金属を担持してなることにある。

【発明の効果】

【0017】

本発明の酸化物粉末によれば、中心細孔径が20nm以下、30nm以下の細孔容積が0.1cc/g以上の細孔分布を有しているので、比表面積が極めて大きく触媒担体として有用である。そしてこの酸化物粉末に貴金属を担持した触媒によれば、貴金属が高分散担持され、かつ耐久後も粒成長が抑制されるので、活性点が多く存在して高い浄化活性を有し、耐熱性にも優れている。

【0018】

そして本発明の酸化物粉末の製造方法によれば、本発明の酸化物粉末を安定して確実に製造することができ、細孔分布を細かく制御することが可能となる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0019】

従来セリウム酸化物粉末を担体とした触媒は、実際の排ガス中での使用のような高温耐久後に細孔容積が小さくなって比表面積が低下し、触媒活性が低下するという不具合がある。

【0020】

そこで本発明の酸化物粉末は、セリウム酸化物を主成分とする一次粒子の凝集体である二次粒子の集合体であり、中心細孔径が20nm以下、30nm以下の細孔容積が0.1cc/g以上の細孔分布をもつという特性を有している。すなわち微細な細孔をもち、しかも細孔容積が十分に確保されている。

【0021】

したがって、この酸化物粉末に貴金属を担持してなる本発明の触媒においては、高温耐久後も貴金属の担持サイトあるいはガス拡散場である細孔が十分に存在するとともに、比表面積も十分に大きく確保され、触媒活性の低下が抑制される。酸化物粉末の中心細孔径が20nmを超えたり、30nm以下の細孔容積が0.1cc/g未満になると、上記した特性の発現が困難となる。

【0022】

本発明の酸化物粉末は、セリア - ジルコニア複合酸化物であることが好ましい。セリアにジルコニアが固溶した複合酸化物とすることで、耐熱性がより向上するとともに、OSCが格段に向上するので、触媒担体として特に適している。この場合、CeとZrの原子比はCe : Zr = 80 : 20 ~ 20 : 80であることが好ましく、Ce : Zr = 70 : 30 ~ 30 : 70、さらにはCe : Zr = 60 : 40 ~ 40 : 60であることがより好ましい。Ce量がこの範囲より少ないと、触媒として必要なOSCが得られず、Ce量がこの範囲より多くなるとZrO₂の固溶量が少なすぎるため耐熱性が低下する。

10

20

30

40

50

【0023】

またCeO₂ - ZrO₂固溶体を主成分とする本発明の酸化物粉末では、固溶度が50%以上であることが望ましい。70%以上であることがより好ましく、85%以上であることが特に好ましい。固溶度が50%未満ではOSCが不十分であり、固溶度が大きいほどOSCはより大きくなる。

【0024】

ここで固溶度とは、X線回折のピークシフトから次式によって定義される値をいう。

【0025】

固溶度(%) = 100 × (CeO₂に固溶したZrO₂の量) / ZrO₂の総量

固溶度S(%)は式(1)によって算出される。

10

【0026】

$$S = 100 \times (x / C) \times \{ (100 - C) / (100 - x) \} \dots (1)$$

ここでCはCeとZrの配合比から求められるZrO₂の含有率(%）、xはX線回折から求める格子定数から式(2)によって算出されるCeO₂に固溶しているZrO₂の濃度(%）である。

【0027】

$$x = (5.423 - a) / 0.003 \dots (2)$$

なお式(2)のaは格子定数()である。

【0028】

本発明の製造方法では、少なくともセリウムを含む化合物が溶解した水溶液又は水を含む溶液に含まれる酸基と等量以上の塩基を添加することで酸化物前駆体の沈殿を析出させる沈殿工程を行う。あるいは、セリウム化合物とジルコニウム化合物が溶解した水溶液又は水を含む溶液から酸化物前駆体の沈殿を析出させる。セリウム化合物及びジルコニア化合物としては、一般に塩が用いられ、塩としては、硫酸塩、硝酸塩、塩酸塩、酢酸塩などが利用できる。また塩を均一に溶解する溶媒としては、水、アルコール類、それらの混合物が利用できる。

