

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6096818号
(P6096818)

(45) 発行日 平成29年3月15日 (2017.3.15)

(24) 登録日 平成29年2月24日 (2017.2.24)

(51) Int. Cl.

F I

B O 1 J 23/89 (2006.01)

B O 1 J 23/89 A

B O 1 J 37/08 (2006.01)

B O 1 J 37/08

B O 1 J 37/02 (2006.01)

B O 1 J 37/02 1 O 1 Z

B O 1 D 53/94 (2006.01)

B O 1 D 53/94 2 4 1

F O 1 N 3/10 (2006.01)

F O 1 N 3/10 A

請求項の数 5 (全 19 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2015-27441 (P2015-27441)
 (22) 出願日 平成27年2月16日 (2015.2.16)
 (65) 公開番号 特開2016-150268 (P2016-150268A)
 (43) 公開日 平成28年8月22日 (2016.8.22)
 審査請求日 平成28年2月24日 (2016.2.24)

(73) 特許権者 000003609
 株式会社豊田中央研究所
 愛知県長久手市横道41番地の1
 (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
 (74) 代理人 110001047
 特許業務法人セントクレスト国際特許事務所
 (72) 発明者 山崎 清
 愛知県長久手市横道41番地の1 株式会
 社豊田中央研究所内
 (72) 発明者 加藤 千和
 愛知県長久手市横道41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】 排ガス浄化触媒、その製造方法、及び、それを用いた排ガス浄化方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

アルミナ、イットリア及び酸化鉄からなる担体と、該担体に担持された貴金属とを備え、

前記担体における前記イットリアの含有量が0.3～31質量%であり、
 前記担体における前記酸化鉄の含有量が0.5～27質量%であり、かつ、
 前記担体における前記イットリアと前記酸化鉄との含有割合が各金属元素の原子比（[イットリウム]：[鉄]）を基準として80：20～10：90の範囲にある、
 ことを特徴とする、排ガス中の一酸化炭素（CO）及び炭化水素（HC）を浄化するための排ガス浄化触媒。

【請求項2】

前記貴金属が白金及びパラジウムからなる群から選択される少なくとも一種であることを特徴とする請求項1に記載の排ガス浄化触媒。

【請求項3】

前記貴金属が白金及びパラジウムからなり、前記白金と前記パラジウムとの少なくとも一部が固溶していることを特徴とする請求項1又は2に記載の排ガス浄化触媒。

【請求項4】

アルミナ粒子に、イットリウム（Y）を含有する第1の化合物及び鉄（Fe）を含有する第2の化合物を含む溶液を接触せしめてアルミナ、イットリア及び酸化鉄からなる担体を得る工程と、

前記担体に貴金属塩の溶液を用いて貴金属を担持せしめる工程と、

前記貴金属が担持された担体を焼成せしめることにより請求項 1 ～ 3 のうちのいずれか一項に記載の排ガス浄化触媒を得る工程と、
を含むことを特徴とする、排ガス中の一酸化炭素（CO）及び炭化水素（HC）を浄化するための排ガス浄化触媒の製造方法。

【請求項 5】

請求項 1 ～ 3 のうちのいずれか一項に記載の排ガス浄化触媒に内燃機関からの排ガスを接触せしめて排ガス中の一酸化炭素（CO）及び炭化水素（HC）を浄化することを特徴とする排ガス浄化方法。

【発明の詳細な説明】

10

【技術分野】

【0001】

本発明は、排ガス浄化触媒、その製造方法、及び、それを用いた排ガス浄化方法に関する。

【背景技術】

【0002】

従来から、ディーゼルエンジン、燃料消費率の低い希薄燃焼式（リーンバーン）エンジン等の内燃機関から排出されるガス中に含まれる有害な成分（例えば、一酸化炭素（CO）、炭化水素（HC）等）を浄化するために、様々な種類の排ガス浄化触媒が研究されてきた。そして、そのような排ガス浄化触媒として、各種の金属酸化物を担体に用いた排ガス浄化触媒が提案されている。

20

【0003】

このような排ガス浄化触媒としては、例えば、特開 2009 - 285623 号公報（特許文献 1）において、希薄燃焼式エンジンから排出される排気ガス中の少なくとも HC 及び CO を浄化する排気ガス浄化触媒であって、担体上に、Pt を担持したアルミナ粒子と、酸素吸蔵放出能をもつ Ce 含有酸化物粒子と、ゼオライト粒子とを有する触媒層を備え、上記触媒層には、酸化鉄粒子が多数分散して含まれ、少なくとも一部の酸化鉄粒子は粒径が 300 nm 以下の微細酸化鉄粒子であり、上記アルミナ粒子、Ce 含有酸化物粒子及びゼオライト粒子に上記微細酸化鉄粒子が接触しており、電子顕微鏡観察において、上記微細酸化鉄粒子の酸化鉄粒子総面積に占める面積比率が 30 % 以上である排気ガス浄化触媒が開示されている。しかしながら、特許文献 1 に記載のような従来の排気ガス浄化触媒は、低温での CO や HC に対する酸化活性は必ずしも十分なものではなかった。

30

【0004】

また、特開平 9 - 308829 号公報（特許文献 2）において、白金、ルテニウム、ロジウム及びパラジウムからなる群から選択された少なくとも一種の元素と、プラセオジウムと、イットリウムとを含む触媒成分とを有し、前記触媒成分をジルコニアやアルミナ等の耐火性担体に担持したディーゼルエンジン排ガス浄化触媒が開示されている。しかしながら、特許文献 2 に記載のような従来のディーゼルエンジン排ガス浄化触媒においても、低温での CO や HC に対する酸化活性は必ずしも十分なものではなかった。

【0005】

40

更に、特開平 9 - 155193 号公報（特許文献 3）において、銅と、プラセオジウムと、イットリウムとを含む触媒成分を有する排ガス浄化触媒であって、必要に応じて、触媒成分に対し、コバルト、鉄、ニッケル、ランタン、セリウム、ネオジウムからなる群から選択された少なくとも一種の元素が添加されている排ガス浄化触媒が開示されている。しかしながら、特許文献 3 に記載のような従来の排ガス浄化触媒においても、低温での CO や HC に対する酸化活性は必ずしも十分なものではなかった。

【0006】

また、特開平 8 - 266865 号公報（特許文献 4）において、アルミナ、シリカ、チタニア、ゼオライト、シリカ - アルミナ及びチタニア - アルミナ等の耐火性無機酸化物により形成された触媒担持層と、該触媒担持層に担持された白金族元素と、を有するディー

50

ゼルエンジン用排ガス浄化触媒において、前記触媒担持層には、更にバナジウムと、ランタン、セリウム、イットリウム及びタングステンの少なくとも一種との複合酸化物が担持されているディーゼルエンジン用排ガス浄化触媒が開示されている。同公報の記載によれば、CO等の酸化・分解性能の維持・向上と、SO₃の生成のより十分な抑制とを同時に実現可能なディーゼルエンジン用排ガス浄化触媒を提供することが可能となっている。

【0007】

しかしながら、近年は、排ガス浄化触媒に対する要求特性が益々高まっており、低温でのCOやHCに対する十分な酸化活性を有する排ガス浄化触媒が求められるようになってきており、更に高温に曝されてもCO及びHCに対する十分に高い酸化活性が維持される排ガス浄化触媒が求められるようになってきた。

10

【先行技術文献】

【特許文献】

【0008】

【特許文献1】特開2009-285623号公報

【特許文献2】特開平9-308829号公報

【特許文献3】特開平9-155193号公報

【特許文献4】特開平8-266865号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

20

本発明は、上記従来技術の有する課題に鑑みてなされたものであり、低温でのCO及びHCに対する十分に高い酸化活性を有し、かつ高温に曝されてもCO及びHCに対する十分に高い酸化活性が維持される排ガス浄化触媒、その製造方法、及び、それを用いた排ガス浄化方法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】

本発明者らは、上記目的を達成すべく鋭意研究を重ねた結果、アルミナ、特定量のイットリア及び特定量の酸化鉄からなる担体を用い、その担体に貴金属を担持した排ガス浄化触媒とすることにより、低温でのCO及びHCの酸化活性が十分に向上し、高温に曝されてもCO及びHCに対する高い酸化活性が維持されるようになることを見出し、本発明を完成するに至った。

