

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2007年11月1日 (01.11.2007)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2007/122917 A1

- (51) 国際特許分類:
B01J 23/42 (2006.01) *B01J 37/04* (2006.01)
B01D 53/94 (2006.01) *B01J 37/08* (2006.01)
B01J 23/58 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2007/055099
- (22) 国際出願日: 2007年3月14日 (14.03.2007)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2006-095392 2006年3月30日 (30.03.2006) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社キャタラー (CATALER CORPORATION) [JP/JP]; 〒4371492 静岡県掛川市千浜7800番地 Shizuoka (JP). ダイハツ工業株式会社 (DAIHATSU MOTOR CO., LTD.) [JP/JP]; 〒5638651 大阪府池田市ダイハツ町1番1号 Osaka (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 松枝 悟司 (MATSUEDA, Satoshi) [JP/JP]. 木村 希夫 (KIMURA, Mareo) [JP/JP]. 田中 裕久 (TANAKA, Hirohisa) [JP/JP]. 上西 真里 (UENISHI, Mari) [JP/JP].
- (74) 代理人: 鈴江 武彦, 外(SUZUYE, Takehiko et al.); 〒1050001 東京都港区虎ノ門1丁目12番9号 鈴業特許総合事務所内 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- 2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: EXHAUST GAS PURIFYING CATALYST AND METHOD FOR PRODUCING SAME

(54) 発明の名称: 排ガス浄化用触媒及びその製造方法

(57) Abstract: Disclosed is an exhaust gas purifying catalyst whose activity hardly decreases even when it is used in a high-temperature atmosphere having a high oxygen concentration. Specifically disclosed is an exhaust gas purifying catalyst containing platinum and a complex oxide of an alkaline earth metal and aluminum. At least a part of the complex oxide and at least a part of platinum form a solid solution.

(57) 要約: 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提供することにある。本発明の排ガス浄化用触媒は、アルカリ土類金属とアルミニウムとの複合酸化物と白金とを含有し、前記複合酸化物の少なくとも一部と前記白金との少なくとも一部とは固溶体を形成している。

WO 2007/122917 A1

明 細 書

排ガス浄化用触媒及びその製造方法

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

[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タリングを抑制する役割を担っている。

[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。

[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も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号と特公平6-75675号と特開2000-169148号とには、セリアの熱安定性を高めることが記載されている。具体的には、特開平5-168926号には、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号には、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号には、一般式： $Ce_{1-(a+b)}Zr_aYbO_{2-b/2}$ で表されるセリウム系複合酸化物が記載されている。

[0007] また、特開平10-358号及び特開2001-129399号には、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。

[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、例えば1000℃乃至1200℃、の酸素過剰雰囲気中に晒した場合に、白金がシタリングして、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提供することにある。

[0010] 本発明の第1側面によると、アルカリ土類金属とアルミニウムとの複合酸化物と白金とを含有し、前記複合酸化物の少なくとも一部と前記白金との少なくとも一部とは固溶体を形成している排ガス浄化用触媒が提供される。

[0011] 本発明の第2側面によると、金属元素としてアルカリ土類金属のみを含んだ酸化物粒子に白金を担持させる工程と、アルミニウム化合物と白金を担持した前記酸化物粒子との混合物を調製する工程と、酸化雰囲気中で前記混合物を焼成してアルカリ土類金属とアルミニウムとの複合酸化物と白金との固溶体を得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。

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図。

[図2]図1の排ガス浄化用触媒が高温条件下で示す状態変化を概略的に示す概念図。

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図である。この排ガス浄化用触媒1は粒子を凝集させてなるペレット触媒であり、図1には、その一粒を描いている。この排ガス浄化用触媒1は、例えば1000℃乃至1200℃の高温条件下で使用する。

[0014] 図1の排ガス浄化用触媒1は、担体11と、これに担持された白金13aとを含んでいる。

[0015] 担体11は、酸化物11a及び11cと化合物又は組成物11bとを含んでいる。

酸化物11aは、アルカリ土類金属とアルミニウムとの複合酸化物である。アルカリ土類金属としては、例えば、マグネシウム及びカルシウムを使用することができる。酸化物11aの結晶構造は、例えば、スピネル構造である。

