

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5459927号
(P5459927)

(45) 発行日 平成26年4月2日(2014.4.2)

(24) 登録日 平成26年1月24日(2014.1.24)

(51) Int. Cl.

F 1

B O 1 J 23/89	(2006.01)	B O 1 J 23/89	Z A B A
B O 1 J 23/58	(2006.01)	B O 1 J 23/58	A
B O 1 J 32/00	(2006.01)	B O 1 J 32/00	
B O 1 D 53/94	(2006.01)	B O 1 D 53/36	1 O 2 H
		B O 1 D 53/36	1 O 2 B

請求項の数 5 (全 14 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2006-188257 (P2006-188257)
 (22) 出願日 平成18年7月7日(2006.7.7)
 (65) 公開番号 特開2008-12480 (P2008-12480A)
 (43) 公開日 平成20年1月24日(2008.1.24)
 審査請求日 平成21年5月11日(2009.5.11)

(73) 特許権者 000104607
 株式会社キャタラー
 静岡県掛川市千浜7800
 (73) 特許権者 000002967
 ダイハツ工業株式会社
 大阪府池田市ダイハツ町1番1号
 (74) 代理人 100088683
 弁理士 中村 誠
 (74) 代理人 100108855
 弁理士 蔵田 昌俊
 (74) 代理人 100075672
 弁理士 峰 隆司
 (74) 代理人 100109830
 弁理士 福原 淑弘

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 排ガス浄化用触媒

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

一般式 $A B O_3$ で表されるペロブスカイト構造の複合酸化物と P d との第 1 固溶体又は一般式 $C D O_3$ で表されるペロブスカイト構造の複合酸化物と R h 及び / 又は P t との第 2 固溶体を含む複合酸化物触媒と、

前記複合酸化物触媒を担持すると共に一般式 $E F_2 O_4$ で表されるスピネル構造の第 1 複合酸化物又は一般式 $G A l_{12} O_{19}$ で表される第 2 複合酸化物を含む複合酸化物担体とを具備し、

元素 A は希土類元素を示し、元素 B は遷移元素を示し、元素 C はアルカリ土類元素を示し、元素 D は T i と Z r と H f と C e とからなる群より選ばれる少なくとも 1 つの元素を示し、元素 E はアルカリ土類元素及び / 又は遷移元素を示し、元素 F は A l と M g と遷移元素とからなる群より選ばれる少なくとも 1 つの元素を示し、元素 G はアルカリ土類元素を示すことを特徴とする排ガス浄化用触媒。

【請求項2】

前記複合酸化物担体は前記第 1 複合酸化物を含むことを特徴とする請求項 1 に記載の排ガス浄化用触媒。

【請求項3】

元素 E は M g であり、元素 F は A l であることを特徴とする請求項 2 に記載の排ガス浄化用触媒。

【請求項4】

前記複合酸化物担体は前記第2複合酸化物を含有したことを特徴とする請求項1に記載の排ガス浄化用触媒。

【請求項5】

元素GはSrであることを特徴とする請求項4に記載の排ガス浄化用触媒。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、排ガス浄化用触媒に関する。

【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ント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、特許文献1には、一般式 $AB_{1-x}Pd_xO_3$ で表されるペロブスカイト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。この一般式において、元素Aは、La、Nd及びYのように原子価が3であり且つ他の原子価を示さない少なくとも1種の希土類元素である。また、元素Bは、AlとCo、Pd及び希土類元素以外の遷移元素とからなる群より選ばれる少なくとも1種の元素である。

【0007】

この排ガス浄化用触媒では、先の複合酸化物は、通常、耐熱性担体と共に使用する。本発明者らは、本発明を為すに際し、先の複合酸化物を担体と共に使用した排ガス浄化用触媒は、上述した使用環境下において十分な性能を長期間に亘って発揮できない可能性があることを見い出している。

【特許文献1】特開2004-41866号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

本発明の目的は、複合酸化物触媒と担体とを含むと共に、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。

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明の一側面によると、一般式 ABO_3 で表されるペロブスカイト構造の複合酸化物