30

【0011】

すなわち、本発明の排ガス浄化触媒は、アルミナ、イットリア及び酸化鉄からなる担体と、該担体に担持された貴金属とを備え、

前記担体における前記イットリアの含有量が0.3～31質量%であり、

前記担体における前記酸化鉄の含有量が0.5～27質量%であり、かつ、

前記担体における前記イットリアと前記酸化鉄との含有割合が各金属元素の原子比（[イットリウム]：[鉄]）を基準として80：20～10：90の範囲にある、
ことを特徴とする、排ガス中の一酸化炭素（CO）及び炭化水素（HC）を浄化するための排ガス浄化触媒である。

40

【0012】

このような本発明の排ガス浄化触媒においては、前記貴金属が白金及びパラジウムからなる群から選択される少なくとも一種であることが好ましい。

【0013】

また、本発明の排ガス浄化触媒においては、前記貴金属が白金及びパラジウムからなり、前記白金と前記パラジウムとの少なくとも一部が固溶していることが好ましい。

【0014】

本発明の排ガス浄化触媒の製造方法は、アルミナ粒子に、イットリウム（Y）を含有する第1の化合物及び鉄（Fe）を含有する第2の化合物を含む溶液を接触せしめてアルミナ、イットリア及び酸化鉄からなる担体を得る工程と、前記担体に貴金属塩の溶液を用い

50

て貴金属を担持せしめる工程と、前記貴金属が担持された担体を焼成せしめることにより上記本発明の排ガス浄化触媒を得る工程と、を含むことを特徴とする、排ガス中の一酸化炭素（CO）及び炭化水素（HC）を浄化するための排ガス浄化触媒の製造方法である。

【0015】

また、本発明の排ガス浄化方法は、上記本発明の排ガス浄化触媒に内燃機関からの排ガスを接触せしめて排ガス中の一酸化炭素（CO）及び炭化水素（HC）を浄化することを特徴とする排ガス浄化方法である。

【0016】

なお、本発明の排ガス浄化触媒において、低温でのCO及びHCに対する十分に高い酸化活性を示し、かつ高温に曝されてもCO及びHCに対する十分に高い酸化活性が維持されるようになることが可能となる理由は必ずしも定かではないが、本発明者らは以下のように推察する。すなわち、従前の排ガス浄化触媒においては、COやHCは貴金属の活性サイトに強く吸着し、気相からの酸素の吸着を阻害するため、自らCOやHCの酸化反応を阻害している（自己被毒現象）。本発明においては、まず、担体に、アルミナ、イットリア及び酸化鉄からなり、前記担体における前記酸化鉄の含有量が特定の範囲にある担体を用いることにより、担体中の酸化鉄が高分散に存在して貴金属との界面を多く形成しており、このような酸化鉄が一部還元されることによって貴金属へ酸素が供与されるため、上記の自己被毒現象が緩和され、低温においてもCO及びHC酸化反応が十分に進行するものと考えられる。また、酸化鉄は優れた酸素吸蔵放出能を有しており、このような酸化鉄の存在により排ガス浄化触媒のCO及びHCに対する酸化活性の向上に寄与することができ、低温においてもCO及びHCに対する十分に高い酸化活性を発揮することが可能になるものと推察する。

【0017】

また、従前の酸化鉄を含有するアルミナ担体を用いた排ガス浄化触媒においては、高温に曝されると酸化鉄はアルミナと固相反応しやすくなり、その固相反応は担体の比表面積を低下させ、更には貴金属の粒成長を促進させるものと考えられる。本発明においては、担体に、アルミナ、イットリア及び酸化鉄からなり、前記担体における前記イットリアの含有量が特定の範囲にある担体を用いることにより、担体中にイットリアが高分散に存在しており、担体の塩基性度が高くなるため、貴金属と担体との相互作用が強くなり、高温に曝されても貴金属の粒成長が抑制され、CO及びHC酸化活性が維持されるようになる。また、担体中のイットリアが、アルミナと作用することによって酸化鉄とアルミナとの固相反応を抑制するため、CO及びHC酸化活性が維持されるようになり、このようなイットリアの存在により低温においてもCO及びHCに対する十分に高い酸化活性を発揮することが可能になり、かつ高温に曝されてもCO及びHCに対する十分に高い酸化活性が維持されるようになることが可能になるものと推察する。

【0018】

更に、本発明においては、担体に、前記担体における前記イットリアと前記酸化鉄との含有割合が各金属元素の原子比を基準として特定の範囲にある担体を用いている。このような担体を用いることにより、酸化鉄による自己被毒現象の緩和、イットリアの塩基性度増強による貴金属粒成長の抑制、及び、イットリアによる酸化鉄とアルミナとの固相反応の抑制のすべてを両立することができ、更に、これらの相乗効果により前記目的が達成されるようになるものと本発明者らは推察する。

【発明の効果】

【0019】

本発明によれば、低温でのCO及びHCに対する十分に高い酸化活性を有し、かつ高温に曝されてもCO及びHCに対する十分に高い酸化活性が維持される排ガス浄化触媒、その製造方法、及び、それを用いた排ガス浄化方法を提供することが可能となる。

【図面の簡単な説明】

【0020】

【図1】実施例1～3及び比較例1～4で得られた排ガス浄化触媒の50%CO酸化温度

10

20

30

40

50

を示すグラフである。

【図2】実施例1～3及び比較例1～4で得られた排ガス浄化触媒の50%HC酸化温度を示すグラフである。

【図3】実施例1～3及び比較例3～4で得られた触媒のFeの原子割合と耐久試験後の触媒の50%CO酸化温度との関係を示すグラフである。

【図4】実施例1～3及び比較例3～4で得られた触媒のFeの原子割合と耐久試験後の触媒の50%HC酸化温度との関係を示すグラフである。

【図5】実施例1及び比較例1～4で得られた触媒の貴金属粒子径を示すグラフである。

【図6】実施例1～3及び比較例1～4で得られた耐久試験後の触媒の酸素吸蔵放出量を示すグラフである。

10

【発明を実施するための形態】

【0021】

以下、本発明をその好適な実施形態に即して詳細に説明する。

【0022】

〔排ガス浄化触媒〕

本発明の排ガス浄化触媒は、アルミナ、イットリア及び酸化鉄からなる担体と、該担体に担持された貴金属とを備え、前記担体における前記イットリアの含有量が0.3～31質量%であり、前記担体における前記酸化鉄の含有量が0.5～27質量%であり、かつ、前記担体における前記イットリアと前記酸化鉄との含有割合が各金属元素の原子比（〔イットリウム〕：〔鉄〕）を基準として80：20～10：90の範囲にある、ことを特徴とするものである。

20

【0023】

（担体）

本発明の排ガス浄化触媒における担体としては、アルミナ（ Al_2O_3 ）、イットリア（ Y_2O_3 ）及び酸化鉄（ FeO_x ）からなり、前記担体における前記イットリアの含有量が0.3～31質量%であり、前記担体における前記酸化鉄の含有量が0.5～27質量%であり、かつ、前記担体における前記イットリアと前記酸化鉄との含有割合が各金属元素の原子比（〔イットリウム〕：〔鉄〕）を基準として80：20～10：90の範囲にあることが必要である。

【0024】

このような担体におけるイットリア（ Y_2O_3 ）の含有量が、前記担体の全質量100質量%に対して0.3～31質量%であることが必要である。このようなイットリアの含有量が、前記下限未満では、酸化鉄とアルミナとの固相反応を十分に抑制することができず排ガス浄化触媒のCO及びHCに対する十分な酸化活性が得られなくなり、また、排ガス浄化触媒が高温に曝されたときに貴金属の粒成長を十分に抑制することができなくなり、したがって、白金、パラジウム及び／又はその合金粒子等の貴金属を高分散状態にすることができず排ガス浄化触媒のCO及びHCに対する十分な酸化活性が得られなくなり、他方、前記上限を超えると、貴金属をメタル状態にすることが困難となり、また、全体の比表面積が低下して貴金属の高分散な担持が困難となる。なお、このようなイットリアの含有量は、貴金属の高分散とメタル化の両立、及び、初期活性と耐久性能の両立という観点から、1～20質量%であることがより好ましく、5～10質量%であることが特に好ましい。

