

(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2017-144412

(P2017-144412A)

(43) 公開日 平成29年8月24日(2017.8.24)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
B O 1 J 23/63 (2006.01)	B O 1 J 23/63 Z A B A	3 G O 9 1
B O 1 J 23/652 (2006.01)	B O 1 J 23/652 A	4 D O 4 8
B O 1 D 53/94 (2006.01)	B O 1 D 53/94 2 8 0	4 D 1 4 8
F O 1 N 3/10 (2006.01)	B O 1 D 53/94 2 2 2	4 G 1 6 9
	B O 1 D 53/94 2 4 5	
審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 32 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号 特願2016-30100 (P2016-30100)
 (22) 出願日 平成28年2月19日 (2016.2.19)

(71) 出願人 000104607
 株式会社キャタラー
 静岡県掛川市千浜7800
 (74) 代理人 100108855
 弁理士 蔵田 昌俊
 (74) 代理人 100103034
 弁理士 野河 信久
 (74) 代理人 100153051
 弁理士 河野 直樹
 (72) 発明者 松枝 悟司
 静岡県掛川市千浜7800番地 株式会社
 キャタラー内
 (72) 発明者 平井 章雅
 静岡県掛川市千浜7800番地 株式会社
 キャタラー内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 排ガス浄化用触媒材料及び排ガス浄化用触媒

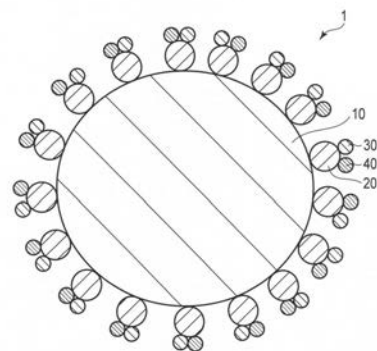
(57) 【要約】

【課題】優れた排ガス浄化性能を達成可能とする技術を提供する。

【解決手段】本発明に係る排ガス浄化用触媒材料は、平均粒径 D_{av} が $1\mu\text{m}$ 乃至 $95\mu\text{m}$ の範囲内にあり、酸素貯蔵能を有する第1酸化物粒子と、該第1酸化物粒子に担持され、平均粒径 D_{av} が $0.05\mu\text{m}$ 乃至 $0.5\mu\text{m}$ の範囲内にあり、金属元素を含み、酸素貯蔵能を有していない第2酸化物粒子と、該第2酸化物粒子に担持された貴金属粒子と、前記第2酸化物粒子に担持された酸性酸化物粒子とを含む。この排ガス浄化用触媒材料において、第2酸化物粒子に含まれる金属元素について得られる第1特性X線強度と、酸性酸化物粒子に含まれる酸素以外の元素について得られる第2特性X線強度と、貴金属粒子に含まれる貴金属元素について得られる第3特性X線強度とを用いて得られる相関係数 は 0.45 以上である。

【選択図】 図2

図2



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

平均粒径 $D_{a,v}$ が $1 \mu m$ 乃至 $95 \mu m$ の範囲内にあり、酸素貯蔵能を有する第 1 酸化物粒子と、

平均粒径 $D_{a,v}$ が $0.05 \mu m$ 乃至 $0.5 \mu m$ の範囲内にあり、金属元素を含み、酸素貯蔵能を有していない第 2 酸化物粒子と、

貴金属粒子と、

酸性酸化物粒子と

を含んだ排ガス浄化用触媒材料であって、

前記排ガス浄化用触媒材料に対し、エネルギー分散型 X 線分光法による特性 X 線強度を $500 nm$ の長さの直線区間について測定したとき、前記第 2 酸化物粒子に含まれる金属元素について得られる第 1 特性 X 線強度と、前記酸性酸化物粒子に含まれる酸素以外の元素について得られる第 2 特性 X 線強度と、前記貴金属粒子に含まれる貴金属元素について得られる第 3 特性 X 線強度とを用いて下記式 (1) により算出される相関係数は 0.45 以上である排ガス浄化用触媒材料。

【数 1】

$$\rho = \frac{C(SP, AC/PM)}{\sigma(SP) \times \sigma(AC/PM)} \quad \dots (1)$$

式 (1) において、共分散 $C(SP, AC/PM)$ 、標準偏差 (SP) 及び標準偏差 (AC/PM) は、それぞれ、下記式 (2)、(3) 及び (4) により算出され、

【数 2】

$$C(SP, AC/PM) = \frac{1}{n} \sum_{m=1}^n \left\{ [I_{SP}(m) - I_{SP}(AV)] \times \left[\frac{I_{AC}(m)}{I_{PM}(m)} - \frac{I_{AC}(AV)}{I_{PM}(AV)} \right] \right\} \quad \dots (2)$$

【数 3】

$$\sigma(SP) = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{m=1}^n [I_{SP}(m) - I_{SP}(AV)]^2} \quad \dots (3)$$

【数 4】

$$\sigma(AC/PM) = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{m=1}^n \left[\frac{I_{AC}(m)}{I_{PM}(m)} - \frac{I_{AC}(AV)}{I_{PM}(AV)} \right]^2} \quad \dots (4)$$

式 (2) 乃至 (4) において、 $I_{SP}(m)$ 、 $I_{AC}(m)$ 及び $I_{PM}(m)$ は、それぞれ、上記 $500 nm$ の長さの直線区間において、一列に並び且つ各々が $20 nm$ の長さを有している 25 個の直線区間のうち第 m 番目の直線区間について得られる第 1 特性 X 線強度、第 2 特性 X 線強度及び第 3 特性 X 線強度を表し、 $I_{SP}(AV)$ 、 $I_{AC}(AV)$ 及び $I_{PM}(AV)$ は、それぞれ、上記の $500 nm$ の長さの直線区間について得られる第 1 特性 X 線強度の平均値、第 2 特性 X 線強度の平均値及び第 3 特性 X 線強度の平均値を表し、 n は 25 である。

【請求項 2】

前記第 1 酸化物粒子の表面の 34% 乃至 98% が前記第 2 酸化物粒子又は前記酸性酸化物粒子によって被覆されている請求項 1 に記載の排ガス浄化用触媒材料。

【請求項 3】

10

20

30

40

50

前記第 1 酸化物粒子が含んでいる酸素以外の元素の合計モル数 M_1 に対する、前記第 2 酸化物粒子が含んでいる酸素以外の元素の合計モル数 M_2 の比 M_2 / M_1 は、 $1 / 35$ 乃至 $25 / 1$ の範囲内にある請求項 1 又は 2 に記載の排ガス浄化用触媒材料。

【請求項 4】

前記酸性酸化物粒子は、酸化チタン、酸化珪素及び酸化タングステンからなる群より選択される 1 以上の酸化物からなる請求項 1 乃至 3 の何れか 1 項に記載の排ガス浄化用触媒材料。

【請求項 5】

前記酸性酸化物粒子の含有量は 0.1 質量% 乃至 5 質量% の範囲内にある請求項 1 乃至 4 の何れか 1 項に記載の排ガス浄化用触媒材料。

10

【請求項 6】

前記第 1 酸化物粒子は、セリウム及びジルコニウムを含む複合酸化物からなる請求項 1 乃至 5 の何れか 1 項に記載の排ガス浄化用触媒材料。

【請求項 7】

前記第 2 酸化物粒子は、ジルコニウムを含む酸化物からなる請求項 1 乃至 6 の何れか 1 項に記載の排ガス浄化用触媒材料。

【請求項 8】

基材と、前記基材上に設けられ、請求項 1 乃至 7 の何れか 1 項に記載の排ガス浄化用触媒材料を含んだ触媒層とを備えた排ガス浄化用触媒。

【発明の詳細な説明】

20

【技術分野】

【0001】

本発明は、排ガス浄化技術に関する。

【背景技術】

【0002】

自動車などの内燃機関から排出される排ガスは、炭化水素 (HC)、一酸化炭素 (CO) 及び窒素酸化物 (NO_x) 等を含んでいる。これらのガスを浄化するための種々の排ガス浄化用触媒が開発されている。

【0003】

例えば、特許文献 1 には、活性アルミナ被覆層を含んだ排ガス浄化用触媒が記載されている。活性アルミナ被覆層は、活性アルミナと、酸化ニッケル及び酸化コバルトの少なくとも一方とを含んだスラリーを用いて形成する。活性アルミナ被覆層には、セリウム塩及びジルコニウム塩を含む水溶液を含浸させ、これを熱処理することにより、酸化セリウムと酸化ジルコニウムとの複合酸化物を担持させる。更に、この活性アルミナ被覆層には、貴金属塩を含む水溶液を含浸させ、これを熱処理することにより、白金、パラジウム及びロジウムからなる群より選ばれる 1 以上の貴金属を担持させる。

30

【0004】

特許文献 2 には、セリウムイオン、アルミニウムイオン及びジルコニウムイオンを含む溶液に、アルカリ性溶液と過酸化水素水とを添加して、複合酸化物の前駆体が分散した懸濁液を調製し、この懸濁液に、アルミナやチタニアなどの比表面積の大きな担体を添加し、この混合物を焼成することにより、複合酸化物を担持した担体を得ることが記載されている。この文献には、上記の溶液は、アルカリ金属、アルカリ土類金属及び希土類元素から選ばれる 1 以上の添加剤を含んでいてもよいことや、1 以上の貴金属元素及び / 又は 1 以上の遷移金属元素 (鉄、ニッケル、モリブデン及びコバルトなど) を含んでいてもよいことも記載されている。

40

【0005】

特許文献 3 乃至 5 には、ペロブスカイト型構造の複合酸化物を含んだ排ガス浄化用触媒が記載されている。特許文献 3 に記載されたペロブスカイト型構造の複合酸化物は、一般式 $ABPdO_3$ で表される。特許文献 4 に記載されたペロブスカイト型構造の複合酸化物は、一般式 $ABRhO_3$ で表される。特許文献 5 にペロブスカイト型構造の複合酸化物は

50

、一般式 $A_{1-x}A'_x B_{1-y-z}B'_y Pt_z O_3$ で表される。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献1】特開平01-242149号公報

【特許文献2】特開平10-202101号公報

【特許文献3】特開2004-041866号公報

【特許文献4】特開2004-041867号公報

【特許文献5】特開2004-041868号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本発明の目的は、優れた排ガス浄化性能を達成可能とする技術を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明の一側面によると、平均粒径 D_{av} が $1 \mu m$ 乃至 $95 \mu m$ の範囲内にあり、酸素貯蔵能を有する第1酸化物粒子と、平均粒径 D_{av} が $0.05 \mu m$ 乃至 $0.5 \mu m$ の範囲内にあり、金属元素を含み、酸素貯蔵能を有していない第2酸化物粒子と、貴金属粒子と、酸性酸化物粒子とを含んだ排ガス浄化用触媒材料であって、前記排ガス浄化用触媒材料に対し、エネルギー分散型X線分光法による特性X線強度を $500 nm$ の長さの直線区間について測定したとき、前記第2酸化物粒子に含まれる金属元素について得られる第1特性X線強度と、前記酸性酸化物粒子に含まれる酸素以外の元素について得られる第2特性X線強度と、前記貴金属粒子に含まれる貴金属元素について得られる第3特性X線強度とを用いて下記式(1)により算出される相関係数は 0.45 以上である排ガス浄化用触媒材料が提供される。

【0009】

【数1】

$$\rho = \frac{C(SP, AC/PM)}{\sigma(SP) \times \sigma(AC/PM)} \quad \dots (1)$$

【0010】

式(1)において、共分散 $C(SP, AC/PM)$ 、並びに標準偏差 (SP) 及び (AC/PM) は、それぞれ、下記式(2)、(3)及び(4)により算出される。

【0011】

【数2】

$$C(SP, AC/PM) = \frac{1}{n} \sum_{m=1}^n \left\{ [I_{SP}(m) - I_{SP}(AV)] \times \left[\frac{I_{AC}(m)}{I_{PM}(m)} - \frac{I_{AC}(AV)}{I_{PM}(AV)} \right] \right\} \quad \dots (2)$$

【0012】

【数3】

$$\sigma(SP) = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{m=1}^n [I_{SP}(m) - I_{SP}(AV)]^2} \quad \dots (3)$$