[0016] 化合物又は組成物11bは、金属元素としてアルカリ土類金属のみを含んだ酸化物、金属元素としてアルカリ土類金属のみを含んだ水酸化物、金属元素としてアルカリ土類金属のみを含んだ炭酸塩、又はそれらの2つ以上を含んだ混合物である。典型的には、化合物又は組成物11bは、金属元素を1種のみを含んだ酸化物、金属元素を1種のみを含んだ水酸化物、金属元素を1種のみを含んだ炭酸塩、又はそれらの2つ以上からなり且つ金属元素を1種のみを含んだ混合物である。化合物又は組成物11bが含むアルカリ土類元素は、酸化物11aが含むアルカリ土類元素と等しい。担体11は、化合物又は組成物11bを含んでいなくてもよい。

酸化物11cは、アルミナである。担体11は、酸化物11cを含んでいなくてもよい。

[0017] 先の複合酸化物と白金とは、固溶体12を形成している。典型的には、先の複合酸化物の一部のみが白金と固溶体12を形成している。固溶体12は、アルカリ土類金属を記号Aで表した場合、例えば、化学式： $(A, Pt)Al_2O_4$ 又は $A(Al, Pt)_2O_4$ で示

す組成を有している。

[0018] 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、可逆的な状態変化を示す。これについて、図2を参照しながら説明する。

[0019] 図2は、図1の排ガス浄化用触媒が高温条件下で示す状態変化を概略的に示す概念図である。図2において、「Lean」と表記した状態は、例えば1000°C乃至1200°Cの高温条件下で高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、に排ガス浄化用触媒1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°C乃至1200°C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、に排ガス浄化用触媒1が呈する状態を示している。

[0020] 図2に「Lean」と表記した状態は、図1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、白金13a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。

[0021] この状態では、主として、白金13aが排ガス浄化用触媒1の活性に寄与し、固溶体12中の白金は活性には殆ど寄与しない。しかしながら、排ガス浄化用触媒1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。

[0022] 先の高温条件下で雰囲気中の酸素濃度が低くなると、排ガス浄化用触媒1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、固溶体12から白金が析出し、この析出した白金は、固溶体12の表面に白金13bを形成する。

[0023] 排ガス浄化用触媒1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。

[0024] 白金13bは、白金13aと比較して遥かに小さい。例えば、白金13aの寸法が数10nm程度であるのに対し、貴金属13bの寸法は数nm以下である。それゆえ、「Rich」と

表記した状態を呈している排ガス浄化用触媒1は、「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。

[0025] 「Rich」と表記した状態を呈している排ガス浄化用触媒1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、白金13bと複合酸化物とは固溶体を形成する。

[0026] このように、排ガス浄化用触媒1は、可逆的な状態変化を生じる。また、この排ガス浄化用触媒1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、固溶体12の表面に極めて微細な白金13b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。

[0027] また、この排ガス浄化用触媒1では、白金13aは、雰囲気の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。

[0028] 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、白金13bと複合酸化物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白金の蒸発減が少ない。

[0029] この排ガス浄化用触媒1では、アルカリ土類金属に対するアルミニウムの原子比は、例えば、1乃至12の範囲内とする。この原子比が小さい場合又は大きい場合、担体11に占める複合酸化物の割合が小さくなる。すなわち、排ガス浄化用触媒1に占める固溶体12の割合が小さくなる。したがって、この場合、白金のシタリングが生じ易い。

[0030] 排ガス浄化用触媒1の白金含量は、例えば0.01重量%乃至10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。白金含量が小さい場合、

十分な触媒活性が得られないことがある。白金含量が大きい場合、白金のシタリングが生じ易くなることがある。

[0031] 排ガス浄化用触媒1が担持している全白金に占める固溶体を形成している白金の割合(以下、固溶体形成率という)は、例えば、10%乃至80%の範囲内とする。固溶体形成率が小さい場合、白金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。

[0032] 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、アルカリ土類金属酸化物の粉末を準備し、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、このスラリーに白金塩溶液を添加し、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。この焼成温度は、例えば300℃乃至800℃の範囲内とし、典型的には500℃程度とする。このようにして、アルカリ土類金属酸化物粉末に白金を担持させる。