20

【0029】

セリウム化合物としては、4価のCe塩を用いるのが一般的であるが、4価のCe塩は高価であるという問題がある。そこで安価な3価のCe塩を用い、反応中に酸化によって4価とすることが好ましい。このようにするには、酸化剤として例えば過酸化水素(H₂O₂)を用いるとよい。H₂O₂によってCeO₂とZrO₂の固溶が促進されるという効果も発現される。

30

【0030】

そしてこの溶液に含まれる酸基と等量以上の塩基を添加することで、酸化物前駆体の沈殿が析出する。等量以上の塩基で中和することにより、酸化物前駆体の析出反応が促進される。塩基としては、アンモニア、炭酸アンモニウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウムなどを溶解した水溶液、アルコール溶液が利用できる。焼成時に揮散するアンモニア、炭酸アンモニウムが特に好ましい。なお、塩基性溶液のpHは、9以上であることがより好ましい。

【0031】

沈殿の析出方法には、様々な調節方法があり、アンモニア水などを瞬時に添加し強攪拌する方法や、過酸化水素などを加えることで酸化物前駆体の沈殿し始めるpHを調節した後、アンモニア水などで沈殿を析出させる方法などがある。またアンモニア水などで中和させる際にかかる時間を十分に長くし、好ましくは10分以上で中和させたり、pHをモニターしながら段階的に中和する又は所定のpHに保つような緩衝溶液を添加したりすることも好ましい。

40

【0032】

沈殿が析出した後に、水又は水を含む溶液を分散媒とした懸濁状態または系内に水が十分に存在する状態で混合物を加温する熟成工程を行うことも好ましい。これにより、メカニズムは不明であるが、細孔が制御された酸化物粉末が得られる。

【0033】

50

系内に水分が十分に存在している状態で沈殿を熟成するには、沈殿を含む溶液ごと加熱して溶媒を蒸発させ、そのまま焼成することで行うことができる。あるいは濾別された沈殿物を水蒸気の存在下で焼成してもよい。この場合は、飽和水蒸気雰囲気中で焼成することが好ましい。

【0034】

熟成工程を行った場合には、加温の熱によって溶解・再析出が促進されるとともに粒子の成長が生じる。本発明では上記したように等量以上の塩基で中和しているため、セリア前駆体及びジルコニア前駆体がより均一に熟成され、細孔が効果的に形成されるとともに、 CeO_2 - ZrO_2 固溶体からなる酸化物粉末の場合には焼成時の固溶がさらに促進される。

【0035】

この熟成工程は、室温以上、好ましくは 100 ~ 200 で、さらに好ましくは 100 ~ 150 で行うことが望ましい。100 未満の加温では熟成の促進効果が小さく、熟成に要する時間が長大となる。また 200 より高い温度では、10気圧以上に耐えうる合成装置が必要となり、設備コストが高くなるため、本発明の主な用途である触媒担体の製造方法には適さない。

【0036】

本発明の特徴をなす攪拌工程では、得られる酸化物粉末の重量が溶媒に対して 1 ~ 30% となるように懸濁液を調製する制御、切断速度が $10^3 \sim 10^4$ / 秒となる条件で攪拌する制御、の少なくとも一方の制御を行う。両方の制御を行うことが特に好ましい。懸濁液中に含まれる酸化物前駆体の濃度が酸化物粉末として30重量%を超えると、攪拌による切断効率が低くなるため、中心細孔径が20nm以下、30nm以下の細孔容積が 0.1cc/g 以上の細孔分布を形成することが困難となる。また 1 重量% 未満であると、生産性が悪く効率が低い。懸濁液は、得られる酸化物粉末の重量が溶媒に対して10%以下であることが好ましく、5%以下であることが望ましい。

