

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5196656号
(P5196656)

(45) 発行日 平成25年5月15日 (2013. 5. 15)

(24) 登録日 平成25年2月15日 (2013. 2. 15)

(51) Int. Cl.

F I

B O 1 J 23/58 (2006. 01)

B O 1 J 23/58 Z A B A

B O 1 D 53/94 (2006. 01)

B O 1 D 53/36 I O 4 A

F O 1 N 3/10 (2006. 01)

F O 1 N 3/10 A

請求項の数 4 (全 17 頁)

(21) 出願番号 特願2008-523623 (P2008-523623)
 (86) (22) 出願日 平成19年5月31日 (2007. 5. 31)
 (86) 国際出願番号 PCT/JP2007/061127
 (87) 国際公開番号 W02008/004390
 (87) 国際公開日 平成20年1月10日 (2008. 1. 10)
 審査請求日 平成20年10月30日 (2008. 10. 30)
 (31) 優先権主張番号 特願2006-185799 (P2006-185799)
 (32) 優先日 平成18年7月5日 (2006. 7. 5)
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(73) 特許権者 000104607
 株式会社キャタラー
 静岡県掛川市千浜 7 8 0 0
 (74) 代理人 100088683
 弁理士 中村 誠
 (74) 代理人 100084618
 弁理士 村松 貞男
 (74) 代理人 100092196
 弁理士 橋本 良郎
 (72) 発明者 永嶋 洋樹
 日本国静岡県掛川市千浜 7 8 0 0 番地 株
 式会社キャタラー内
 (72) 発明者 千葉 明哉
 日本国静岡県掛川市千浜 7 8 0 0 番地 株
 式会社キャタラー内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 排ガス浄化用触媒及びその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

基材と前記基材に支持された触媒層とを具備し、前記触媒層は、
 酸化物粒子と、

アルカリ土類元素の単純酸化物と、
 アルミナ及び / 又は水酸化アルミニウムと

を含有し、

前記酸化物粒子は、希土類元素及び / 又はジルコニウムの酸化物と複合酸化物と貴金属
 とを含み、

前記複合酸化物は、アルカリ土類元素と、前記希土類元素及びジルコニウムからなる群
 より選ばれる少なくとも 1 種の元素とを含み、

前記複合酸化物と前記貴金属の一部とは固溶体を形成しており、

前記複合酸化物が、前記アルカリ土類元素と前記希土類元素との複合酸化物を含んでお
 り、前記貴金属と第 1 固溶体を形成している場合、前記希土類元素に対する前記アルカリ
 土類元素の原子比は、1 原子 % 乃至 8 0 原子 % の範囲内にあり、

前記複合酸化物が、前記希土類元素と前記アルカリ土類元素とジルコニウムとの複合酸
 化物を含み、前記貴金属と第 2 固溶体を形成している場合、前記希土類元素とジルコニウ
 ムとの和に対する前記アルカリ土類元素の原子比は、0 . 1 原子 % 乃至 1 0 0 原子 % の範
 囲内にあり、

前記酸化物粒子の貴金属含量は、0 . 0 1 重量 % 乃至 1 0 重量 % の範囲内にあり、

10

20

前記酸化物粒子が担持している全貴金属に占める固溶体を形成している貴金属の割合は、10%乃至80%の範囲内にある排ガス浄化用触媒。

【請求項2】

基材上に、酸化物粒子とアルミニウムを含んだ第1化合物とアルカリ土類元素を含んだ第2化合物とを含有した触媒層を形成する工程であって、前記酸化物粒子は希土類元素及び/又はジルコニウムの酸化物と複合酸化物と貴金属とを含み、前記複合酸化物はアルカリ土類元素と前記希土類元素及びジルコニウムからなる群より選ばれる少なくとも1種の元素とを含み、前記複合酸化物と前記貴金属の一部とは固溶体を形成しており、前記複合酸化物が、前記アルカリ土類元素と前記希土類元素との複合酸化物を含んでおり、前記貴金属と第1固溶体を形成している場合、前記希土類元素に対する前記アルカリ土類元素の原子比は、1原子%乃至80原子%の範囲内にあり、前記複合酸化物が、前記希土類元素と前記アルカリ土類元素とジルコニウムとの複合酸化物を含み、前記貴金属と第2固溶体を形成している場合、前記希土類元素とジルコニウムとの和に対する前記アルカリ土類元素の原子比は、0.1原子%乃至100原子%の範囲内にあり、前記酸化物粒子の貴金属含量は、0.01重量%乃至10重量%の範囲内にあり、前記酸化物粒子が担持している全貴金属に占める固溶体を形成している貴金属の割合は、10%乃至80%の範囲内にある工程と、

10

前記触媒層を酸化雰囲気中での熱処理に供する工程とを含んだ排ガス浄化用触媒の製造方法。

【請求項3】

20

前記第2化合物が含む前記アルカリ土類元素は前記熱処理により単純酸化物を生成する請求項2に記載の方法。

【請求項4】

前記第1化合物が含むアルミニウムと前記第2化合物が含むアルカリ土類元素とは前記熱処理により複合酸化物を生成する請求項2に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、排ガス浄化用触媒及びその製造方法に関する。

【背景技術】

30

【0002】

従来から、自動車の排ガスを処理する排ガス浄化用触媒としては、セリアやアルミナ等の無機酸化物に白金等の貴金属を担持させてなる三元触媒が広く使用されている。この三元触媒では、貴金属は、窒素酸化物の還元反応並びに一酸化炭素及び炭化水素の酸化反応を促進する役割を担っている。また、無機酸化物は、貴金属の比表面積を増大させると共に、反応による発熱を消散させて貴金属のシンタリングを抑制する役割を担っている。特に、セリアは、酸素ストレージ能を有しており、先の還元反応及び酸化反応を最適化し得る。

【0003】

ところで、近年、自動車等の自動推進車両は、そのエンジン性能向上に伴い、高速で走行する機会が増えている。これに加え、大気汚染を防止すべく、排ガス規制の強化が進められている。このような背景のもと、自動推進車両の排ガス温度は益々高くなる傾向にある。

40

【0004】

また、自動推進車両には、地球温暖化を抑制するために、二酸化炭素排出量の低減が要求されている。そのため、排ガス浄化用触媒が高温に加熱された状態でエンジンへの燃料供給を停止する機会が増えている。

【0005】

すなわち、排ガス浄化用触媒は、従来と比較してより高い温度で使用されると共に、高温で酸素過剰雰囲気に晒される機会が増加している。したがって、このような使用環境下

50

でも十分な性能を発揮する排ガス浄化用触媒を実現すべく、研究開発が盛んに行われている。

【0006】

例えば、特開平5-168926号公報、特公平6-75675公報及び特開2000-169148号公報には、セリアの熱安定性を高め、その酸素ストレージ能などの低下を抑制することが記載されている。具体的には、特開平5-168926号公報には、白金族元素、活性アルミナ、酸化セリウム、バリウム化合物及びジルコニウム化合物を含んだ排ガス浄化用触媒が記載されている。特公平6-75675公報には、触媒担持層がセリウム酸化物とジルコニウム酸化物と触媒金属とを含み、それらセリウム酸化物及びジルコニウム酸化物の少なくとも一部が複合酸化物又は固溶体として存在している排ガス浄化用触媒が記載されている。特開2000-169148号公報には、一般式： $Ce_{1-(a+b)}Zr_aY_bO_{2-b/2}$ で表されるセリウム系複合酸化物が記載されている。