【0013】

10

20

30

40

【数 4】

$$\sigma(AC/PM) = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{m=1}^n \left[\frac{I_{AC}(m)}{I_{PM}(m)} - \frac{I_{AC}(AV)}{I_{PM}(AV)} \right]^2} \quad \dots (4)$$

【0014】

式(2)乃至(4)において、 $I_{SP}(m)$ 、 $I_{AC}(m)$ 及び $I_{PM}(m)$ は、それぞれ、上記500nmの長さの直線区間において、一列に並び且つ各々が20nmの長さを有している25個の直線区間のうち第m番目の直線区間について得られる第1特性X線強度、第2特性X線強度及び第3特性X線強度を表し、 $I_{SP}(AV)$ 、 $I_{AC}(AV)$ 及び $I_{PM}(AV)$ は、それぞれ、上記の500nmの長さの直線区間について得られる第1特性X線強度の平均値、第2特性X線強度の平均値及び第3特性X線強度の平均値を表し、nは25である。

【0015】

また、本発明の第2側面によると、基材と、前記基材上に形成され、第1側面に係る排ガス浄化用触媒材料を含む触媒層とを備えた排ガス浄化用触媒が提供される。

【発明の効果】

【0016】

本発明によれば、優れた排ガス浄化性能を達成することが可能となる。

【図面の簡単な説明】

【0017】

【図1】本発明の一態様に係る排ガス浄化用触媒の一部を概略的に示す断面図。

【図2】図1の排ガス浄化用触媒が含んでいる排ガス浄化用触媒材料を概略的に示す断面図。

【図3】酸性酸化物の含有量と NO_x の50%浄化温度との関係の一例を示すグラフ。

【発明を実施するための形態】

【0018】

以下、本発明の態様について、図面を参照しながら説明する。なお、用語「複合酸化物」は、複数の酸化物が単に物理的に混合されたものではなく、複数の酸化物が固溶体を形成しているものを意味することとする。

【0019】

図1は、本発明の一態様に係る排ガス浄化用触媒の一部を概略的に示す断面図である。図2は、図1の排ガス浄化用触媒が含んでいる排ガス浄化用触媒材料を概略的に示す断面図である。

【0020】

図1に示す排ガス浄化用触媒100は、基材200と、基材200上に設けられた触媒層300とを含んでいる。

【0021】

基材200としては、例えば、モノリスハニカム型の基材を使用する。典型的には、基材は、コーゼライトなどのセラミックス製である。このような排ガス浄化用触媒として、例えば、モノリス触媒が挙げられる。

【0022】

触媒層300は、図2に示す排ガス浄化用触媒材料1を含有している。触媒層300は、アルミナ、ジルコニア、セリア、及び酸化バリウムなどの他の材料を更に含有することができる。触媒層300は、単層構造を有していてもよく、多層構造を有していてもよい。

【0023】

排ガス浄化用触媒材料1は、第1酸化物粒子10と、第2酸化物粒子20と、貴金属粒子30と、酸性酸化物粒子40とを含んでいる。

【 0 0 2 4 】

第 1 酸化物粒子 1 0 は、酸素貯蔵能を有している。即ち、第 1 酸化物粒子 1 0 を構成している第 1 酸化物は、酸素貯蔵能を有している。第 1 酸化物は、酸素過剰条件下で酸素を吸蔵し、酸素希薄条件下で酸素を放出して、H C 及び C O の酸化反応並びに N O_x の還元反応を最適化する。即ち、第 1 酸化物は、排ガス中の酸素を吸蔵及び放出することにより、排ガスの空燃比の変動を緩和する役割を担っている。

【 0 0 2 5 】

第 1 酸化物としては、例えば、セリウムを含んだ酸化物を使用する。典型的には、この第 1 酸化物として、セリウム酸化物とジルコニウム酸化物との複合酸化物を使用する。

【 0 0 2 6 】

第 1 酸化物は、セリウム以外の希土類元素を更に含んだ複合酸化物であってもよい。セリウム以外の希土類元素としては、例えば、イットリウム、ネオジム、ランタン、プラセオジム、又はこれらの 2 以上の組み合わせを使用する。希土類元素は、排ガス浄化用触媒材料 1 の H C 浄化性能を低下させることなしに、その N O_x 浄化性能を向上させることを可能とする。

【 0 0 2 7 】

第 1 酸化物粒子 1 0 の平均粒径 $D_{a,v}$ は、1 μm 乃至 95 μm の範囲内にあり、好ましくは 5 μm 乃至 60 μm の範囲内にあり、より好ましくは 10 μm 乃至 30 μm の範囲内にある。この平均粒径 $D_{a,v}$ を過度に小さくすると、第 2 酸化物粒子 2 0 の凝集が生じ易くなり、排ガス浄化用触媒材料 1 の耐久性が低下する可能性がある。この平均粒径 $D_{a,v}$ を過度に大きくすると、第 1 酸化物粒子 1 0 上に第 2 酸化物粒子 2 0 を均一に分散させることが困難となり、排ガス浄化用触媒材料 1 の耐久性が低下する可能性がある。

【 0 0 2 8 】

なお、第 1 酸化物粒子 1 0 の「平均粒径 $D_{a,v}$ 」は、以下のようにして求める。まず、試料を走査型電子顕微鏡 (S E M) の試料台上に載せる。そして、例えば 2500 倍乃至 50000 倍の範囲内の倍率でこれを観察し、S E M 画像を得る。この S E M 画像において、第 1 酸化物粒子のうち、他の粒子との重なり合いによってその一部が観察不可能となっていないものを選び、それらの各々が占める面積 A_k ($k = 1, 2, \dots, n$; n は、当該 S E M 画像に含まれる第 1 酸化物粒子のうち、他の粒子との重なり合いによってその一部が観察不可能となっていないものの数) を測定する。そして、これら面積 A_k の各々に対応した円等価径 d_k を求める。即ち、次式 (5) を満足する粒径 d_k を求める。その後、これら粒径 d_k を算術平均して、上記 S E M 画像に対応した粒径を求める。

【 0 0 2 9 】

【 数 5 】

$$A_k = \pi \times \left(\frac{d_k}{2}\right)^2 \quad \dots (5)$$

【 0 0 3 0 】

以上の S E M 観察を、無作為に選んだ 100 箇所について行う。そして、上述した方法により各 S E M 画像に対応した粒径を求め、これらを算術平均する。このようにして、平均粒径 $D_{a,v}$ を得る。

【 0 0 3 1 】

第 2 酸化物粒子 2 0 は、第 1 酸化物粒子 1 0 に担持されている。第 2 酸化物粒子 2 0 は、第 1 酸化物粒子 1 0 の表面の一部又は全部を被覆している。

【 0 0 3 2 】

第 2 酸化物粒子 2 0 は、酸素貯蔵能を有していない。即ち、第 2 酸化物粒子 2 0 を構成している第 2 酸化物は、酸素貯蔵能を有していない酸化物である。第 2 酸化物としては、例えば、セリウムを含んでおらず且つジルコニウムを含んだ酸化物を使用する。典型的には、この第 2 酸化物として、ジルコニウムとセリウム以外の希土類元素との複合酸化物を使用する。この希土類元素としては、例えば、イットリウム、ネオジム、ランタン、プラ

10

20

30

40

50

セオジウム、又はこれらの2以上の組み合わせを使用する。

【0033】

第2酸化物粒子20は、以下のような理由から、第1酸化物粒子10の表面の一部のみを被覆していることが好ましい。例えば、1つの第1酸化物粒子10上に複数の第2酸化物粒子20が担持されている場合、典型的には、これら第2酸化物粒子20の少なくとも2つは、互いに接触していない。この場合、排ガス浄化用触媒材料1を長期間に亘って使用しても、第1酸化物粒子10上における第2酸化物粒子20のシンタリング又は凝集が生じ難い。従って、この場合、第2酸化物粒子20上に担持されている貴金属粒子30同士との接触が生じ難い。それ故、この場合、貴金属粒子30のシンタリング又は凝集に起因した触媒活性の低下が生じ難い。

10

【0034】

第2酸化物粒子20の平均粒径 $D_{a,v}$ は、第1酸化物粒子10の平均粒径 $D_{a,v}$ と比較してより小さい。それ故、第1酸化物粒子10と第2酸化物粒子20上に担持された貴金属粒子30との間の距離は比較的短い。従って、これら貴金属は、第1酸化物の酸素貯蔵能がもたらす効果を効率的に享受することができる。即ち、これら貴金属は、最適な又はそれに近い空燃比のもとで、排ガス浄化反応を促進する能力を発揮し得る。

【0035】

第2酸化物粒子20の平均粒径 $D_{a,v}$ は、SEMによる観察時の倍率を50000倍乃至250000倍の範囲内とすること以外は、第1酸化物粒子10の平均粒径 $D_{a,v}$ について説明したのと同様の方法により得る。第2酸化物粒子20の平均粒径 $D_{a,v}$ は、0.05 μm 乃至0.5 μm の範囲内にあり、好ましくは0.1 μm 乃至0.3 μm の範囲内にある。この平均粒径 $D_{a,v}$ を過度に小さくすると、第2酸化物粒子20同士の凝集が生じ易くなり、排ガス浄化用触媒材料1の耐久性が低下する可能性がある。この平均粒径 $D_{a,v}$ を過度に大きくすると、第1酸化物粒子10と第2酸化物粒子20上に担持された貴金属粒子30との間の距離が比較的長くなる。それ故、貴金属に第1酸化物の酸素貯蔵能がもたらす効果を効率的に享受することが困難となり、排ガス浄化用触媒材料1の排ガス浄化性能が低下する可能性がある。なお、第2酸化物粒子20の平均粒径 $D_{a,v}$ は、典型的には、貴金属粒子30の平均粒径と比較してより大きい。

20

【0036】

第2酸化物粒子20の平均粒径 $D_{a,v}$ の第1酸化物粒子10の平均粒径 $D_{a,v}$ に対する比は、好ましくは0.0005乃至0.5の範囲内とし、より好ましくは0.003乃至0.06の範囲内とする。この比を過度に小さくすると、第2酸化物粒子20同士の凝集が生じ易くなり、排ガス浄化用触媒材料1の耐久性が低下する可能性がある。この比を過度に大きくすると、第1酸化物粒子10と第2酸化物粒子20上に担持された貴金属粒子30との間の距離が長くなる。それ故、貴金属が第1酸化物の酸素貯蔵能がもたらす効果を効率的に享受することが困難となり、排ガス浄化用触媒材料1の排ガス浄化性能が低下する可能性がある。

30

【0037】

第1酸化物粒子10が含んでいる酸素以外の元素の合計モル数 M_1 に対する、第2酸化物粒子20が含んでいる酸素以外の元素の合計モル数 M_2 の比 M_2/M_1 は、好ましくは1/35乃至25/1(mol/mol)の範囲内とし、より好ましくは1/1乃至10/1(mol/mol)の範囲内とする。この比を過度に小さくすると、十分な量の貴金属を高分散状態とすることが難しくなり、初期性能が低下する可能性がある。この比を過度に大きくすると、第2酸化物粒子20の凝集が生じ易くなり、排ガス浄化用触媒材料1の耐久性が低下する可能性がある。

40

【0038】

貴金属粒子30は、第2酸化物粒子20に担持されている。貴金属粒子30は、全てが第2酸化物粒子20に担持されていてもよい。或いは、貴金属粒子30は、一部が第2酸化物粒子20に担持され、残りが第1酸化物粒子10に担持されていてもよい。

【0039】

50

貴金属粒子30は、HC及びCOの酸化反応並びにNO_xの還元反応を促進する役割を担っている。貴金属粒子30を構成する貴金属としては、例えば、白金族元素を使用する。典型的には、この貴金属として、ロジウム、白金、パラジウム、又はこれらの2以上の組み合わせを使用する。

【0040】

なお、図3は、単純化の目的で、個々の第2酸化物粒子20が貴金属粒子30を1つのみ担持しているように描いている。しかしながら、通常、個々の第2酸化物粒子20は多数の貴金属粒子30を担持している。これら貴金属粒子30は、典型的には、第2酸化物粒子20上で、互いから離間してほぼ均一に分布している。