【0037】

切断速度は、例えばロータとステータをもつ攪拌器の場合には、切断速度 V は、 $V = v / D$ で表される。ここで v はロータとステータの速度差 (m / 秒) であり、 D はロータとステータの間隙 (m) である。切断速度が 10^3 / 秒未満では攪拌による切断効率が低くなるため、中心細孔径が20nm以下、30nm以下の細孔容積が 0.1cc/g 以上の細孔分布を形成することが困難となり、 CeO_2 - ZrO_2 固溶体の固溶度も低くなる。また切断速度が 10^4 / 秒を超えると、切断効率が飽和するとともに攪拌装置の摩耗が進み易くなる。切断速度は、 5×10^3 / 秒以上であることが望ましい。

【0038】

酸化物粉末の重量が溶媒に対して 1 ~ 30% となるように含まれた懸濁液を用い、あるいは切断速度が $10^3 \sim 10^4$ / 秒となる条件で攪拌することによって、最適な切断効率が発現され、中心細孔径が20nm以下、30nm以下の細孔容積が 0.1cc/g 以上の細孔分布を形成することができる。しかもこの方法によれば、3価のCeを用いた場合でも固溶が促進されるため、過酸化水素で4価に酸化しなくとも高い固溶度をもつ CeO_2 - ZrO_2 複合酸化物を製造することができる。

【0039】

攪拌工程では、懸濁液中に界面活性剤が含まれている。界面活性剤の作用は明らかではないが、以下のように推察される。つまり、塩基で中和したばかりの状態では、金属元素は数nm以下の粒径の非常に微細な水酸化物又は酸化物の状態に沈殿する。そして界面活性剤の添加により、界面活性剤のミセルの中に沈殿粒子が均一に取り込まれ、焼成工程では濃縮された小さな空間の中で酸化物粒子の生成が進行する。さらに、界面活性剤の分散効果により沈殿微粒子の分散性が向上し、偏析が小さくなって接触度合いが高まる。したがって中心細孔径が20nm以下、30nm以下の細孔容積が 0.1cc/g 以上の細孔分布を形成することができる。

【0040】

界面活性剤の添加量は、懸濁液中に、得られる酸化物粉末の重量に対して 2 ~ 40% とす

10

20

30

40

50

るのが望ましい。2重量%未満であると添加した効果が発現されず、40重量%を超えると界面活性剤どうしの凝集が生じ、前駆体を高分散させるのが困難となる。また焼成時の発熱量が大きく、酸化物粉末の焼結が促進されてしまう。

【0041】

界面活性剤としては、陰イオン系、陽イオン系及び非イオン系のいずれも用いることができるが、その中でも形成するミセルが内部に狭い空間を形成しうる形状、例えば球状ミセルを形成し易い界面活性剤が望ましい。また臨界ミセル濃度(cmc)が0.1mol/L以下のものが望ましい。より望ましくは、0.01 mol/L以下の界面活性剤が望ましい。

【0042】

これらの界面活性剤を例示すると、アルキルベンゼンスルホン酸、及びその塩、オレフィン10
スルホン酸、及びその塩、アルキル硫酸エステル塩、アルキルエーテル硫酸エステル塩、フェニルエーテル硫酸エステル塩、メチルタウリン酸塩、スルホコハク酸塩、エーテル硫酸塩、アルキル硫酸塩、エーテルスルホン酸塩、飽和脂肪酸、及びその塩、オレイン酸等の不飽和脂肪酸、及びその塩、その他のカルボン酸、スルホン酸、硫酸、リン酸、フェノールの誘導体等の陰イオン性界面活性剤、ポリオキシエチレンポリプロピレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンポリスチリルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンポリオキシポリプロピレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレングリコール、多価アルコール；グリコール；グリセリン；ソルビトール；マンニトール；ペンタエスリトール；ショ糖；など多価アルコールの脂肪酸部分エステル、多価アルコール；20
グリコール；グリセリン；ソルビトール；マンニトール；ペンタエスリトール；ショ糖；など多価アルコールのポリオキシエチレン脂肪酸部分エステル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレン化ヒマシ油、ポリグリセリン脂肪酸エステル、脂肪酸ジエタノールアミド、ポリオキシエチレンアルキルアミン、トリエタノールアミン脂肪酸部分エステル、トリアルキルアミノオキサイド等の非イオン性界面活性剤、第一脂肪アミン塩、第二脂肪アミン塩、第三脂肪アミン塩、テトラアルキルアンモニウム塩；トリアルキルベンジルアンモニウム塩；アルキルピロジニウム塩；2-アルキル-1-アルキル-1-ヒドロキシエチルイミダゾリニウム塩；N,N-ジアルキルモルホリニウム塩；ポリエチレンポリアミン脂肪酸アミド塩；等の第四級アンモニウム塩、等の陽イオン性界面活性剤、ベタイン化合物等の両イオン性界面活性剤から選ばれる少なくとも一種である。30