10

【0007】

また、特開平10-358号公報及び特開2001-129399号公報には、白金を白金複合酸化物として存在させることにより、白金のシンタリングを抑制することが記載されている。具体的には、特開平10-358号公報には、白金と、アルカリ土類金属元素又はIIIA族元素から選ばれる1種以上の元素とを含んだ高耐熱性複合酸化物を用いた排ガス浄化用触媒が記載されている。特開2001-129399号公報には、無機酸化物担体上に白金元素とアルカリ土類金属元素とを含んだ白金複合酸化物層を備え、それらの間に金属X(XはMg, Ca, Sr, Ba, La, Ceから選ばれる1種以上の元素)の酸化物層が介在した排ガス浄化用触媒が記載されている。

20

【0008】

しかしながら、単にセリアの熱安定性を高めただけでは、排ガス浄化用触媒を高温の酸素過剰雰囲気中に晒した場合に、白金がシンタリングして、十分な活性が得られない。また、熱安定性に優れた白金複合酸化物を生成するためには、高温焼成が必要である。そのため、白金複合酸化物を用いた排ガス浄化用触媒の多くは、比表面積が小さく、活性が不十分である。

【発明の開示】

【0009】

本発明の目的は、高温であり且つ酸素濃度が高い雰囲気中で使用した場合であっても活性低下が生じ難い排ガス浄化用触媒を実現可能とすることにある。

30

【0010】

本発明の第1側面によると、基材と前記基材に支持された触媒層とを具備し、前記触媒層は、酸化物粒子と、アルカリ土類元素の単純酸化物と、アルミナ及び／又は水酸化アルミニウムとを含有し、前記酸化物粒子は、希土類元素及び／又はジルコニウムの酸化物と複合酸化物と貴金属とを含み、前記複合酸化物は、アルカリ土類元素と、前記希土類元素及びジルコニウムからなる群より選ばれる少なくとも1種の元素とを含み、前記複合酸化物と前記貴金属の一部とは固溶体を形成しており、前記複合酸化物が、前記アルカリ土類元素と前記希土類元素との複合酸化物を含んでおり、前記貴金属と第1固溶体を形成している場合、前記希土類元素に対する前記アルカリ土類元素の原子比は、1原子%乃至80原子%の範囲内にあり、前記複合酸化物が、前記希土類元素と前記アルカリ土類元素とジルコニウムとの複合酸化物を含み、前記貴金属と第2固溶体を形成している場合、前記希土類元素とジルコニウムとの和に対する前記アルカリ土類元素の原子比は、0.1原子%乃至100原子%の範囲内にあり、前記酸化物粒子の貴金属含量は、0.01重量%乃至10重量%の範囲内にあり、前記酸化物粒子が担持している全貴金属に占める固溶体を形成している貴金属の割合は、10%乃至80%の範囲内にある排ガス浄化用触媒が提供される。

40

【0011】

本発明の第2側面によると、基材上に、酸化物粒子とアルミニウムを含んだ第1化合物とアルカリ土類元素を含んだ第2化合物とを含有した触媒層を形成する工程であって、前

50

記酸化物粒子は希土類元素及び／又はジルコニウムの酸化物と複合酸化物と貴金属とを含み、前記複合酸化物はアルカリ土類元素と前記希土類元素及びジルコニウムからなる群より選ばれる少なくとも１種の元素とを含み、前記複合酸化物と前記貴金属の一部とは固溶体を形成しており、前記複合酸化物が、前記アルカリ土類元素と前記希土類元素との複合酸化物を含んでおり、前記貴金属と第１固溶体を形成している場合、前記希土類元素に対する前記アルカリ土類元素の原子比は、１原子％乃至８０原子％の範囲内にあり、前記複合酸化物が、前記希土類元素と前記アルカリ土類元素とジルコニウムとの複合酸化物を含み、前記貴金属と第２固溶体を形成している場合、前記希土類元素とジルコニウムとの和に対する前記アルカリ土類元素の原子比は、０．１原子％乃至１００原子％の範囲内にあり、前記酸化物粒子の貴金属含量は、０．０１重量％乃至１０重量％の範囲内にあり、前記酸化物粒子が担持している全貴金属に占める固溶体を形成している貴金属の割合は、１０％乃至８０％の範囲内にある工程と、前記触媒層を酸化雰囲気中での熱処理に供する工程とを含んだ排ガス浄化用触媒の製造方法が提供される。

10

【図面の簡単な説明】

【００１２】

【図１】本発明の一態様に係る排ガス浄化用触媒を概略的に示す斜視図。

【図２】図１の排ガス浄化用触媒の一部を示す断面図。

【図３】図１及び図２に示す排ガス浄化用触媒の触媒層を含む材料の一例を概略的に示す図。

【図４】は、図３の材料が含む酸化物粒子が高温条件下で示す状態変化を概略的に示す図。

20

【図５】は、図３の材料を高温に加熱することにより得られる材料の一例を概略的に示す図。

【図６】耐久試験後の排ガス浄化用触媒の触媒層について得られたＸ線回折スペクトルを示すグラフ。

【発明を実施するための最良の形態】

【００１３】

以下、本発明の態様について説明する。

図１は、本発明の一態様に係る排ガス浄化用触媒を概略的に示す斜視図である。図２は、図１の排ガス浄化用触媒の一部を示す断面図である。

30

【００１４】

図１及び図２の排ガス浄化用触媒１は、モノリス触媒である。この排ガス浄化用触媒１は、基材２と触媒層３とを含んでいる。

【００１５】

基材２は、例えば、複数の貫通孔が形成されたモノリスハニカム基材である。浄化すべき排ガスは、これら貫通孔に流す。基材２は、他の形状を有していてもよい。例えば、基材２は、筒形であってもよい。

【００１６】

基材２は、典型的には、コーージェライトなどのセラミックスからなる。基材２は、金属又は合金製であってもよい。

40

【００１７】

触媒層３は、基材２の貫通孔を互いから隔てている隔壁を被覆している。触媒層３は、これら隔壁の全体を被覆していてもよい。或いは、触媒層３は、これら隔壁のうち上流側部分又は下流側部分のみを被覆していてもよい。

【００１８】

図３は、図１及び図２に示す排ガス浄化用触媒の触媒層を含む材料の一例を概略的に示す図である。

【００１９】

触媒層３は、酸化物粒子３１と単純酸化物３２とアルミニウム化合物３３とを含んでいる。ここで、「単純酸化物」は、酸化数が１以上の金属元素を１種のみ含んだ酸化物を意

50

味する。また、「複合酸化物」は、酸化数が 1 以上の金属元素を 2 種以上含んだ酸化物を意味する。

【0020】

酸化物粒子 31 は、貴金属と固溶体を形成した複合酸化物 311 を含んでいる。酸化物粒子 31 は、酸化物 312 と貴金属 313a とをさらに含んでいる。

【0021】

図 3 の例では、酸化物 312 は担体であり、複合酸化物 311 は担体表面の一部を被覆している。また、貴金属 313a は、担体に担持されている。

【0022】

複合酸化物 311 は、ペロブスカイト構造を有している。複合酸化物 311 は、一般式 ABO_3 で表される複合酸化物を含んでおり、貴金属と固溶体を形成している。なお、元素 A はアルカリ土類元素を示し、元素 B は希土類元素及び / 又はジルコニウムを示している。

