

(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2015-93227

(P2015-93227A)

(43) 公開日 平成27年5月18日(2015.5.18)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
B O 1 J 23/656 (2006.01)	B O 1 J 23/64	1 O 4 A 3 G O 9 1
B O 1 D 53/94 (2006.01)	B O 1 D 53/36	1 O 3 B 4 D O 4 8
F O 1 N 3/10 (2006.01)	F O 1 N 3/10	Z A B A 4 G 1 6 9
F O 1 N 3/28 (2006.01)	F O 1 N 3/28	3 O 1 A

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 15 頁)

(21) 出願番号	特願2013-233142 (P2013-233142)	(71) 出願人	000002082
(22) 出願日	平成25年11月11日 (2013.11.11)		スズキ株式会社
			静岡県浜松市南区高塚町300番地
		(74) 代理人	100099623
			弁理士 奥山 尚一
		(74) 代理人	100096769
			弁理士 有原 幸一
		(74) 代理人	100107319
			弁理士 松島 鉄男
		(74) 代理人	100114591
			弁理士 河村 英文
		(74) 代理人	100125380
			弁理士 中村 綾子
		(74) 代理人	100142996
			弁理士 森本 聡二

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 排ガス浄化触媒とその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 スライトリーンでの運転時は従来の三元触媒と同等のH CとC Oの浄化率を得ながら特に高いN O xの浄化率を達成し、かつ、ストイキオメトリーでの運転時は高い低温活性が得られる排ガス浄化触媒を提供する。

【解決手段】 O S C材およびO S C材とアルミナ粉末との混合粉末から選択される担体に、白金、パラジウム、およびロジウムからなる群から選択される少なくとも1種以上の貴金属が担持され、マンガン酸化物がさらに担持された排ガス浄化触媒を提供する。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

OSC 材および OSC 材とアルミナ粉末との混合粉末から選択される担体に、白金、パラジウム、およびロジウムからなる群から選択される少なくとも 1 種以上の貴金属が担持され、マンガン酸化物がさらに担持された排ガス浄化触媒。

【請求項 2】

マンガン酸化物の担持量が、担体 100 質量部に対してマンガン元素換算で 1 ~ 7 質量部である、請求項 1 に記載の排ガス浄化触媒。

【請求項 3】

マンガン酸化物の担持量が、担体 100 質量部に対してマンガン元素換算で 4 ~ 5 質量部である、請求項 1 または 2 に記載の排ガス浄化触媒。

10

【請求項 4】

前記貴金属の担持量が、担体 100 質量部に対して 0 . 1 ~ 5 質量部である、請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の排ガス浄化触媒。

【請求項 5】

前記 OSC 材が、セリウム酸化物、セリウムとジルコニウムとの複合酸化物、ならびにセリウム酸化物またはセリウムとジルコニウムとの複合酸化物にランタン、ネオジム、プラセオジム、およびイットリウムからなる群より選択される少なくとも 1 種以上の希土類金属をさらに複合させた複合酸化物からなる群から選択される 1 種以上である、請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の排ガス浄化触媒。

20

【請求項 6】

請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載の排ガス浄化触媒を備えるガソリンエンジン用の排ガス浄化装置。

【請求項 7】

OSC 材および OSC 材とアルミナ粉末との混合粉末から選択される担体に、白金、パラジウム、およびロジウムからなる群から選択される少なくとも 1 種以上の貴金属を担持させる工程と、

前記貴金属が担持された担体にマンガン酸化物をさらに担持させる工程とを含む、排ガス浄化触媒の製造方法。

【発明の詳細な説明】

30

【技術分野】**【0001】**

本発明は、排ガス浄化触媒とその製造方法に関する。

【背景技術】**【0002】**

近年、自動車の排気ガス規制の強化、CO₂ 削減の問題により、自動車の燃費改善技術の開発が進んでいる。ガソリンエンジンでは、燃費向上のため、空気と燃料との混合気がストイキオメトリ（混合気の空燃比 14 . 7、理論空燃比）よりも、僅かに空気過剰であるスライトリーン（混合気の空燃比 14 . 8 程度）な状態での運転が提案されている。これに伴い、このような運転に対応した排ガス浄化触媒の開発の必要性が生じてきた。

40

【0003】

自動車から排出される排ガスに含まれる窒素酸化物（NO_x）、炭化水素（HC）、一酸化炭素（CO）等の有害成分の浄化のため、従来より三元触媒が採用されてきた。三元触媒は、セラミックスや金属をハニカム状に成型したものを基材として、基材の表面にアルミナ等の多孔質な無機材料をコーティングし、さらにその表層部に活性成分として微量の貴金属を担持させることにより製造される。三元触媒は、NO_xを還元し、HC および CO を酸化することにより浄化する。

【0004】

また、ストイキオメトリ領域から空燃比 20 程度までのリーン領域での運転で排出される排ガス浄化のための触媒として、NO_x 吸蔵還元触媒が知られている。例えば、特許

50

文献 1 には、未浄化の NO_x が放出されることを防止するための、 NO_x 吸蔵還元触媒を用いた排気浄化装置およびその制御方法が記載されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献 1】特開 2000 - 110616 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

しかし、リーン領域やスライトリーン領域などの空気過剰の混合気での運転では、排ガスの NO_x 浄化率を高めるのが困難であった。混合気がリーンな状態で運転される内燃機関の代表格であるディーゼルエンジンは、高い燃費効率を有する一方、リーン故に NO_x 浄化が困難であり、その排気浄化装置は、酸化触媒や NO_x 吸蔵還元触媒など複数の触媒が多段階化された、非常に複雑な、かつ高重量な、高コストな構成となっていた。例えば、特許文献 1 に記載される排気浄化装置は、前段触媒と NO_x 吸蔵還元触媒が配置された後段触媒の 2 段構成であり、構造が複雑であった。また、 NO_x 吸蔵還元触媒の NO_x 吸蔵量には上限があるため、 NO_x を吸蔵しきれなくなる前に、余剰の燃料を噴射するリッチスパイクが必要になるなど、高い NO_x 浄化率を得るためには極めて複雑なエンジン制御が必要であった。