10

20

30

40

50

とPdとの第1固溶体又は一般式 CD_3O_3 で表されるペロブスカイト構造の複合酸化物とRh及び/又はPtとの第2固溶体を含む複合酸化物触媒と、前記複合酸化物触媒を担持すると共に一般式 EF_2O_4 で表されるスピネル構造の第1複合酸化物又は一般式 $GAl_{12}O_{19}$ で表される第2複合酸化物を含む複合酸化物担体とを具備し、元素Aは希土類元素を示し、元素Bは遷移元素を示し、元素Cはアルカリ土類元素を示し、元素DはTiとZrとHfとCeとからなる群より選ばれる少なくとも1つの元素を示し、元素Eはアルカリ土類元素及び/又は遷移元素を示し、元素FはAlとMgと遷移元素とからなる群より選ばれる少なくとも1つの元素を示し、元素Gはアルカリ土類元素を示すことを特徴とする排ガス浄化用触媒が提供される。

【発明の効果】

10

【0010】

本発明によると、複合酸化物触媒と担体とを含むと共に、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が提供される。

【発明を実施するための最良の形態】

【0011】

以下、本発明の態様について説明する。

図1は、本発明の第1及び第2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は、粒状の複合酸化物触媒1と粒状の耐熱性担体2との混合物を凝集させてなるペレット触媒であり、図1には、その一部を描いている。

20

【0012】

第1態様において、複合酸化物触媒1は、一般式 ABO_3 で表されるペロブスカイト構造の複合酸化物とPdとの第1固溶体を含んでいる。典型的には、複合酸化物触媒1は、一般式 $AB_{1-x}Pd_xO_3$ で表されるペロブスカイト構造の複合酸化物11を含んでいる。そして、典型的には、この複合酸化物11は、貴金属12aとしてPdを担持している。

【0013】

上記一般式において、元素Aは希土類元素を示し、元素Bは遷移元素を示している。元素Aは、例えば、La、Nd及びYのように原子価が3であり且つ他の原子価を示さない少なくとも1種の希土類元素である。元素Bは、AlとCo、Pd及び希土類元素以外の遷移元素とからなる群より選ばれる少なくとも1種の元素である。数値xは、0より大きく且つ1より小さい。数値xは、例えば0.5未満であり、典型的には0.2未満である。

30

【0014】

第2態様において、複合酸化物触媒1は、一般式 CD_3O_3 で表されるペロブスカイト構造の複合酸化物とRh及び/又はPtとの第2固溶体を含んでいる。典型的には、複合酸化物触媒1は、一般式 $CD_{1-y-z}Rh_yPt_zO_3$ で表されるペロブスカイト構造の複合酸化物11を含んでいる。そして、典型的には、この複合酸化物11は、貴金属12aとしてRh及び/又はPtを担持している。

【0015】

上記一般式において、元素Cはアルカリ土類元素を示し、元素DはTiとZrとHfとCeとからなる群より選ばれる少なくとも1つの元素を示している。数値yと数値zとの和 $y+z$ は、0より大きく且つ1より小さい。和 $y+z$ は、例えば0.5未満であり、典型的には0.2未満である。

40

【0016】

複合酸化物触媒1は、第1固溶体を含んだ複合酸化物触媒と第2固溶体を含んだ複合酸化物触媒との混合物であってもよい。

【0017】

耐熱性担体2は、複合酸化物触媒1を担持した複合酸化物担体である。担体2は、一般式 EF_2O_4 で表されるスピネル構造の第1複合酸化物又は一般式 $GAl_{12}O_{19}$ で表される第2複合酸化物を含む。これら一般式において、元素Eはアルカリ土類元素及び

50

/又は遷移元素を示し、元素FはAlとMgと遷移元素とからなる群より選ばれる少なくとも1つの元素を示し、元素Gはアルカリ土類元素を示している。

【0018】

担体2は、第1複合酸化物を含有した担体と第2複合酸化物を含有した担体との混合物であってもよい。

【0019】

この排ガス浄化用触媒は、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。

【0020】

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図である。図2において、「Lean」と表記した状態は、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が呈する状態を示している。他方、「Rich」と表記した状態は、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が呈する状態を示している。

10

【0021】

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、貴金属12a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。

【0022】

この状態では、主として、貴金属12aが排ガス浄化用触媒の活性に寄与し、複合酸化物11中の貴金属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、排ガス浄化用触媒は、十分な性能を発揮する。

20

【0023】

高温条件下で雰囲気中の酸素濃度が低くなると、排ガス浄化用触媒は、「Lean」と表記した状態から「Rich」と表記した状態へと変化する。具体的には、複合酸化物11から貴金属12bが析出する。