[0033] 次に、白金を担持したアルカリ土類金属酸化物粉末を、アルミニウム化合物と混合する。例えば、白金を担持したアルカリ土類金属酸化物粉末を、アルミニウム化合物を含んだ液体に添加する。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、アルカリ土類金属酸化物粉末にアルミニウム化合物を担持させる。アルミニウム化合物又はアルミニウム化合物を含んだ液体としては、例えば、アルミニウムと無機酸との塩、アルミニウムと有機酸との塩、アルミナゾル、水酸化アルミニウム、アルミナなどを使用することができる。

[0034] その後、先の混合物を酸化雰囲気中で焼成する。この焼成温度は、例えば、600℃乃至1100℃の範囲内とする。この焼成により、アルカリ土類金属とアルミニウムとの複合酸化物を生成すると共に、この複合酸化物と白金との固溶体を生成する。さらに、焼成後の粉末を圧縮成形し、必要に応じ、成形物を粉砕する。以上のようにして、ペレット状の排ガス浄化用触媒1を得る。

[0035] ところで、アルカリ土類金属とアルミニウムとの複合酸化物は、白金との固溶体を生成し難い。例えば、アルカリ土類金属とアルミニウムとの複合酸化物に白金を担持させ、これを酸化雰囲気中で焼成しても、それらの固溶体を生成することはできない。

[0036] これに対し、上記の方法では、まず、アルカリ土類金属酸化物粉末に白金を担持させ、次いで、アルミニウム化合物をさらに担持させ、その後、酸化雰囲気中での焼成を行う。こうすると、白金は、アルカリ土類金属酸化物との強い相互作用に起因して、アルカリ土類金属とアルミニウムとが複合酸化物を形成する温度又はそれに近い温度においてイオンとして存在する。それゆえ、この方法によると、アルカリ土類金属とアルミニウムとの複合酸化物と白金との固溶体を生成することができる。

[0037] 以上、排ガス浄化用触媒1がペレット触媒である場合を例に説明したが、排ガス浄化用触媒1は様々な形態をとり得る。例えば、排ガス浄化用触媒1は、モノリス触媒であってもよい。

[0038] 以下、本発明の例について説明する。

[0039] (例1)

比表面積が $60\text{m}^2/\text{g}$ の酸化マグネシウム(MgO)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MgO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、最終製品としての排ガス浄化用触媒において、白金担持量が0.5重量%となるように調節した。

[0040] 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。

[0041] 次に、濾過ケーキを 110°C で12時間乾燥させた。続いて、これを、大気中、 500°C で1時間焼成した。これにより、MgO粉末に白金を担持させた。

[0042] その後、硝酸アルミニウムを1600mLの脱イオン水中に溶解させた。次いで、白金を担持したMgO粉末を50g秤量し、これを硝酸アルミニウム水溶液中に添加した。なお、硝酸アルミニウム水溶液の濃度は、最終製品としての排ガス浄化用触媒において、マグネシウムとアルミニウムとの原子比が1:2となるように調節した。

[0043] 次に、この硝酸アルミニウム水溶液に、152gのアンモニア(NH_3)を500mLの脱イオン水中に溶解させてなるアンモニア水溶液を滴下した。次いで、これを吸引濾過し、濾過ケーキを 110°C で乾燥させた。これにより、白金を担持したMgO粉末に、アル