【0007】

スライトリーンで運転されるガソリンエンジンの燃費効率は、ストイキオメトリーで運転されるガソリンエンジンよりも優れるが、ディーゼルエンジンには一般的に及ばない。そのため、スライトリーンで運転されるガソリンエンジンに、ディーゼルエンジンと同等の排気浄化装置を組み合わせた場合、排気の浄化は可能であっても、コストに見合った燃費効果が得られないという問題があった。よって、スライトリーンで運転されるガソリンエンジンには、ストイキオメトリーで運転されるガソリンエンジンと同等の、単段の触媒でも排気を浄化できる、低コストで単純な排ガス浄化触媒が必要であった。

【0008】

ここで、従来の三元触媒は、空燃比がストイキオメトリーのときに浄化性能が最も高く、スライトリーンでの運転時は HC と CO に対して高い浄化性能を示すものの、 NO_x の浄化性能が著しく低下していた。これは、 HC と CO は酸化されることにより浄化されるため、空気過剰の場合はむしろ浄化が促進されるが、 NO_x は還元されることにより浄化されるため、空気過剰の場合は浄化が難しいためである。また、スライトリーンで運転されるガソリンエンジンにおいても、冷機始動する際は安定した燃焼を得るため、暖機までの間ストイキオメトリーで運転されるが、従来の三元触媒は低温活性が低かった。よって、スライトリーンにおいても NO_x の優れた浄化性能を持ち、かつ、ストイキオメトリーにおいて低温活性が高い排ガス浄化触媒の開発が必要であった。

【0009】

本発明は、上記問題点に鑑みてなされたものであり、スライトリーンでの運転時は従来の三元触媒と同等の HC と CO の浄化率を得ながら特に高い NO_x の浄化率を達成し、かつ、ストイキオメトリーでの運転時は高い低温活性が得られる排ガス浄化触媒を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0010】

上記目的を達成するため、本発明は、排ガス浄化触媒であって、OSC 材および OSC 材とアルミナ粉末との混合粉末から選択される担体に、白金、パラジウム、およびロジウムからなる群から選択される少なくとも 1 種以上の貴金属が担持され、マンガン酸化物がさらに担持されている。

【0011】

本発明に係る排ガス浄化触媒は、その一態様において、マンガン酸化物の担持量が、担

10

20

30

40

50

体 1 0 0 質量部に対してマンガン元素換算で 1 ~ 7 質量部であることが好適である。

【 0 0 1 2 】

本発明に係る排ガス浄化触媒は、その一態様において、マンガン酸化物の担持量が、担体 1 0 0 質量部に対してマンガン元素換算で 4 ~ 5 質量部であることが好適である。

【 0 0 1 3 】

本発明に係る排ガス浄化触媒は、その一態様において、前記貴金属の担持量が、担体 1 0 0 質量部に対して 0 . 1 ~ 5 質量部であることが好適である。

【 0 0 1 4 】

本発明に係る排ガス浄化触媒は、その一態様において、前記 O S C 材が、セリウム酸化物、セリウムとジルコニウムとの複合酸化物、ならびにセリウム酸化物またはセリウムとジルコニウムとの複合酸化物にランタン、ネオジム、プラセオジム、およびイットリウムからなる群より選択される少なくとも 1 種以上の希土類金属をさらに複合させた複合酸化物からなる群から選択される 1 種以上であることが好適である。

10

【 0 0 1 5 】

本発明は、別の側面において、ガソリンエンジン用の排ガス浄化装置であって、上記排ガス浄化触媒を備えている。

【 0 0 1 6 】

本発明は、別の側面において、排ガス浄化触媒の製造方法であって、O S C 材および O S C 材とアルミナ粉末との混合粉末から選択される担体に、白金、パラジウム、およびロジウムからなる群から選択される少なくとも 1 種以上の貴金属を担持させる工程と、前記貴金属が担持された担体にマンガン酸化物をさらに担持させる工程とを含む。

20

【発明の効果】

【 0 0 1 7 】

本発明は、スライトリーンでの運転時は従来の三元触媒と同等の H C と C O の浄化率を得ながら特に高い N O x の浄化率を達成し、かつ、ストイキオメトリーでの運転時は高い低温活性が得られる排ガス浄化触媒を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【 0 0 1 8 】

【図 1】図 1 は、X R D 回析チャートを示す図である。

【図 2】図 2 は、スライトリーン、5 0 0 における浄化率を示すグラフである。

30

【図 3】図 3 は、スライトリーン、5 0 0 における浄化率を示すグラフである。

【図 4】図 4 は、酸素吸蔵量測定の概要を説明する図である。

【図 5】図 5 は、酸素吸蔵量を示すグラフである。

【図 6】図 6 は、酸素吸蔵量を示すグラフである。

【図 7】図 7 は、ストイキオメトリーにおける 5 0 % 浄化率温度を示すグラフである。

【図 8】図 8 は、ストイキオメトリーにおける 5 0 % 浄化率温度を示すグラフである。

【図 9】図 9 は、B E T 比表面積を示すグラフである。

【発明を実施するための形態】

【 0 0 1 9 】

以下、本発明に係る排ガス浄化触媒およびその製造方法について詳細に説明する。本発明に係る排ガス浄化触媒は、O S C 材および O S C 材とアルミナ粉末との混合粉末から選択される担体に、白金、パラジウム、およびロジウムからなる群から選択される少なくとも 1 種以上の貴金属が担持され、マンガン酸化物がさらに担持されている。

40

【 0 0 2 0 】

担体としては、酸素吸放出能を有する材料（以下、O S C 材という）を使用する。O S C 材は、排ガス浄化触媒に一般的に用いられているものであれば特に限定されないが、好ましくは、セリウム酸化物（ CeO_2 ）、セリウムとジルコニウムとの複合酸化物（ $Ce_xZr_{(1-x)}O_2$ （式中、 $0.05 < x < 1$ である。））、ならびにセリウム酸化物またはセリウムとジルコニウムの複合酸化物にさらにランタン、ネオジム、プラセオジム、およびイットリウムからなる群より選択される少なくとも 1 種以上の希土類金属を複合