【0024】

排ガス浄化用触媒が「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、排ガス浄化用触媒にはより高い活性が要求される。

30

【0025】

貴金属12bは、貴金属12aと比較して遥かに小さい。例えば、貴金属12aの寸法が数nm程度であるのに対し、貴金属12bの寸法は約1nm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は、「Lean」と表記した状態を呈している排ガス浄化用触媒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。

40

【0026】

「Rich」と表記した状態を呈している排ガス浄化用触媒は、高温条件下で雰囲気中の酸素濃度が高くなると、「Lean」と表記した状態へと変化する。すなわち、貴金属12bと複合酸化物11とは固溶体を形成する。なお、貴金属12a及び12bと担体2とが固溶体を形成することは殆どない。

【0027】

このように、排ガス浄化用触媒は、可逆的な状態変化を生じる。また、この排ガス浄化用触媒は、「Lean」と表記した状態から「Rich」と表記した状態へと変化する毎に、複合酸化物11の表面に極めて微細な貴金属12bを形成する。したがって、この状

50

態は、「R i c h」と表記した状態から「L e a n」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。

【 0 0 2 8 】

また、この排ガス浄化用触媒では、貴金属 1 2 a は、雰囲気組成や温度に拘らず、排ガス浄化用触媒の活性に寄与する。したがって、この排ガス浄化用触媒は、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。

【 0 0 2 9 】

さらに、この排ガス浄化用触媒では、上記の通り、高温条件下で雰囲気中の酸素濃度が高くなると、貴金属 1 2 b と複合酸化物 1 1 とは固溶体を形成する。そのため、この排ガス浄化用触媒は、高酸素濃度雰囲気中での貴金属の蒸発減が少ない。

【 0 0 3 0 】

また、担体 2 にアルミナ、チタニア、シリカなどを使用した場合、1 0 0 0 以上の高温環境で複合酸化物触媒 1 と担体 2 との反応を生じることがある。

例えば、複合酸化物触媒 1 が化学式 $L a F e O_3$ で表されるペロブスカイト構造の複合酸化物と P d との固溶体を含有し且つ担体 2 がアルミナからなる排ガス浄化用触媒は、1 0 0 0 以上の高温環境で使用した場合に、先の固溶体とアルミナとが反応して、化学式 $L a A l O_3$ で表される複合酸化物及び / 又は化学式 $L a A l_{11} O_{18}$ で表される複合酸化物を生成する可能性がある。

【 0 0 3 1 】

また、例えば、複合酸化物触媒 1 が化学式 $C a T i O_3$ で表されるペロブスカイト構造の複合酸化物と R h との固溶体を含有し且つ担体 2 がアルミナからなる排ガス浄化用触媒は、1 0 0 0 以上の高温環境で使用した場合に、先の固溶体とアルミナとが反応して、化学式 $C a A l_2 O_4$ で表される複合酸化物及び / 又は化学式 $C a A l_4 O_7$ で表される複合酸化物を生成する可能性がある。同様に、複合酸化物触媒 1 が化学式 $C a Z r O_3$ で表されるペロブスカイト構造の複合酸化物と P t との固溶体を含有し且つ担体 2 がアルミナからなる排ガス浄化用触媒は、1 0 0 0 以上の高温環境で使用した場合に、先の固溶体とアルミナとが反応して、化学式 $C a A l_2 O_4$ で表される複合酸化物及び / 又は化学式 $C a A l_4 O_7$ で表される複合酸化物を生成する可能性がある。

【 0 0 3 2 】

複合酸化物触媒 1 と担体 2 とが反応することは、複合酸化物触媒 1 が分解することを意味する。そのため、この反応が生じると、排ガス浄化用触媒の活性が低下する。

【 0 0 3 3 】

第 1 及び第 2 態様では、上記の通り、一般式 $E F_2 O_4$ で表されるスピネル構造の第 1 複合酸化物又は一般式 $G A l_{12} O_{19}$ で表される第 2 複合酸化物を含有した担体 2 を使用する。この担体 2 は、複合酸化物触媒 1 との反応を生じ難い。それゆえ、第 1 及び第 2 態様に係る排ガス浄化用触媒は、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。