【0043】

なお、上記臨界ミセル濃度(cmc)とは、ある界面活性剤がミセルを形成する最低の濃度のことである。

【0044】

懸濁液は、沈殿工程後の前駆体沈殿を含む溶液に界面活性剤を添加することで調製することもできるが、沈殿工程と攪拌工程の間に、前駆体沈殿を洗浄する洗浄工程を行い、その後新たに懸濁液を調製することが望ましい。沈殿工程で用いた塩基が存在していると、上記した界面活性剤の作用が阻害される場合があるため、塩基を除去しておくのが望ましいからである。

【0045】

焼成工程は、得られた沈殿を濾過し焼成する工程である。この焼成工程は、大気中 150 ~ 700 で加熱することで行うことができる。なお上記した界面活性剤による発熱を抑制するために、攪拌工程と焼成工程の間に、沈殿を洗浄する洗浄工程を行うことが望ましい。

【0046】

本発明の触媒は、上記した本発明の酸化物粉末に少なくとも貴金属を担持してなる。貴金属としては、Pt、Rh、Pd、Irなどを用いることができるが、Ptが特に好ましい。貴金属の担持量は0.05~20重量%の範囲で任意に選択できる。なお貴金属を担持するには、ジニトロジアンミン白金水溶液などの貴金属薬液を用いて、吸着担持法、含浸担持法など公知の方法を用いて担持することができる。また貴金属に加えて、アルカリ金属やアルカリ土

類金属などのNO_x吸蔵材を担持してもよい。触媒の形状としては、ペレット形状あるいはハニカム形状など、特に制限されない。

【0047】

本発明の触媒は、酸化触媒、三元触媒、NO_x吸蔵還元型触媒などの排ガス浄化用触媒、あるいは水素生成触媒として利用することができる。

【実施例】

【0048】

以下、実施例により本発明を具体的に説明する。

【0049】

(実施例1)

<沈殿工程>

3リットルビーカー中で、CeO₂として28重量%の濃度の硝酸セリウム水溶液442.29gと、ZrO₂として18重量%の濃度のオキシ硝酸ジルコニウム水溶液601.3gとを、1200gのイオン交換水と混合し、プロペラ攪拌器で攪拌しながら25%アンモニア水319.9gを添加して、酸化物前駆体を沈殿させた。

【0050】

<洗浄工程>

遠心分離器を用い、イオン交換水にて沈殿物を数回洗浄した。

【0051】

<攪拌工程>

沈殿物全量を3リットルビーカーに移し、イオン交換水1800gを加えて、プロペラ攪拌器とホモジナイザを用いて5分間攪拌した。沈殿物のCeO₂-ZrO₂に換算した濃度は8.2重量%、切断速度は1000/秒である。ここへカチオン系界面活性剤(「アーマック」ライオン社製)を5g加え5分間攪拌した。さらにアニオン系界面活性剤(「アームフロー」ライオン社製)を5g加え、切断速度1000/秒でさらに5分間攪拌した。

【0052】

<洗浄工程>

その後、上記と同様にして沈殿物を洗浄した。

【0053】

<焼成工程>

得られた沈殿物を、脱脂炉を用い大気中にて400℃で5時間仮焼成し、さらに700℃で5時間焼成した。

【0054】

(実施例2)

<沈殿工程>

3リットルビーカー中で、CeO₂として28重量%の濃度の硝酸セリウム水溶液110.6gと、ZrO₂として18重量%の濃度のオキシ硝酸ジルコニウム水溶液150.3gとを、1500gのイオン交換水と混合し、プロペラ攪拌器で攪拌しながら25%アンモニア水80gを添加して、酸化物前駆体を沈殿させた。