50

させた複合酸化物からなる群から選択される１種以上である。セリウム酸化物は、 Ce^{3+} 、 Ce^{4+} の価数変化により酸素吸蔵放出性能を持ち、排ガス浄化触媒に必要な耐熱性も有する。セリウムとジルコニウムとの複合酸化物は、耐熱性がより高く、酸素吸蔵放出の速度も高い。セリウムとジルコニウムの複合酸化物における組成比は、 $Ce_xZr_{(1-x)}O_2$ において $0.05 < x < 1$ であり、これは複合酸化物に占めるCeの重量比率が $5.6 \sim 81.4$ 質量%、Zrが $0 \sim 68.9$ 質量%に相当する。これは、 $x < 0.05$ ではCeが少なすぎ、OSC性能が不十分となる場合があるためである。セリウム酸化物またはセリウムとジルコニウムとの複合酸化物に１種以上の希土類金属を複合させた複合酸化物もまた、耐熱性および酸素吸蔵放出の性能に優れている。セリウム酸化物またはセリウムとジルコニウムとの複合酸化物にランタン、ネオジム、プラセオジム、およびイットリウムからなる群から選択される１種以上の希土類金属を複合させる場合、それぞれの希土類金属元素の添加量は焼成後の複合酸化物中に $0.1 \sim 10$ 質量%とし、かつCeが 5.6 質量%（前述の $x = 0.05$ のときのCe量に対応）以上となるようにする。希土類金属の添加量が 0.1 質量%よりも少ないと前述した効果が得られない場合があり、また 10 質量%よりも多い場合は効果の向上が認められない場合があり、コスト増となるばかりであるためである。これらのOSC材を担体に用いることにより、触媒の耐熱性が向上し、さらに酸素吸蔵放出速度を向上させ触媒反応を促進させることができる。

10

【0021】

セリウムとジルコニウムとの複合酸化物またはこれに１種以上の希土類金属をさらに複合させた複合酸化物は、任意の方法により製造することができるが、例えば、複合酸化物を構成する元素の硝酸塩（例えば硝酸Ce、硝酸Zr、硝酸La等）からなる混合水溶液に、過剰量のアルカリ性溶液を加え、共沈殿物を焼成することにより得ることができる。アルカリ水溶液としては、例えばアンモニア水溶液、水酸化ナトリウム水溶液、水酸化カリウム水溶液を使用することができ、好ましくは、アルカリ水溶液由来の残留物が焼成時に除去されるため、アンモニア水溶液を使用する。共沈物の焼成は、好ましくは $300 \sim 800$ 、より好ましくは $500 \sim 800$ で、 $1 \sim 24$ 時間実施することができる。焼成温度が 800 より高いと、シンタリングによる比表面積減少の悪影響が出る場合があり、 300 より低いと酸化物の複合化が不十分である場合がある。

20

【0022】

担体は、OSC材とアルミナ粉末との混合粉末であってもよい。アルミナ粉末は、多孔質性であり、ガス拡散性に優れるため、触媒のガスとの接触機会が増加し、浄化率を高めることができる。さらに、アルミナ粉末は、耐熱性に優れるため、担体にアルミナ粉末を混合することにより、触媒の耐熱性を向上させることができる。OSC材とアルミナ粉末との混合粉末を担体として使用する場合は、アルミナ粉末の混合粉末に対する割合を、 $10 \sim 90$ 質量%とすることが好適である。アルミナ粉末の割合をこの範囲とすることにより、ガス拡散性および耐熱性に関する十分な効果が得ることができる。

30

【0023】

担体に担持される貴金属は、白金、パラジウム、およびロジウムからなる群から選択される。貴金属は、１種を単独で使用してもよく、２種以上を組み合わせ使用してもよい。貴金属の担持量は、担体 100 質量部に対して $0.1 \sim 5$ 質量部%とすることが好ましい。担持量が 0.1 質量部以下であると十分な触媒性能が得られない場合があるためである。また、担持量が 5 質量部を超えると触媒性能の低下はないものの、担持量の増加に見合った性能の向上が認められなくなり、コストが増加するためである。白金、パラジウム、およびロジウムは、耐熱性が高いため、 900 以上の高温に曝されるガソリンエンジン用の排ガス浄化触媒に使用しても、熱負荷による劣化を受けにくい。

40

【0024】

マンガン酸化物は、貴金属が担持された担体にさらに担持される。マンガン酸化物は、 MnO_2 の化学式で表される。担持されたマンガン酸化物の平均粒径は、排ガス浄化触媒のX線回折測定で影響がない程度の大きさ、例えば 100 nm以下であることが好ましい。本発明者らは、マンガン酸化物を担持することにより、スライトリーンの混合気におい

50

ても、高い NO_x 浄化率を示すとともに、 HC および CO に対しても高い浄化率を示す排ガス浄化触媒が得られることを初めて見出した。この詳細なメカニズムは明らかではないが、(a)担持されたマンガン酸化物とOSC材との接点が酸素の通り道となること、(b)マンガン酸化物自身の酸化還元による触媒作用が追加されること、(c)担持されたマンガン酸化物が拡散障壁となり、貴金属の拡散および粗大化が抑制されることによって活性表面積が維持されること、(d)貴金属の拡散・粗大化の抑制により酸素の通り道であるOSC材と貴金属粒子との接点の数が減少しにくいことなどによってOSC性能が向上することなどが、その理由と考えられる。