ミニウム化合物をさらに担持させた。

- [0044] 次に、白金とアルミニウム化合物とを担持したMgO粉末を、大気中、300°Cで3時間か焼した。その後、か焼生成物を乳鉢で粉砕し、これにより得られた粉末を、大気中、800°Cで3時間焼成した。これにより、マグネシウムとアルミニウムとの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。
- [0045] 以上のようにして得られた粉末の一部を抜き取り、これをX線回折解析に供した。その結果、この複合酸化物の化学式は MgAl_2O_4 で表され、その結晶構造はスピネル構造であることが分かった。
- [0046] また、以上のようにして得られた粉末の他の一部を抜き取り、これを、室温に維持したフッ化水素水溶液 ($\text{HF}/\text{H}_2\text{O}=1/4$) 中に12時間浸漬させた。なお、この条件は、先の粉末のうち担体である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。その結果、濾液の白金含量から、白金の74%が固溶体を形成していること、すなわち固溶体形成率が74%であることが分かった。
- [0047] 次に、先の粉体を圧縮成形した。さらに、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を得た。以下、この排ガス浄化用触媒をサンプル(1)と呼ぶ。
- [0048] (例2)
- ベーマイトを1000mLの脱イオン水中に分散させた。次に、サンプル(1)について説明したのと同様の方法により白金を担持させたMgO粉末を50g秤量し、これを先の分散液に添加した。なお、分散液中のベーマイトの濃度は、最終製品としての排ガス浄化用触媒において、マグネシウムとアルミニウムとの原子比が1:2となるように調節した。その後、この分散液を加熱し、水分を除去した。これにより、白金を担持したMgO粉末に、アルミニウム化合物をさらに担持させた。
- [0049] 本例では、上記の方法により白金とアルミニウム化合物とを担持させたMgO粉末を使用したこと以外は、サンプル(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サンプル(2)と呼ぶ。
- [0050] なお、本例でも、サンプル(1)について説明したのと同様に、上記粉末をX線回折

解析に供した。その結果、複合酸化物の化学式は MgAl_2O_4 で表され、その結晶構造はスピネル構造であることが分かった。また、サンプル(1)について説明したのと同様の方法により固溶体形成率を調べた。その結果、固溶体形成率は50%であることが分かった。

[0051] (例3)

γ -アルミナを1000mLの脱イオン水中に分散させた。次に、サンプル(1)について説明したのと同様の方法により白金を担持させたMgO粉末を50g秤量し、これを先の分散液に添加した。なお、分散液中のアルミナの濃度は、最終製品としての排ガス浄化用触媒において、マグネシウムとアルミニウムとの原子比が1:2となるように調節した。その後、この分散液を加熱し、水分を除去した。これにより、白金を担持したMgO粉末に、アルミニウム化合物をさらに担持させた。

[0052] 本例では、上記の方法により白金とアルミニウム化合物とを担持させたMgO粉末を使用したこと以外は、サンプル(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サンプル(3)と呼ぶ。

[0053] なお、本例でも、サンプル(1)について説明したのと同様に、上記粉末をX線回折解析に供した。その結果、複合酸化物の化学式は MgAl_2O_4 で表され、その結晶構造はスピネル構造であることが分かった。また、サンプル(1)について説明したのと同様の方法により固溶体形成率を調べた。その結果、固溶体形成率は20%であることが分かった。

[0054] (例4)

比表面積が $50\text{m}^2/\text{g}$ の酸化カルシウム(CaO)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CaO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、最終製品としての排ガス浄化用触媒において、白金担持量が0.5重量%となるように調節した。

[0055] その後、このスラリーを吸引濾過した。濾液を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。

[0056] 次に、濾過ケーキを 110°C で12時間乾燥させた。続いて、これを、大気中、 500°C

で1時間焼成した。これにより、CaO粉末に白金を担持させた。

[0057] その後、硝酸アルミニウムを1600mLの脱イオン水中に溶解させた。次いで、白金を担持したCaO粉末を50g秤量し、これを硝酸アルミニウム水溶液中に添加した。なお、硝酸アルミニウム水溶液の濃度は、最終製品としての排ガス浄化用触媒において、カルシウムとアルミニウムとの原子比が1:2となるように調節した。

[0058] 次に、この硝酸アルミニウム水溶液に、109gのアンモニア(NH₃)を500mLの脱イオン水中に溶解させてなるアンモニア水溶液を滴下した。次いで、これを吸引濾過し、濾過ケーキを110℃で乾燥させた。これにより、白金を担持したCaO粉末に、アルミニウム化合物をさらに担持させた。

[0059] 次に、白金とアルミニウム化合物とを担持したCaO粉末を、大気中、300℃で3時間か焼した。その後、か焼生成物を乳鉢で粉碎し、これにより得られた粉末を、大気中、800℃で3時間焼成した。これにより、カルシウムとアルミニウムとの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。