30

40

【0025】

また、このような担体における酸化鉄（ FeO_x ）の含有量が、前記担体の全質量100質量%に対して0.5～27質量%であることが必要である。このような酸化鉄の含有量が、前記下限未満では、排ガス浄化触媒の十分な酸素吸蔵放出能が得られず低温でのCO及びHCに対する十分に高い酸化活性が得られなくなり、他方、前記上限を超えると、高温に曝された場合のアルミナとの固相反応とそれに伴う貴金属の粒成長を引き起こす。なお、このような酸化鉄の含有量は、貴金属粒子の粒成長の十分な抑制、高い酸素吸蔵放出能の発現、及び、自己被毒現象の緩和の両立という観点から、1～20質量%であるこ

50

とがより好ましく、3～9質量%であることが特に好ましい。

【0026】

更に、このような担体における前記イットリアと前記酸化鉄との含有割合が、各金属元素の原子比（[イットリウム]：[鉄]）を基準として80：20～10：90の範囲にあることが必要である。このようなイットリアの含有割合が前記下限未満では（すなわち、酸化鉄が前記上限を超えると）、高温に曝された場合の貴金属の粒成長を抑制する効果が十分に得られなくなり、他方、イットリアの含有割合が前記上限を超えると（すなわち、酸化鉄が前記下限未満では）、COやHCの自己被毒緩和による低温でのCO及びHCに対する酸化活性を得ることが困難となる。なお、このような担体における前記イットリアと前記酸化鉄との含有割合は、貴金属の高分散化と自己被毒緩和の両立という観点から、金属元素の原子比（[イットリウム]：[鉄]）を基準として70：30～20：80であることがより好ましく、60：40～40：60であることが特に好ましい。

10

【0027】

ここで、「アルミナ、イットリア及び酸化鉄からなる」とは、前記担体が「アルミナ、イットリア及び酸化鉄」のみから構成されるもの、或いは、主として「アルミナ、イットリア及び酸化鉄」からなり本発明の効果を損なわない範囲で他の成分を含み構成されるものであることを意味する。他の成分としては、この種の用途の担体として用いられる他の金属酸化物や添加剤等を用いることができる。後者の場合、担体における「アルミナ、イットリア及び酸化鉄」の含有量は、担体の全質量100質量%に対して60質量%以上であることが好ましく、80質量%以上であることがより好ましい。このような担体における「アルミナ、イットリア及び酸化鉄」の含有量が前記下限未満では、本発明の効果が十分に得られない傾向にある。

20

【0028】

なお、このような担体におけるアルミナ（ Al_2O_3 ）としては、ペーマイト型、擬ペーマイト型、型、型、型、型、擬型、型、型及び型からなる群から選択される少なくとも一種のアルミナとすることができるが、耐熱性の観点から、-アルミナ、-アルミナ、-アルミナを用いることが好ましく、活性の高い-アルミナや-アルミナを用いることが特に好ましい。

【0029】

また、このような担体におけるイットリア（ Y_2O_3 ）としては、特に制限されず、酸化イットリウム（III）としても公知であり、 Y_2O_3 の化学式を有するものを用いることができる。例えば、触媒（担体）やセラミックスの原料として一般に市販されているものを用いることができる。

30

【0030】

更に、このような担体における酸化鉄（ FeO_x ）としては、特に制限されず、例えば、酸化鉄（II）（ FeO ）、酸化鉄（II，III）（ Fe_3O_4 ）、酸化鉄（III）（ Fe_2O_3 ）、及び、これらの2種類以上を含む混合物が挙げられ、これらの中でも、熱的に安定であり、酸素吸蔵放出能が高いという観点から、酸化鉄（III）が好ましい。

【0031】

また、このような担体に本発明の効果を損なわない範囲で含有することが可能な他の成分として用いる金属酸化物としては、排ガス浄化触媒の担体に用いることが可能な金属酸化物であればよく、特に制限されず、例えば、担体の熱安定性や触媒活性の観点から、例えば、ランタン（La）、セリウム（Ce）、プラセオジウム（Pr）、ネオジウム（Nd）、プロメチウム（Pm）、サマリウム（Sm）、ユウロピウム（Eu）、ガドリニウム（Gd）、テルビウム（Tb）、ジスプロシウム（Dy）、ホルミウム（Ho）、エルビウム（Er）、ツリウム（Tm）、イッテルビウム（Yb）、ルテチウム（Lu）、マグネシウム（Mg）、カルシウム（Ca）、ストロンチウム（Sr）、バリウム（Ba）、スカンジウム（Sc）、バナジウム（V）等の希土類、アルカリ金属、アルカリ土類金属、遷移金属等の金属の酸化物、これらの金属の酸化物の混合物、これらの金属の酸化物の

40

50

固溶体、これらの金属の複合酸化物を適宜用いることができる。

【0032】

更に、このような本発明の排ガス浄化触媒の担体としては、その形状は特に制限されないが、リング状、球状、円柱状、粒子状、ペレット状等、従来公知の形状のものを用いることができる。なお、Pt及びPdを分散性の高い状態で多く含有することができるという観点から、粒子状のものを用いることが好ましい。このような担体が粒子状のものである場合には、前記担体の平均二次粒子径は0.5～10μmであることが好ましい。

【0033】

また、このような担体の比表面積としては、特に制限されないが、5～300m²/gであることが好ましく、10～200m²/gであることがより好ましい。前記比表面積が、前記下限未満では、PtやPd等の貴金属の分散性が低下し触媒性能（低温でのCO及びHCに対する酸化活性）が低下する傾向にあり、他方、前記上限を超えると、担体が700以下の低温でも容易に粒成長するようになり、該担体の上に担持された貴金属の粒成長を促進するため、触媒性能が低下する傾向にある。なお、このような比表面積は、吸着等温線からBET等温吸着式を用いてBET比表面積として算出することができる。なお、このようなBET比表面積は、市販の装置を利用して求めることができる。

【0034】

更に、このような担体の製造方法は特に制限されず、公知の方法を適宜採用することができる。更に、このような担体としては、市販のものを用いてもよい。

【0035】

（貴金属）

次に、本発明の排ガス浄化触媒においては、前記担体に貴金属が担持されている。このような貴金属としては、特に制限されないが、白金（Pt）、パラジウム（Pd）、ロジウム（Rh）、金（Au）、銀（Ag）、イリジウム（Ir）及びルテニウム（Ru）からなる群から選択される少なくとも1種のものを用いることが好ましい。これらの中でも、触媒性能という観点から、Pt、Rh、Pd、Ir及びRuからなる群から選択される少なくとも一種がより好ましく、Pt及びPdからなる群から選択される少なくとも一種が更に好ましい。

【0036】

このような貴金属の担持量は、特に制限されず、目的とする設計等に応じて適宜必要量担持させればよい。なお、貴金属の担持量としては、金属換算で、前記担体100質量部に対して0.1～15質量部であることが好ましい。このような貴金属の担持量が、前記下限未満では低温でのCO及びHCに対する十分に高い酸化活性が得られない傾向にあり、他方、前記上限を超えると、貴金属のシンタリングが起こりやすく、貴金属の分散度が低下して貴金属の有効利用及びコスト面で不利になる傾向にある。また、このような貴金属の担持量としては、触媒性能とコストの観点から、0.5～10質量部であることがより好ましい。なお、このように担体に担持されている貴金属の粒子径（平均粒子径）としては、1～100nm（より好ましくは2～50nm）であることが好ましい。このような貴金属の粒子径が、前記下限未満では、メタル状態になりにくい傾向にあり、他方、前記上限を超えると、活性サイトの量が著しく減少する傾向にある。

【0037】

また、本発明の排ガス浄化触媒においては、前記貴金属が白金及びパラジウムからなり、前記白金と前記パラジウムとの少なくとも一部が固溶していることが特に好ましい。白金及びパラジウムがこのような固溶状態にあることにより、COやHC等との反応の活性サイトの特性（活性サイト数当たりの活性）がより向上する傾向にある。このような固溶体は、例えば、白金とパラジウムとを担持した触媒を700以上で熱処理することにより生成することができる。また、このような固溶体の存在は、前記白金、前記パラジウム及び/又はその固溶体に起因するCuK_α線を用いたX線回折法における81.2°～82.1°の間の、白金、パラジウム及び/又はその固溶体の結晶の（311）面に由来するピークを測定して、格子定数を求めることにより確認することができる。更に、このよ