【 0 0 3 4 】

この排ガス浄化用触媒は、例えば、以下の方法により製造することができる。

第 1 固溶体を含んだ複合酸化物触媒 1 を使用する場合、まず、元素 A のアルコキシドと元素 B のアルコキシドとパラジウムを含んだ有機金属錯体との非水溶液を調製する。次いで、この溶液に脱イオン水を滴下する。これにより、加水分解生成物として沈殿を生じさせる。この生成物から減圧蒸留によって非水溶剤及び水を除去することにより、複合酸化物触媒 1 の前駆体を得る。次に、この前駆体を例えば 6 0 で乾燥させ、その後、酸化雰囲気中で例えば 8 0 0 の熱処理に供する。このようにして、第 1 固溶体を含んだ複合酸化物触媒 1 を得る。

【 0 0 3 5 】

第2固溶体を含んだ複合酸化物触媒1を使用する場合、まず、元素Cのアルコキシドと元素Dのアルコキシドとの非水溶液を調製する。次いで、この溶液に脱イオン水を滴下する。これにより、加水分解生成物として沈殿を生じさせる。次に、この生成物から減圧蒸留によって非水溶剤を除去してスラリーを得る。その後、このスラリーにRh塩及び/又はPt塩の水溶液を加えて攪拌し、続いて、この混合物から減圧蒸留によって水を除去する。これにより、複合酸化物触媒1の前駆体を得る。その後、この前駆体を、酸化雰囲気中で例えば950乃至1000の熱処理に供する。このようにして、第2固溶体を含んだ複合酸化物触媒1を得る。

【0036】

第1複合酸化物を含んだ担体2を使用する場合、まず、元素Eの塩と元素Fの塩との水溶液を調製する。次に、この溶液に塩基性溶液を滴下して、共沈を生じさせる。その後、この沈殿物を含んだ水溶液を攪拌し、次いで、濾過する。次に、濾過ケーキを脱イオン水で十分に洗浄し、例えば110で乾燥させる。この乾燥品は、酸化雰囲気中、例えば600の仮焼成に供する。得られた仮焼成品を乳鉢で粉砕し、さらに、酸化雰囲気中、例えば1000の本焼成に供する。このようにして、第1複合酸化物を含んだ担体2を得る。

【0037】

第2複合酸化物を含んだ担体2を使用する場合、まず、元素Gの塩とAl塩との水溶液を調製する。次に、この溶液に塩基性溶液を滴下して、共沈を生じさせる。その後、この沈殿物を含んだ水溶液を攪拌し、次いで、濾過する。次に、濾過ケーキを脱イオン水で十分に洗浄し、例えば110で乾燥させる。この乾燥品は、酸化雰囲気中、例えば600の仮焼成に供する。得られた仮焼成品を乳鉢で粉砕し、さらに、酸化雰囲気中、例えば1300の本焼成に供する。このようにして、第2複合酸化物を含んだ担体2を得る。

【0038】

次に、複合酸化物触媒1と担体2とを混合する。さらに、この混合物を圧縮成形し、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を得る。

【0039】

複合酸化物触媒1と担体2との混合物に占める複合酸化物触媒1の割合は、例えば1質量%乃至99質量%の範囲内とし、典型的には20質量%乃至80質量%の範囲内とする。複合酸化物触媒1の含量が小さい場合、十分な触媒活性が得られないことがある。複合酸化物触媒1の含量が大きい場合、貴金属のシントリングが生じ易くなることがある。

【0040】

複合酸化物触媒1と担体2との混合物に占める貴金属の割合は、例えば0.01質量%乃至10質量%の範囲内とし、典型的には0.1質量%乃至5質量%の範囲内とする。貴金属含量が小さい場合、十分な触媒活性が得られないことがある。貴金属含量が大きい場合、貴金属のシントリングが生じ易くなることがある。

【0041】

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

【実施例】

【0042】

以下、本発明の実施例について説明する。

【0043】

(実施例1)

<複合酸化物触媒A1の調製>

40.6g(0.1mol)のランタンエトキシエチラート[La(OC₂H₄OC₂H₅)₃]と30.7g(0.095mol)の鉄エトキシエチラート[Fe(OC₂H₄OC₂H₅)₃]とを、200mLのトルエンに溶解させた。この溶液を、1.52g(0.00

10

20

30

40

50

5 mol) のパラジウムアセチルアセトナート [$\text{Pd}(\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3)_2$] を 100 mL のトルエンに溶解させてなる溶液と混合した。