【0025】

このように、マンガン酸化物の担持量を増加させると、OSC性能の向上および貴金属の拡散・粗大化の抑制に起因して触媒性能が向上する効果が得られるが、その一方で、担体の比表面積の低下に起因して触媒性能の低下を招く場合がある。よって、触媒性能は、OSC性能の向上および貴金属の拡散・粗大化の抑制と、担体の比表面積の低下とのトレードオフによって決定される。マンガン酸化物の担持量が少なすぎると、OSC性能の向上および貴金属の拡散・粗大化の抑制の効果がないたため触媒性能の向上は期待することができない場合があり、マンガン酸化物の担持量が多過ぎると、OSC性能の向上および貴金属の拡散・粗大化の抑制はなされるものの、比表面積が著しく低下する場合がある。よって、マンガン酸化物の担持量は、担体100質量部に対して、マンガン元素換算で好ましくは1~7質量部であり、より好ましくは4~5質量部である。

【0026】

本発明に係る排ガス浄化触媒は、任意にバリウムをさらに担持していてもよい。バリウムをさらに担持することにより、触媒に NO_x 吸蔵能力を付与できるため、空燃比が一時的にリーン側に急変した場合などの過渡 NO_x をトラップできるようになり、触媒のロバストネスが向上するという効果がある。一方でバリウムは電気陰性度が0.89と極めて低く、貴金属との間の相互作用が強力なため、バリウムと接している貴金属を酸化物状態に保ちやすく、貴金属の活性の発現を妨げる作用もある。これらを勘案して担持量は、担体100質量部に対してBa換算で5~15質量部とすることが好適である。5質量部よりも少ないと NO_x 吸蔵能力が十分でない場合があり、15質量部より多いと活性低下が顕著になる場合があるためである。担持後のバリウムの形態は酸化バリウム(BaO)や炭酸バリウム(BaCO_3)、硫酸バリウム(BaSO_4)が好ましく、 NO_x を多く吸着する点から酸化バリウムか炭酸バリウムが特に好ましい。

【0027】

本発明に係る排ガス浄化触媒は、ガソリンエンジン用の排ガス浄化装置内に備えられ、スライトリーンで運転するガソリンエンジンの排ガスの浄化に使用される。本発明に係る排ガス浄化触媒は、他の触媒と組み合わせずに単独で使用されても、スライトリーンでの運転時に、 HC と CO のみならず、 NO_x も高い浄化率で浄化することができる。従って、本発明に係る排ガス浄化触媒を使用すれば、排ガス浄化装置を、触媒単段のみの、単純かつ軽量の構成とすることができる。一方、従来の三元触媒は、スライトリーンでの運転時に NO_x の浄化性能が著しく低下していたため、従来の排ガス浄化装置は、三元触媒または HC および CO を浄化するための酸化触媒と、 NO_x を浄化するための NO_x 吸蔵触媒や尿素噴射システムなどと組み合わせた複雑な構成とする必要があり、高重量かつ高コストという問題があった。しかし、本発明に係る排ガス浄化触媒は、 NO_x 吸蔵触媒を用いる必要がないため、吸蔵された NO_x を浄化するためのリッチスパイク制御が不要となり、エンジン制御が単純になるという利点がある。さらに、リッチスパイクのための余剰な燃料噴射が不要となるため、さらなる燃費向上にもつながる。

【0028】

次に、本発明に係る排ガス浄化触媒を製造する方法について説明する。本発明に係る排ガス浄化触媒は、担体に貴金属を担持させる工程と、該担体にマンガン酸化物をさらに担持させる工程とを含む。

【0029】

担体に貴金属を担持させる工程では、OSC材およびOSC材とアルミナ粉末との混合粉末から選択される担体に、白金、パラジウム、およびロジウムからなる群から選択される少なくとも1種以上の貴金属を担持させる。担持工程では、担体を、貴金属溶液に浸漬させ、静置することにより、貴金属の前駆体化合物を担体に付着させる。静置は、例えば、1～24時間行う。次いで、貴金属の前駆体化合物が付着した担体を、乾燥、焼成することにより、貴金属を担体上に固定化する。焼成は、好ましくは150～800の温度で行う。焼成温度が150未満であると固定化が十分ではなく、次の工程でマンガン酸化物を担持させる際に、マンガン溶液中に貴金属が溶出してしまう場合がある。焼成温度が800を超えると、熱劣化による触媒性能が低下する場合がある。焼成は、好ましくは1～24時間行う。焼成により、担体上に貴金属粒子を固着させることができる。

10

【0030】

白金溶液としては、例えば、ジニトロジアミン白金、ヘキサヒドロキシ白金酸、塩化白金、硝酸白金などの溶液を用いることができる。パラジウム溶液としては、例えば、硝酸パラジウム、塩化パラジウムなどの溶液を用いることができる。ロジウム溶液としては、硝酸ロジウム、塩化ロジウム、酢酸ロジウム（二量体、単量体）などの溶液を用いることができる。貴金属溶液の濃度は、例えば、0.001～20質量%とすることが好適である。

【0031】

担体にマンガン酸化物をさらに担持させる工程では、貴金属が担持された上記担体に、マンガン酸化物をさらに担持させる。担持工程では、貴金属が担持された担体を、マンガン溶液に浸漬させ、静置することにより、マンガン酸化物の前駆体化合物を担体に付着させる。マンガン溶液としては、硝酸マンガン、塩化マンガン、硫酸マンガン、各種マンガン酸塩などの溶液を用いることができる。マンガン溶液の濃度は、例えばマンガン元素換算で0.01～20質量%とすることができ。静置は、例えば、5分間～24時間行う。次いで、マンガン酸化物の前駆体化合物が付着した担体を、乾燥、焼成することにより、マンガン酸化物を担体上に固定化する。焼成は150～800、好ましくは、300～800の温度で行う。150よりも温度が低い場合は、乾燥速度が遅くなり、溶液の残存箇所にマンガンが濃縮することで、マンガン酸化物の分布が不均一となり、かつ粒子径も大きくなってしまう場合があるためであり、300よりも高いほうがより望ましい。また800よりも温度が高い場合はシンタリングにより比表面積が現象減少するなどの熱劣化が生じる場合があるためである。焼成は、好ましくは1～24時間行う。この工程により、排ガス浄化触媒のX線回折測定で影響がない程度の大きさ、例えば100nm以下の平均粒径のマンガン酸化物を均一な粒子分布で担持させることができる。