10

20

30

40

50

うに固溶体に対してX線回折測定を行った場合、前記格子定数の変化からV e g a r d則に基づいて固溶している白金及びパラジウムの量を求めることも可能である。このようにして求められる白金とパラジウムの固溶体の量としては、C OやH C等との反応の活性サイトの特性（活性サイト数当たりの活性）を十分に向上させる観点から、白金及びパラジウムの全量を基準として10～90質量%であることが好ましい。なお、このような固溶体の粒子径（平均粒子径）としては、前記と同様の理由で、1～100nm（より好ましくは2～50nm）であることが好ましい。また、このような本発明の排ガス浄化触媒においては、前記白金、前記パラジウム及び/又はその固溶体に起因するC u K 線を用いたX線回折法における81.2°～82.1°の間の(311)面由来の回折線ピークが81.5°以上である。このような回折線ピークが、81.5°以上であることにより、白金とパラジウムとの固溶体が十分に形成していることを示している。なお、白金とパラジウムとの固溶体が十分に形成していない場合には、回折線ピークが81.5°未満となる。

10

【0038】

なお、本発明の排ガス浄化触媒の形態としては、特に制限されないが、例えば、ハニカム形状のモノリス触媒、ペレット形状のペレット触媒等の形態にすることができ、更に、粉末状のものをそのまま所望の箇所に配置する形態とすることもできる。このような形態の排ガス浄化触媒を製造する方法としては、特に制限されないが、公知の方法を適宜採用することができ、例えば、触媒をペレット状に成形してペレット形状の排ガス浄化触媒を得る方法や、触媒を触媒基材にコートすることにより、触媒基材にコート（固定）した形態の排ガス浄化触媒を得る方法等を適宜採用してもよい。なお、このような触媒基材としては、特に制限されないが、例えば、得られる排ガス浄化触媒の用途等に応じて適宜選択されるが、ハニカムモノリス状基材、ペレット状基材、プレート状基材等が好適に採用される。また、このような触媒基材の材質も、特に制限されないが、例えば、コーディエライト、炭化ケイ素、ムライト等のセラミックスからなる基材や、クロム及びアルミニウムを含むステンレススチール等の金属からなる基材が好適に採用される。更に、本発明の排ガス浄化触媒は、他の触媒と組み合わせて利用してもよい。このような他の触媒としては、特に制限されないが、公知の触媒（例えば、酸化触媒、N O x還元触媒、N O x吸蔵還元型触媒（N S R触媒）、N O x選択還元触媒（S C R触媒）等）を適宜用いてもよい。

20

【0039】

[排ガス浄化触媒の製造方法]

次に、本発明のガス浄化触媒の製造方法を説明する。本発明の排ガス浄化触媒の製造方法は、アルミナ粒子に、イットリウム（Y）を含有する第1の化合物及び鉄（F e）を含有する第2の化合物を含む溶液を接触せしめてアルミナ、イットリア及び酸化鉄からなる担体を得る工程（担体準備工程）と、前記担体に貴金属塩の溶液を用いて貴金属を担持せしめる工程（貴金属担持工程）と、前記貴金属が担持された担体を焼成せしめることにより上記本発明の排ガス浄化触媒を得る工程（焼成工程）と、を含むことを特徴とする方法である。このような方法により、低温でのC O及びH Cに対する十分に高い酸化活性を有し、かつ高温に曝されてもC O及びH Cに対する十分に高い酸化活性が維持される本発明の排ガス浄化触媒を製造することができる。

40

【0040】

（担体準備工程）

本発明の排ガス浄化触媒の製造方法においては、まず、アルミナ粒子に、イットリウム（Y）を含有する第1の化合物及び鉄（F e）を含有する第2の化合物を含む溶液を接触せしめてアルミナ、イットリア及び酸化鉄からなる担体を得る（担体準備工程）。

【0041】

このような本発明の製造方法にかかる担体準備工程において用いるアルミナ粒子としては、特に制限されないが、例えば、公知のアルミナの製造方法を適宜採用して得られるアルミナや、市販のアルミナを用いることができる。このようなアルミナの製造方法としては、例えば、硝酸アルミニウム溶液にアンモニア水を添加して中和して得られる沈殿物を

50

500～1200 程度で0.5～10時間程度焼成した後、乾式粉碎してアルミナを得る方法が挙げられる。

【0042】

また、このようなアルミナ粒子の粒子径としては、平均二次粒子径が0.5～100 μm であることが好ましく、1～10 μm であることがより好ましい。前記アルミナ粒子の平均粒子径が、前記下限未満では、担体の粒成長が起こりやすい傾向にあり、他方、前記上限を超えると、貴金属が高分散に担持されない傾向にある。

【0043】

更に、このようなアルミナ粒子の比表面積としては、5～300 m^2/g であることが好ましく、10～200 m^2/g であることがより好ましい。前記比表面積が、前記下限未満では、貴金属の分散度が低下して十分な活性を得ることが困難となる傾向にあり、他方、前記上限を超えると、担体の粒成長が起こりやすい傾向にある。

【0044】

次に、このような本発明の製造方法にかかる担体準備工程において用いるイットリウム(Y)を含有する第1の化合物としては、特に制限されないが、例えば、イットリウム(Y)の硝酸塩、硫酸塩、ハロゲン化物(弗化物、塩化物等)、酢酸塩、炭酸塩、クエン酸塩、等のイットリウム塩及びその錯体が挙げられ、これらのうちの1種を単独で用いても2種以上を組み合わせ用いてもよい。中でも、担体への均一な担持の観点から、硝酸塩、酢酸塩、クエン酸錯体塩からなる群から選択される少なくとも一種が好ましい。具体的には、酢酸イットリウム四水和物、硝酸イットリウム六水和物、クエン酸水溶液と酢酸イットリウム水溶液との混合により得られるイットリウムクエン酸錯体等が挙げられる。

【0045】

また、このような本発明の製造方法にかかる担体準備工程において用いる鉄(Fe)を含有する第2の化合物としては、特に制限されないが、例えば、鉄、及び鉄の酸化物、水酸化物、塩化物、酢酸塩、硝酸塩、硫酸塩、アンモニウム塩、有機酸塩等の塩が挙げられ、これらのうちの1種を単独で用いても2種以上を組み合わせ用いてもよい。中でも、担体への均一な担持の観点から、硝酸塩及びクエン酸錯体からなる群から選択される少なくとも一種が好ましい。具体的には、クエン酸鉄(III)アンモニウム、硝酸鉄(III)九水和物等が挙げられる。

【0046】

更に、前記第1の化合物及び前記第2の化合物を含む溶液の溶媒としては、特に制限されないが、例えば、水(好ましくはイオン交換水及び蒸留水等の純水)等の溶媒が挙げられる。なお、このような溶液におけるイットリウム及び鉄の濃度としては、特に制限されないが、イットリウム(Y)イオンとして0.01～1.0 mol/L 、及び、鉄(Fe)イオンとして0.01～1.0 mol/L であることが好ましい。

【0047】

次に、前記第1の化合物及び前記第2の化合物を含む溶液を製造するための方法としては、前記第1の化合物と前記第2の化合物とを溶媒に溶解させることが可能な方法であればよく、特に制限されないが、例えば、先ず、前記第1の化合物を含む溶液(イットリウム溶液)及び前記第2の化合物を含む溶液(鉄溶液)をそれぞれ調製し、次いで、前記イットリウム溶液(溶液1)と前記鉄溶液(溶液2)とを混合して攪拌する方法が挙げられる。また、前記第1の化合物及び前記第2の化合物を含む溶液を調製してもよい。

【0048】

また、このような前記アルミナ粒子に前記第1の化合物及び前記第2の化合物を含む溶液を接触せしめる方法としては、特に制限されないが、例えば、前記第1の化合物及び前記第2の化合物を含む溶液に前記アルミナ粒子を含浸せしめる方法、前記第1の化合物及び前記第2の化合物を含む溶液を前記アルミナ粒子に吸着担持せしめる方法等、公知の方法を適宜採用できる。また、このように前記アルミナ粒子に前記溶液を接触せしめる際には、焼成後の担体におけるイットリアの含有量が0.3～31質量%、該担体における酸化鉄の含有量が0.5～27質量%、かつ、前記焼成後の担体における前記イット