【0041】

貴金属粒子30の平均粒径 D_{av} は、好ましくは0.5nm乃至10nmの範囲内とし、より好ましくは1nm乃至5nmの範囲内とする。この平均粒径 D_{av} を過度に小さくすると、貴金属が蒸散しやすくなり、排ガス浄化用触媒材料1の耐久性が低下する可能性がある。この粒径を過度に大きくすると、貴金属粒子30の比表面積が小さくなり、排ガス浄化用触媒材料1の排ガス浄化性能が低下する可能性がある。

【0042】

なお、貴金属粒子30の平均粒径 D_{av} は、以下に説明する方法によって測定する。具体的には、まず、試料を走査透過電子顕微鏡-エネルギー分散型蛍光X線分析(STEM-EDS)の試料台上に載せる。そして、例えば1000000倍乃至5000000倍の範囲内の倍率でこれを観察し、STEM-EDS画像を得る。この画像において、貴金属粒子のうち、他の粒子との重なり合いによってその一部が観察不可能となっていないものを選び、それらの各々が占める面積 A_k ($k=1, 2, \dots, n$; n は、当該画像に含まれる貴金属粒子のうち、他の粒子との重なり合いによってその一部が観察不可能となっていないもの数)を測定する。そして、これら面積 A_k の各々に対応した円等価径 d_k を求める。即ち、上記式(5)を満足する粒径 d_k を求める。その後、これら粒径 d_k を算術平均して、上記画像に対応した粒径を求める。

【0043】

以上のSTEM-EDS観察を、無作為に選んだ50箇所について行う。そして、上述した方法により各画像に対応した粒径を求め、これらを算術平均する。このようにして、平均粒径 D_{av} を得る。

【0044】

第2酸化物の酸素以外の構成元素は、第1酸化物の酸素以外の構成元素と比較して、雰囲気の変動に伴った酸化数の変化を生じ難い。それ故、貴金属粒子30を第2酸化物粒子20に担持させた場合、貴金属粒子30を第1酸化物粒子10に担持させた場合と比較して、貴金属の酸化が生じ難い。即ち、前者の場合、貴金属は、後者の場合と比較して、触媒活性が高い0価のメタル状態を維持し易い。従って、第2酸化物粒子20に担持させた貴金属粒子30は、比較的長期間に亘って、高い触媒活性を維持する。

【0045】

排ガス浄化用触媒材料1では、一例によれば、貴金属粒子30の多くは、第2酸化物粒子20上に担持されている。この場合、貴金属粒子30の多くは、構成元素の酸化数の変化が比較的易い第1酸化物粒子10とは接触していない。それ故、貴金属粒子30は、酸化による触媒活性の低下を生じ難い。

【0046】

排ガス浄化用触媒材料1が含んでいる貴金属のうち第2酸化物粒子20に担持されている貴金属の比は、50質量%以上とすることが好ましい。即ち、第1酸化物粒子10は、貴金属粒子30を担持していないか、又は、第1酸化物粒子10が担持している貴金属粒子30の量は、第2酸化物粒子20の各々が担持している貴金属粒子30の量の和と比較してより少なくすることが好ましい。このような構成によれば、貴金属の酸化による性能の低下を更に生じ難くすることが可能となる。なお、上記比は、70質量%以上とすることがより好ましく、99質量%以上とすることが更に好ましい。

10

20

30

40

50

【0047】

排ガス浄化用触媒材料1が含有している貴金属の量は、排ガス浄化用触媒材料1の質量を基準として、好ましくは0.1質量%乃至10質量%の範囲内とし、より好ましくは0.3質量%乃至5質量%の範囲内とし、更に好ましくは0.4質量%乃至0.6質量%の範囲内とする。

【0048】

第2酸化物粒子20上に担持させる貴金属の量は、排ガス浄化用触媒材料1の質量を基準として、好ましくは0.1質量%乃至10質量%の範囲内とし、より好ましくは0.3質量%乃至5質量%の範囲内とし、更に好ましくは0.4質量%乃至0.6質量%の範囲内とする。この量を過度に小さくすると、排ガス浄化用触媒材料1に導入可能な単位質量当たりの貴金属量が少なくなり、その初期性能が低下する可能性がある。この量を過度に大きくすると、貴金属粒子30の分散性が悪化し、貴金属粒子30の凝集が生じ易くなる可能性がある。従って、貴金属の含有量に見合った浄化性能が得られない可能性がある。

10

【0049】

酸性酸化物粒子40は、第2酸化物粒子20上に担持されている。酸性酸化物粒子40を構成する酸性酸化物は、貴金属の硫黄による被毒を抑制する。酸性酸化物粒子40は、1種の酸性酸化物のみを含んでいてもよく、2種以上の酸性酸化物を含んでいてもよい。酸性酸化物としては、例えば、酸化チタン、酸化珪素又は酸化タングステンを使用することができる。

【0050】

酸性酸化物粒子40の一部を第2酸化物粒子20に担持させ、酸性酸化物粒子40の他の一部を第1酸化物粒子10に担持させてもよい。第2酸化物粒子20の各々に担持されている酸性酸化物粒子40の数は、1つであってもよく、2つ以上であってもよいが、通常、個々の第2酸化物粒子20は多数の酸性酸化物粒子40を担持している。

20

【0051】

酸性酸化物粒子40を、貴金属粒子30と共に第2酸化物粒子上へ担持させることにより、貴金属の硫黄による被毒を抑制することができる。従って、排ガス浄化用触媒材料1の浄化性能をより長期間維持することができる。

【0052】

一例によれば、酸性酸化物粒子40の平均粒径 $D_{a,v}$ は、第2酸化物粒子20の平均粒径 $D_{a,v}$ と比較してより小さい。そのような酸性酸化物粒子40は、第2酸化物粒子20上に分散して担持され易く、それ故、貴金属粒子30と接触し易い。

30

【0053】

酸性酸化物粒子40の平均粒径 $D_{a,v}$ は、好ましくは30nm乃至100nmの範囲内とし、より好ましくは30nm乃至50nmの範囲内とする。この粒径を過度に小さくすると、酸性酸化物粒子40同士の凝集が生じ易くなり、貴金属の硫黄被毒を抑制する効果が得られ難くなる。この粒径を過度に大きくすると、貴金属の硫黄被毒を抑制する効果が得られ難くなる。酸性酸化物粒子40の平均粒径 $D_{a,v}$ は、SEMによる観察時の倍率を50000倍乃至250000倍の範囲内とすること以外は、第1酸化物粒子10の平均粒径 $D_{a,v}$ について説明したのと同様の方法により得る。

40

【0054】

排ガス浄化用触媒材料1の含まれる酸性酸化物の量は、排ガス浄化用触媒材料1の質量を基準として、好ましくは0.1質量%乃至5質量%の範囲内とし、より好ましくは0.1質量%乃至3質量%の範囲内とする。この含有量を過度に小さくすると、排ガス浄化用触媒材料1に導入可能な単位質量当たりの酸性酸化物の量が少なくなり、貴金属の硫黄被毒を抑制する効果が得られ難くなる可能性がある。この含有量を過度に大きくすると、第2酸化物粒子20の耐熱性が低下し、貴金属の凝集を生じ、性能が低下する可能性がある。

【0055】

第1酸化物粒子10は、第2酸化物粒子20によりその表面が被覆されている。或いは

50

、第1酸化物粒子10は、第2酸化物粒子20及び酸性酸化物粒子40により、その表面が被覆されている。

【0056】

第1酸化物粒子の表面に占める、第2酸化物粒子20又は酸性酸化物粒子40によって被覆されている領域の割合(被覆率)は、好ましくは34%乃至98%の範囲内にあり、より好ましくは40%乃至95%の範囲内にあり、更に好ましくは50%乃至90%の範囲内にある。

【0057】

上記被覆率が過度に小さいと、第1酸化物粒子10の酸素貯蔵能を有効に利用できない可能性がある。上記被覆率が過度に大きいと、例えば排ガス浄化用触媒材料1の使用条件が厳しくなった場合に、第2酸化物粒子20の凝集が比較的生じ易くなる可能性がある。それ故、排ガス浄化用触媒材料1の性能が低下する可能性がある。

10

【0058】

なお、第2酸化物粒子20及び酸性酸化物粒子40による第1酸化物粒子10の表面の被覆率は、以下のようにして求める。まず、排ガス浄化用触媒材料1に対して、SEMを用いた表面観察を行う。具体的には、排ガス浄化用触媒材料1が含んでいる第1酸化物粒子10の表面を、2500乃至50000倍の倍率で観察する。

【0059】

次に、得られたSEM像において、第1酸化物粒子10が占めている領域(第2酸化物粒子20及び酸性酸化物粒子40が被覆している部分も含む)の面積S1を求める。同様に、このSEM像において、第1酸化物粒子10の表面を被覆している第2酸化物粒子20が占めている領域の面積S2を求める。同様に、このSEM像において、第1酸化物粒子10の表面を被覆している酸性酸化物粒子40が占めている領域の面積S3を求める。

20

【0060】

上述したSEM観察を、無作為に選んだ100箇所について行う。そして、各箇所について上記面積S1、S2及びS3を測定し、下式(6)により被覆率 S_{cov} (%)を算出する。次いで、得られた値を算術平均する。このようにして、第1酸化物粒子10の表面の被覆率 S_{cov} (%)を求める。

【0061】

【数6】

30

$$S_{cov} = \frac{S2 + S3}{S1} \times 100 \quad \dots (6)$$

【0062】

排ガス浄化用触媒材料1において、第2酸化物粒子20に担持されている酸性酸化物粒子40は、貴金属粒子30と接触していることが好ましい。ここで、酸性酸化物粒子40が貴金属粒子30と接触しているとは、それぞれの粒子の表面の少なくとも一部が接していることを意味する。

【0063】

40

第2酸化物粒子20に担持されている酸性酸化物粒子40と貴金属粒子30との接触度合いは、第2酸化物粒子20に含まれる金属元素と、酸性酸化物粒子40に含まれる酸素以外の元素と、貴金属粒子に含まれる貴金属元素との相関係数に基づいて評価することができる。この相関係数の値は、+1に近いほど各粒子同士の接触の度合いが高いことを意味する。本発明の排ガス浄化用触媒材料1において、この相関係数は、0.45以上である。

【0064】

上記の相関係数は、以下のようにして求める。

まず、第2酸化物粒子20に含まれる金属元素の何れかと、酸性酸化物粒子40に含まれる酸素以外の元素の何れかと、貴金属粒子30に含まれる貴金属元素の何れかについ

50

て、エネルギー分散型 X 線分光法による特性 X 線強度を測定する。具体的には、測定には、X 線分析装置付き走査型電子顕微鏡 (FE-SEM/EDX) を用いる。そして、10000 倍の倍率で観察し、500 nm の長さの直線区間について線分析する。なお、第 2 酸化物粒子 20 に含まれる金属元素について得られる特性 X 線強度、酸性酸化物粒子 40 に含まれる酸素以外の元素について得られる特性 X 線強度、及び、貴金属粒子 30 に含まれる貴金属元素について得られる特性 X 線強度を、それぞれ、第 1 特性 X 線強度、第 2 特性 X 線強度、及び第 3 特性 X 線強度という。

【0065】

続いて、得られた測定値を用いて、下記式 (1) により相関係数 を算出する。なお、相関係数 は、ピアソンの積率相関係数である。

10

【0066】

【数 7】

$$\rho = \frac{C(SP, AC/PM)}{\sigma(SP) \times \sigma(AC/PM)} \quad \dots (1)$$

【0067】

式 (1) において、共分散 $C(SP, AC/PM)$ 、並びに標準偏差 (SP) 及び (AC/PM) は、それぞれ、下記式 (2)、(3) 及び (4) により算出される。

【0068】

【数 8】

20

$$C(SP, AC/PM) = \frac{1}{n} \sum_{m=1}^n \left\{ [I_{SP}(m) - I_{SP}(AV)] \times \left[\frac{I_{AC}(m)}{I_{PM}(m)} - \frac{I_{AC}(AV)}{I_{PM}(AV)} \right] \right\} \quad \dots (2)$$

【0069】

【数 9】

$$\sigma(SP) = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{m=1}^n [I_{SP}(m) - I_{SP}(AV)]^2} \quad \dots (3)$$