10

【0023】

一例として、複合酸化物 311 は、アルカリ土類元素と希土類元素との複合酸化物を含んでおり、貴金属と第 1 固溶体を形成している。この場合、酸化物 312 は、例えば、複合酸化物 311 が含む希土類元素と同一の希土類元素を主成分として含有し、貴金属 313a は第 1 固溶体が含むのと同一の貴金属からなる。例えば、第 1 固溶体が化学式 $BaCeO_3$ で表される複合酸化物と白金 (Pt) との固溶体である場合、酸化物 312 はセリア (CeO_2) を主成分として含有し、貴金属 313a は白金からなる。なお、化学式 $BaCeO_3$ で表される複合酸化物と白金との固溶体は、例えば、化学式 $BaCe_{1-x}Pt_xO_3$ で表すことができる。

20

【0024】

他の例として、複合酸化物 311 は、希土類元素とアルカリ土類元素とジルコニウムとの複合酸化物を含み、貴金属と第 2 固溶体を形成している。この場合、酸化物 312 は、例えば、複合酸化物 311 が含む希土類元素と同一の希土類元素を主成分として含有し、貴金属 313a は第 2 固溶体が含むのと同一の貴金属からなる。酸化物 312 は、ジルコニア (ZrO_2) をさらに含有することができる。酸化物 312 は、希土類元素とジルコニウムとの複合酸化物を主成分として含有していてもよい。例えば、第 2 固溶体は化学式 $BaCeO_3$ 、 $BaZrO_3$ 、 $BaZr_{1-y}Ce_yO_3$ で表される複合酸化物と白金との固溶体であり、酸化物 312 はセリアを主成分として含有し、貴金属 313a は白金からなる。

30

【0025】

なお、化学式 $BaCeO_3$ で表される複合酸化物と白金との固溶体は、例えば、化学式 $BaCe_{1-x}Pt_xO_3$ で表すことができる。化学式 $BaZrO_3$ で表される複合酸化物と白金との固溶体は、例えば、化学式 $BaZr_{1-x}Pt_xO_3$ で表すことができる。化学式 $BaZr_{1-y}Ce_yO_3$ で表される複合酸化物と白金との固溶体は、例えば、化学式 $Ba(Zr_{1-y}Ce_y)_{1-x}Pt_xO_3$ で表すことができる。

【0026】

単純酸化物 32 は、アルカリ土類元素又は希土類元素の単純酸化物である。例えば、単純酸化物 32 は、マグネシア (MgO) を含有している。後述するように、単純酸化物 32 は、酸化物粒子 31 とアルミニウム化合物 33 との反応を抑制する役割を果たす。

40

【0027】

アルミニウム化合物 33 は、アルミナ及び / 又は水酸化アルミニウムを含んでいる。アルミニウム化合物 33 は、バインダとしての役割を果たす。

【0028】

この排ガス浄化用触媒 1 は、高温条件下で雰囲気組成を変化させた場合に、酸化物粒子 31 が可逆的な状態変化を示す。これについて、図 4 を参照しながら説明する。

【0029】

図 4 は、図 3 の材料が含む酸化物粒子が高温条件下で示す状態変化を概略的に示す図で

50

ある。図 4 において、「Lean」と表記した状態は、例えば 1000 乃至 1200 の高温条件下で酸素濃度雰囲気に晒した場合、例えばエンジンへの燃料供給を停止した場合、に酸化物粒子 31 が呈する状態を示している。他方、「Rich」と表記した状態は、例えば 1000 乃至 1200 の高温条件下で低酸素濃度雰囲気に晒した場合、例えばエンジンに多量の燃料を供給し続けている場合、に酸化物粒子 31 が呈する状態を示している。

【0030】

図 4 に「Lean」と表記した状態は、図 3 を参照しながら説明した状態に相当している。但し、このとき、貴金属 313a の少なくとも一部は、酸化されている（酸化数が増加している）可能性がある。

10

【0031】

この状態では、主として、貴金属 313a が排ガス浄化用触媒 1 の活性に寄与し、複合酸化物 311 中の貴金属は活性には殆ど寄与しない。しかしながら、酸化物粒子 31 が「Lean」と表記した状態を呈している期間において、排ガス中の有害成分（例えば、窒素酸化物、一酸化炭素、炭化水素など）の濃度、すなわち雰囲気中の有害成分濃度、は比較的低い。したがって、排ガス浄化用触媒 1 は、十分な性能を発揮する。

【0032】

先の高温条件下で雰囲気中の酸素濃度が低くなると、酸化物粒子 31 は、「Lean」と表記した状態から「Rich」と表記した状態へと変化する。具体的には、複合酸化物 311 から貴金属 313b が析出する。

20

【0033】

酸化物粒子 31 が「Rich」と表記した状態を呈している期間において、排ガス中の有害成分濃度は比較的高い。すなわち、「Rich」と表記した状態に対応した期間では、「Lean」と表記した状態に対応した期間と比較して、排ガス浄化用触媒 1 にはより高い活性が要求される。

【0034】

貴金属 313b は、貴金属 313a と比較して遥かに小さい。例えば、貴金属 313a の寸法が数 10 nm 程度であるのに対し、貴金属 313b の寸法は数 nm 以下である。それゆえ、酸化物粒子 31 が「Rich」と表記した状態を呈している排ガス浄化用触媒 1 は、酸化物粒子 31 が「Lean」と表記した状態を呈している排ガス浄化用触媒 1 と比較して高い活性を有している。したがって、この排ガス浄化用触媒 1 は、排ガス中の有害成分濃度が高い場合であっても、十分な性能を発揮する。

30

【0035】

「Rich」と表記した状態を呈している酸化物粒子 31 は、先の高温条件下で雰囲気中の酸素濃度が高くなると、「Lean」と表記した状態へと変化する。すなわち、貴金属 313b と複合酸化物 311 とは固溶体を形成する。なお、貴金属と単純酸化物とが固溶体を形成することは殆どない。

【0036】

このように、酸化物粒子 31 は、可逆的な状態変化を生じる。また、この酸化物粒子 31 は、「Lean」と表記した状態から「Rich」と表記した状態へと変化する毎に、複合酸化物 311 の表面に極めて微細な貴金属 313b を形成する。したがって、この状態は、「Rich」と表記した状態から「Lean」と表記した状態への変化及びその逆変化を生じることにより回復する。自動推進車両では、排ガス中の酸素濃度は比較的頻繁に変化するので、この排ガス浄化用触媒 1 は、高温で低酸素濃度雰囲気に晒される場合、常時、高い活性を示し、十分な性能を発揮する。

40

【0037】

また、この排ガス浄化用触媒 1 では、貴金属 313a は、雰囲気組成や温度に拘らず、排ガス浄化用触媒 1 の活性に寄与する。したがって、この排ガス浄化用触媒 1 は、高温で高い酸素濃度雰囲気に晒される場合に十分な性能を発揮するのに加え、初期使用時や低温条件下でも十分な性能を発揮する。