20

30

【0032】

本発明に係る排ガス浄化触媒の製造方法は、任意に、バリウムをさらに担持させる工程を含んでもよい。バリウムをさらに担持させる工程は、貴金属およびマンガンが担持された担体をバリウム溶液に浸漬、静置した後に、乾燥、焼成することにより行うことができる。バリウム溶液としては、例えば、酢酸バリウム、硝酸バリウム、酸化バリウムを用いることができる。バリウム溶液の濃度は、例えばバリウム元素換算で0.05～20質量%とすることができ。

40

【0033】

本発明に係る排ガス浄化触媒の製造方法では、貴金属とマンガン酸化物との担体に担持する順番を、先に貴金属を担持し、マンガン酸化物の担持を後にする必要がある。マンガン酸化物を貴金属よりも先に担持すると、マンガン酸化物上にも貴金属が担持されることになり、マンガン酸化物上に担持された貴金属が粗大化しやすいためである。その原因としては、マンガンの電気陰性度（1.61）が、OSC材主成分のセリウムやジルコニウムの電気陰性度（セリウム：1.12、ジルコニウム：1.33）よりも大きいことにより、マンガン酸化物と貴金属との間に働く相互作用が、OSC材と貴金属との間に働く相互作用よりも小さくなるためである。また、担体に混合されるアルミナの電気陰性度（1.55）は、マンガンの電気陰性度と同程度であるため、マンガン酸化物と貴金属と間の

50

相互作用は、アルミナと貴金属との間の相互作用と同程度であるものの、マンガン酸化物はアルミナに比べて表面積が小さいため、マンガン酸化物上では貴金属が粗大化しやすくなる。

【 0 0 3 4 】

本発明に係る排ガス浄化触媒の製造方法によれば、スライトリーンでの運転時は従来の三元触媒と同等のHCとCOの浄化率を得ながら特に高いNO_xの浄化率を達成し、かつ、ストイキオメトリーでの冷気始動時には高い低温活性が得られる排ガス浄化触媒を提供することができる。

【 実施例 1 】

【 0 0 3 5 】

以下に、本発明を実施例によってさらに具体的に示すが、本発明に係る排ガス浄化触媒およびその製造方法は下記実施例によって制限されるものではない。

【 0 0 3 6 】

[ハニカム担体]

物質質量比がCe/Zr = 3/7であるセリウムとジルコニウムとの複合酸化物から成るOSC材粉末400gとアルミナ粉末200gとイオン交換水600gとを混合してスラリー化し、これを高さ50mm、直径25mmの円筒状のハニカム基材(容積0.025L)にコートし、500℃で1時間焼成することでハニカム担体を作製した。ハニカム基材に対するコート量は280g/Lとした。

【 0 0 3 7 】

[実施例 1]

ハニカム担体を、白金元素換算で0.076g/Lのジニトロジアミン白金溶液50mLに浸漬し24時間静置することで白金をハニカム担体に吸着させ、担体に残った余分な水分を除去し、次いでパラジウム元素換算で1.47g/Lの硝酸パラジウム溶液50mLに浸漬し24時間静置することでパラジウムをハニカム担体に吸着させ、担体に残った余分な水分を除去し、次いでロジウム元素換算で0.147g/Lの硝酸ロジウム溶液50mLに浸漬し24時間静置することでロジウムをハニカム担体に吸着させ、担体に残った余分な水分を除去して500℃で1時間焼成し、0.15g/Lの白金、0.29g/Lのパラジウム、および0.29g/Lのロジウムを担持した。次に貴金属が担持されたハニカム担体を、マンガン元素換算で15g/Lの硝酸マンガン溶液に浸漬し5分間静置した後、担体に残った余分な溶液を除去して500℃で1時間焼成し、マンガン元素換算で3.3g/Lのマンガン酸化物を担持した。担持量を担体(OSC粉末とアルミナ粉末の混合粉末であり、ハニカム基材を含まない。以下の実施例および比較例においても同様。)100質量部に対する質量部で表すと、白金0.05質量部、パラジウム1.04質量部、ロジウム0.10質量部、マンガン酸化物はマンガン元素換算で1.1質量部となる。

【 0 0 3 8 】

[実施例 2]

実施例1と同様の方法で白金およびパラジウムおよびロジウムをハニカム担体に担持し、次いでマンガン元素換算で30g/Lの硝酸マンガン溶液に浸漬し5分間静置した後、担体に残った余分な溶液を除去して500℃で1時間焼成し、マンガン元素換算で6.5g/Lのマンガン酸化物を担持した。担持量を担体100質量部に対する質量部で表すと、白金0.05質量部、パラジウム1.04質量部、ロジウム0.10質量部、マンガン酸化物はマンガン元素換算で2.3質量部となる。

【 0 0 3 9 】

[実施例 3]

実施例1と同様の方法で白金およびパラジウムおよびロジウムをハニカム担体に担持し、次いでマンガン元素換算で60g/Lの硝酸マンガン溶液に浸漬し5分間静置した後、担体に残った余分な溶液を除去して500℃で1時間焼成し、マンガン元素換算で13.0g/Lのマンガン酸化物を担持した。担持量を担体100質量部に対する質量部で表す

10

20

30

40

50

と、白金 0.05 質量部、パラジウム 1.04 質量部、ロジウム 0.10 質量部、マンガン酸化物はマンガン元素換算で 4.6 質量部となる。

【0040】

[実施例 4]

実施例 1 と同様の方法で白金およびパラジウムおよびロジウムをハニカム担体に担持し、次いでマンガン元素換算で 90 g / L の硝酸マンガン溶液に浸漬し 5 分間静置した後、担体に残った余分な溶液を除去して 500 で 1 時間焼成し、マンガン元素換算で 19.6 g / L のマンガン酸化物を担持した。担持量を担体 100 質量部に対する質量部で表すと、白金 0.05 質量部、パラジウム 1.04 質量部、ロジウム 0.10 質量部、マンガン酸化物はマンガン元素換算で 7.0 質量部となる。