【0044】

次に、この混合溶液に、200 mL の脱イオン水を約 15 分かけて滴下した。これにより、加水分解生成物として、褐色の粘稠沈殿を生じさせた。さらに、室温で 2 時間攪拌した後、この生成物から減圧蒸留によってトルエン及び水を除去することにより、複合酸化物触媒の前駆体を得た。

【0045】

次いで、この前駆体を 60 で 24 時間乾燥させ、その後、大気中、800 で 1 時間の熱処理に供した。このようにして、黒褐色の粉末を得た。

10

【0046】

次に、この粉末について、X線回折計で回折スペクトルを測定した。その結果、この粉末は、化学式 $\text{LaFe}_{0.95}\text{Pd}_{0.05}\text{O}_3$ で表されるペロブスカイト構造の複合酸化物からなることを確認できた。以下、この粉末を複合酸化物触媒 A1 と呼ぶ。

【0047】

また、複合酸化物触媒 A1 の比表面積及び Pd 含量を測定した。その結果、複合酸化物触媒 A1 の比表面積は $9.7 \text{ m}^2/\text{g}$ であり、Pd 含量は 2.17 質量%であった。

【0048】

<耐熱性担体 B1 の調製>

酢酸マグネシウム [$\text{Mg}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$] と硝酸アルミニウム [$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$] とを、マグネシウムとアルミニウムとの原子比が 1:2 となるように秤量し、これらを脱イオン水中に添加した。ここでは、107.2 g の酢酸マグネシウムと 375.1 g の硝酸アルミニウムとを 2000 mL の脱イオン水中に添加した。

20

【0049】

十分に攪拌した後、室温で、この水溶液に水酸化アンモニウム水溶液を滴下して共沈を生じさせた。この沈殿物を含んだ水溶液を十分に攪拌し、次いで、濾過した。なお、この水酸化アンモニウム水溶液は、70 g のアンモニアを 1000 mL の脱イオン水中に溶解させることにより調製した。

【0050】

次に、濾過ケーキを脱イオン水で十分に洗浄し、110 で乾燥させた。この乾燥品は、大気中、600 で 3 時間の仮焼成に供した。得られた仮焼成品は乳鉢で粉碎し、さらに、大気中、1000 で 5 時間の本焼成に供した。以下、このようにして得られた粉末を耐熱性担体 B1 と呼ぶ。

30

【0051】

次に、耐熱性担体 B1 について、X線回折計で回折スペクトルを測定した。その結果、この耐熱性担体 B1 は、化学式 MgAl_2O_4 で表されるスピネルであることを確認できた。また、耐熱性担体 B1 の比表面積は $38 \text{ m}^2/\text{g}$ であった。

【0052】

<排ガス浄化用触媒 A1 B1 の調製>

10 g の複合酸化物触媒 A1 と 10 g の耐熱性担体 B1 とを乳鉢を用いて均一に混合した。次に、この混合物を圧縮成形した。さらに、この成形物を粉碎し、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を得た。以下、この排ガス浄化用触媒を排ガス浄化用触媒 A1 B1 と呼ぶ。

40

【0053】

(実施例 2)

<複合酸化物触媒 A2 の調製>

15.8 g (0.1 mol) のカルシウムイソプロポキシド [$\text{Ca}(\text{OC}_3\text{H}_7)_2$] と 27.0 g (0.095 mol) のチタンイソプロポキシド [$\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$] とを、200 mL のトルエンに溶解させた。この溶液に 200 mL の脱イオン水を滴下して、白色の粘稠沈殿を生じさせた。

50

【 0 0 5 4 】

次に、この生成物から減圧蒸留によってトルエンを除去してスラリーを得た。その後、このスラリーに硝酸ロジウム水溶液を添加し、室温で1時間攪拌した。なお、硝酸ロジウム水溶液は、1.44 g (0.005 mol) の硝酸ロジウム $[Rh(NO_3)_3]$ を約10 mL の脱イオン水に溶解させることにより調製した。

【 0 0 5 5 】

次いで、この混合物から減圧蒸留によって水を除去した。これにより、複合酸化物の前駆体を得た。その後、この前駆体を、大気中、950 で2時間の熱処理に供した。このようにして、褐色の粉末を得た。

【 0 0 5 6 】

次に、この粉末について、X線回折計で回折スペクトルを測定した。その結果、この粉末は、化学式 $CaTi_{0.95}Rh_{0.05}O_3$ で表されるペロブスカイト構造の複合酸化物からなることを確認できた。以下、この粉末を複合酸化物触媒 A 2 と呼ぶ。