50

【 0 0 3 8 】

さらに、この排ガス浄化用触媒 1 では、上記の通り、高温条件下で雰囲気中の酸素濃度が高くなると、貴金属 3 1 3 b と複合酸化物 3 1 1 とは固溶体を形成する。そのため、この排ガス浄化用触媒 1 は、高酸素濃度雰囲気中での貴金属の蒸発減が少ない。

【 0 0 3 9 】

ところで、触媒層 3 が単純酸化物 3 2 を含んでいない場合、排ガス浄化用触媒 1 が高温、例えば 1 0 0 0 以上、に加熱されると、酸化物粒子 3 1 とアルミニウム化合物 3 3 とが反応する。例えば、複合酸化物 3 1 1 が化学式 $BaCeO_3$ 、 $BaZrO_3$ 、 $BaZr_{1-y}Ce_yO_3$ で表される場合、酸化物粒子 3 1 とアルミニウム化合物 3 3 とが反応して、化学式 $BaAl_2O_4$ で表される複合酸化物を生成する。それゆえ、先の反応が生じると、排ガス浄化用触媒 1 の活性が低下する。

10

【 0 0 4 0 】

これに対し、触媒層 3 が単純酸化物 3 2 を含んでいる場合、排ガス浄化用触媒 1 が高温に加熱されると、酸化物粒子 3 1 とアルミニウム化合物 3 3 との反応は殆ど生じず、代わりに、単純酸化物 3 2 とアルミニウム化合物 3 3 とが反応する。例えば、複合酸化物 3 1 1 が化学式 $BaCeO_3$ 、 $BaZrO_3$ 、 $BaZr_{1-y}Ce_yO_3$ で表され、単純酸化物 3 2 がマグネシアを含んでいる場合、単純酸化物 3 2 とアルミニウム化合物 3 3 とが反応して、化学式 $MgAl_2O_4$ で表される複合酸化物を生成し、酸化物粒子 3 1 とアルミニウム化合物 3 3 との反応は抑制される。それゆえ、この排ガス浄化用触媒 1 は、活性の低下が生じ難い。

20

【 0 0 4 1 】

図 5 は、図 3 の材料を高温に加熱することにより得られる材料の一例を概略的に示す図である。

図 3 の材料を高温に加熱すると、単純酸化物 3 2 とアルミニウム化合物 3 3 の少なくとも一部とが反応して、図 5 に示す複合酸化物 3 4 を生成する。複合酸化物 3 4 は、アルミニウム化合物 3 3 と同様、バインダとしての役割を果たす。したがって、この排ガス浄化用触媒 1 は、複合酸化物 3 4 を生成した後であっても、触媒層 3 の基材 2 からの剥離が生じ難い。

【 0 0 4 2 】

以上、酸化物粒子 3 1 が希土類元素としてセリウムを含有した例を説明したが、希土類元素として他の元素を使用してもよい。例えば、ランタン、プラセオジウム、ネオジウムなどを使用してもよい。また、複数の希土類元素を使用してもよい。

30

【 0 0 4 3 】

酸化物粒子 3 1 が含有するアルカリ土類元素は、バリウム以外の元素であってもよい。例えば、ストロンチウム、カルシウム及びマグネシウムなどを使用してもよい。また、複数のアルカリ土類元素を使用してもよい。

【 0 0 4 4 】

貴金属 3 1 3 a 及び 3 1 3 b として、白金以外の元素を使用してもよい。例えば、パラジウム及びロジウムなどの白金族元素を使用してもよい。また、複数の貴金属を使用してもよい。

40

【 0 0 4 5 】

単純酸化物 3 2 として、マグネシア以外の酸化物を使用してもよい。例えば、単純酸化物 3 2 は、ベリリウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、ランタン、プラセオジウム、ネオジウムの酸化物であってもよい。

【 0 0 4 6 】

酸化物粒子 3 1 が第 1 固溶体を含んでいる場合、酸化物粒子 3 1 において、希土類元素に対するアルカリ土類元素の原子比は、例えば 1 原子%乃至 8 0 原子%の範囲内とし、典型的には 1 0 原子%乃至 5 0 原子%の範囲内とする。この原子比が小さい場合、酸化物 3 1 2 に対する複合酸化物 3 1 1 の体積比が小さい。そのため、雰囲気組成変動による排ガス浄化用触媒 1 の性能回復が不十分となることがある。また、この原子比を過剰に大き

50

くすると、高温で雰囲気中の酸素濃度を高めたときに貴金属の酸化（酸化数の増加）が生じ難くなることがある。そのため、この場合、高温で雰囲気中の酸素濃度を高めた際に、貴金属と複合酸化物との固溶体が生成し難くなり、その結果、貴金属のシタリングが生じ易くなることがある。

【 0 0 4 7 】

酸化物粒子 3 1 が第 2 固溶体を含んでいる場合、酸化物粒子 3 1 において、希土類元素とジルコニウムとの和に対するアルカリ土類元素の原子比は、例えば 7 0 0 以上 1 0 0 0 未満の高温条件下で使用する場合には、例えば 0 . 1 原子 % 以上 1 0 原子 % 未満とし、典型的には 0 . 3 原子 % 乃至 5 原子 % の範囲内とする。また、この原子比は、例えば 1 0 0 0 以上の高温条件下で使用する場合には、1 0 原子 % 以上とし、典型的には 2 0 原子 % 以上とする。また、この場合、先の原子比は、例えば 1 0 0 原子 % 以下とし、典型的には 8 0 原子 % 以下とする。

10

【 0 0 4 8 】

この原子比が小さい場合、酸化物 3 1 2 に対する複合酸化物 3 1 1 の体積比が小さい。そのため、雰囲気組成変動による排ガス浄化用触媒 1 の性能回復が不十分となることがある。また、この原子比を過剰に大きくすると、複合酸化物 3 1 1 及び酸化物 3 1 2 が担持している全貴金属に占める貴金属 3 1 3 a の割合が低くなる。そのため、高温且つ高酸素濃度条件下において十分な触媒活性が得られないことがある。加えて、この原子比を過剰に大きくすると、高温使用時に酸化物 3 1 2 の耐熱性が低下し、その結果、貴金属のシタリングが生じ易くなることがある。

20

【 0 0 4 9 】

酸化物粒子 3 1 の貴金属含量は、例えば 0 . 0 1 重量 % 乃至 1 0 重量 % の範囲内とし、典型的には 0 . 1 重量 % 乃至 5 重量 % の範囲内とする。貴金属含量が小さい場合、十分な触媒活性が得られないことがある。貴金属含量が大きい場合、貴金属のシタリングが生じ易くなることがある。

【 0 0 5 0 】

複合酸化物 3 1 1 及び酸化物 3 1 2 が担持している全貴金属に占める固溶体を形成している貴金属の割合（以下、固溶体形成率という）は、例えば、1 0 % 乃至 8 0 % の範囲内とする。固溶体形成率が小さい場合、貴金属のシタリングに起因した活性低下を抑制する効果が不十分となることがある。固溶体形成率が大きい場合、初期活性が不十分となることがある。