10

20

30

40

50

リアと前記酸化鉄との含有割合が各金属元素の原子比（〔イットリウム〕：〔鉄〕）を基準として80：20～10：90の範囲内となるように前記第1の化合物及び前記第2の化合物を含む水溶液を前記アルミナ粒子に接触せしめる。なお、前記アルミナ粒子に対する前記イットリウム溶液（第1の化合物を含む溶液）中のイットリウム元素の担持量としては、金属換算（〔水溶液中のイットリウム元素のモル数〕／〔アルミナ粒子の質量〕）で0.00003～0.005mol/gとなることが好ましく、0.0001～0.002mol/gとなることがより好ましい。前記イットリウム元素の担持量が、前記下限未満では、高温に曝された場合の貴金属の分散性が低下する傾向にあり、他方、前記上限を超えると、貴金属のメタル化が困難になる傾向にある。また、前記アルミナ粒子に対する前記鉄溶液（第2の化合物を含む溶液）中の鉄元素の担持量としては、金属換算（〔水溶液中の鉄元素のモル数〕／〔アルミナ粒子の質量〕）で0.00006～0.005mol/gとなることが好ましく、0.0002～0.002mol/gとなることがより好ましい。前記鉄元素の担持量が、前記下限未満では、低温でのCO及びHCに対する高い酸化活性が得られなくなる傾向にあり、他方、前記上限を超えると、高温に曝された場合に貴金属が粒成長する傾向にある。

10

【0049】

なお、本発明の製造方法にかかる担体準備工程においては、アルミナ粒子に、イットリウム（Y）を含有する第1の化合物及び鉄（Fe）を含有する第2の化合物を含む溶液を接触せしめた後に焼成してアルミナ、イットリア及び酸化鉄からなる担体を得ることが好ましい。このような焼成の条件としては、特に制限されないが、例えば、大気中において、500～900の温度範囲で加熱することが好ましく、750～850の温度範囲で加熱することがより好ましい。前記加熱温度が前記下限未満では、担体において熱劣化による比表面積の減少量が大きくなる傾向にあり、他方、前記上限を超える場合には熱劣化が進行して前記イットリア及び／又は酸化鉄の分散性が低下し、更にアルミナも粒成長する原因となる傾向にある。また、加熱時間としては、前記加熱温度によって異なるものであるため一概には言えないが、3～20時間であることが好ましく、4～15時間であることがより好ましい。

20

【0050】

なお、本発明の製造方法にかかる担体準備工程においては、上記以外の実施形態として、先ず、イットリウム（Y）を含有する第1の化合物を含む溶液をアルミナ粒子に接触せしめた後に焼成し、次いで、鉄（Fe）を含有する第2の化合物を含む溶液を前記焼成後のアルミナ粒子に接触せしめた後に焼成してアルミナ、イットリア及び酸化鉄からなる担体を得ることができる。この場合、前記化合物を含む溶液を接触させる順番は第2の化合物を含む溶液が先であってもよい。また、上記以外の他の実施形態として、先ず、イットリウム（Y）を含有する第1の化合物を含む溶液をアルミナ粒子に接触せしめた後、更に鉄（Fe）を含有する第2の化合物を含む溶液をアルミナ粒子に接触せしめ、その後焼成してアルミナ、イットリア及び酸化鉄からなる担体を得ることができる。この場合、前記化合物を含む溶液を接触させる順番は第2の化合物を含む溶液が先であってもよい。

30

【0051】

また、本発明の製造方法にかかる担体準備工程においては、アルミナ粒子に前記溶液を接触せしめ前記溶液を担持した後においては、焼成前に乾燥工程を適宜実施してもよい。このような乾燥工程としては特に制限されず、公知の方法を適宜採用することができ、例えば、自然乾燥、蒸発乾固法その他、ロータリーバボレーターや送風乾燥機等を用いた乾燥等の方法を採用してもよい。乾燥時間は特に制限されず、目的とする設計等に応じて適宜選択される。例えば、80～200で5～20時間程度加熱することにより乾燥させる工程を採用してもよい。

40

【0052】

（貴金属担持工程）

次に、本発明の排ガス浄化触媒の製造方法においては、前記担体準備工程において得られた担体に、貴金属塩の溶液を用いて貴金属を担持せしめる（貴金属担持工程）。

50

【 0 0 5 3 】

このような本発明の製造方法にかかる貴金属担持工程において用いる貴金属塩の溶液としては、特に制限されないが、例えば、貴金属塩として白金塩を用いる場合は、白金（Pt）の酢酸塩、炭酸塩、硝酸塩、アンモニウム塩、クエン酸塩、ジニトロジアンミン塩等又はそれらの錯体が挙げられ、中でも、担持されやすさと高分散性の観点から、ジニトロジアンミン塩が好ましい。また、貴金属塩としてパラジウム塩を用いる場合は、例えば、パラジウム（Pd）の酢酸塩、炭酸塩、硝酸塩、アンモニウム塩、クエン酸塩、ジニトロジアンミン塩等又はそれらの錯体の溶液が挙げられ、中でも、担持されやすさと高分散性の観点から、硝酸塩やジニトロジアンミン塩が好ましい。また、溶媒としては、特に制限されないが、例えば、水（好ましくはイオン交換水及び蒸留水等の純水）等のイオン状に溶解せしめることが可能な溶媒が挙げられる。なお、このような貴金属塩の溶液の濃度としては、特に制限されないが、貴金属塩のイオンとして $0.0002 \sim 0.1 \text{ mol/L}$ であることが好ましい。

10

【 0 0 5 4 】

また、このような前記担体に前記貴金属塩の溶液を用いて貴金属を担持せしめる方法としては、特に制限されないが、例えば、前記貴金属塩の溶液に前記担体を含浸せしめる方法、前記貴金属塩の溶液を前記担体に吸着担持せしめる方法等、公知の方法を適宜採用できる。また、このように前記担体に前記貴金属塩の溶液を担持せしめる際においては、前記貴金属塩の溶液中の貴金属元素の含有量が、金属換算で、前記担体 100 質量部に対して $0.1 \sim 15$ 質量部となることが好ましく、 $0.5 \sim 10$ 質量部となることがより好ましい。前記貴金属元素の担持量が、前記下限未満では、低温でのCO及びHCに対する高い酸化活性が十分に得られない傾向にあり、他方、前記上限を超えると、貴金属の有効利用及びコスト面で不利になる傾向にある。なお、このような担持量としては、触媒性能とコストの観点から、前記貴金属元素の担持量が、金属換算で、前記担体 100 質量部に対して $0.1 \sim 15$ 質量部であることが好ましく、 $0.5 \sim 10$ 質量部であることがより好ましい。

20

【 0 0 5 5 】

（焼成工程）

次いで、本発明の排ガス浄化触媒の製造方法においては、前記貴金属担持工程において得られた貴金属が担持された担体（貴金属担持担体）を焼成せしめることにより上記本発明の排ガス浄化触媒を得る（焼成工程）。

30

【 0 0 5 6 】

このような本発明の排ガス浄化触媒の製造方法にかかる焼成工程においては、焼成条件としては特に制限されないが、貴金属が担持された担体（貴金属担持担体）を $300 \sim 900$ の範囲内の温度で焼成せしめることが好ましい。前記焼成温度が、前記下限未満では、貴金属塩が十分に分解せず、貴金属が活性化しない傾向にあり、低温からCO及びHCに対する十分に高い酸化活性を発揮することができなくなる傾向にある。他方、前記焼成温度が前記上限を超えると、貴金属の高分散担持が難しくなりCO及びHC酸化活性が低下する傾向にあり、また、熱劣化が進行して酸化鉄粒子等が粒成長し、担体表面における分散性が低下する傾向にある。なお、このような焼成温度は、貴金属の活性化と高分散化の両立という観点から、 $300 \sim 900$ の範囲内の温度であることが好ましく、 $400 \sim 700$ の範囲内の温度であることがより好ましい。また、焼成（加熱）時間としては、前記焼成温度により異なるものであるため一概には言えないが、 $0.5 \sim 10$ 時間であることが好ましく、 $1 \sim 5$ 時間であることがより好ましい。更に、このような焼成工程における雰囲気としては、特に制限されないが、大気中或いは窒素（ N_2 ）等の不活性ガス中であることが好ましい。