30

【0070】

【数 10】

$$\sigma(AC/PM) = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{m=1}^n \left[\frac{I_{AC}(m)}{I_{PM}(m)} - \frac{I_{AC}(AV)}{I_{PM}(AV)} \right]^2} \quad \dots (4)$$

【0071】

式 (2) 乃至式 (4) において、 $I_{SP}(m)$ 、 $I_{AC}(m)$ 及び $I_{PM}(m)$ は、それぞれ、FE-SEM/EDX による線分析を 500 nm の長さに亘って行ったとき、一列に並び且つ各々が 20 nm の長さを有している 25 個の直線区間のうち第 m 番目の直線区間について得られる第 1 特性 X 線強度、第 2 特性 X 線強度及び第 3 特性 X 線強度を表している。 $I_{SP}(AV)$ 、 $I_{AC}(AV)$ 及び $I_{PM}(AV)$ は、それぞれ、上記の 500 nm の長さについて得られる、第 1 特性 X 線強度の平均値、第 2 特性 X 線強度の平均値及び第 3 特性 X 線強度の平均値を表している。n は 25 である。

40

【0072】

上述したように、相関係数 は、排ガス浄化用触媒材料 1 において、第 2 酸化物粒子 20 に担持されている酸性酸化物粒子 40 と貴金属粒子 30 との接触度合いを表す指標として用いることができる。この相関係数 が 1 に近い程、第 2 酸化物粒子 20 に担持されて

50

いる貴金属粒子30のうち、酸性酸化物粒子40の近傍に位置している貴金属粒子30の割合が高いことを示す。この相関係数が小さすぎると、酸性酸化物粒子40と接触している貴金属粒子30の割合が低く、酸性酸化物による貴金属の硫黄被毒抑制効果が得られ難い。相関係数は、好ましくは0.60以上であり、より好ましくは0.70以上である。

【0073】

この排ガス浄化用触媒材料1では、上記の通り、貴金属粒子30のうち、酸性酸化物粒子40の近傍に位置しているものの割合が高い。それ故、貴金属の硫黄被毒を効果的に抑制することができる。

【0074】

上述した排ガス浄化用触媒材料は、例えば、以下のようにして製造する。

まず、貴金属とこれらを担持した第2酸化物とを含んだ第1複合粒子を製造する。具体的には、例えば、第2酸化物粒子の分散液と貴金属の塩又は錯体を含有した溶液とを混合して、第2酸化物粒子に貴金属又はその化合物を吸着させる。このようにして、第1複合粒子を製造する。

【0075】

続いて、第1酸化物粒子上に、第1複合粒子を担持させる。具体的には、例えば、第1複合粒子と第1酸化物粒子とを含有した分散液を調製する。次いで、この分散液を乾燥及び焼成処理に供する。このようにして、第1複合粒子を第1酸化物粒子に担持させてなる第2複合粒子を得る。上記の分散液には、クエン酸を添加してもよい。クエン酸を添加することにより、第1複合粒子の分散性をより向上させることができる。

【0076】

続いて、第2複合粒子上に、酸性酸化物又はその前駆体を析出させる。具体的には、例えば、第2複合粒子の分散液中に、酸性酸化物粒子の原料を含んだ溶液を添加する。そして、この原料の反応を生じさせて、反応生成物を第2複合粒子上に析出させる。次いで、得られた固体を濾別し、濾過ケーキを乾燥及び焼成処理に供する。このようにして、先に説明した排ガス浄化用触媒材料を得る。

【0077】

この方法によって得られる排ガス浄化用触媒材料では、貴金属粒子は、第1及び第2酸化物粒子のうち、実質的に第2酸化物粒子にのみ担持されている。即ち、貴金属粒子は、第2酸化物粒子から脱落することなどによって不可避免的に第1酸化物粒子に付着したものを除き、第2酸化物粒子に担持されている。また、この排ガス浄化用触媒材料では、酸性酸化物粒子は、典型的には、一部が第2酸化物粒子に担持され、他の一部が第1酸化物粒子に担持されている。

【0078】

このような構成を有する排ガス浄化用触媒材料は、酸性酸化物による第1酸化物粒子の硫黄被毒も抑制することができ、排ガス浄化性触媒材料の性能を更に向上させることが可能となるという点で優れている。

【0079】

排ガス浄化用触媒材料は、以下のようにして製造してもよい。

まず、第1酸化物粒子上に、第2酸化物又はその前駆体を析出させる。具体的には、例えば、第1酸化物粒子と、第2酸化物粒子の原料とを含んだ溶液を混合して分散液を調製する。この分散液に塩基を添加して攪拌する。そして、この原料の反応を生じさせて、反応生成物を第1酸化物粒子上に析出させる。次いで、得られた固体を濾別し、濾過ケーキを乾燥及び焼成処理に供する。このようにして、第2酸化物粒子を第1酸化物粒子に担持させてなる第3複合粒子を得る。

【0080】

続いて、第3複合粒子上に、貴金属粒子を担持させる。具体的には、例えば、第3複合粒子の分散液と貴金属の塩又は錯体を含有した溶液とを混合して、第3複合粒子に貴金属又はその化合物を吸着させる。このようにして、貴金属粒子を第3複合粒子上に担持させ

10

20

30

40

50

てなる第4複合粒子を製造する。

【0081】

続いて、第4複合粒子上に、酸性酸化物を析出させる。具体的には、例えば、第4複合粒子の分散液中に、酸性酸化物粒子の原料を含んだ溶液を添加する。そして、この原料の反応を生じさせて、反応生成物を第4複合粒子上に析出させる。次いで、得られた固体を濾別し、濾過ケーキを乾燥及び焼成処理に供する。このようにして、先に説明した排ガス浄化用触媒材料を得る。

【0082】

この方法によって得られる排ガス浄化用触媒材料では、貴金属粒子は、典型的には、一部が第2酸化物粒子に担持され、他の一部が第1酸化物粒子に担持されている。また、この排ガス浄化用触媒材料では、酸性酸化物粒子も、典型的には、一部が第2酸化物粒子に担持され、他の一部が第1酸化物粒子に担持されている。

10

【0083】

このような構成を有する排ガス浄化用触媒材料は、酸性酸化物による第1酸化物粒子の硫黄被毒及び貴金属の硫黄被毒抑制によるOSC機能低下も抑制することができ、排ガス浄化用触媒材料の性能を更に向上させることが可能となるという点で優れている。

【0084】

排ガス浄化用触媒材料は、以下のようにして製造してもよい。

まず、上記と同様に、貴金属とこれらを担持した第2酸化物とを含んだ第1複合粒子を製造する。続いて、この第1複合粒子上に、酸性酸化物を析出させる。具体的には、例えば、第1複合粒子の分散液中に酸性酸化物粒子の原料を含んだ溶液を添加する。このとき、分散液中に酸を添加してもよい。そして、この原料の反応を生じさせて、反応生成物を第2複合粒子上に析出させる。このようにして、酸性酸化物粒子を第1複合粒子上に担持させてなる第5複合粒子を得る。

20

【0085】

続いて、この第5複合粒子を、第1酸化物粒子上に担持させる。具体的には、例えば、第5複合粒子の分散液中に、第1酸化物粒子を添加して攪拌し、次いで、この分散液を乾燥及び焼成処理に供する。このようにして、先に説明した排ガス浄化用触媒材料を得る。上記の分散液に、第1酸化物粒子と共にクエン酸を添加してもよい。クエン酸を添加することにより、第5複合粒子の分散性をより向上させることができる。

30

【0086】

この方法によって得られる排ガス浄化用触媒材料では、貴金属粒子は、第1及び第2酸化物粒子のうち、実質的に第2酸化物粒子にのみ担持されている。即ち、貴金属粒子は、第2酸化物粒子から脱落することなどによって不可避免的に第1酸化物粒子に付着したものなどを除き、第2酸化物粒子に担持されている。また、この排ガス浄化用触媒材料では、酸性酸化物粒子も、第1及び第2酸化物粒子のうち、実質的に第2酸化物粒子にのみ担持されている。即ち、酸性酸化物粒子は、第2酸化物粒子から脱落することなどによって不可避免的に第1酸化物粒子に付着したものなどを除き、第2酸化物粒子に担持されている。

【0087】

このような構成を有する排ガス浄化用触媒材料は、酸性酸化物による貴金属の硫黄被毒を抑制する効果をより効率良く得ることができ、排ガス浄化用触媒材料の性能を更に向上させることが可能となる。

40

【0088】

上記の方法において使用する第1酸化物粒子のメジアン径D50は、好ましくは1 μ m乃至100 μ mの範囲内にあり、より好ましくは5 μ m乃至60 μ mの範囲内にあり、更に好ましくは10 μ m乃至30 μ mの範囲内にある。なお、「メジアン径D50」は、レーザー回折・散乱法によって求めた粒度分布における積算値50%での粒径を意味する。

【0089】

メジアン径D50を過度に小さくすると、第2酸化物粒子の凝集が比較的生じ易くなり、排ガス浄化用触媒材料の耐久性が低下する可能性がある。このメジアン径D50を過度

50

に大きくすると、第1酸化物粒子上に第2酸化物粒子を均一に分散させることが比較的困難となり、排ガス浄化用触媒材料の耐久性が低下する可能性がある。

【0090】

なお、第1酸化物粒子のメジアン径D50を変化させることにより、第1酸化物粒子の表面の被覆率を調整することができる。

【0091】

上記の方法において使用する第2酸化物粒子のメジアン径D50は、第1酸化物粒子のメジアン径D50と比較してより小さい。具体的には、この第2酸化物粒子のメジアン径D50は、好ましくは0.05 μ m乃至0.5 μ mの範囲内とし、より好ましくは0.1 μ m乃至0.3 μ mの範囲内とする。この粒径を過度に小さくすると、第2酸化物粒子同士の凝集が比較的生じ易くなり、排ガス浄化用触媒材料の耐久性が低下する可能性がある。この粒径を過度に大きくすると、第1酸化物粒子と第2酸化物粒子上に担持された貴金属粒子との間の距離が比較的長くなる。それ故、貴金属に第1酸化物の酸素貯蔵能がもたらす効果を効率的に享受することが比較的困難となり、排ガス浄化用触媒材料の排ガス浄化性能が低下する可能性がある。なお、第2酸化物粒子のメジアン径D50は、典型的には、貴金属粒子の平均粒径と比較してより大きい。

10

【0092】

第2酸化物粒子のメジアン径D50の第1酸化物粒子のメジアン径D50に対する比は、好ましくは0.0005乃至0.5の範囲内とし、より好ましくは0.003乃至0.06の範囲内とする。この比を過度に小さくすると、第2酸化物粒子同士の凝集が比較的

20

【0093】

第1酸化物粒子が含んでいる酸素以外の元素の合計モル数 M_1 に対する、第2酸化物粒子が含んでいる酸素以外の元素の合計モル数 M_2 の比 M_2/M_1 は、好ましくは1/35乃至25/1(mol/mol)の範囲内とし、より好ましくは1/1乃至10/1(mol/mol)の範囲内とする。この比を過度に小さくすると、排ガス浄化用触媒材料に

30

【0094】

排ガス浄化用触媒材料の製造に用いられ得る上記分散液にクエン酸を添加する場合、分散液中におけるクエン酸の量は、第1酸化物の質量を基準として、3質量%乃至80質量%の範囲内とすることが好ましく、5質量%乃至50質量%の範囲内とすることがより好ましく、5質量%乃至30質量%の範囲内とすることが更に好ましい。クエン酸を使用することにより、より優れた排ガス浄化性能を有する排ガス浄化用触媒を製造することができる。その理由は必ずしも明らかではないが、本発明者らは、以下のように推測している。

40

【0095】

クエン酸は、3つのカルボキシ基を備えた多価の有機酸である。これらカルボキシ基は、分散液の分散媒中で、負の電荷を帯びたカルボキシレートとなり得る。そして、これらカルボキシレートの一部は、分散液中に存在する第1酸化物の各粒子と電氣的に相互作用し得る。また、これらカルボキシレートの他の一部は、分散液中に存在する第2酸化物の各粒子と電氣的に相互作用し得る。従って、クエン酸は、これらの各相互作用に基づいて第1酸化物粒子と第2酸化物粒子とを架橋することにより、両者を互いに近接させることを可能とする。