30

【 0 0 5 1 】

この排ガス浄化用触媒 1 は、例えば、以下の方法により製造することができる。

まず、希土類酸化物又は希土類元素とジルコニアとの複合酸化物を主成分として含有した粉末状の酸化物 3 1 2 を準備し、そのスラリーを調製する。このとき、分散媒としては、例えば水を使用する。次に、このスラリーに貴金属塩溶液を添加し、これを濾過する。続いて、濾過ケーキの乾燥及び焼成を順次行う。このようにして、酸化物 3 1 2 に貴金属を担持させる。

【 0 0 5 2 】

次いで、貴金属を担持した酸化物 3 1 2 を、アルカリ土類塩溶液に添加する。さらに、このスラリーを加熱して液体を十分に除去する。このようにして、酸化物 3 1 2 にアルカリ土類元素を担持させる。

40

【 0 0 5 3 】

酸化物 3 1 2 にアルカリ土類元素を担持させる方法に特に制限はない。例えば、貴金属を担持した酸化物 3 1 2 にアルカリ土類塩溶液を含浸させる方法、共沈を利用する方法、アルカリ土類金属のアルコキシドを使用する方法などを利用してよい。

【 0 0 5 4 】

その後、貴金属及びアルカリ土類元素を担持した酸化物 3 1 2 を酸化雰囲気中で焼成する。これにより、希土類元素とアルカリ土類元素との複合酸化物 3 1 1 又は希土類元素とアルカリ土類元素とジルコニウムとの複合酸化物 3 1 1 を生成すると共に、この複合酸化

50

物 3 1 1 と貴金属との固溶体を生成して、図 3 に示す酸化物粒子 3 1 を得る。

【 0 0 5 5 】

焼成温度は、例えば約 7 0 0 乃至約 1 1 0 0 の範囲内とする。焼成温度が低い場合、複合酸化物 3 1 1 を生成することが難しい。焼成温度が高い場合、酸化物 3 1 2 の比表面積が低下し、これに伴い、酸化物 3 1 2 上に貴金属 3 1 3 a を良好に分散させることが難しくなる。そのため、高い活性が得られないことがある。

【 0 0 5 6 】

次に、酸化物粒子 3 1 とアルミニウム化合物 3 3 とを含有したスラリーを調製し、このスラリーを図 2 の基材 2 に塗布して塗膜を形成する。或いは、アルミニウム化合物 3 3 の原料としての化合物の溶液に酸化物粒子 3 1 を分散させてなるスラリーを調製し、このスラリーを基材 2 に塗布して塗膜を形成する。このとき、分散媒又は溶媒としては、例えば水を使用する。また、アルミニウム化合物 3 3 及び / 又はその原料としては、例えば、アルミナ、水酸化アルミニウム、アルミニウムの無機塩、アルミニウムの有機塩、アルミニウムアルコキシド、及びそれらの混合物を使用する。

【 0 0 5 7 】

次いで、乾燥させた塗膜に、単純酸化物 3 2 を含有したスラリーを塗布する。或いは、乾燥させた塗膜に、単純酸化物 3 2 の原料としての希土類元素化合物又はアルカリ土類元素化合物の溶液を含浸させる。このとき、分散媒又は溶媒としては、例えば水を使用する。また、単純酸化物 3 2 の原料としては、例えば、希土類元素又はアルカリ土類元素の水酸化物、無機塩、有機塩、アルコキシド、及びそれらの混合物を使用する。単純酸化物 3 2 及び / 又はその原料が含む希土類元素又はアルカリ土類元素とアルミニウム化合物 3 3 及び / 又はその原料が含むアルミニウムとの原子比は、例えば 0 . 0 5 乃至 2 . 0 の範囲内とし、典型的には 0 . 1 乃至 1 . 0 の範囲内とする。

【 0 0 5 8 】

その後、塗膜を、酸化雰囲気中での熱処理に供する。この熱処理の温度は、例えば 4 8 0 乃至 7 0 0 の範囲内とする。先のアルミニウム化合物がアルミナ及び水酸化アルミニウム以外の化合物である場合には、この熱処理によりアルミニウム化合物を酸化して、アルミナ及び / 又は水酸化アルミニウムを生成する。また、単純酸化物 3 2 の代わりに希土類元素化合物又はアルカリ土類元素化合物を使用した場合には、この熱処理により希土類元素化合物又はアルカリ土類元素化合物を酸化して、希土類元素又はアルカリ土類元素の単純酸化物を生成する。

【 0 0 5 9 】

以上のようにして、図 3 の材料を含んだ触媒層 3 を得る。すなわち、図 1 及び図 2 に示す排ガス浄化用触媒 1 を得る。

【 0 0 6 0 】

この方法では、基材 2 上に酸化物粒子 3 1 とアルミニウム化合物 3 3 又はその原料とを含んだ塗膜を形成し、その後、この塗膜に、単純酸化物 3 2 を含有したスラリーを塗布するか、又は、単純酸化物 3 2 の原料の溶液を含浸させている。その代わりに、酸化物粒子 3 1 とアルミニウム化合物 3 3 又はその原料と単純酸化物 3 2 又はその原料とを含有したスラリーを調製し、このスラリーを図 2 の基材 2 に塗布してもよい。

【 0 0 6 1 】

また、この方法で得られる排ガス浄化用触媒 1 において、触媒層 3 は図 3 の材料を含んでいる。したがって、図 3 に示す状態から図 5 に示す状態への変化は、例えば、排ガス浄化用触媒 1 を排ガスの浄化に使用している間に生じる。この変化は、排ガス浄化用触媒 1 を排ガスの浄化に使用する前に生じさせてもよい。例えば、上述した熱処理の後に、酸化雰囲気中での熱処理をより高い温度でさらに実施して、アルミニウム化合物 3 3 が含むアルミニウムと単純酸化物 3 2 が含む希土類元素又はアルカリ土類元素との複合酸化物を生じさせてもよい。或いは、上述した熱処理をより高い温度で実施して、アルミニウムと希土類元素又はアルカリ土類元素との複合酸化物を生じさせてもよい。アルミニウムと希土類元素又はアルカリ土類元素との複合酸化物を生じさせるための熱処理の温度は、例えば

800 乃至1100 の範囲内とする。

【0062】

以下、本発明の例について説明する。

【0063】

<粉末P1の製造>

硝酸セリウム $[\text{Ce}(\text{NO}_3)_3]$ とオキシ硝酸ジルコニウム $[\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2]$ とを、セリウムとジルコニウムとの原子比が50:50となるように秤量し、これらを500mLの脱イオン水中に添加した。十分に攪拌した後、室温で、この水溶液に10重量%の水酸化アンモニウム水溶液を滴下して共沈を生じさせた。この沈殿物を含んだ水溶液を60分間攪拌し、次いで、濾過した。

10

【0064】

次に、濾過ケーキを脱イオン水で十分に洗浄し、110 で乾燥させた。この乾燥品は、大気雰囲気中、500 で3時間のか焼に供した。得られたか焼品は乳鉢で粉碎し、さらに、大気雰囲気中、800 で5時間の焼成に供した。

【0065】

このようにして得られた粉末について、X線回折計で回折スペクトルを測定した。その結果、この粉末は、化学式 $\text{Ce}_{1-z}\text{Zr}_z\text{O}_2$ で表される酸化物からなることを確認できた。また、この粉末の比表面積は $90\text{m}^2/\text{g}$ であった。