[0060] 以上のようにして得られた粉末の一部を抜き取り、これをX線回折解析に供した。その結果、この複合酸化物の化学式はCaAl₂O₄で表され、その結晶構造はスピネル構造であることが分かった。

[0061] また、以上のようにして得られた粉末の他の一部を抜き取り、これを用いてサンプル(1)について説明したのと同様の方法により固溶体形成率を調べた。その結果、濾液の白金含量から、固溶体形成率は30%であることが分かった。

[0062] 次に、先の粉体を圧縮成形した。さらに、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を得た。以下、この排ガス浄化用触媒をサンプル(4)と呼ぶ。

[0063] (比較例1)

比表面積が80m²/gのスピネル(MgAl₂O₄)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MgAl₂O₄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、最終製品としての排ガス浄化用触媒において、白金担持量が0.5重量%となるように調節した。

- [0064] その後、このスラリーを吸引濾過した。濾液を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。
- [0065] 次に、濾過ケーキを110°Cで12時間乾燥させた。続いて、これを、大気中、500°Cで1時間焼成した。これにより、 MgAl_2O_4 粉末に白金を担持させた。
- [0066] その後、白金を担持させた MgAl_2O_4 粉末を乳鉢で粉砕した。次いで、これを、大気中、800°Cで3時間焼成した。
- [0067] 以上のようにして得られた粉末の一部を抜き取り、これを用いてサンプル(1)について説明したのと同様の方法により固溶体形成率を調べた。その結果、白金は固溶体を全く形成していないこと、すなわち固溶体形成率は0%であることが分かった。
- [0068] 次に、先の粉体を圧縮成形した。さらに、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を得た。以下、この排ガス浄化用触媒をサンプル(5)と呼ぶ。
- [0069] (比較例2)
比表面積が $100\text{m}^2/\text{g}$ のアルミナ(Al_2O_3)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 Al_2O_3 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、最終製品としての排ガス浄化用触媒において、白金担持量が0.5重量%となるように調節した。
- [0070] その後、このスラリーを吸引濾過した。濾液を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。
- [0071] 次に、濾過ケーキを110°Cで12時間乾燥させた。続いて、これを、大気中、500°Cで1時間焼成した。これにより、 Al_2O_3 粉末に白金を担持させた。
- [0072] 以上のようにして得られた粉末の一部を抜き取り、これを用いてサンプル(1)について説明したのと同様の方法により固溶体形成率を調べた。その結果、濾液の白金含量から、固溶体形成率は0%であることが分かった。
- [0073] 次に、先の粉体を圧縮成形した。さらに、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を得た。以下、この排ガス浄化用触媒をサンプル(6)と呼ぶ。

[0074] 次に、サンプル(1)乃至(6)の耐久性を以下の方法により調べた。

まず、各サンプル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。

[0075] その後、各サンプルを、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。その結果を、以下の表に示す。

[表1]

サンプル	アルカリ土類 金属源	アルミニウム源	Pt担持量 (重量%)	固溶体 形成率 (%)	50%浄化温度 (°C)	
					HC	NO _x
(1)	酸化マグネシウム	硝酸アルミニウム	0.5	74	310	326
(2)	酸化マグネシウム	ベーマイト	0.5	50	318	335
(3)	酸化マグネシウム	γ-アルミナ	0.5	20	330	360
(4)	酸化カルシウム	硝酸アルミニウム	0.5	30	326	353
(5)	スピネル		0.5	0	355	430
(6)	—	アルミナ	0.5	0	351	426

[0076] 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床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についての「50%浄化温度」を記載している。

[0077] この表に示すように、サンプル(1)乃至(4)は、サンプル(5)及び(6)と比較して、モデルガスをより低い温度で浄化することができた。この結果から、サンプル(1)乃至(4)は、サンプル(5)及び(6)と比較して、耐久性に優れていることが分かる。