【0096】

50

この際、典型的には、第1酸化物の1つの粒子に対して、複数のクエン酸分子が上記の相互作用をする。そして、これら相互作用は、第1酸化物粒子の表面の特定の箇所において特異的に生じるのではなく、第1酸化物粒子の表面の不特定の箇所で比較的均一に生じる。そして、第1酸化物粒子と相互作用しているこれら複数のクエン酸の各々は、第1酸化物粒子との相互作用に用いられていないカルボキシレートを介して、分散液中に存在する複数の第2酸化物粒子と相互作用し得る。

【0097】

従って、クエン酸による第1酸化物粒子と第2酸化物粒子との架橋は、第1酸化物の各粒子の表面上において、比較的均一に生じる。それ故、クエン酸を用いると、貴金属を担持した第2酸化物を第1酸化物粒子上に比較的均一に分散させることが可能となる。よって、この場合、貴金属粒子のシンタリング又は凝集による触媒活性の低下が生じ難くなる。即ち、この場合、優れた排ガス浄化性能を達成できる。

10

【0098】

なお、クエン酸の代わりに分子量が比較的大きな他の多価の有機酸を使用した場合、分散液の粘度が過度に高くなり、触媒の製造が困難となる場合がある。また、クエン酸を第1及び/又は第2酸化物の構成元素の塩又は錯体の形態で分散液に導入した場合、以下の問題が生じ得る。即ち、この場合、これら塩又は錯体の低い熱安定性に起因して、分散液の乾燥工程等における上記構成元素を含んだ化合物の凝集が生じ易くなる可能性がある。

【0099】

図1に示す排ガス浄化用触媒100は、上記のように製造した排ガス浄化用触媒材料1を用いて製造する。具体的には、例えば、まず、排ガス浄化用触媒材料1を含む分散液を調製する。次に、この分散液を基材200上に塗布し、これを乾燥及び焼成して、触媒層300を形成する。このようにして、排ガス浄化用触媒100を得る。

20

【0100】

上述した排ガス浄化用触媒材料は、酸素貯蔵能を有していない第2酸化物粒子上に貴金属粒子が担持されるため、貴金属粒子の分散性が高く、貴金属のシンタリングが抑制される。そのため、貴金属のメタル状態が維持され、反応性が維持できる。また、酸素貯蔵能を有する第1酸化物粒子上に、平均粒径 D_{av} が比較的小さく且つ貴金属を担持した第2酸化物粒子が担持されるため、貴金属と第1酸化物との距離が短く、第1酸化物の酸素貯蔵能が有効に活用される。そのため、貴金属は、雰囲気組成が変動した場合であっても高い性能を維持する。更に、酸性酸化物粒子と接触している貴金属粒子の割合が高いため、貴金属の硫黄被毒が効率よく抑制される。

30

【0101】

よって、ここに記載した技術によれば、貴金属のメタル状態の維持と、酸素貯蔵能とを両立させ、且つ硫黄被毒を抑制することにより、優れた排ガス浄化性能を達成することができる。

【0102】

なお、ここでは、モノリス触媒などの基材に触媒層を備える排ガス浄化用触媒について説明したが、上述した排ガス浄化用触媒材料はペレット触媒においても使用可能である。

【実施例】

40

【0103】

[例1：触媒C1の製造]

ジルコニウム酸化物とイットリウム酸化物との複合酸化物を準備した。具体的には、この複合酸化物として、ジルコニウムとイットリウムとの原子比が9：1であり、レーザー回折・散乱法による粒度分布測定によって得られるメジアン径 D_{50} が $0.2\mu\text{m}$ であるものを準備した。以下、この複合酸化物を「酸化物ZY1」と呼ぶ。

【0104】

次に、 50g (0.41mol)の酸化物ZY1を、 500mL のイオン交換水中に分散させた。次いで、この分散液中に硝酸ロジウム水溶液を添加して、酸化物ZY1にロジウムを吸着させた。その後、この分散液を吸引濾過した。このようにして、ロジウムとこ

50

れを担持した酸化物 Z Y 1 とを含んだ複合粒子を調製した。以下、この複合粒子を「複合粒子 C P 1 A」と呼ぶ。

【 0 1 0 5 】

上記の吸引濾過で得られた濾液を、誘導結合高周波プラズマ (I C P) 分光分析に供した。その結果、分散液中のロジウム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。即ち、酸化物 Z Y 1 からなる粒子へのロジウムの担持効率は、ほぼ 1 0 0 % であった。なお、硝酸ロジウム水溶液の濃度及び添加量は、排ガス浄化用触媒材料におけるロジウム含有量が 0 . 5 質量 % となるように調節した。

【 0 1 0 6 】

セリウム酸化物とジルコニウム酸化物との複合酸化物を準備した。具体的には、この複合酸化物として、セリウムとジルコニウムとの原子比が 6 : 4 であり、レーザー回折・散乱法による粒度分布測定によって得られるメジアン径 D 5 0 が 2 0 μ m であるものを準備した。以下、この複合酸化物を「酸化物 C Z 1」と呼ぶ。

10

【 0 1 0 7 】

次に、複合粒子 C P 1 A の全量を、5 0 0 m L のイオン交換水中に分散させた。次いで、この分散液に、5 0 g (0 . 3 3 m o l) の酸化物 C Z 1 と 5 g のクエン酸とを添加し、これを十分に攪拌した。続いて、この分散液を乾燥させた。具体的には、この分散液を加熱して、余分な水分を除去した。次いで、これを、大気中、5 0 0 で 1 時間に亘って焼成した。このようにして、複合粒子 C P 1 A を、酸化物 C Z 1 からなる粒子上に担持させてなる複合粒子を得た。以下、この複合粒子を「複合粒子 C P 1 B」と呼ぶ。

20

【 0 1 0 8 】

次に、複合粒子 C P 1 B をイオン交換水中に分散させて、分散液を調製した。また、チタンイソプロポキシドを n - プロピルアルコールに溶解させて、チタン含有溶液を調製した。このチタン含有溶液におけるチタン濃度は、T i O ₂ 換算で 5 質量 % となるように調節した。次いで、このチタン含有溶液を、上記の分散液中に添加した。チタン含有溶液の量は、排ガス浄化用触媒材料におけるチタン含有量が T i O ₂ 換算で 1 質量 % となるように調整した。更に、この分散液を十分に攪拌して、複合粒子 C P 1 B 上にチタン含有粒子を析出させた。

【 0 1 0 9 】

続いて、この分散液を濾過し、脱イオン水を用いて濾過ケーキを洗浄した。次いで、洗浄後の固体を、1 1 0 で乾燥させた。その後、これを、大気中、6 0 0 で 3 時間に亘って焼成した。以上のようにして、排ガス浄化用触媒材料を粉体の形態で得た。以下、この粉体を「粉体 P 1」と呼ぶ。

30

【 0 1 1 0 】

その後、粉体 P 1 を圧縮成形した。更に、この成形物を粉碎し、粒径が約 0 . 5 m m 乃至約 1 . 0 m m のペレット状の排ガス浄化用触媒 1 0 g を得た。以下、この触媒を「触媒 C 1」と呼ぶ。

【 0 1 1 1 】

[例 2 : 触媒 C 2 の製造]

メジアン径 D 5 0 が 0 . 0 5 μ m であること以外は酸化物 Z Y 1 と同様の複合酸化物を準備した。以下、この複合酸化物を「酸化物 Z Y 2」と呼ぶ。

40

【 0 1 1 2 】

メジアン径 D 5 0 が 1 μ m であること以外は酸化物 C Z 1 と同様の複合酸化物を準備した。以下、この複合酸化物を「酸化物 C Z 2」と呼ぶ。

【 0 1 1 3 】

5 0 g (0 . 4 1 m o l) の酸化物 Z Y 1 の代わりに 3 . 1 g (0 . 0 2 5 m o l) の酸化物 Z Y 2 を使用すると共に、5 0 g (0 . 3 3 m o l) の酸化物 C Z 1 の代わりに 1 1 5 g (0 . 7 5 m o l) の酸化物 C Z 2 を使用したこと以外は、触媒 C 1 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。以下、この排ガス浄化用触媒を「触媒 C 2」と呼ぶ。

50

【0114】

[例3：触媒C3の製造]

メジアン径D50が0.5 μmであること以外は酸化物ZY1と同様の複合酸化物を準備した。以下、この複合酸化物を「酸化物ZY3」と呼ぶ。

【0115】

50g(0.41mol)の酸化物ZY1の代わりに86g(0.7mol)の酸化物ZY3を使用すると共に、酸化物CZ1の量を50g(0.33mol)から15g(0.1mol)へ変更したこと以外は、触媒C1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。以下、この排ガス浄化用触媒を「触媒C3」と呼ぶ。

【0116】

[例4：触媒C4の製造]

メジアン径D50が100 μmであること以外は酸化物CZ1と同様の複合酸化物を準備した。以下、この複合酸化物を「酸化物CZ3」と呼ぶ。

【0117】

50g(0.41mol)の酸化物ZY1の代わりに122g(1mol)の酸化物ZY3を使用すると共に、50g(0.33mol)の酸化物CZ1の代わりに7.7g(0.05mol)の酸化物CZ3を使用したこと以外は、触媒C1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。以下、この排ガス浄化用触媒を「触媒C4」と呼ぶ。

【0118】

[例5：触媒C5の製造]

硝酸ロジウム水溶液の代わりにジニトロジアミン白金硝酸水溶液を使用したこと以外は、触媒C4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。なお、ジニトロジアミン白金硝酸水溶液の濃度及び量は、排ガス浄化用触媒材料における白金含有量が0.5質量%となるように調節した。以下、この排ガス浄化用触媒を「触媒C5」と呼ぶ。

【0119】

[例6：触媒C6の製造]

硝酸ロジウム水溶液の代わりに硝酸パラジウム水溶液を使用したこと以外は、触媒C4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。なお、硝酸パラジウム水溶液の濃度及び量は、排ガス浄化用触媒材料におけるパラジウム含有量が0.5質量%となるように調節した。以下、この排ガス浄化用触媒を「触媒C6」と呼ぶ。

【0120】

[例7：触媒C7の製造]

酸化物CZ2の量を115g(0.75mol)から134g(0.875mol)へ変更したこと以外は、触媒C2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。以下、この排ガス浄化用触媒を「触媒C7」と呼ぶ。

【0121】

[例8：触媒C8の製造]

酸化物ZY3の量を122g(1mol)から153g(1.25mol)へ変更したこと以外は、触媒C4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。以下、この排ガス浄化用触媒を「触媒C8」と呼ぶ。

【0122】

[例9：触媒C9の製造]

ジルコニウム酸化物とセリウム酸化物との複合酸化物を準備した。具体的には、この複合酸化物として、セリウムとジルコニウムとの原子比が3：7であり、レーザー回折・散乱法による粒度分布測定によって得られるメジアン径D50が16 μmであるものを準備した。以下、この複合酸化物を「酸化物ZC1」と呼ぶ。

【0123】

50g(0.33mol)の酸化物CZ1の代わりに46g(0.33mol)の酸化

10

20

30

40

50

物 Z C 1 を使用したこと以外は、触媒 C 1 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。以下、この排ガス浄化用触媒を「触媒 C 9」と呼ぶ。

【 0 1 2 4 】

[例 1 0 : 触媒 C 1 0 の製造]

セリウム酸化物とジルコニウム酸化物との複合酸化物を準備した。具体的には、この複合酸化物として、セリウムとジルコニウムとの原子比が 5 : 5 であり、レーザー回折・散乱法による粒度分布測定によって得られるメジアン径 D 5 0 が 2 3 μ m であるものを準備した。以下、この複合酸化物を「酸化物 C Z 4」と呼ぶ。なお、この酸化物 C Z 4 は、パイロクロア構造を有していた。

【 0 1 2 5 】

5 0 g (0 . 3 3 m o l) の酸化物 C Z 1 の代わりに 4 9 g (0 . 3 3 m o l) の酸化物 C Z 4 を使用したこと以外は、触媒 C 1 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。以下、この排ガス浄化用触媒を「触媒 C 1 0」と呼ぶ。

