

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11) 特許番号

第2794645号

(45) 発行日 平成10年(1998) 9月10日

(24) 登録日 平成10年(1998) 6月26日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	F I	
C 0 1 F 17/00		C 0 1 F 17/00	A
B 0 1 D 53/86		B 0 1 J 20/06	A
B 0 1 J 20/06		23/10	Z A B A
23/10	Z A B	C 0 4 B 35/50	
C 0 4 B 35/50		B 0 1 D 53/36	C

請求項の数 2 (全 3 頁)

(21) 出願番号	特願平3-266311	(73) 特許権者	000176660 三徳金属工業株式会社 兵庫県神戸市東灘区深江北町4丁目14番34号
(22) 出願日	平成3年(1991)10月15日	(72) 発明者	室田 忠俊 神戸市東灘区深江北町4丁目14番34号 三徳金属工業株式会社内
(65) 公開番号	特開平5-105428	(72) 発明者	山本 和弘 神戸市東灘区深江北町4丁目14番34号 三徳金属工業株式会社内
(43) 公開日	平成5年(1993)4月27日	(72) 発明者	青笹 繁 神戸市東灘区深江北町4丁目14番34号 三徳金属工業株式会社内
審査請求日	平成8年(1996)5月7日	(74) 代理人	弁理士 酒井 一
		審査官	安齋 美佐子

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 酸素吸収・放出能を有する酸化セリウム及びその製造法

1

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】 400~700 において、100 μm o l / g 以上の酸素吸収・放出能を有する酸化セリウム。

【請求項2】 硝酸セリウム水溶液と、重炭酸アンモニウム水溶液とを混合して、炭酸セリウム塩沈澱物を調製した後、100~150 において、該炭酸セリウム塩沈澱物を水熱処理し、次いで得られた塩基性炭酸塩及び/又はモノオキシ炭酸塩を、300 以上で焼成することを特徴とする請求項1記載の酸化セリウムの製造法。 10

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、排ガス清浄用触媒、セラミックス等に利用可能であり、特に優れた酸素吸収・放出能を有する酸化セリウム及びその製造法に関する。

2

【0002】

【従来の技術】 従来、酸化セリウムは、排ガス清浄用触媒、セラミックス等として大量に使用されており、例えば触媒分野においては、酸化雰囲気下で酸素を吸収し、還元雰囲気下で酸素を放出するという酸化セリウムの特性を利用して、HC、CO、NOxに対する浄化率の向上等が行われており、またセラミックス分野においては、前記酸化セリウムの特性を利用して、固体電解質のような導電性セラミックス等に利用されている。このような従来の酸化セリウムは、通常、例えばセリウムの硝酸塩溶液又は塩酸塩溶液に、蔭酸若しくは重炭酸アンモニウムを添加し、得られる沈澱物をろ別、洗浄、乾燥及び焼成する方法等により製造されている。しかしながら、前記方法等により製造された従来の酸化セリウムは、酸素吸収・放出能を有するものの、その性能は、酸

化セリウムの使用最適温度(400~700)において50 $\mu\text{mol/g}$ 程度以下であり、十分な酸素を吸収・放出できないという欠点を有する。従って、更に優れた酸素吸収・放出能を有する酸化セリウムの開発が望まれている。

【0003】しかしながら、前記方法等により製造された従来の酸化セリウムは、酸素吸収・放出能を有するものの、その性能は、酸化セリウムの使用最適温度(400~700)において50 $\mu\text{mol/g}$ 程度以下であり、十分な酸素を吸収・放出できないという欠点を有する。従って、更に優れた酸素吸収・放出能を有する酸化セリウムの開発が望まれている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】従って本発明の目的は、特に優れた酸素吸収・放出能を有する新規な酸化セリウム及びその製造法を提供することにある。

【0005】本発明の別な目的は、特に優れた酸素吸収・放出能を有する酸化セリウムを、再現性良く、且つ容易に調製することが可能な製造法を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明によれば、400~700において、100 $\mu\text{mol/g}$ 以上の酸素吸収・放出能を有する酸化セリウムが提供される。

【0007】また本発明によれば、硝酸セリウム水溶液と、重炭酸アンモニウム水溶液とを混合して、炭酸セリウム塩沈澱物を調製した後、100~150において、該炭酸セリウム塩沈澱物を水熱処理し、次いで得られた塩基性炭酸塩及び/又はモノオキシ炭酸塩を、300以上で焼成することを特徴とする前記酸化セリウムの製造法が提供される。

【0008】以下本発明を更に詳細に説明する。

【0009】本発明の酸素吸収・放出能を有する酸化セリウム(以下単に酸化セリウムと称す)は、還元又は酸化性の雰囲気下において、還元又は酸化反応を引き起こす400~700の温度範囲において、100 $\mu\text{mol/g}$ 以上、好ましくは140 $\mu\text{mol/g}$ 以上の酸素吸収・放出能を有することを特徴とする。