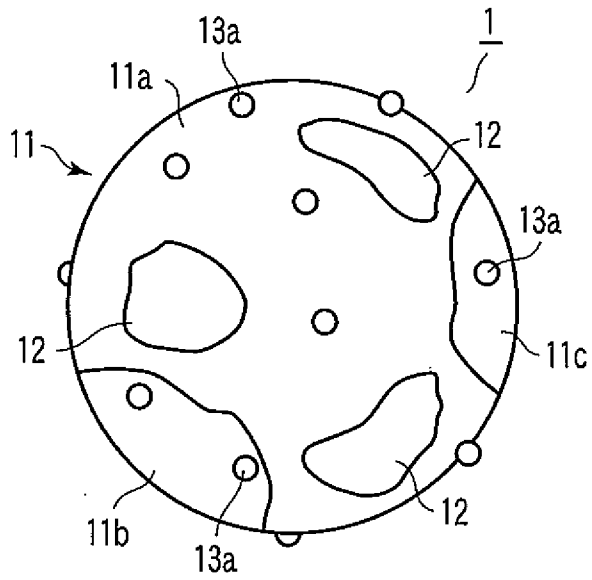
[0078] さらなる利益及び変形は、当業者には容易である。それゆえ、本発明は、そのより

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。

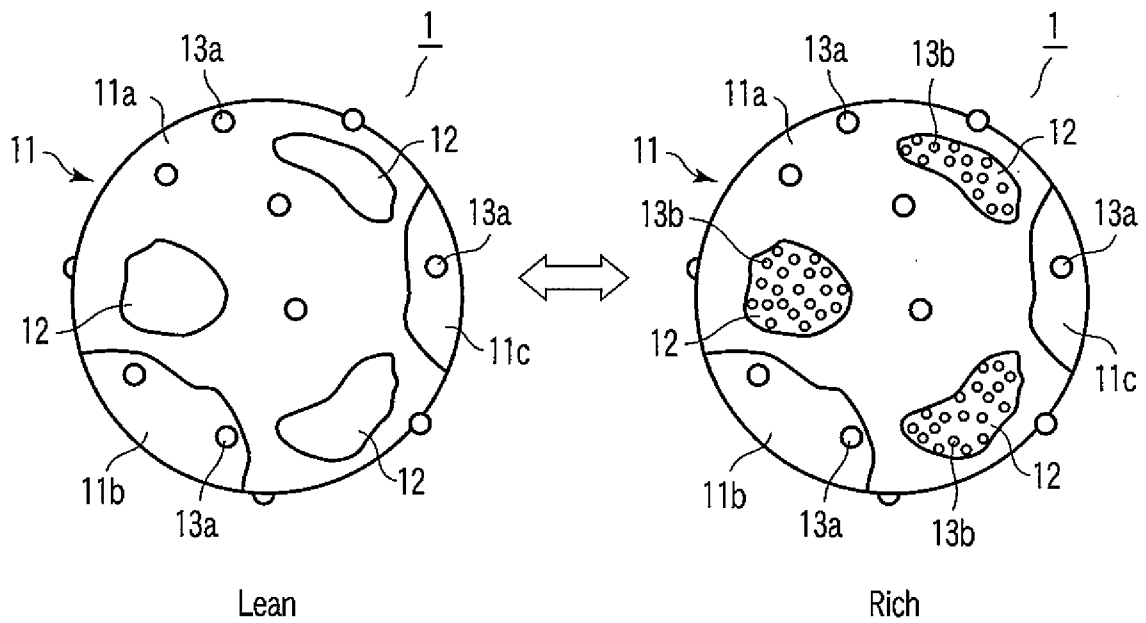
請求の範囲

- [1] アルカリ土類金属とアルミニウムとの複合酸化物と白金とを含有し、前記複合酸化物の少なくとも一部と前記白金との少なくとも一部とは固溶体を形成している排ガス浄化用触媒。
- [2] 前記白金のうち一部のみが前記固溶体を形成している請求項1に記載の排ガス浄化用触媒。
- [3] 前記複合酸化物はマグネシウムとアルミニウムとの複合酸化物である請求項2に記載の排ガス浄化用触媒。
- [4] 前記複合酸化物の結晶構造はスピネル構造である請求項2に記載の排ガス浄化用触媒。
- [5] 前記複合酸化物はマグネシウムとアルミニウムとの複合酸化物であり、前記複合酸化物の結晶構造はスピネル構造である請求項2に記載の排ガス浄化用触媒。
- [6] 前記複合酸化物はマグネシウムとアルミニウムとの複合酸化物である請求項1に記載の排ガス浄化用触媒。
- [7] 前記複合酸化物の結晶構造はスピネル構造である請求項1に記載の排ガス浄化用触媒。
- [8] 前記複合酸化物はマグネシウムとアルミニウムとの複合酸化物であり、前記複合酸化物の結晶構造はスピネル構造である請求項1に記載の排ガス浄化用触媒。
- [9] 金属元素としてアルカリ土類金属のみを含んだ酸化物粒子に白金を担持させる工程と、
アルミニウム化合物と白金を担持した前記酸化物粒子との混合物を調製する工程と、
酸化雰囲気中で前記混合物を焼成してアルカリ土類金属とアルミニウムとの複合酸化物と白金との固溶体を得る工程とを含んだ排ガス浄化用触媒の製造方法。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2007/055099