【 0 1 2 6 】

[例 1 1 (比較例) : 触媒 C 1 1 の製造]

メジアン径 D 5 0 が 0 . 0 4 μ m であること以外は酸化物 Z Y 1 と同様の複合酸化物を準備した。以下、この複合酸化物を「酸化物 Z Y 4」と呼ぶ。

【 0 1 2 7 】

酸化物 Z Y 2 の代わりに酸化物 Z Y 4 を使用したこと以外は、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。以下、この排ガス浄化用触媒を「触媒 C 1 1」と呼ぶ。

【 0 1 2 8 】

[例 1 2 (比較例) : 触媒 C 1 2 の製造]

メジアン径 D 5 0 が 0 . 9 μ m であること以外は酸化物 C Z 1 と同様の複合酸化物を準備した。以下、この複合酸化物を「酸化物 C Z 5」と呼ぶ。

【 0 1 2 9 】

酸化物 C Z 2 の代わりに酸化物 C Z 5 を使用したこと以外は、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。以下、この排ガス浄化用触媒を「触媒 C 1 2」と呼ぶ。

【 0 1 3 0 】

[例 1 3 (比較例) : 触媒 C 1 3 の製造]

酸化物 Z Y 2 の代わりに酸化物 Z Y 4 を使用すると共に、 1 1 5 g (0 . 7 5 m o l) の酸化物 C Z 2 の代わりに 1 3 4 g (0 . 8 7 5 m o l) の酸化物 C Z 5 を使用したこと以外は、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。以下、この排ガス浄化用触媒を「触媒 C 1 3」と呼ぶ。

【 0 1 3 1 】

[例 1 4 (比較例) : 触媒 C 1 4 の製造]

メジアン径 D 5 0 が 0 . 6 μ m であること以外は酸化物 Z Y 1 と同様の複合酸化物を準備した。以下、この複合酸化物を「酸化物 Z Y 5」と呼ぶ。

【 0 1 3 2 】

酸化物 Z Y 3 の代わりに酸化物 Z Y 5 を使用したこと以外は、触媒 C 4 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。以下、この排ガス浄化用触媒を「触媒 C 1 4」と呼ぶ。

【 0 1 3 3 】

[例 1 5 (比較例) : 触媒 C 1 5 の製造]

メジアン径 D 5 0 が 1 0 5 μ m であること以外は酸化物 C Z 3 と同様の複合酸化物を準備した。以下、この複合酸化物を「酸化物 C Z 6」と呼ぶ。

【 0 1 3 4 】

酸化物 C Z 3 の代わりに酸化物 C Z 6 を使用したこと以外は、触媒 C 4 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。以下、この排ガス浄化用触媒を

10

20

30

40

50

「触媒 C 1 5」と呼ぶ。

【 0 1 3 5 】

[例 1 6 (比較例) : 触媒 C 1 6 の製造]

酸化物 C Z 3 の代わりに酸化物 C Z 6 を使用し、酸化物 Z Y 3 の代わりに酸化物 Z Y 5 を使用したこと以外は、触媒 C 4 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。以下、この排ガス浄化用触媒を「触媒 C 1 6」と呼ぶ。

【 0 1 3 6 】

[例 1 7 (比較例) : 触媒 C 1 7 の製造]

50 g (0 . 4 1 m o l) の酸化物 Z Y 1 の代わりに 50 g (0 . 3 3 m o l) の酸化物 C Z 1 を使用すると共に、50 g (0 . 3 3 m o l) の酸化物 C Z 1 の代わりに 50 g (0 . 4 1 m o l) の酸化物 Z Y 1 を使用し、クエン酸を省略したこと以外は、触媒 C 1 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。以下、この排ガス浄化用触媒を「触媒 C 1 7」と呼ぶ。

【 0 1 3 7 】

[例 1 8 (比較例) : 触媒 C 1 8 の製造]

クエン酸を省略したこと以外は、触媒 C 1 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。以下、この排ガス浄化用触媒を「触媒 C 1 8」と呼ぶ。

【 0 1 3 8 】

[例 1 9 : 触媒 C 1 9 の製造]

86 g (0 . 3 7 m o l) のオキシ硝酸ジルコニウム ($ZrO(NO_3)_2$) と、11 g (0 . 0 4 m o l) の硝酸イットリウム ($Y(NO_3)_3$) とを、500 ml の脱イオン水に溶解させた。即ち、ジルコニウムとイットリウムとを 9 : 1 の原子比で含んだ水溶液を調製した。

【 0 1 3 9 】

この水溶液に、50 g (0 . 3 3 m o l) の酸化物 C Z 1 を添加し、次いで、室温において、10 質量 % の水酸化アンモニウム (NH_4OH) 水溶液を滴下した。この滴下は、混合液における水溶液の pH が 9 . 0 となるまで行った。これを 60 分間攪拌して、酸化物 C Z 1 からなる粒子上に酸化物粒子を析出させた。次いで、得られた固体を濾別し、脱イオン水を用いて濾過ケーキを洗浄した。

【 0 1 4 0 】

次いで、洗浄後の固体を、110 で乾燥させた。その後、これを、大気中、600 で 3 時間に亘って仮焼した。そして、得られた粉末を、乳鉢を用いて粉碎し、その後、これを、大気中、800 で 5 時間に亘って焼成した。

【 0 1 4 1 】

以上のようにして、酸化物 C Z 1 からなる粒子がジルコニウム酸化物とイットリウム酸化物との複合酸化物からなる粒子を担持した複合粒子を得た。以下、この複合粒子を「複合粒子 C P 1 9 A」と呼ぶ。また、酸化物 C Z 1 からなる粒子に担持させた複合酸化物を「酸化物 Z Y 6」と呼ぶ。なお、酸化物 Z Y 6 では、ジルコニウム元素のイットリウム元素に対するモル比は、9 / 1 であった。

【 0 1 4 2 】

次に、100 g の複合粒子 C P 1 9 A を、500 ml のイオン交換水中に分散させた。次いで、この分散液に硝酸ロジウム水溶液を添加し、攪拌した。その後、この分散液を吸引濾過した。このようにして、ロジウムを複合粒子 C P 1 9 A 上に吸着させた。この複合粒子を「複合粒子 C P 1 9 B」と呼ぶ。

【 0 1 4 3 】

上記の吸引濾過で得られた濾液を I C P 分光分析に供した。その結果、分散液中のロジウム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。即ち、ロジウムの担持効率は、ほぼ 100 % であった。なお、硝酸ロジウム水溶液の濃度及び添加量は、排ガス浄化用触媒材料におけるロジウム含有量が 0 . 5 質量 % となるように調節した。

【 0 1 4 4 】

10

20

30

40

50

次に、複合粒子CP19Bの全量をイオン交換水中に分散させて、分散液を調製した。また、チタンイソプロポキシドをn-プロピルアルコールに溶解させて、チタン含有溶液を調製した。このチタン含有溶液におけるチタン濃度は、 TiO_2 換算で5質量%となるように調節した。次いで、このチタン含有溶液を、上記の分散液中に添加した。チタン含有溶液の量は、排ガス浄化用触媒材料におけるチタン含有量が TiO_2 換算で1質量%となるように調整した。更に、この分散液を十分に攪拌して、複合粒子CP19B上にチタン含有粒子を析出させた。

【0145】

続いて、この分散液を濾過し、脱イオン水を用いて濾過ケーキを洗浄した。次いで、洗浄後の固体を、110で乾燥させた。その後、これを、大気中、600で3時間に亘って焼成した。以上のようにして、排ガス浄化用触媒材料を粉体の形態で得た。以下、この粉体を「粉体P19」と呼ぶ。

10

【0146】

そして、粉体P1の代わりに粉体P19を使用したこと以外は、触媒C1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。以下、この排ガス浄化用触媒を「触媒C19」と呼ぶ。

【0147】

[例20：触媒C20の製造]

ジルコニウム酸化物とネオジム酸化物との複合酸化物を準備した。具体的には、この複合酸化物として、ジルコニウムとネオジムの原子比が9：1であり、レーザー回折・散乱法による粒度分布測定によって得られるメジアン径 D_{50} が $0.05\mu m$ であるものを準備した。以下、この複合酸化物を「酸化物ZN1」と呼ぶ。

20

【0148】

3.1g(0.025mol)の酸化物ZY2の代わりに3.2g(0.025mol)の酸化物ZN1を使用したこと以外は、触媒C2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。以下、この排ガス浄化用触媒を「触媒C20」と呼ぶ。

【0149】

[例21：触媒C21の製造]

ジルコニウム酸化物とプラセオジム酸化物との複合酸化物を準備した。具体的には、この複合酸化物として、ジルコニウムとプラセオジムの原子比が9：1であり、レーザー回折・散乱法による粒度分布測定によって得られるメジアン径 D_{50} が $0.05\mu m$ であるものを準備した。以下、この複合酸化物を「酸化物ZP1」と呼ぶ。

30

【0150】

3.1g(0.025mol)の酸化物ZY2の代わりに3.2g(0.025mol)の酸化物ZP1を使用したこと以外は、触媒C2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。以下、この排ガス浄化用触媒を「触媒C21」と呼ぶ。

【0151】

[例22：触媒C22の製造]

セリウム酸化物とジルコニウム酸化物とランタン酸化物との複合酸化物を準備した。具体的には、この複合酸化物として、セリウムとジルコニウムとランタンの原子比が6：3：1であり、レーザー回折・散乱法による粒度分布測定によって得られるメジアン径 D_{50} が $1\mu m$ であるものを準備した。以下、この複合酸化物を「酸化物CZL1」と呼ぶ。

40

【0152】

115g(0.75mol)の酸化物CZ2の代わりに118g(0.75mol)の酸化物CZL1を使用したこと以外は、触媒C2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。以下、この排ガス浄化用触媒を「触媒C22」と呼ぶ。

【0153】

50

[例23：触媒C23の製造]

セリウム酸化物とジルコニウム酸化物とランタン酸化物とイットリウム酸化物との複合酸化物を準備した。具体的には、この複合酸化物として、セリウムとジルコニウムとランタンとイットリウムとの原子比が6：2：1：1であり、レーザー回折・散乱法による粒度分布測定によって得られるメジアン径D50が1 μ mであるものを準備した。以下、この複合酸化物を「酸化物CZLY1」と呼ぶ。

【0154】

115g(0.75mol)の酸化物CZ2の代わりに108g(0.75mol)の酸化物CZLY1を使用したこと以外は、触媒C2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。以下、この排ガス浄化用触媒を「触媒C23」と呼ぶ。

10

【0155】

[例24(比較例)：触媒C24の製造]

セリウム酸化物とジルコニウム酸化物との複合酸化物を準備した。具体的には、この複合酸化物として、セリウムとジルコニウムとの原子比が6：4であり、レーザー回折・散乱法による粒度分布測定によって得られるメジアン径D50が0.05 μ mであるものを準備した。以下、この複合酸化物を「酸化物CZ7」と呼ぶ。

【0156】

ジルコニウム酸化物とイットリウム酸化物との複合酸化物を準備した。具体的には、この複合酸化物として、ジルコニウムとイットリウムとの原子比が9：1であり、レーザー回折・散乱法による粒度分布測定によって得られるメジアン径D50が1 μ mであるものを準備した。以下、この複合酸化物を「酸化物ZY7」と呼ぶ。

20

【0157】

3.1g(0.025mol)の酸化物ZY2の代わりに3.8g(0.025mol)の酸化物CZ7を使用すると共に、115g(0.75mol)の酸化物CZ2の代わりに92g(0.75mol)の酸化物ZY7を使用したこと以外は、触媒C2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。以下、この排ガス浄化用触媒を「触媒C24」と呼ぶ。

【0158】

[例25(比較例)：触媒C25の製造]

例1において説明したのと同様の方法により、ロジウムとこれを担持した酸化物ZY1とを含んだ複合粒子を調製した。この複合粒子を「複合粒子CP25A」と呼ぶ。この複合粒子CP25Aの全量を500mLのイオン交換水中に分散させた。次いで、この分散液に、50g(0.33mol)の酸化物CZ1と5gのクエン酸とを添加し、これを十分に攪拌した。