40

【 0 0 5 7 】

〔排ガス浄化方法〕

次に、本発明の排ガス浄化方法について説明する。本発明の排ガス浄化方法は、前記本発明の排ガス浄化触媒に内燃機関からの排ガスを接触せしめて排ガスを浄化することを特

50

徴とする方法である。

【0058】

このよう本発明の排ガス浄化方法において、前記排ガス浄化触媒に排ガスを接触させる方法としては、特に制限されず、公知の方法を適宜採用することができ、例えば、内燃機関から排出されるガスが流通する排ガス管内に上記本発明にかかる排ガス浄化触媒を配置することにより、排ガス浄化触媒に対して内燃機関からの排ガスを接触させる方法を採用してもよい。

【0059】

なお、本発明の排ガス浄化方法において用いる前記本発明の排ガス浄化触媒は、低温でのCO及びHCに対する十分に高い酸化活性を有し、かつ高温に曝されてもCO及びHCに対する十分に高い酸化活性が維持されるものであるため、低温からCO及びHCに対する十分に高い酸化活性を発揮することが可能であり、かつ高温に曝されてもCO及びHCに対する十分に高い酸化活性を発揮することが可能であり、このような前記本発明の排ガス浄化触媒に、例えば、ディーゼルエンジン等の内燃機関からの排ガスを接触させることで、十分に排ガス中のCO及びHCを浄化することが可能となる。このような観点から、本発明の排ガス浄化方法は、例えば、ディーゼルエンジン等の内燃機関から排出されるような排ガス中のCO及びHCを浄化するための方法等として好適に採用することができる。

【実施例】

【0060】

以下、実施例及び比較例に基づいて本発明をより具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

【0061】

(実施例1)

まず、イットリウム溶液として、クエン酸（和光純薬工業社製、特級）34.6g（0.18mol）をイオン交換水34gに溶解させた後、酢酸イットリウム四水和物（和光純薬工業社製）20.3g（0.06mol）を加え、室温（25℃）において約6時間攪拌し、イットリウムクエン酸錯体水溶液を準備した。また、鉄溶液として、クエン酸鉄（III）アンモニウム（和光純薬工業社製、褐色、一級）29.3g（0.06mol）をイオン交換水33gに溶解させた後、室温（25℃）において約6時間攪拌し、クエン酸鉄水溶液を準備した。

【0062】

次に、得られたイットリウム溶液（イットリウム0.10molに相当）及び鉄溶液（鉄0.10molに相当）を混合し、イオン交換水で約500mLの水溶液に希釈した後、得られた水溶液を用いてイットリウム0.10molに相当する量及び鉄0.10molに相当する量をアルミナ粉末（WRグレース社製、MI307）150gに担持せしめ、ロータリエバポレータで乾燥後、大気中、800℃の温度条件で5時間焼成することにより、イットリア-酸化鉄-アルミナ担体（担体A）を得た。なお、担体A中のイットリアの含有量は6.7質量%、酸化鉄の含有量は4.7質量%であり、イットリウム：鉄の原子比は50：50であった。

【0063】

次いで、得られたイットリア-酸化鉄-アルミナ担体（担体A）全体に、ジニトロジアンミン白金硝酸水溶液（0.014mol/L）及び硝酸パラジウム水溶液（0.0063mol/L）を用いて、前記アルミナ粉末150gに対して白金の担持量が5.4g及びパラジウムの担持量が1.35gとなるように含浸させて担持せしめた後、大気中、550℃において2時間焼成して触媒粉末を得た。

【0064】

次に、得られた触媒粉末にアルミナゾル（日産化学社製、商品名「A520」、固形分濃度20質量%）66.6gを添加し、メディア攪拌型ミル（アトライター）を用いて30分間粉碎してコート用のスラリーを得た。このスラリーをテストピースサイズ（直径3

10

20

30

40

50

0 mm、長さ50 mm、容積35 ml (35 cc)、セル密度400 cell/inch²)のコージェライト製モノリス基材にコートした後、500 の温度条件で3時間焼成することによりモノリス触媒からなる排ガス浄化触媒を得た。なお、前記スラリーのコート量は、モノリス基材1 L当たりの白金量が5.4 g/L、パラジウム量が1.35 g/Lとなるように調整した。

【0065】

(実施例2)

酢酸イットリウム四水和物(和光純薬工業社製)の添加量を28.4 g、クエン酸鉄(III)アンモニウム(和光純薬工業社製)の添加量を17.6 gとし、イットリウム0.14 molに相当するイットリウム溶液及び鉄0.06 molに相当する鉄溶液を混合した以外は、実施例1と同様にしてイットリア-酸化鉄-アルミナ担体(担体B)を得た。なお、担体B中のイットリアの含有量は9.3質量%、酸化鉄の含有量は2.8質量%であり、イットリウム：鉄の原子比は70：30であった。

10

【0066】

次に、得られたイットリア-酸化鉄-アルミナ担体(担体B)を用い、実施例1と同様にしてモノリス触媒からなる排ガス浄化触媒を得た。なお、前記スラリーのコート量は、モノリス基材1 L当たりの白金量が5.4 g/L、パラジウム量が1.35 g/Lとなるように調整した。

【0067】

(実施例3)

酢酸イットリウム四水和物(和光純薬工業社製)の添加量を8.1 g、クエン酸鉄(III)アンモニウム(和光純薬工業社製)の添加量を46.7 gとし、イットリウム0.04 molに相当するイットリウム溶液及び鉄0.16 molに相当する鉄溶液を混合した以外は、実施例1と同様にしてイットリア-酸化鉄-アルミナ担体(担体C)を得た。なお、担体C中のイットリアの含有量は2.7質量%、酸化鉄の含有量は7.6質量%であり、イットリウム：鉄の原子比は20：80であった。

20

【0068】

次に、得られたイットリア-酸化鉄-アルミナ担体(担体C)を用い、実施例1と同様にしてモノリス触媒からなる排ガス浄化触媒を得た。なお、前記スラリーのコート量は、モノリス基材1 L当たりの白金量が5.4 g/L、パラジウム量が1.35 g/Lとなるように調整した。

30

【0069】

(比較例1)

アルミナ粉末(WR グレース社製、MI307)150 gに、ジニトロジアンミン白金硝酸溶液及び硝酸パラジウム溶液を用いて前記アルミナ粉末150 gに対して白金の担持量が5.4 g及びパラジウムの担持量が1.35 gとなるように含浸させて担持せしめた後、大気中、550 において2時間焼成して触媒粉末を得た。

【0070】

次に、得られた触媒粉末にアルミナゾル66.6 gを添加し、メディア攪拌型ミル(アトライター)を用いて30分間粉碎してコート用のスラリーを得た。このスラリーを用い、実施例1と同様にしてテストピースサイズのコージェライト製モノリス基材にコートした後、500 の温度条件で3時間焼成することにより、比較用触媒を得た。なお、前記スラリーのコート量は、モノリス基材1 L当たりの白金量が5.4 g/L、パラジウム量が1.35 g/Lとなるように調整した。

40

【0071】

(比較例2)

硝酸イットリウム(III)六水和物(三津和化学薬品社製)38.3 g(0.10 mol)をイオン交換水約500 mLに溶解させた後、アルミナ粉末(WR グレース社製、MI307)150 gを加え、ロータリエバポレータで乾燥後、大気中、800 の温度条件で5時間焼成することにより、イットリア-アルミナ担体(担体D)を得た。なお、

50

担体 D 中のイットリアの含有量は 7.0 質量%であった。

【0072】

次に、担体 A に代えて得られたイットリア - アルミナ担体 (担体 D) を用いた以外は、実施例 1 と同様に、比較用触媒を得た。なお、前記スラリーのコート量は、モノリス基材 1 L 当たりの白金量が 5.4 g/L、パラジウム量が 1.35 g/L となるように調整した。

【0073】

(比較例 3)