10

【0041】

[比較例 1]

前述のハニカム担体に、白金を 0.15 g / L、パラジウムを 2.9 g / L、ロジウムを 0.29 g / L となるように担持した後 500 で 1 時間焼成した。担持量を担体 100 質量部に対する質量部で表すと、白金 0.05 質量部、パラジウム 1.04 質量部、ロジウム 0.10 質量部となる。マンガン酸化物が担持されていない以外は実施例 1 と同じであり、三元触媒として一般的な組成である。

【0042】

実施例 1 ~ 4 および比較例 1 の排ガス浄化触媒の触媒担持量を表 1 に示す。

【表 1】

20

表 1. 触媒担持量 (質量部)

	Mn 担持量 (質量部)	Pt 担持量 (質量部)	Pd 担持量 (質量部)	Rh 担持量 (質量部)
実施例 1	1.1	0.05	1.04	0.10
実施例 2	2.3	0.05	1.04	0.10
実施例 3	4.6	0.05	1.04	0.10
実施例 4	7.0	0.05	1.04	0.10
比較例 1	0.0	0.05	1.04	0.10

30

【0043】

実施例 1 および比較例 1 について X 線回折測定を行った (Cu - K 線)。回折チャートを図 1 に示す。実施例 1 と比較例 1 の回折チャートはマンガン酸化物の担持の有無があるにもかかわらず一致していた。これは、マンガン酸化物が回折に寄与していないこと、すなわちマンガン酸化物の形態がごく微細な粒子状であることを示している。マンガン酸化物の粒子径は 100 nm 程度以下と考えられる。

【0044】

[浄化率の測定]

実施例 1 ~ 4 および比較例 1 の触媒に対して、大気中で 900 にて 20 時間保持する耐久を施した後、スライトリーンにおける触媒性能の評価を行った。一酸化窒素 (NO)、プロピレン (C₃H₆)、プロパン (C₃H₈)、一酸化炭素 (CO)、酸素 (O₂)、二酸化炭素 (CO₂)、水 (H₂O)、窒素 (N₂) よりなる、空燃比 14.8 のスライトリーンな排ガスを模擬したモデルガスを触媒に空間速度 90000 / h で流通し、触媒通過前後のモデルガス中の各成分の濃度比から浄化率を以下の式により算出し、その結果を図 2 および図 3 に示す。モデルガス温度は 500 とした。具体的なモデルガスの組成は表 2 に示す。なお、モデルガスの空燃比は、等量比 1 のモデルガス組成が空燃比 14.7 に相当するとして示したものである。

40

$$(\text{浄化率}) = 100 \times \{ 1 - (\text{触媒後濃度}) / (\text{触媒前濃度}) \}$$

50

【 0 0 4 5 】

【 表 2 】

表 2. スライトリーン（空燃比 14.8 相当）なモデルガスの組成

空燃比		14.8 相当
ベース ガス	N ₂ (ppm)	残部
	CO ₂ (%)	14.2
	O ₂ (%)	0
	NO (ppm)	3600
	NO ₂ (ppm)	0
	CO (ppm)	2196
	C ₃ H ₆ (ppm)	363
	C ₃ H ₈ (ppm)	182
	H ₂ O (%)	10
パータ ベーシ ョン (1Hz)	O ₂ (%)	1.78
	CO (ppm)	19162
	C ₃ H ₆ (ppm)	272
	C ₃ H ₈ (ppm)	136

10

20

【 0 0 4 6 】

図 2 に示されるように、マンガン酸化物を担持する実施例 1 ~ 4 の排ガス浄化触媒は、スライトリーンにおける窒素酸化物（NO_x）浄化率が向上していた。一方、従来の三元触媒に相当する比較例 1 は、窒素酸化物（NO_x）浄化率が不十分であることが示された。さらに、図 3 のグラフから、マンガン酸化物の担持量がマンガン元素換算で 1 質量部以上であると、スライトリーンにおける窒素酸化物（NO_x）の浄化率が高まり、4 質量部以上であるとほぼ 100% の浄化率となることが見出された。また、炭化水素（HC）、一酸化炭素（CO）の浄化率は、マンガン担持量に依らず、従来の三元触媒に相当する比較例 1 と同等であり、いずれも高い値であった。

【 0 0 4 7 】

30

[酸素吸蔵量の測定]

大気中で 900 にて 20 時間保持する耐久を施した後の触媒の酸素吸蔵量を調べた。酸素吸蔵量測定の概要を図 4 に示す。触媒 1 に対して、一酸化窒素（NO）、プロピレン（C₃H₆）、プロパン（C₃H₈）、一酸化炭素（CO）、酸素（O₂）、二酸化炭素（CO₂）、水（H₂O）、窒素（N₂）よりなる、空燃比 13.5 相当と 15.5 相当の排ガスを模擬したモデルガスを 45 秒毎に交互に空間速度 45000 / h でガス流路 12 中を流通し、触媒後に配した後側空燃比センサ出力 11 の、触媒前に配した前側空燃比センサ出力 10 に対する遅れ時間と、両センサの出力差から成る領域の面積（図 4 の斜線部分）から触媒の酸素吸蔵量を求めた。モデルガス温度は 500 とした。具体的なモデルガス組成を表 3 に示す。図 5 に示す結果から、マンガン酸化物を担持する実施例 1 ~ 4 の排ガス浄化触媒は、マンガン酸化物を担持しない比較例 1 の排ガス浄化触媒と比較して酸素吸蔵量が高いことが分かった。さらに、図 6 に示されるように、マンガン酸化物の担持量が増えるほど酸素吸蔵量が増加していること、すなわち OSC 性能が向上していることが判明した。酸素吸蔵は OSC 材と貴金属粒子の接点を通して行われるため、酸素吸蔵量が多いということは、貴金属粒子と OSC 材との接点の数が多いこと、つまり貴金属粒子が微細であることを意味する。詳細は不明であるが、担持されたマンガン酸化物が貴金属の拡散障壁となり、貴金属の拡散および粗大化を抑制していると考えられる。またこの他にも、マンガン酸化物と OSC 材との接点も酸素の通り道となること、マンガン酸化物自身の酸化還元なども、OSC 性能向上の理由として考えられた。