【0055】

<洗浄工程>

遠心分離器を用い、イオン交換水にて沈殿物を数回洗浄した。

【0056】

<攪拌工程>

沈殿物全量を3リットルビーカーに移し、イオン交換水1800gを加えて、プロペラ攪拌器とホモジナイザを用いて5分間攪拌した。沈殿物のCeO₂-ZrO₂に換算した濃度は2.8重量%、切断速度は1000/秒である。ここへカチオン系界面活性剤(「アーマック」ライオン社製)を5g加え、5分間攪拌した。さらにアニオン系界面活性剤(「アームフロー」ライオン社製)を5g加え、切断速度1000/秒でさらに5分間攪拌した。

【0057】

10

20

30

40

50

< 洗浄工程 >

その後、実施例 1 と同様にして沈殿を洗浄した。

【 0 0 5 8 】

< 焼成工程 >

得られた沈殿物を、実施例 1 と同様にして焼成した。

【 0 0 5 9 】

(実施例 3)

< 沈殿工程 >

3 リットルビーカー中で、 CeO_2 として28重量%の濃度の硝酸セリウム水溶液442.29 g と、 ZrO_2 として18重量%の濃度のオキシ硝酸ジルコニウム水溶液 601.3 g とを、1200 g のイオン交換水と混合し、プロペラ攪拌器で攪拌しながら25%アンモニア水 319.9 g を添加して、酸化物前駆体を沈殿させた。

【 0 0 6 0 】

< 洗浄工程 >

遠心分離器を用い、イオン交換水にて沈殿物を数回洗浄した。

【 0 0 6 1 】

< 攪拌工程 >

沈殿物全量を3リットルビーカーに移し、イオン交換水1800 g を加えて、プロペラ攪拌器とホモジナイザを用いて5分間攪拌した。沈殿物の $CeO_2 - ZrO_2$ に換算した濃度は8.2重量%、切断速度は5000 / 秒である。ここへカチオン系界面活性剤(「アーマック」ライオン社製)を5 g 加え5分間攪拌した。さらにアニオン系界面活性剤(「アーモフロー」ライオン社製)を5 g 加え、切断速度5000 / 秒でさらに5分間攪拌した。

【 0 0 6 2 】

< 洗浄工程 >

その後、実施例 1 と同様にして沈殿を洗浄した。

【 0 0 6 3 】

< 焼成工程 >

得られた沈殿物を、実施例 1 と同様にして焼成した。

【 0 0 6 4 】

(試験・評価)

各実施例における攪拌工程の条件を表 1 にまとめて示す。

【 0 0 6 5 】

【 表 1 】

	攪拌工程の条件		酸化物粉末特性値		
	$CeO_2 - ZrO_2$ として 懸濁液中の重量%	切断速度 (sec^{-1})	中心細孔径 (μm)	細孔容積 (m^3/g)	比表面積 (m^2/g)
実施例 1	8.2	1000	15	0.09	45
実施例 2	2.8	1000	9	0.13	66
実施例 3	8.2	5000	13	0.16	65

【 0 0 6 6 】

各実施例で得られた酸化物粉末について、水銀ポロシメータを用いてそれぞれ細孔分布を測定するとともに、BET比表面積を測定した。結果を図 1 及び表 1 に示す。

【 0 0 6 7 】

図 1 及び表 1 より、実施例 2 , 3 で得られた酸化物粉末は、中心細孔径が実施例 1 で得られた酸化物粉末の中心細孔径に比べて小さく、細孔容積が実施例 1 で得られた酸化物粉末に比べて大きく、比表面積も大きいことがわかる。すなわち、攪拌工程における懸濁液中の前駆体濃度又は切断速度を調整することで、細孔分布を細かく制御できることが明らかである。