硝酸イットリウム (III) 六水和物 (三津和化学薬品社製) 76.6 g (0.20 mol) をイオン交換水約 500 mL に溶解させた後、アルミナ粉末 (WR グレース社製、MI 307) 150 g を加え、ロータリエバポレータで乾燥後、大気中、800 の温度条件で 5 時間焼成することにより、イットリア - アルミナ担体 (担体 E) を得た。なお、担体 E 中のイットリアの含有量は 13.1 質量%であった。

【0074】

次に、担体 A に代えて得られたイットリア - アルミナ担体 (担体 E) を用いた以外は、実施例 1 と同様に、比較用触媒を得た。なお、前記スラリーのコート量は、モノリス基材 1 L 当たりの白金量が 5.4 g/L、パラジウム量が 1.35 g/L となるように調整した。

【0075】

(比較例 4)

硝酸鉄 (III) 九水和物 (和光純薬工業社製、特級) 80.8 g (0.20 mol) をイオン交換水約 500 mL に溶解させた後、アルミナ粉末 (WR グレース社製、MI 307) 150 g を加え、ロータリエバポレータで乾燥後、大気中、800 の温度条件で 5 時間焼成することにより、酸化鉄 - アルミナ担体 (担体 F) を得た。なお、担体 F 中の酸化鉄の含有量は 9.6 質量%であった。

【0076】

次に、担体 A に代えて得られた酸化鉄 - アルミナ担体 (担体 F) を用いた以外は、実施例 1 と同様に、比較用触媒を得た。なお、前記スラリーのコート量は、モノリス基材 1 L 当たりの白金量が 5.4 g/L、パラジウム量が 1.35 g/L となるように調整した。

【0077】

< 熱耐久及び活性評価試験 >

先ず、実施例 1 ~ 3 で得られた排ガス浄化触媒及び比較例 1 ~ 4 で得られた比較用触媒の各触媒に対して耐久試験を行った。すなわち、各触媒を電気炉 (マッフル炉) の中に入れ、大気中において 750 の条件で 37 時間保持する熱耐久試験 (耐久試験) を行った。

【0078】

次に、実施例 1 ~ 3 で得られた排ガス浄化触媒及び比較例 1 ~ 4 で得られた比較用触媒の前記耐久試験後の各触媒をそれぞれ用いて、各触媒の酸化性能を測定した。

【0079】

このような酸化性能の測定試験においては、先ず、固定床流通式反応装置を用い、内径 30 mm の石英反応管に耐久試験後の触媒を充填し、CO₂ (10 容量%)、O₂ (10 容量%)、CO (800 ppm)、C₃H₆ (400 ppm)、NO (100 ppm)、H₂O (5 容量%)、N₂ (残部) からなるモデルガスを 15 L/分の流量で供給しながら、触媒への入りガス温度を 10 /分の昇温速度で 100 から 400 まで昇温した。そして、このような昇温中における触媒からの出ガス (触媒に接触した後に石英反応管から排出されるガス) 中の CO 濃度を連続ガス分析計を用いて測定し、上記モデルガス中の CO 濃度と出ガス中の CO 濃度とから CO 転化 (酸化) 率を算出し、CO 転化 (酸化) 率が 50 % に到達したときの温度を 50 % CO 酸化温度 () として求めた。また、同様に H₂C (C₃H₆) 転化 (酸化) 率が 50 % に到達したときの温度を 50 % H₂C 酸

10

20

30

40

50

化温度()として求めた。なお、実施例1～3及び比較例1～4で得られた触媒の耐久試験後の50%CO酸化温度を示すグラフを図1に示す。また、実施例1～3及び比較例1～4で得られた触媒の耐久試験後の50%HC酸化温度を示すグラフを図2に示す。

【0080】

図1～2に示した結果から明らかなように、実施例1～3の耐久試験後の排ガス浄化触媒は、50%CO酸化温度及び50%HC酸化温度において高いCO酸化活性及びHC酸化活性を示していることが確認された。

【0081】

次に、触媒の鉄原子割合と耐久試験後の触媒の酸化活性との関係について見てみる。先ず、実施例1～3で得られた排ガス浄化触媒及び比較例3～4で得られた比較用触媒の耐久試験後の各触媒の活性評価試験(酸化性能測定試験)の結果を示すグラフとして、担体におけるイットリアと酸化鉄との含有割合を示すものであって、担体中のイットリウム(Y)と鉄(Fe)の原子数の合計を100とした場合のFeの原子割合と耐久試験後の触媒の50%CO酸化温度との関係を図3に示す。

【0082】

また、実施例1～3で得られた排ガス浄化触媒及び比較例3～4で得られた比較用触媒の耐久試験後の各触媒の活性評価試験(酸化性能測定試験)の結果を示すグラフとして、担体におけるイットリアと酸化鉄との含有割合を示すものであって、担体中のイットリウム(Y)と鉄(Fe)の原子数の合計を100とした場合のFeの原子割合と耐久試験後の触媒の50%HC酸化温度との関係を図4に示す。

【0083】

図3～図4に示した実施例1～3の結果と比較例3～4の結果との比較から明らかなように、実施例1～3の排ガス浄化触媒は、イットリウム(Y)と鉄(Fe)の原子比が担体におけるイットリアと酸化鉄との含有割合が、各金属元素の原子比([イットリウム(Y)]:[鉄(Fe)])を基準として80:20～10:90の範囲にある場合に、高いCO酸化活性及びHC酸化活性を示していることが確認された。すなわち、実施例1～3の排ガス浄化触媒は、低温でのCO及びHCに対する十分に高い酸化活性を発揮し、かつ高温に曝されてもCO及びHCに対する十分に高い酸化活性が維持されることが確認された。

【0084】

< 貴金属粒子の粒子径の測定 >

実施例1～3で得られた排ガス浄化触媒及び比較例1～4で得られた比較用触媒の前記耐久試験後の各触媒をそれぞれ用いて、各触媒の貴金属粒子の粒子径を測定した。

【0085】

このような貴金属粒子の粒子径測定試験においては、先ず、耐久試験後の各触媒の中のコーゼライト製モノリス基材にコートされている触媒成分を掻きとって、試験用粉末を得た。得られた試験用粉末のX線回折(XRD)パターンを粉末X線回折装置(リガク社製、「RINT-TTR」)を用いて、スキャンステップ0.01°、発散スリット2/3°、発散スリット8mm、CuK α 線、40kV、40mA、スキャン速度10°/minの条件で測定した。次いで、貴金属(白金、パラジウム及び/又はその固溶体)の粒子径(平均粒子径)を、白金、パラジウム及び/又はその固溶体の(311)結晶面に由来する81.2°～82.1°の間の回折線ピーク(2)の半値幅より、シェラーの式(Scherrer's equation)を用いて算出することにより測定した。図5に、実施例1及び比較例1～4で得られた触媒の貴金属粒子径を示すグラフを示す。

【0086】

図5に示した実施例1の結果と比較例1～4の結果との比較から明らかなように、アルミナと酸化鉄を担体とする比較例4の比較用触媒は、貴金属粒子径がアルミナのみを担体とする比較例1と比べて著しく大きく、酸化鉄が貴金属の粒成長を促進していることが確認された。それに対して、実施例1の排ガス浄化用触媒は、担体中に酸化鉄を含有しているにもかかわらず貴金属粒子径が比較例1と比べて小さく、アルミナとイットリアを担

10

20

30

40

50

体とする比較例 2 ～ 3 の比較用触媒と同程度であった。すなわち、実施例 1 の排ガス浄化用触媒は、担体にイットリアを含有することによって貴金属の粒成長が抑制され、酸化鉄の悪影響が消失していることが確認された。これは、前記排ガス浄化用触媒において、イットリアがアルミナ表面に存在することにより、酸化鉄とアルミナとの固相反応及びそれに伴う担体の比表面積低下を阻止しているためと考えられる。

【 0 0 8 7 】

< 酸素吸蔵放出量測定試験 >

実施例 1 ～ 3 で得られた排ガス浄化触媒及び比較例 1 ～ 4 で得られた比較用触媒の前記耐久試験後の各触媒をそれぞれ用いて、各触媒の酸素吸蔵放出量を測定した。