40

【 0 0 4 8 】

50

【表 3】

表 3. 空燃比 13.5 相当および空燃比 15.5 相当のモデルガスの組成

空燃比		13.5 相当	15.5 相当
ベース ガス	N ₂ (ppm)	残部	残部
	CO ₂ (%)	14	14
	O ₂ (%)	1.39	0
	NO (ppm)	4417	4417
	NO ₂ (ppm)	0	0
	CO (ppm)	1968	11532
	C ₃ H ₆ (ppm)	259	555
	C ₃ H ₈ (ppm)	130	278
	H ₂ O (%)	10	10

10

【0049】

[低温活性の測定]

耐久後（大気中で900にて20時間保持後）の触媒のストイキオメトリーな排ガス中での低温活性を調べた。触媒に対して、一酸化窒素（NO）、プロピレン（C₃H₆）、プロパン（C₃H₈）、一酸化炭素（CO）、酸素（O₂）、二酸化炭素（CO₂）、水（H₂O）、窒素（N₂）よりなる、空燃比14.7相当の、ストイキオメトリーな排ガスを模擬したモデルガスを200から500まで30/分の速度で昇温しながら流通した。触媒通過前後のモデルガス中の各成分の濃度比から浄化率を算出し、低温活性の指標となる、50%浄化率温度（浄化率50%に達した温度）を図7および図8に示す。具体的なモデルガスの組成は表4に示す。図7に示されるように、実施例1～4の排ガス浄化触媒は、比較例1の排ガス浄化触媒よりも、ストイキオメトリーにおける50%浄化率温度が低く、低温活性に優れることが見出された。さらに、図8に示されるように、マンガン酸化物の担持量が5質量部程度まではマンガン担持量が増えるほど低温活性の向上が認められるが、マンガン酸化物の担持量がマンガン元素換算で5質量部程度を越すと低温活性は低下に転じていた。よって、マンガン酸化物の担持量はマンガン元素換算で7質量部以下とすることが好ましいことが示された。なお、ここで示したマンガン酸化物の担持量はマンガン元素換算であり、マンガン酸化物とともに構成する酸素の質量は含んでいない。

20

30

【0050】

【表 4】

表 4. ストイキオメトリー（空燃比 14.7 相当）なモデルガスの組成

空燃比		14.7
ベース ガス	N ₂ (ppm)	残部
	CO ₂ (%)	14.2
	O ₂ (%)	0
	NO (ppm)	3483
	NO ₂ (ppm)	0
	CO (ppm)	2503
	C ₃ H ₆ (ppm)	378
	C ₃ H ₈ (ppm)	189
	H ₂ O (%)	10
パータ ベシ ョン	O ₂ (%)	1.62
	CO (ppm)	20534
	C ₃ H ₆ (ppm)	272
	C ₃ H ₈ (ppm)	136

10

20

【0051】

[BET比表面積測定]

耐久後（大気中で900 にて20時間保持後）の触媒について窒素（N₂）を吸着ガスとしてBET比表面積測定を行った。測定結果を図9に示す。図9の結果から、マンガン酸化物の担持量が増えるほど比表面積は低下していることがわかった。比表面積低下はガス拡散性の悪化に繋がることから、マンガン酸化物の担持は触媒性能低下の要因ともなることが示された。

【0052】

以上の実験結果から、実施例1～4の排ガス浄化触媒は、マンガン酸化物を担持することにより、酸素吸蔵量が増加し、かつスライトリーンにおける窒素酸化物（NO_x）の浄化率が向上することが示された。さらに、実施例1～4の排ガス浄化触媒は、ストイキオメトリーでの低温活性が高まることが示された。

30

また、マンガン酸化物の担持は、OSC性能の向上および、貴金属の拡散・粗大化の抑制による触媒性能向上効果と、比表面積低下による触媒性能低下効果の、両効果を備えており、そのトレードオフで触媒性能が決されることが判明した。従って、マンガン酸化物の担持量は、マンガン元素換算で1質量部～7質量部とすることが好適であり、4質量部～5質量部とすることがより好ましいことが判明した。

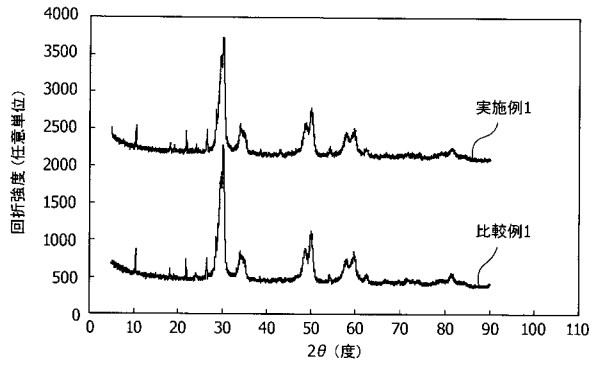
【符号の説明】

【0053】

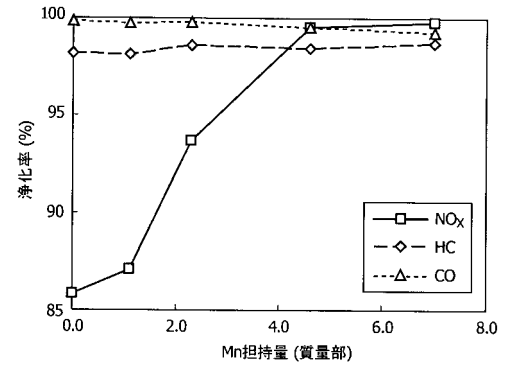
- 1 触媒
- 10 前側空燃比センサ
- 11 後側空燃比センサ
- 12 ガス流路
- A ガス流れ