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B01J23/42(2006.01)i, B01D53/94(2006.01)i, B01J23/58(2006.01)i, B01J37/04(2006.01)i, B01J37/08(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
B01J23/42, B01D53/94, B01J23/58, B01J37/04, B01J37/08

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
 Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2007
 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2007 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2007

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
WPI, CApplus (STN), REGISTRY (STN), Science Direct, JSTPlus (JDream2)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	Ryuji KIKUCHI et al., Partial oxidation of CH ₄ and C ₃ H ₈ over hexaaluminate-type oxides, Applied Catalysis A: General, Volume 281, Issues 1-2, 2005, pp. 61-67	1-9
A	JP 2000-189799 A (Toyota Motor Corp.), 11 July, 2000 (11.07.00), Full description & US 6372688 B1 & EP 1016448 A1	1-9
A	JP 09-000928 A (NGK Insulators, Ltd.), 07 January, 1997 (07.01.97), Par. No. [0063] (Family: none)	1-9

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
18 May, 2007 (18.05.07)

Date of mailing of the international search report
29 May, 2007 (29.05.07)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

<p>A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))</p> <p>Int.Cl. B01J23/42(2006.01)i, B01D53/94(2006.01)i, B01J23/58(2006.01)i, B01J37/04(2006.01)i, B01J37/08(2006.01)i</p>			
<p>B. 調査を行った分野</p> <p>調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))</p> <p>Int.Cl. B01J23/42, B01D53/94, B01J23/58, B01J37/04, B01J37/08</p>			
<p>最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの</p> <p>日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2007年 日本国実用新案登録公報 1996-2007年 日本国登録実用新案公報 1994-2007年</p>			
<p>国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)</p> <p>WPI, CAplus(STN), REGISTRY(STN), Science Direct, JSTPlus(JDream2)</p>			
<p>C. 関連すると認められる文献</p>			
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号	
A	Ryuji KIKUCHI et al., Partial oxidation of CH ₄ and C ₃ H ₈ over hexaaluminate-type oxides, Applied Catalysis A: General, Volume 281, Issues 1-2, 2005, pp. 61-67	1-9	
A	JP 2000-189799 A (トヨタ自動車株式会社) 2000.07.11, 明細書全体 & US 6372688 B1 & EP 1016448 A1	1-9	
A	JP 09-000928 A (日本碍子株式会社) 1997.01.07, 【0063】 (ファミリーなし)	1-9	
<p><input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。</p>		<p><input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。</p>	
<p>* 引用文献のカテゴリー</p> <p>「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの</p> <p>「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの</p> <p>「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)</p> <p>「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</p> <p>「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願</p>		<p>の日の後に公表された文献</p> <p>「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの</p> <p>「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの</p> <p>「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの</p> <p>「&」同一パテントファミリー文献</p>	
<p>国際調査を完了した日</p> <p>18.05.2007</p>		<p>国際調査報告の発送日</p> <p>29.05.2007</p>	
<p>国際調査機関の名称及びあて先</p> <p>日本国特許庁 (ISA/J P)</p> <p>郵便番号100-8915</p> <p>東京都千代田区霞が関三丁目4番3号</p>		<p>特許庁審査官 (権限のある職員)</p> <p>岡田 隆介</p>	<p>4G 3442</p>
		<p>電話番号 03-3581-1101 内線 3416</p>	