【0066】

次に、先の酸化物粉末を50g秤量し、これを500mLの脱イオン水中に添加した。超音波攪拌を10分間行うことにより酸化物粉末を脱イオン水中に十分に分散させ、続いて、このスラリーにジニトロジアミン白金硝酸溶液を添加した。ジニトロジアミン白金硝酸溶液の濃度及び添加量は、酸化物粒子31において、白金担持量が0.5質量%となるように調節した。

20

【0067】

その後、このスラリーを吸引濾過した。濾液を誘導結合高周波プラズマ(ICP)分光分析に供した結果、スラリー中の白金のほぼ全てが濾過ケーキ中に存在していることが分かった。

【0068】

次に、濾過ケーキを110 で12時間乾燥させた。続いて、これを、大気中、500 でか焼した。これにより、先の酸化物に白金を担持させた。

30

【0069】

その後、酢酸バリウムを100mLの脱イオン水中に溶解させた。次いで、白金を担持した酸化物を50g秤量し、これを酢酸バリウム水溶液中に添加した。なお、酢酸バリウム水溶液の濃度は、酸化物粒子31において、セリウムとジルコニウムとの和に対するバリウムの原子比が10.0原子%となるように調節した。

【0070】

次に、このスラリーを加熱して、余分な水分を除去した。続いて、これを、大気中、1000 で3時間焼成した。これにより、バリウムを含んだ複合酸化物を生じさせると共に、この複合酸化物と白金との固溶体を生成した。以下、このようにして得られた粉末を「粉末P1」と呼ぶ。

40

【0071】

この粉末P1について、X線回折計で回折スペクトルを測定した。その結果、粉末P1は、化学式 $\text{Ce}_z\text{Zr}_{1-z}\text{O}_2$ で表される複合酸化物に加え、化学式 BaCeO_3 で表される複合酸化物と、化学式 BaZrO_3 で表される複合酸化物と、化学式 $\text{BaZr}_{1-y}\text{Ce}_y\text{O}_3$ で表される複合酸化物とを含有していることを確認できた。

【0072】

また、粉末P1の一部を抜き取り、これを、室温に維持した10%のフッ化水素水溶液中に12時間浸漬させた。なお、この条件は、粉末P1のうちバリウムを含んだ複合酸化物のみが溶解する条件である。続いて、この液を濾過し、濾液をICP分光分析に供した

50

。その結果、濾液の白金含量から、白金の45%が固溶体を形成していること、すなわち固溶体形成率が45%であること、が分かった。

【0073】

<粉末P2の製造>

白金を担持した酸化物の酢酸バリウム水溶液中への添加からその後の焼成までを行わなかったこと以外は、粉末P1について説明したのと同様の方法により粉末を製造した。以下、このようにして得られた粉末を「粉末P2」と呼ぶ。

【0074】

<粉末P1及びP2の性能評価>

粉末P1を圧縮成形し、成形物を粉砕して、粒径が約0.5mm乃至約1.0mmのペレットを得た。以下、これらペレットを「ペレットPL1」と呼ぶ。また、粉末P2を圧縮成形し、成形物を粉砕して、粒径が約0.5mm乃至約1.0mmのペレットを得た。以下、これらペレットを「ペレットPL2」と呼ぶ。

【0075】

次に、ペレットPL1及びPL2を用いて、以下の方法により粉末P1及びP2の性能評価を行った。

【0076】

まず、ペレットPL1及びPL2の各々を流通式の耐久試験装置内に配置し、触媒床に窒素を主成分としたガスを100mL/分の流量で30時間流通させた。この間、触媒床温度は1050に維持した。また、触媒床に流通させるガスとしては、窒素に酸素を5%加えてなるリーンガスと、窒素に一酸化炭素を10%加えてなるリッチガスとを使用し、これらガスは5分毎に切り替えた。

【0077】

その後、ペレットPL1及びPL2を、常圧固定床流通反応装置内に配置した。次いで、触媒床にモデルガスを流通させながら、触媒床温度を100から500まで12/分の速度で昇温させ、その間の排ガス浄化率を連続的に測定した。なお、モデルガスとしては、酸化性成分（酸素及び窒素酸化物）と還元性成分（一酸化炭素、炭化水素、水素）とを化学量論的に当量としたガスを使用した。

【0078】

その結果、ペレットPL1は、触媒床を319以上とした場合にモデルガスに含まれる炭化水素の50%以上を浄化することができ、触媒床を334以上とした場合にモデルガスに含まれる窒素酸化物の50%以上を浄化することができた。これに対し、ペレットPL2は、モデルガスに含まれる炭化水素の50%以上を浄化するには触媒床を412以上とすることが必要であり、モデルガスに含まれる窒素酸化物の50%以上を浄化するには触媒床を451以上とすることが必要であった。この結果から、粉末P1は、粉末P2と比較して、耐久性に優れていることが分かる。

【0079】

次に、ペレットPL1を流通式の耐久試験装置内に再度配置し、これに上記のリーンガスを流通させた。続いて、触媒床に流通させるガスをリーンガスから上記のリッチガスへと切り替えた。なお、この間、触媒床の温度は1050に維持した。その後、触媒床にリッチガスを流通させたまま触媒床を降温した。触媒床の温度が十分に低くなった後、ペレットPL1を透過電子顕微鏡（TEM）で観察した。

【0080】

その結果、バリウムを含んだ複合酸化物上には多数の白金（Pt）が析出しており、これら白金は寸法が極めて小さいことを確認できた。このように、粉末P1では、高温条件下で流通ガスをリーンガスからリッチガスへと切り替えた直後において、複合酸化物上に極めて微細な白金が多数存在していた。

【0081】

次に、ペレットP1を流通式の耐久試験装置内に配置し、触媒床の温度を1050に設定して、これに上記のリーンガスを流通させた。続いて、触媒床にリーンガスを流通さ

10

20

30

40

50

せたまま触媒床を降温した。触媒床の温度が十分に低くなった後、ペレット P 1 の一部を抜き取り、これについて、X 線回折計で回折スペクトルを測定すると共に、先に説明したのと同様の方法により固溶体形成率を調べた。

【 0 0 8 2 】

次に、残りのペレット P 1 を含んだ触媒床を 1 0 5 0 に昇温し、これに上記のリッチガスを流通させた。続いて、触媒床にリッチガスを流通させたまま触媒床を降温した。触媒床の温度が十分に低くなった後、ペレット P 1 の一部を抜き取り、これについて、X 線回折計で回折スペクトルを測定すると共に、先に説明したのと同様の方法により固溶体形成率を調べた。

【 0 0 8 3 】

その後、残りのペレット P 1 を含んだ触媒床を 1 0 5 0 に昇温し、これに上記のリーングスを流通させた。続いて、触媒床にリーングスを流通させたまま触媒床を降温した。触媒床の温度が十分に低くなった後、ペレット P 1 の一部を抜き取り、これについて、X 線回折計で回折スペクトルを測定すると共に、先に説明したのと同様の方法により固溶体形成率を調べた。