40

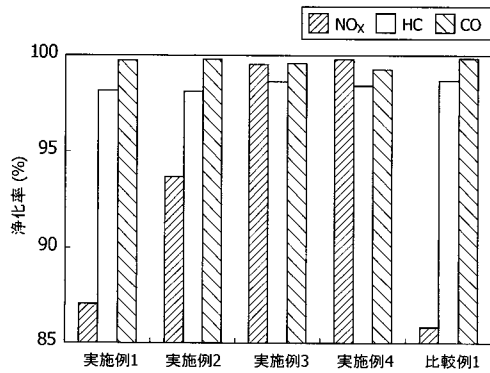
【図1】



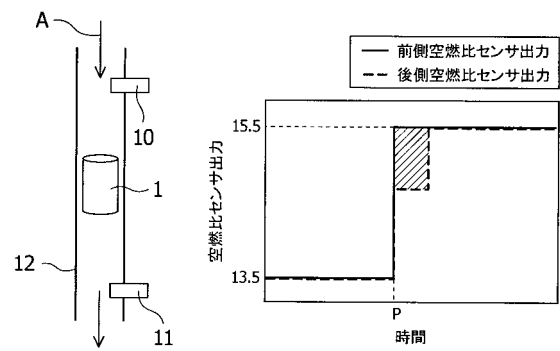
【図3】



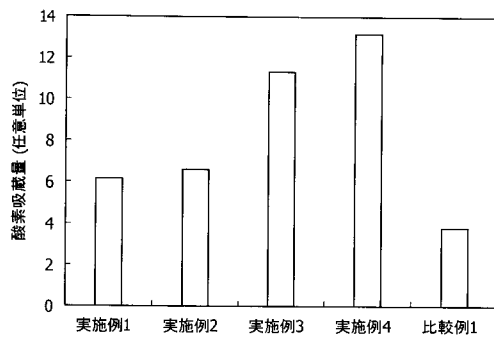
【図2】



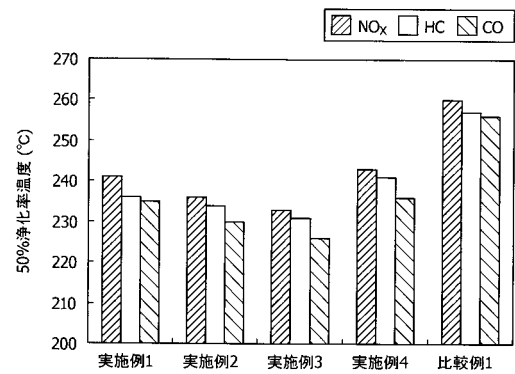
【図4】



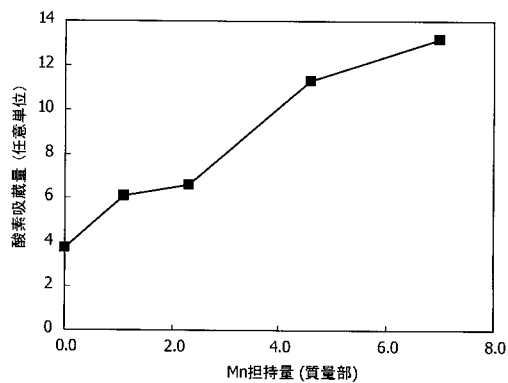
【図5】



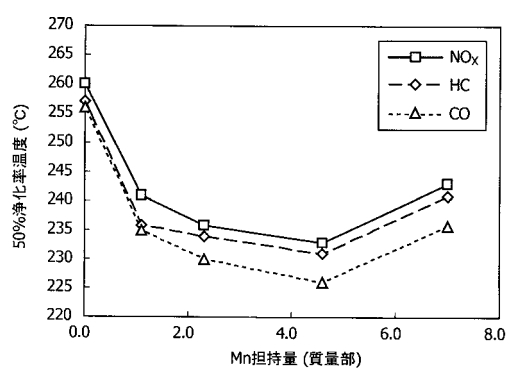
【図7】



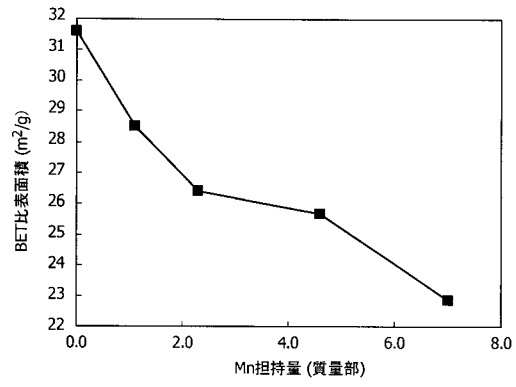
【図6】



【図8】



【 図 9 】



フロントページの続き

(74)代理人 100154298

弁理士 角田 恭子

(74)代理人 100166268

弁理士 田中 祐

(74)代理人 100170379

弁理士 徳本 浩一

(74)代理人 100161001

弁理士 渡辺 篤司

(72)発明者 津田 豊史

静岡県浜松市南区高塚町 3 0 0 番地 スズキ株式会社内

(72)発明者 木俣 文和

静岡県浜松市南区高塚町 3 0 0 番地 スズキ株式会社内

F ターム(参考) 3G091 AA02 AA17 AB03 BA03 BA39 FB02 FB10 GB04W GB07W GB10X
4D048 AA06 AA13 AA18 AB01 AB05 AC06 BA08X BA19X BA28X BA30X
BA31X BA33X BA41X BB02 CC49
4G169 AA03 BA01A BA05A BB04A BB06A BC40A BC42A BC43A BC44A BC51A
BC62A BC62B BC71A BC71B BC72A BC72B BC75A BC75B CA02 CA03
CA09 DA06 EA06 EA18 EC25 EC28 EE06 FC08