【 0 0 5 7 】

また、複合酸化物触媒 A 2 の比表面積及び Rh 含量を測定した。その結果、複合酸化物触媒 A 2 の比表面積は $9.3 \text{ m}^2/\text{g}$ であり、Rh 含量は 3.71 質量%であった。

【 0 0 5 8 】

< 排ガス浄化用触媒 A 2 B 1 の調製 >

10 g の複合酸化物触媒 A 2 と 10 g の耐熱性担体 B 1 とを乳鉢を用いて均一に混合した。次に、この混合物を圧縮成形した。さらに、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を得た。以下、この排ガス浄化用触媒を排ガス浄化用触媒 A 2 B 1 と呼ぶ。

【 0 0 5 9 】

(実施例 3)

< 複合酸化物触媒 A 3 の調製 >

15.8 g (0.1 mol) のカルシウムイソプロポキシド $[Ca(OC_3H_7)_2]$ と 31.1 g (0.095 mol) のジルコニウムイソプロポキシド $[Zr(OC_3H_7)_4]$ とを、200 mL のトルエンに溶解させた。この溶液に 200 mL の脱イオン水を滴下して、白色の粘稠沈殿を生じさせた。

【 0 0 6 0 】

次に、この生成物から減圧蒸留によってトルエンを除去してスラリーを得た。その後、このスラリーに 0.005 mol の Pt を含んだ 21.21 g のジニトロジアミン白金硝酸水溶液を添加し、室温で1時間攪拌した。

【 0 0 6 1 】

次いで、この混合物から減圧蒸留によって水を除去した。これにより、複合酸化物の前駆体を得た。その後、この前駆体を、大気中、1000 で2時間の熱処理に供した。このようにして、褐色の粉末を得た。

【 0 0 6 2 】

次に、この粉末について、X線回折計で回折スペクトルを測定した。その結果、この粉末は、化学式 $CaZr_{0.95}Pt_{0.05}O_3$ で表されるペロブスカイト構造の複合酸化物からなることを確認できた。以下、この粉末を複合酸化物触媒 A 3 と呼ぶ。

【 0 0 6 3 】

また、複合酸化物触媒 A 3 の比表面積及び Pt 含量を測定した。その結果、複合酸化物触媒 A 3 の比表面積は $35 \text{ m}^2/\text{g}$ であり、Pt 含量は 5.29 質量%であった。

【 0 0 6 4 】

< 排ガス浄化用触媒 A 3 B 1 の調製 >

10 g の複合酸化物触媒 A 3 と 10 g の耐熱性担体 B 1 とを乳鉢を用いて均一に混合した。次に、この混合物を圧縮成形した。さらに、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を得た。以下、この排ガス浄化用触媒を排ガス浄化用触媒 A 3 B 1 と呼ぶ。

10

20

30

40

50

【0065】

(実施例4)

<複合酸化物触媒A4の調製>

31.6 g (0.1 mol) のバリウムエトキシエチレート [$\text{Ba}(\text{OC}_2\text{H}_4\text{OEt})_2$] と 38.7 g (0.095 mol) のセリウムエトキシエチレート [$\text{Ce}(\text{OC}_2\text{H}_4\text{OEt})_3$] とを、200 mL のトルエンに溶解させた。この溶液に 200 mL の脱イオン水を滴下して、白色の粘稠沈殿を生じさせた。

【0066】

次に、この生成物から減圧蒸留によってトルエンを除去してスラリーを得た。その後、このスラリーに 0.005 mol の Pt を含んだ 21.21 g のジニトロジアミン白金硝酸水溶液を添加し、室温で1時間攪拌した。

10

【0067】

次いで、この混合物から減圧蒸留によって水を除去した。これにより、複合酸化物の前駆体を得た。その後、この前駆体を、大気中、950 で2時間の熱処理に供した。このようにして、褐色の粉末を得た。

【0068】

次に、この粉末について、X線回折計で回折スペクトルを測定した。その結果、この粉末は、化学式 $\text{BaCe}_{0.95}\text{Pt}_{0.05}\text{O}_3$ で表されるペロブスカイト構造の複合酸化物からなることを確認できた。以下、このようにして得られた粉末を複合酸化物触媒A4と呼ぶ。