30

【0159】

続いて、この分散液を乾燥させた。具体的には、この分散液を加熱して、余分な水分を除去した。次いで、これを、大気中、500 $^{\circ}$ Cで1時間に亘って焼成した。このようにして、排ガス浄化用触媒材料として、複合粒子CP25Aを酸化物CZ1粒子上に担持させてなる複合粒子を、粉体の形態で得た。以下、この粉体を「粉体P25」と呼ぶ。

40

【0160】

粉体P25を圧縮成形した。更に、この成形物を粉砕し、粒径が約0.5mm乃至約1.0mmのペレット状の排ガス浄化用触媒10gを得た。以下、この排ガス浄化用触媒を「触媒C25」と呼ぶ。

【0161】

[例26：触媒C26の製造]

排ガス浄化用触媒材料におけるチタンの含有量をTiO₂換算で0.1質量%としたこと以外は、触媒C1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。以下、この排ガス浄化用触媒を「触媒C26」と呼ぶ。

【0162】

50

[例27：触媒C27の製造]

排ガス浄化用触媒材料におけるチタンの含有量を TiO_2 換算で0.5質量%としたこと以外は、触媒C1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。以下、この排ガス浄化用触媒を「触媒C27」と呼ぶ。

【0163】

[例28：触媒C28の製造]

排ガス浄化用触媒材料におけるチタンの含有量を TiO_2 換算で3質量%としたこと以外は、触媒C1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。以下、この排ガス浄化用触媒を「触媒C28」と呼ぶ。

【0164】

[例29：触媒C29の製造]

排ガス浄化用触媒材料におけるチタンの含有量を TiO_2 換算で5質量%としたこと以外は、触媒C1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。以下、この排ガス浄化用触媒を「触媒C29」と呼ぶ。

【0165】

[例30：触媒C30の製造]

テトラメトキシシランをn-プロピルアルコールに溶解させて、テトラメトキシシランのアルコール溶液を調製した。チタン含有溶液の代わりにテトラメトキシシランのアルコール溶液を用いたこと以外は、触媒C1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。なお、このアルコール溶液におけるテトラメトキシシランの濃度は、 SiO_2 換算で5質量%とした。なお、上記アルコール溶液の添加量は、複合粒子CP1Bの質量を基準として SiO_2 換算で5質量%となるように調節した。また、このアルコール溶液の量は、排ガス浄化用触媒材料におけるケイ素含有量が、 SiO_2 換算で1質量%となるように調整した。以下、この排ガス浄化用触媒を「触媒C30」と呼ぶ。

【0166】

[例31：触媒C31の製造]

例1において説明したのと同様の方法により、ロジウムとこれらを担持した酸化物ZY1とを含んだ複合粒子を調製した。この複合粒子を「複合粒子CP31A」と呼ぶ。この複合粒子CP31Aの全量を500mLのイオン交換水中に分散させた。次いで、この分散液に、50g(0.33mol)の酸化物CZ1と5gのクエン酸とを添加し、これを十分に攪拌した。

【0167】

続いて、この分散液を乾燥させた。具体的には、この分散液を加熱して、余分な水分を除去した。次いで、これを、大気中、500で1時間に亘って焼成した。このようにして、複合粒子CP31Aを酸化物CZ1粒子上に担持されてなる複合粒子を得た。以下、この複合粒子を「複合粒子CP31B」と呼ぶ。

【0168】

次に、複合粒子CP31Bをイオン交換水中に分散させた。この分散液に、別途調製した30質量%硝酸水溶液をpHが3になるまで室温下で添加し、次いでタングステン酸を添加した。その後、この分散液を、70で60分間攪拌した。続いて、この分散液を乾燥させた。具体的には、この分散液を加熱して、余分な水分を除去した。次いで、これを、大気中、600で3時間に亘って焼成した。なお、タングステン酸の量は、排ガス浄化用触媒材料におけるタングステン含有量が WO_3 換算で1質量%となるように調節した。以上のようにして、排ガス浄化用触媒材料を粉体の形態で得た。以下、この粉体を「粉体P31」と呼ぶ。

【0169】

その後、粉体P31を圧縮成形した。更に、この成形物を粉碎し、粒径が約0.5mm乃至約1.0mmのペレット状の排ガス浄化用触媒10gを得た。以下、この排ガス浄化用触媒を「触媒C31」と呼ぶ。

【0170】

10

20

30

40

50

[例32：触媒C32の製造]

例1において説明したのと同様の方法により、ロジウムとこれを担持した酸化物ZY1とを含んだ複合粒子を調製した。以下、この複合粒子を「複合粒子CP32A」と呼ぶ。

【0171】

この複合粒子CP32Aをイオン交換水中に分散させて、分散液を調製した。また、チタンイソプロポキシドをn-プロピルアルコールに溶解させて、チタン含有溶液を調製した。このチタン含有溶液におけるチタン濃度は、TiO₂換算で5質量%となるように調節した。上記の分散液にチタン含有溶液を添加し、この混合液を攪拌した。チタン含有溶液の量は、排ガス浄化用触媒材料におけるチタン含有量がTiO₂換算で1質量%となるように調整した。このようにして、複合粒子CP32上にチタン含有粒子を析出させた。以下、チタンとこれを担持した複合粒子CP32Aとを含んだ複合粒子を「複合粒子CP32B」と呼ぶ。

10

【0172】

続いて、この分散液を濾過し、脱イオン水を用いて濾過ケーキを洗浄した。次いで、洗浄後の固体を、110で乾燥させた。その後、これを、大気中、600で3時間に亘って焼成した。

【0173】

次いで、得られた粉末の全量を、500mlのイオン交換水中に分散させた。次いで、この分散液に、50g(0.33mol)の酸化物CZ1と5gのクエン酸とを添加し、これを十分に攪拌した。

20

【0174】

続いて、この分散液を乾燥させた。具体的には、この分散液を加熱して、余分な水分を除去した。次いで、これを、大気中、500で1時間に亘って焼成した。このようにして、複合粒子CP32を、酸化物CZ1からなる粒子上に担持させた。これにより、排ガス浄化用触媒材料を粉体の形態で得た。以下、この粉体を「粉体P32」と呼ぶ。

【0175】

その後、粉体P32を圧縮成形した。更に、この成形物を粉砕し、粒径が約0.5mm乃至約1.0mmのペレット状の排ガス浄化用触媒10gを得た。以下、この排ガス浄化用触媒を「触媒C32」と呼ぶ。

【0176】

30

[例33(比較例)：触媒C33の製造]

50g(0.33mol)の酸化物CZ1を、イオン交換水中に分散させた。また、チタンイソプロポキシドをn-プロピルアルコールに溶解させて、チタン含有溶液を調製した。このチタン含有溶液におけるチタン濃度は、TiO₂換算で5質量%となるように調節した。上記の分散液にチタン含有溶液を添加して攪拌した。チタン含有溶液の量は、排ガス浄化用触媒材料におけるチタン含有量がTiO₂換算で1質量%となるように調整した。このようにして、酸化物CZ1上にチタン含有粒子を析出させた。

【0177】

続いて、この分散液を濾過し、脱イオン水を用いて濾過ケーキを洗浄した。次いで、洗浄後の固体を、110で乾燥させた。その後、これを、大気中、600で3時間に亘って焼成した。このようにして、酸化物CZ1上にチタン含有粒子を担持させてなる複合粒子を得た。以下、この複合粒子を「複合粒子CP33A」と呼ぶ。

40

【0178】

50g(0.41mol)の酸化物ZY1を、500mlのイオン交換水中に分散させた。次いで、この分散液に硝酸ロジウム水溶液を添加して、酸化物ZY1にロジウムを吸着させた。その後、この分散液を吸引濾過した。このようにして、ロジウムとこれを担持した酸化物ZY1とを含んだ複合粒子を調製した。この複合粒子を「複合粒子CP33B」と呼ぶ。

【0179】

上記の吸引濾過で得られた濾液をICP分光分析に供した。その結果、分散液中のロジ

50

ウム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。即ち、酸化物 Z Y 1 からなる粒子へのロジウムの担持効率は、ほぼ 100%であった。なお、硝酸ロジウム水溶液の濃度及び添加量は、排ガス浄化用触媒材料におけるロジウム含有量が 0.5 質量%となるように調節した。

【0180】

次に、複合粒子 C P 3 3 B の全量を、500 mL のイオン交換水中に分散させた。次いで、この分散液に、複合粒子 C P 3 3 A の全量と 5 g のクエン酸とを添加し、これを十分に攪拌した。

【0181】

続いて、この分散液を乾燥させた。具体的には、この分散液を加熱して、余分な水分を除去した。次いで、これを、大気中、500 で 1 時間に亘って焼成した。このようにして、排ガス浄化用触媒材料として、複合粒子 C P 3 3 B を複合粒子 C P 3 3 A 上に担持されてなる複合粒子を、粉体の形態で得た。以下、この粉体を「粉体 P 3 3」と呼ぶ。

10

【0182】

その後、粉体 P 3 3 を圧縮成形した。更に、この成形物を粉砕し、粒径が約 0.5 mm 乃至約 1.0 mm のペレット状の排ガス浄化用触媒 10 g を得た。以下、この排ガス浄化用触媒を「触媒 C 3 3」と呼ぶ。

【0183】

[例 3 4 (比較例) : 触媒 C 3 4 の製造]

例 1 において説明したのと同様の方法により、ロジウムとこれを担持した酸化物 Z Y 1 とを含んだ複合粒子を得た。以下、この複合粒子を「複合粒子 C P 3 4 A」と呼ぶ。

20

【0184】

更に、例 1 において説明したのと同様の方法により、複合粒子 C P 3 4 を酸化物 C Z 1 からなる粒子上に担持させてなる複合粒子を得た。以下、この複合粒子を「複合粒子 C P 3 4 B」と呼ぶ。

【0185】

複合粒子 C P 3 4 B とメジアン径 D 5 0 が 20 μm の T i O ₂ 粒子とをイオン交換水中に加え、この分散液を攪拌した。複合粒子 C P 3 4 B 及び T i O ₂ 粒子の量は、排ガス浄化用触媒材料におけるチタン含有量が T i O ₂ 換算で 1 質量%となるように調整した。

【0186】

次いで、この分散液を乾燥させた。具体的には、この分散液を加熱して、余分な水分を除去した。次いで、これを、大気中、600 で 3 時間に亘って焼成した。

30

【0187】

このようにして、排ガス浄化用触媒材料として、複合粒子 C P 3 4 とチタン酸化物粒子とが混合した粉末を得た。以上のようにして、排ガス浄化用触媒材料を粉体の形態で得た。以下、この粉体を「粉体 P 3 4」と呼ぶ。

【0188】

その後、粉体 P 3 4 を圧縮成形した。更に、この成形物を粉砕し、粒径が約 0.5 mm 乃至約 1.0 mm のペレット状の排ガス浄化用触媒 10 g を得た。以下、この排ガス浄化用触媒を「触媒 C 3 4」と呼ぶ。

40

【0189】

[例 3 5 : 触媒 C 3 5 の製造]

例 1 において説明したのと同様の方法により、ロジウムとこれを担持した酸化物 Z Y 1 とを含んだ複合粒子を調製した。以下、この複合粒子を「複合粒子 C P 3 5 A」と呼ぶ。

【0190】

複合粒子 C P 3 5 A の全量を、500 mL のイオン交換水中に分散させ、更に酢酸を添加して pH を 5 乃至 6 に調整した。また、チタンイソプロポキシドを n - プロピルアルコールに溶解させて、チタン含有溶液を調製した。このチタン含有溶液におけるチタン濃度は、T i O ₂ 換算で 5 質量%となるように調節した。上記の分散液にチタン含有溶液を添加し、これを攪拌した。チタン含有溶液の量は、排ガス浄化用触媒材料におけるチタン含

50

有量が TiO_2 換算で 1 質量% となるように調整した。このようにして、複合粒子 CP35A 上にチタン含有粒子を析出させた。以下、チタンとこれを担持した複合粒子 CP32A とを含んだ複合粒子を「複合粒子 CP35B」と呼ぶ。