【 0 0 8 4 】

その結果、化学式 $BaZrO_3$ で表される複合酸化物に由来したピークの位置は、流通ガスをリーングスからリッチガスへと切り替えることにより低角側にシフトし、流通ガスをリッチガスからリーングスへと切り替えることにより高角側へとシフトした。また、このピークの位置は、流通ガスをリーングスからリッチガスへと再び切り替えることにより低角側にシフトした。このことから、先の複合酸化物は、雰囲気組成変化に応じて可逆的な状態変化を示すことが分かる。

【 0 0 8 5 】

また、ペレット P L 1 の固溶体形成率は、高温で流通ガスをリッチガスからリーングスへと切り替えることにより高くなり、高温で流通ガスをリーングスからリッチガスへと切り替えることにより低くなった。このことから、ペレット P L 1 は、高温で流通ガスをリッチガスからリーングスへと切り替えることにより複合酸化物と白金との固溶体を生成し、高温で流通ガスをリーングスからリッチガスへと切り替えることにより複合酸化物からの白金の析出を生じることが分かる。

【 0 0 8 6 】

< 触媒 C 1 の製造 >

以下の方法により図 1 及び図 2 の排ガス浄化用触媒 1 を製造した。

1 0 0 質量部の粉末 P 1 と、4 0 質量部の酢酸マグネシウム $[Mg(CH_3COO)_2]$ と、2 0 質量部の水酸化アルミニウム $[Al(OH)_3]$ と、1 5 0 質量部の脱イオン水とを混合し、この混合物をボールミルで 3 0 分間処理した。このようにして得られたスラリーを容積が 1 L のモノリスハニカム基材 2 に塗布し、塗膜を 2 5 0 で 1 時間乾燥させた。その後、この塗膜を、大気中、5 0 0 で 1 時間のか焼に供した。以上のようにして、図 1 及び図 2 の排ガス浄化用触媒 1 を得た。以下、この排ガス浄化用触媒を「触媒 C 1」と呼ぶ。

【 0 0 8 7 】

< 触媒 C 2 の製造 >

以下の方法により図 1 及び図 2 の排ガス浄化用触媒 1 を製造した。

まず、1 0 0 質量部の粉末 P 1 と、2 0 質量部の水酸化アルミニウム $[Al(OH)_3]$ と、1 5 0 質量部の脱イオン水とを混合し、この混合物をボールミルで 3 0 分間処理した。このようにして得られたスラリーを容積が 1 L のモノリスハニカム基材 2 に塗布し、塗膜を 2 5 0 で 1 時間乾燥させた。その後、この塗膜を、大気中、5 0 0 で 1 時間のか焼に供した。

【 0 0 8 8 】

次に、4 0 質量部の酢酸マグネシウム $[Mg(CH_3COO)_2]$ を 8 0 質量部の脱イオン水に溶解させ、この溶液に先のモノリスハニカム基材 2 を浸漬させた。モノリスハニ

10

20

30

40

50

カム基材 2 を溶液から取り出し、塗膜を 250 で 1 時間乾燥させた。なお、1 回の浸漬では、酢酸マグネシウムの全量をモノリスハニカム基材 2 に担持させることはできなかった。したがって、容器内の溶液が無くなるまで浸漬と乾燥とを繰り返した。その後、この塗膜を、大気中、500 で 1 時間のか焼に供した。以上のようにして、図 1 及び図 2 の排ガス浄化用触媒 1 を得た。以下、この排ガス浄化用触媒を「触媒 C 2」と呼ぶ。

【0089】

< 触媒 C 3 の製造 >

酢酸マグネシウム水溶液中へのモノリスハニカム基材の浸漬及びそれ以降の工程を行わなかったこと以外は触媒 C 2 について説明したのと同様の方法により排ガス浄化用触媒を製造した。

【0090】

すなわち、まず、100 質量部の粉末 P 1 と、20 質量部の水酸化アルミニウム [$Al(OH)_3$] と、150 質量部の脱イオン水とを混合し、この混合物をボールミルで 30 分間処理した。このようにして得られたスラリーを容積が 1 L のモノリスハニカム基材 2 に塗布し、塗膜を 250 で 1 時間乾燥させた。その後、この塗膜を、大気中、500 で 1 時間のか焼に供した。以上のようにして、排ガス浄化用触媒を得た。以下、この排ガス浄化用触媒を「触媒 C 3」と呼ぶ。

【0091】

< 触媒 C 1 乃至 C 3 の性能評価 >

触媒 C 1 乃至 C 3 の各々を、排気量が 4 L のエンジンに接続された排気系に搭載し、以下に説明するサイクルを 40 時間繰り返した。すなわち、1 サイクルの期間を 30 秒とし、各々のサイクル期間を以下に説明する第 1 乃至第 4 期間で構成した。

【0092】

第 1 期間は、各サイクル期間の最初の 5 秒間である。第 1 期間では、触媒の内部温度を約 850 に維持するフィードバック制御のもと、空燃比を理論空燃比とした混合ガス ($A/F = 14.6$ 、化学量論状態) をエンジンに供給して、エンジン内で混合ガスの燃焼を生じさせた。

【0093】

第 2 期間は、第 1 期間に続く 2 秒間である。第 2 期間では、フィードバック制御を中断すると共に燃料を過剰に噴射して、燃料リッチとした混合ガス ($A/F = 11.2$) をエンジンに供給した。第 2 期間では、エンジン内での混合ガスの燃焼は生じさせず、この混合ガスをそのまま触媒に供給した。

【0094】

第 3 期間は、第 2 期間に続く 21 秒間である。第 3 期間では、第 2 期間に引き続き、フィードバック制御を中断すると共に燃料を過剰に噴射したまま、燃料リッチとした混合ガス ($A/F = 11.2$) をエンジンに供給した。また、第 3 期間では、第 2 期間と同様、エンジン内での混合ガスの燃焼は生じさせなかった。但し、第 3 期間では、エンジンと触媒とを接続している流路に、これに接続された導入管を介して二次空気を吹き込んだ。これにより、触媒に供給する混合ガスを空燃比が理論空燃比に近いリーンガス ($A/F = 14.8$) とすると共に、触媒の内部で燃料と二次空気を反応させて触媒の温度を上昇させた。第 3 期間において、触媒の最高到達温度は 1000 であった。

【0095】

第 4 期間は、第 3 期間に続く 2 秒間である。第 4 期間では、第 1 期間と同様に、触媒の内部温度を約 850 に維持するフィードバック制御のもと、空燃比を理論空燃比とした混合ガス ($A/F = 14.6$ 、化学量論状態) をエンジンに供給して、エンジン内で混合ガスの燃焼を生じさせた。第 4 期間では、第 3 期間に引き続き、エンジンと触媒とを接続している流路に、これに接続された導入管を介して二次空気を吹き込んだ。

【0096】

なお、触媒の温度は、ハニカム担体の中心部に挿入した熱電対を用いて測定した。また、燃料 (ガソリン) には燐化合物を添加して、排ガス中に含まれる燐元素によって触媒が

10

20

30

40

50

被毒されるようにした。燃料中への燐化合物の添加量は、上記のサイクルを40時間繰り返した後に、触媒に付着しているリン元素及び／又はリン化合物の量がリン元素に換算して50mgとなるように設定した。