10

20

30

40

50

【0068】

次に、各実施例で得られた酸化物粉末に、所定濃度の硝酸白金水溶液の所定量をそれぞれ含浸し、乾燥後、大気中にて 300 で 3 時間焼成して、Ptをそれぞれ 1 重量%担持した。得られた触媒粉末を圧粉成形し、粉碎してペレット触媒をそれぞれ調製した。

【0069】

【表 2】

	CO (%)	H ₂ (%)	CO ₂ (%)	O ₂ (%)	C ₃ H ₆ (%C)	H ₂ O (%)	N ₂
リーン	0.1	—	10	5.2	0.24	3	残部
リッチ	0.1	5	10	0.2	0.24	3	残部

10

【0070】

【表 3】

	CO (%)	H ₂ (%)	CO ₂ (%)	O ₂ (%)	NO (%)	C ₃ H ₆ (%C)	H ₂ O (%)	N ₂
リーン	0.7	0.233	10	1.3936	0.12	0.16	3	残部
リッチ	1.82	0.606	10	0.646	0.12	0.16	3	残部

20

【0071】

各ペレット触媒を耐久試験装置にそれぞれ 1.5 g 配置し、表 2 に示すリッチガスとリーンガスを交互に 5 分間ずつ繰り返し流通させながら 1000 で 5 時間保持する耐久試験を行った。耐久試験後の各ペレット触媒 1 g について、表 3 に示すモデルガス中にて 500 で 10 分間前処理し、その後表 3 に示すモデルガスを流量 3500cc / 分で交互に 1 秒間ずつ繰り返し流通させながら、室温から 400 まで 12 / 分の速度で昇温し、各温度における CO、C₃H₆ 及び NO の浄化率を測定して、各 50% 浄化温度を算出した。結果を図 2 に示す。

【0072】

図 2 より、実施例 2, 3 の触媒は共に実施例 1 の触媒に比べて高い浄化性能を示していることがわかり、これは細孔分布の差に起因していることが明らかである。

30

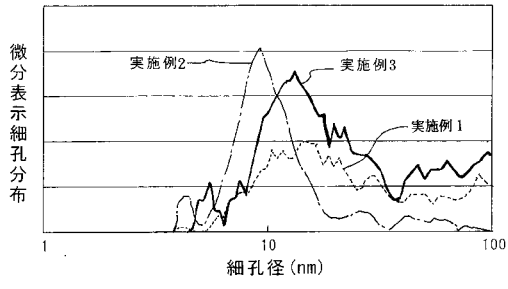
【図面の簡単な説明】

【0073】

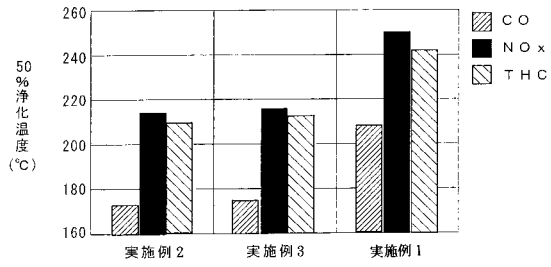
【図 1】各実施例の触媒の細孔分布を示すグラフである。

【図 2】各実施例の触媒の 50% 浄化温度を示すグラフである。

【 図 1 】



【 図 2 】



フロントページの続き

(72)発明者 曾布川 英夫

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道4番地の1 株式会社豊田中央研究所内

Fターム(参考) 4D048 AA06 AA13 AA18 AB05 AB07 BA08X BA19X BA30X BA42X BB01
EA04
4G048 AA03 AB02 AC08 AD03 AE07
4G069 AA03 AA08 BB02A BB02B BB06A BB06B BC43A BC43B BC51A BC51B
BC75A BC75B CA02 CA03 CA07 CA08 CA09 CC17 EA02Y FA01
FB06 FB09 FB27 FB80 FC08
4G076 AA02 AA18 AB07 BA26 BA42 BB08 BC02 BC08 CA02 CA28
DA01
4G169 AA03 AA08 BB02A BB02B BB06A BB06B BC43A BC43B BC51A BC51B
BC75A BC75B CA02 CA03 CA07 CA08 CA09 CC17 EA02Y FA01
FB06 FB09 FB27 FB80 FC08