【0010】本発明の酸化セリウムは、前記酸素吸収・放出能を有しておれば特に限定されるものではなく、その形状は、例えば球形、立方型等であるのが好ましい。また粒径は、0.1~0.5 μm であるのが好ましい。更に800における比表面積は、好ましくは30 m^2/g 以上、特に好ましくは50 m^2/g 以上であるのが望ましい。

【0011】本発明の酸化セリウムを調製するには、まず硝酸セリウム水溶液と、重炭酸アンモニウム水溶液とを混合し、炭酸セリウム塩沈澱物を得る。この際混合順序は、硝酸セリウム水溶液に、重炭酸アンモニウム水溶液を添加しても、また重炭酸アンモニウム水溶液に、硝

酸セリウム水溶液を添加混合しても良い。該硝酸セリウム水溶液の濃度は、好ましくは30~200 g/l 、特に好ましくは50~100 g/l の範囲であり、該重炭酸アンモニウム水溶液の濃度は、好ましくは50~200 g/l 、特に好ましくは100~150 g/l の範囲である。また硝酸セリウム水溶液と重炭酸アンモニウム水溶液との混合割合は、各水溶液中に含有される硝酸セリウム及び重炭酸アンモニウムの重量比で1:1.4~3の範囲であるのが好ましい。この際得られる炭酸セリウム塩は、例えば $\text{Ce}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 等である。

【0012】次いで前記炭酸セリウム塩沈澱物を、100~150の温度範囲において水熱処理を行い、 $\text{Ce}(\text{OH})(\text{CO}_3) \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 等の塩基性炭酸塩及び/又は $\text{Ce}_2\text{O}(\text{CO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 等のモノオキシ炭酸塩を得る。前記水熱処理は、通常の水熱処理と同様に、オートクレーブ等により行うことができ、その処理時間は、好ましくは0.5~2時間の範囲である。水熱処理の温度が、100未満の場合には、完全に塩基性炭酸塩又はモノオキシ炭酸塩が得られず、150を超えると結晶成長が激しく、性能劣化が生じるので前記温度範囲とする必要がある。

【0013】次に、前記塩基性炭酸塩及び/又はモノオキシ炭酸塩を、300以上、好ましくは300~400において焼成することにより本発明の酸化セリウムを製造することができる。前記焼成温度が300未満の場合には、完全に CeO_2 に変化しない。またこの際の焼成時間は4~10時間行うのが好ましい。

【0014】本発明の製造法により得られる酸化セリウムは、そのまま使用することもできるが、例えばジルコニウム、アルミニウム、アルカリ土類金属の酸化物等と同時に用いることもできる。

【0015】

【発明の効果】本発明の酸化セリウムは、400~700の温度範囲において、100 $\mu\text{mol/g}$ 以上の酸素吸収・放出能を有するので、従来の酸化セリウムに代えて触媒分野及びセラミックス分野において極めて有用である。また本発明の製造法では、優れた酸素吸収・放出能を有する本発明の酸化セリウムを、再現性良く容易に製造することができる。

【0016】

【実施例】以下本発明を実施例により更に詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0017】

【実施例1】高純度硝酸セリウム溶液(三徳金属工業株式会社製、純度99.9%)を水に溶解して調製した、酸化セリウム換算濃度50 g/l の硝酸セリウム水溶液1 l に、別に調製した重炭酸アンモニウム濃度150 g/l の重炭酸アンモニウム水溶液1 l を添加混合し、リン片状の炭酸セリウム塩沈澱物を含むスラリーを2300 g 得た。得られた沈澱物を、オートクレーブに入れ、135において1時間水熱処理を行い、塩基性炭酸セ

5

リウム塩とモノオキシ炭酸セリウム塩の混合物を含むスラリーを2200g得た。得られた混合物を300で4時間焼成し、比表面積が $120\text{m}^2/\text{g}$ 、800再焼成後比表面積 $46.2\text{m}^2/\text{g}$ の酸化セリウムを50g得た。得られた酸化セリウムの酸素吸収・放出量を測定するために、筒状炉中に、得られた酸化セリウム1gを仕込み、水素ガス及び酸素ガスを流し込みながら、ガスクロマトグラフィーにより測定したところ、酸素吸収*

6

*・放出能は、400~700において、 $100\mu\text{mol}/\text{g}$ であった。

【0018】

【実施例2】重炭酸アンモニウム水溶液に、硝酸セリウム水溶液を添加混合した以外は、実施例1と同様に酸化セリウムを製造し、酸素吸収・放出量を測定した。その結果得られた酸化セリウムの酸素吸収・放出能は、400~700において、 $100\mu\text{mol}/\text{g}$ であった。

フロントページの続き

(56)参考文献 特開 昭55-18421(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl.⁶,DB名)

C01F 17/00

B01J 20/06

B01J 23/10 ZAB

C04B 35/50

WPI(DIALOG)