【0097】

上述したサイクルを40時間繰り返した後、空燃比A/Fが14.3の混合ガスを供給しつつ、触媒C1乃至C3の各々を900℃で2時間のアニールに供した。

【0098】

次に、触媒C1乃至C3を、夫々、排気量が2.2Lのエンジンを有する自動車に搭載した。そして、各車両をFederal Test Procedure FTP75に準拠するLA#4モードで駆動させ、触媒温度と浄化率との関係を調べた。その結果を、下記表に示す。

【表1】

触媒	50%浄化温度 (°C)	
	HC	NO _x
C1	320	336
C2	325	329
C3	395	420

【0099】

上記表において、「50%浄化温度」と表記した列には、モデルガスに含まれる各成分の50%以上を浄化できた触媒の最低温度を記載している。「HC」及び「NO_x」と表記した列には、それぞれ、炭化水素及び窒素酸化物を記載している。

【0100】

この表に示すように、触媒C1及びC2は、触媒C3と比較して、炭化水素及び窒素酸化物をより低い温度で浄化することができた。この結果から、触媒C1及びC2は、触媒C3と比較して、耐久性に優れていることが分かる。

【0101】

この耐久試験の後、触媒C1乃至C3から触媒層を採取した。そして、これらについて、X線回折計で回折スペクトルを測定した。その結果を図6に示す。

【0102】

図6は、耐久試験後の排ガス浄化用触媒の触媒層について得られたX線回折スペクトルを示すグラフである。図中、横軸は回折角を示し、縦軸は検出強度を示している。また、図中、曲線S12は触媒C1及びC2の触媒層について得られた回折スペクトルを示し、曲線S3は触媒C3の触媒層について得られた回折スペクトルを示している。

【0103】

図6に示すように、スペクトルS12は、スペクトルS3と比較して、化学式BaAl₂O₄で表される複合酸化物に由来したピークがより低い。このことから、触媒C1及びC2は、触媒C3と比較して、酸化物粒子31の分解が生じ難いことが分かる。

【0104】

さらなる利益及び変形は、当業者には容易である。それゆえ、本発明は、そのより広い側面において、ここに記載された特定の記載や代表的な態様に限定されるべきではない。したがって、添付の請求の範囲及びその等価物によって規定される本発明の包括的概念の真意又は範囲から逸脱しない範囲内で、様々な変形が可能である。

以下に、当初の請求の範囲に記載していた発明を付記する。

[1] 基材と前記基材に支持された触媒層とを具備し、前記触媒層は、

10

20

30

40

50

希土類元素及び／又はジルコニウムの酸化物と複合酸化物と貴金属とを含み、前記複合酸化物はアルカリ土類元素と前記希土類元素及びジルコニウムからなる群より選ばれる少なくとも１種の元素とを含み、前記複合酸化物と前記貴金属の一部とは固溶体を形成している酸化物粒子と、

アルカリ土類元素又は希土類元素の単純酸化物と、

アルミナ及び／又は水酸化アルミニウムとを含有した排ガス浄化用触媒。

〔２〕基材上に、酸化物粒子とアルミニウムを含んだ第１化合物とアルカリ土類元素又は希土類元素を含んだ第２化合物とを含有し、前記酸化物粒子は希土類元素及び／又はジルコニウムの酸化物と複合酸化物と貴金属とを含み、前記複合酸化物はアルカリ土類元素と前記希土類元素及びジルコニウムからなる群より選ばれる少なくとも１種の元素とを含み、前記複合酸化物と前記貴金属の一部とは固溶体を形成している触媒層を形成する工程と

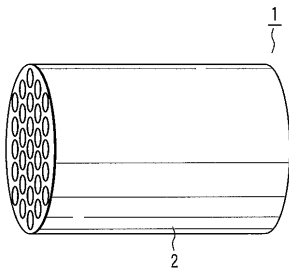
10

前記触媒層を酸化雰囲気中での熱処理に供する工程とを含んだ排ガス浄化用触媒の製造方法。

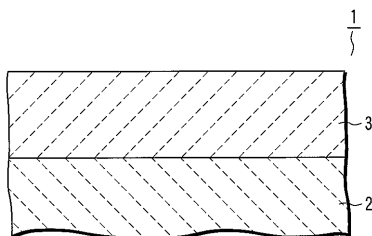
〔３〕前記第２化合物が含む前記アルカリ土類元素又は希土類元素は前記熱処理により単純酸化物を生成する項２に記載の方法。

〔４〕前記第１化合物が含むアルミニウムと前記第２化合物が含むアルカリ土類元素又は希土類元素とは前記熱処理により複合酸化物を生成する項２に記載の方法。

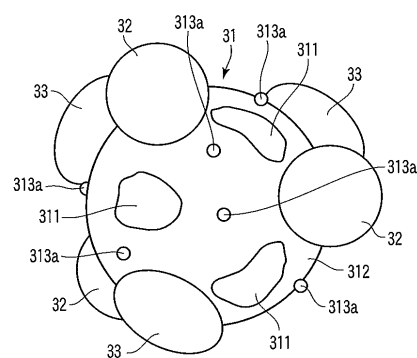
【図１】



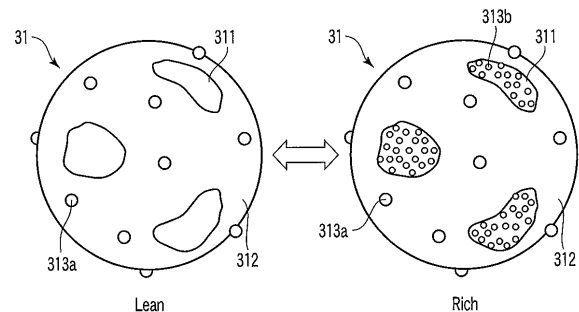
【図２】



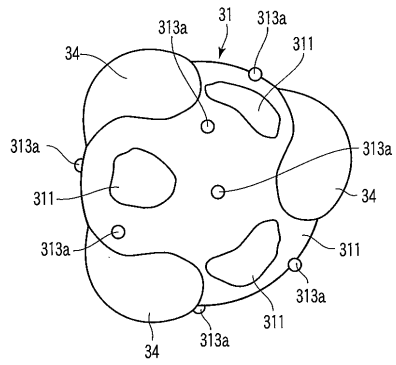
【図３】



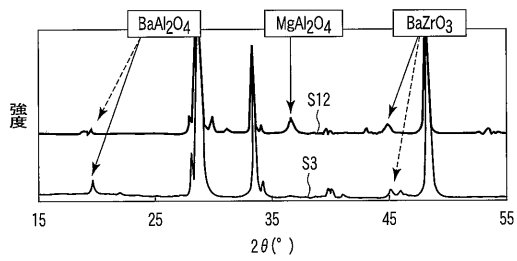
【図４】



【図 5】



【図 6】



フロントページの続き

(72)発明者 松枝 悟司

日本国静岡県掛川市千浜7800番地 株式会社キャタラー内

審査官 壺内 信吾

(56)参考文献 特開2006-035029(JP,A)

特開2002-336700(JP,A)

特開平04-371229(JP,A)

特開2003-038936(JP,A)

特開2000-084405(JP,A)

特開平07-051544(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B01J21/00-38/74

B01D53/86,53/94