【0191】

次に、複合粒子 CP35B を含んだ分散液中に、50 g (0.33 mol) の酸化物 CZ1 を投入し、攪拌した。続いて、この分散液を乾燥させた。具体的には、この分散液を加熱して、余分な水分を除去した。次いで、これを、大気中、500 で 1 時間に亘って焼成した。このようにして、複合粒子 CP35B を、酸化物 CZ1 からなる粒子上に担持させた。以上のようにして、排ガス浄化用触媒材料を粉体の形態で得た。以下、この粉体を「粉体 P35」と呼ぶ。

10

【0192】

その後、粉体 P35 を圧縮成形した。更に、この成形物を粉砕し、粒径が約 0.5 mm 乃至約 1.0 mm のペレット状の排ガス浄化用触媒 10 g を得た。以下、この排ガス浄化用触媒を「触媒 C35」と呼ぶ。

【0193】

< 平均粒径 D_{av} の測定 >

触媒 C1 乃至 C35 の各々について、2500 乃至 10000 倍の倍率で SEM 観察を行った。そして、これら触媒の各々について、先に説明した方法により、酸化物粒子の平均粒径 D_{av} を求めた。その結果を、他の物性値と共に、下記表 1 乃至表 4 に纏める。

【0194】

20

【表 1】

表 1

触媒	貴金屬粒子		第 1 酸化物 粒子		第 2 酸化物 粒子		M ₂ /M ₁ (mol/mol)	酸性酸化物粒子		被覆率 (%)	相關 係數 ρ	50%淨化溫度	
	組成	含有量 (質量%)	組成	D _{av} (μm)	組成	D _{av} (μm)		組成	含有量 (質量%)			HC	NO _x
C1	Rh	0.5	CZ	19	ZY	0.2	1.24/1	TiO ₂	1	85	0.75	314	312
C2	Rh	0.5	CZ	1	ZY	0.05	1/30	TiO ₂	1	43	0.70	323	318
C3	Rh	0.5	CZ	1	ZY	0.5	7/1	TiO ₂	1	88	0.74	317	314
C4	Rh	0.5	CZ	90	ZY	0.5	20/1	TiO ₂	1	92	0.71	325	320
C5	Pt	0.5	CZ	91	ZY	0.5	20/1	TiO ₂	1	91	0.70	411	418
C6	Pd	0.5	CZ	91	ZY	0.5	20/1	TiO ₂	1	92	0.71	402	383
C7	Rh	0.5	CZ	1	ZY	0.05	1/35	TiO ₂	1	34	0.62	327	322
C8	Rh	0.5	CZ	90	ZY	0.5	25/1	TiO ₂	1	98	0.66	329	328
C9	Rh	0.5	ZC	16	ZY	0.2	1.24/1	TiO ₂	1	86	0.76	317	308
C10	Rh	0.5	CZ	21	ZY	0.2	1.24/1	TiO ₂	1	85	0.75	309	303

10

20

30

40

【表 2】

表 2

触媒	貴金屬粒子		第 1 酸化物 粒子		第 2 酸化物 粒子		M ₂ /M ₁ (mol/mol)	酸性酸化物粒子		被覆率 (%)	相關 係數ρ	50%淨化溫度	
	組成	含有量 (質量%)	組成	D _{av} (μm)	組成	D _{av} (μm)		組成	含有量 (質量%)			HC	NO _x
C11	Rh	0.5	CZ	1	ZY	0.04	1/30	TiO ₂	1	36	0.65	336	333
C12	Rh	0.5	CZ	0.9	ZY	0.05	1/30	TiO ₂	1	36	0.68	336	333
C13	Rh	0.5	CZ	0.9	ZY	0.04	1/35	TiO ₂	1	32	0.56	349	346
C14	Rh	0.5	CZ	90	ZY	0.6	20/1	TiO ₂	1	97	0.64	341	337
C15	Rh	0.5	CZ	97	ZY	0.5	20/1	TiO ₂	1	97	0.65	342	338
C16	Rh	0.5	CZ	97	ZY	0.6	20/1	TiO ₂	1	98	0.55	354	349
C17	Rh	0.5	CZ	20	ZY	0.2	1.24/1	TiO ₂	1	93	0.14	383	376
C18	Rh	0.5	CZ	20	ZY	0.2	1.24/1	TiO ₂	1	24	0.24	373	363
C19	Rh	0.5	CZ	20	ZY	0.4	1.24/1	TiO ₂	1	50	0.71	329	327
C20	Rh	0.5	CZ	1	ZN	0.05	1/30	TiO ₂	1	43	0.68	326	319

10

20

30

40

【表 3】

触媒	貴金屬粒子		第1酸化物 粒子		第2酸化物 粒子		M ₂ /M ₁ (mol/mol)	酸性酸化物粒子		被覆率 (%)	相關 係數ρ	50%淨化溫度	
	組成	含有量 (質量%)	組成	D _{av} (μm)	組成	D _{av} (μm)		組成	含有量 (質量%)			HC	NO _x
C21	Rh	0.5	CZ	1	ZP	0.05	1/30	TiO ₂	1	43	0.67	329	331
C22	Rh	0.5	CZL	1	ZY	0.05	1/30	TiO ₂	1	46	0.71	318	319
C23	Rh	0.5	CZLY	1	ZY	0.05	1/30	TiO ₂	1	44	0.72	315	312
C24	Rh	0.5	CZ	0.05	ZY	1	1/30	TiO ₂	1	40	0.67	385	379
C25	Rh	0.5	CZ	20	ZY	0.2	1.24/1	TiO ₂	0	84	-	367	358
C26	Rh	0.5	CZ	19	ZY	0.2	1.24/1	TiO ₂	0.1	83	0.75	321	316
C27	Rh	0.5	CZ	20	ZY	0.2	1.24/1	TiO ₂	0.5	85	0.78	318	313
C28	Rh	0.5	CZ	20	ZY	0.2	1.24/1	TiO ₂	3	86	0.72	322	317
C29	Rh	0.5	CZ	20	ZY	0.2	1.24/1	TiO ₂	5	88	0.66	329	327
C30	Rh	0.5	CZ	19	ZY	0.2	1.24/1	SiO ₂	1	88	0.71	324	319

表 3

10

20

30

40

【 0 1 9 7 】

【表 4】

表 4

触媒	貴金属粒子		第1酸化物粒子		第2酸化物粒子		M ₂ /M ₁ (mol/mol)	酸性酸化物粒子		被覆率 (%)	相関 係数ρ	50%浄化温度	
	組成	含有量 (質量%)	組成	D _{av} (μm)	組成	D _{av} (μm)		組成	含有量 (質量%)			HC	NO _x
C31	Rh	0.5	CZ	20	ZY	0.2	1.24/1	WO ₃	1	84	0.74	323	316
C32	Rh	0.5	CZ	20	ZY	0.2	1.24/1	TiO ₂	1	72	0.77	326	323
C33	Rh	0.5	CZ	20	ZY	0.2	1.24/1	TiO ₂	1	56	0.41	352	348
C34	Rh	0.5	CZ	20	ZY	0.2	1.24/1	TiO ₂	1	84	0.11	359	354
C35	Rh	0.5	CZ	19	ZY	0.2	1.24/1	TiO ₂	1	83	0.86	295	294

10

20

30

40

【0198】

<被覆率>

触媒C1乃至C35の各々について、先に説明した方法により、被覆率を求めた。その結果を、上記表1乃至表4に纏める。

【0199】

<排ガス浄化性能の評価>

まず、触媒C1乃至C35の各々を、耐久試験に供した。具体的には、各触媒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500mL/分の流量で

50

30時間流通させた。この間、触媒床温度は950に維持した。また、触媒床に流通させるガスとしては、窒素(N₂)に二酸化硫黄(SO₂)を0.02%添加したガスに酸素(O₂)を2%加えてなるリーンガスと、N₂にSO₂を0.02%添加したガスに一酸化炭素(CO)を4%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。

【0200】

次に、耐久試験後の触媒C1乃至C35の各々について、HC及びNO_xの浄化性能を評価した。具体的には、まず、各触媒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(O₂及びNO_x)と還元性成分(CO、HC、水素(H₂))とを化学量論的に当量としたガスを使用した。

10

【0201】

その結果を、上記表1乃至表4に纏める。なお、表1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床の最低温度を記載している。

【0202】

<相関係数 の評価>

触媒C1乃至C35の各々について、先に説明した方法により、相関係数を求めた。その結果を、上記表1乃至表4に纏める。

20

【0203】

<結果>

表1乃至表4に示すように、触媒C1乃至C10、C19乃至C23、C26乃至C32及びC35は、触媒C11乃至C18、C24、C25、C33及びC34と比較して、優れた排ガス浄化性能を達成した。なお、触媒C5及びC6は、50%浄化温度が比較的高かったが、これは触媒C1等とは異なる貴金属を用いているためである。

【0204】

また、触媒C1と触媒C18との比較から分かるように、クエン酸を用いた場合、クエン酸を省略した場合と比較して、相関係数の値が高く、優れた排ガス浄化性能を達成できた。

30

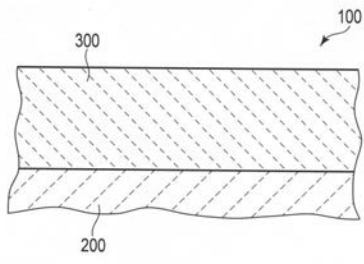
【符号の説明】

【0205】

1...排ガス浄化用触媒材料、10...第1酸化物粒子、20...第2酸化物粒子、30...貴金属粒子、40...酸性酸化物粒子、100...排ガス浄化用触媒、200...基材、300...触媒層。

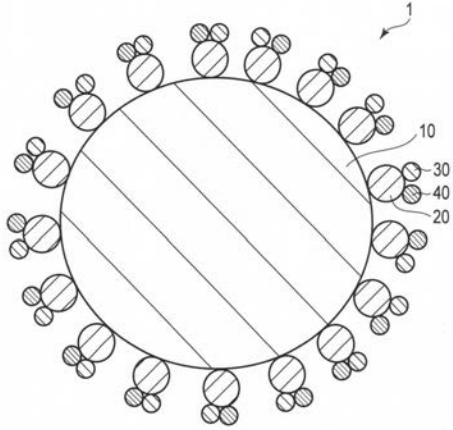
【 図 1 】

図1



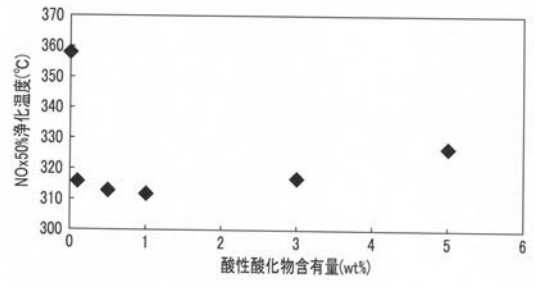
【 図 2 】

図2



【 図 3 】

図3



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I テーマコード(参考)
 B 0 1 D 53/94 2 2 3
 F 0 1 N 3/10 A

(72)発明者 滝 健一
 静岡県掛川市千浜7800番地 株式会社キャタラー内

(72)発明者 藪崎 祐司
 静岡県掛川市千浜7800番地 株式会社キャタラー内

(72)発明者 星野 将
 静岡県掛川市千浜7800番地 株式会社キャタラー内

Fターム(参考) 3G091 BA01 BA11 BA14 BA15 BA19 GA06 GB04W GB06W GB07W GB10W
 GB17X
 4D048 AA06 AA13 AA18 AB01 AB02 AB05 AC06 BA06X BA07X BA08X
 BA18X BA19X BA27X BA30X BA31X BA32Y BA33X BA34Y BA41X BA42X
 BB01 BB02 BB17 EA04
 4D148 AA06 AA13 AA18 AB01 AB02 AB08 AC06 BA06X BA07X BA08X
 BA18X BA19X BA27X BA30X BA31X BA32Y BA33X BA34Y BA41X BA42X
 BB01 BB02 BB17 EA04
 4G169 AA01 AA03 AA08 AA11 BA02A BA02B BA04A BA04B BA05A BB04A
 BB04B BB06A BB06B BC32A BC33A BC40B BC42B BC43A BC43B BC44B
 BC51B BC60A BC60B BC69A BC71B BC72B BC75B CA03 CA07 CA08
 CA13 CA15 DA05 EA19 EB18X EB18Y EC25 EC27 EC28 FA01
 FA02