【 0 0 8 8 】

このような酸素吸蔵放出量の測定試験においては、まず、耐久試験後の各触媒試料に対して、固定床流通反応装置（ベスト測器社製）を用いて、CO（1 質量％）/ N₂（残部）混合ガスと O₂（1 質量％）/ N₂（残部）混合ガスとを、温度 150、ガス流量 15 L / 分の条件で各々 80 秒と 40 秒で交互に供給し、CO / N₂ 供給時（雰囲気）において生成する CO₂ の量を自動車排気ガス分析計（ベスト測器社製、商品名「BEX - 5000」）を用いて測定し、酸素吸蔵放出量（mmol / L）とした。なお、実施例 1 ～ 3 及び比較例 1 ～ 4 で得られた耐久試験後の触媒の酸素吸蔵放出量を示すグラフを図 6 に示す。

【 0 0 8 9 】

図 6 に示した実施例 1 ～ 3 の結果と比較例 1 ～ 4 の結果との比較から明らかなように、アルミナと酸化鉄を担体とする比較例 4 の比較用触媒は、酸素吸蔵放出量がアルミナのみを担体とする比較例 1 と比べて著しく大きく、酸化鉄が酸素吸蔵放出性能の発現に寄与していることが確認された。また、アルミナとイットリアを担体とする比較例 2 ～ 3 の比較用触媒は、酸素吸蔵放出量が比較例 1 と同程度であり、イットリアが酸素吸蔵放出性能の発現に寄与していないことが確認された。それに対して、アルミナ、イットリア及び酸化鉄を担体とする実施例 1 ～ 3 の排ガス浄化用触媒は、酸素吸蔵放出性能が比較例 4 と同等又はそれ以上と、優れた酸素吸蔵放出性能を有していることが確認された。このような比較的低温（150）における酸素吸蔵放出量が、低温 CO、HC 酸化活性の向上の要因であると考えられる。

【 0 0 9 0 】

< 貴金属における白金とパラジウムの固溶状態の確認試験 >

上記 X 線回折測定において、実施例 1 ～ 3 で得られた排ガス浄化触媒の耐久後の触媒に対して、更に、白金、パラジウム及びその固溶体の（311）結晶面に由来する 81.2° ～ 82.1° の間の回折線ピークの位置（2θ）の値を確認した。得られた結果を表 1 に示す。なお、比較として、アルミナ粉末（MI307、WR グレース社製）に白金又はパラジウムのみを担持した Pt / アルミナ及び Pd / アルミナに対しても同じ条件で X 線回折測定を実施した。得られた結果を表 1 に示す。

【 0 0 9 1 】

10

20

30

【表 1】

	(3 1 1) 面由来の 回折線ピーク [°]
実施例 1	8 1 . 6 5
実施例 2	8 1 . 6 4
実施例 3	8 1 . 6 4
P t / アルミナ	8 1 . 2 6
P d / アルミナ	8 2 . 1 1

10

【 0 0 9 2 】

表 1 及び図 1 ~ 2 に示した結果から明らかなように、P t / アルミナでは (3 1 1) 面由来の回折ピークは 8 1 . 2 6 ° に観察され、P d / アルミナでは 8 2 . 1 1 ° に観察された。一方、実施例 1 ~ 3 の排ガス浄化触媒では、8 1 . 2 ° ~ 8 2 . 1 ° の間に一つの回折ピークが観察され、その位置は 8 1 . 6 4 ° ~ 8 1 . 6 5 ° となった。これら結果から、実施例 1 ~ 3 の排ガス浄化触媒は、触媒中の白金とパラジウムの多くは固溶体を形成していることが確認された。このような固溶体の形成により、C O 及び H C に対する十分に高い酸化活性が発現しているものと考えられる。

20

【 0 0 9 3 】

以上、表 1 及び図 1 ~ 6 に示した実施例 1 ~ 3 の結果と比較例 1 ~ 4 の結果との比較から明らかなように、実施例 1 ~ 3 の排ガス浄化触媒は、低温での C O 及び H C に対する十分に高い酸化活性を有しており、かつ高温に曝されても C O 及び H C に対する十分に高い酸化活性が維持されることが確認された。

30

【産業上の利用可能性】

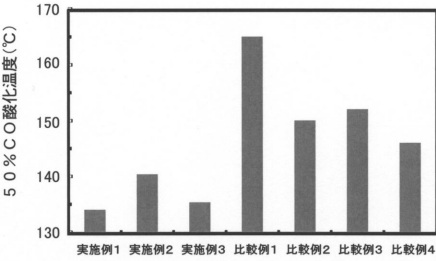
【 0 0 9 4 】

以上説明したように、本発明によれば、低温での C O 及び H C に対する十分に高い酸化活性を有し、かつ高温に曝されても C O 及び H C に対する十分に高い酸化活性が維持される排ガス浄化触媒を提供することが可能となる。このように、本発明の排ガス浄化触媒は、低温から C O 及び H C に対する十分に高い酸化活性を発揮することが可能であり、かつ高温に曝されても C O 及び H C に対する十分に高い酸化活性を発揮することが可能であるため、このような前記本発明の排ガス浄化触媒に、例えば、ディーゼルエンジン等の内燃機関からの排ガスを接触させることで、十分に排ガス中の C O 及び H C を浄化することが可能となる。このような観点から、本発明の排ガス浄化方法は、例えば、ディーゼルエンジン等の内燃機関から排出されるような排ガス中の C O 及び H C を浄化するための方法等として好適に採用することができる。

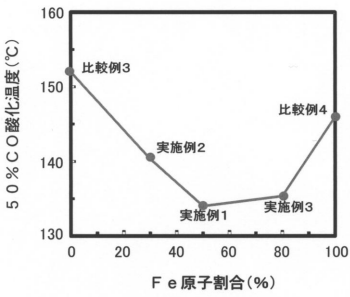
40

したがって、本発明は、ディーゼルエンジン等の内燃機関からの排ガス中に含まれる C O 及び H C を浄化するための排ガス浄化触媒、その製造方法、及び、それを用いた排ガス浄化方法等として特に有用である。

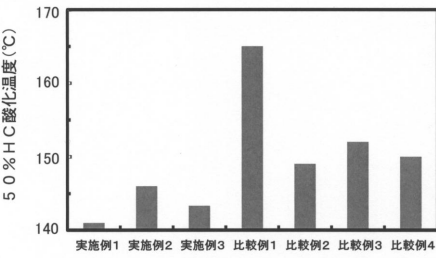
【図 1】



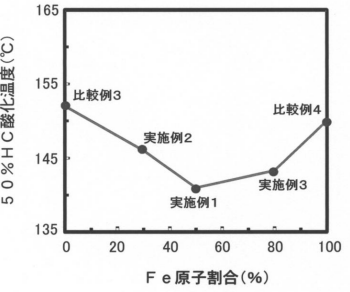
【図 3】



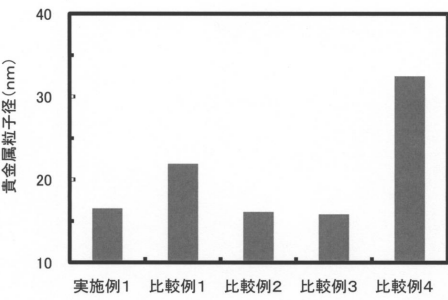
【図 2】



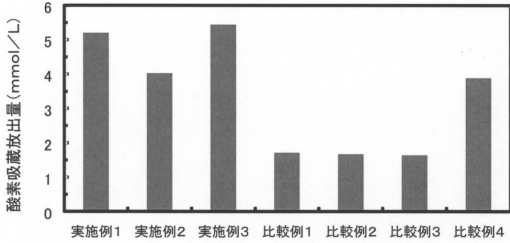
【図 4】



【図 5】



【図 6】



フロントページの続き

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

- (72)発明者 菊川 将嗣
愛知県長久手市横道4番地の1 株式会社豊田中央研究所内
- (72)発明者 新名 祐介
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 祖父江 優一
愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内

審査官 森坂 英昭

- (56)参考文献 特表2005-500895(JP,A)
特開昭56-002848(JP,A)
特開2006-231321(JP,A)
特開2005-230780(JP,A)
特開2014-223585(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
- | | | | |
|---------|-----------|---|-----------|
| B 0 1 J | 2 1 / 0 0 | - | 3 8 / 7 4 |
| B 0 1 D | 5 3 / 8 6 | | |
| B 0 1 D | 5 3 / 9 4 | | |
| F 0 1 N | 3 / 0 0 | - | 3 / 3 8 |