20

【0069】

また、複合酸化物触媒A4の比表面積及びPt含量を測定した。その結果、複合酸化物触媒A4の比表面積は $12 \text{ m}^2/\text{g}$ であり、Pt含量は 2.97 質量%であった。

【0070】

<排ガス浄化用触媒A4B1の調製>

10 g の複合酸化物触媒A4と10 g の耐熱性担体B1とを乳鉢を用いて均一に混合した。次に、この混合物を圧縮成形した。さらに、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を得た。以下、この排ガス浄化用触媒を排ガス浄化用触媒A4B1と呼ぶ。

【0071】

30

(実施例5)

<耐熱性担体B2の調製>

硝酸ストロンチウム [$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$] と硝酸アルミニウム [$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$] とを、ストロンチウムとアルミニウムとの原子比が 1 : 12 となるように秤量し、これらを脱イオン水中に添加した。ここでは、21 g (0.1 mol) の硝酸ストロンチウムと 450 g (1.2 mol) の硝酸アルミニウムとを 600 mL の脱イオン水中に添加した。

【0072】

十分に攪拌した後、室温で、この水溶液に、4.6 mol のアンモニアを含有した水酸化アンモニウム水溶液を滴下して共沈を生じさせた。この沈殿物を含んだ水溶液を十分に攪拌し、次いで、濾過した。

40

【0073】

次に、濾過ケーキを脱イオン水で十分に洗浄し、110 で乾燥させた。この乾燥品は、大気中、600 で3時間の仮焼成に供した。得られた仮焼成品は乳鉢で粉砕し、さらに、大気中、1300 で1時間の本焼成に供した。以下、このようにして得られた粉末を耐熱性担体B2と呼ぶ。

【0074】

次に、耐熱性担体B2について、X線回折計で回折スペクトルを測定した。その結果、この耐熱性担体B2は、化学式 $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}$ で表される複合酸化物であることを確認できた。また、耐熱性担体B2の比表面積は $18 \text{ m}^2/\text{g}$ であった。

50

【 0 0 7 5 】

< 排ガス浄化用触媒 A 1 B 2 の調製 >

10 g の複合酸化物触媒 A 1 と 10 g の耐熱性担体 B 2 とを乳鉢を用いて均一に混合した。次に、この混合物を圧縮成形した。さらに、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を得た。以下、この排ガス浄化用触媒を排ガス浄化用触媒 A 1 B 2 と呼ぶ。

【 0 0 7 6 】

(比較例 1)

< 排ガス浄化用触媒 A 1 B 3 の調製 >

耐熱性担体 B 3 として、比表面積が $90 \text{ m}^2 / \text{g}$ のアルミナを準備した。10 g の複合酸化物触媒 A 1 と 10 g の耐熱性担体 B 3 とを乳鉢を用いて均一に混合した。次に、この混合物を圧縮成形した。さらに、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を得た。以下、この排ガス浄化用触媒を排ガス浄化用触媒 A 1 B 3 と呼ぶ。

10

【 0 0 7 7 】

(比較例 2)

< 排ガス浄化用触媒 A 3 B 3 の調製 >

10 g の複合酸化物触媒 A 3 と 10 g の耐熱性担体 B 3 とを乳鉢を用いて均一に混合した。次に、この混合物を圧縮成形した。さらに、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を得た。以下、この排ガス浄化用触媒を排ガス浄化用触媒 A 3 B 3 と呼ぶ。

20

【 0 0 7 8 】

次に、これら排ガス浄化用触媒の耐久性を以下の方法により調べた。

まず、各排ガス浄化用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 $1000 \text{ mL} / \text{分}$ の流量で 20 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、リーンガスと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。なお、リーンガスは、窒素に酸素を 5% 加えてなる混合ガスに 10% の水蒸気をさらに加えてなるガスであり、リッチガスは、窒素に一酸化炭素を 10% 加えてなる混合ガスに 10% の水蒸気をさらに加えてなるガスである。

30

【 0 0 7 9 】

その後、これら排ガス浄化用触媒を、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（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。

【 0 0 8 0 】

【表 1】

排ガス浄化用触媒	複合酸化物触媒	耐熱性担体	50%浄化温度 (°C)	
			HC	NO _x
A1B1	LaFe _{0.95} Pd _{0.05} O ₃	MgAl ₂ O ₄	315	330
A2B1	CaTi _{0.95} Rh _{0.05} O ₃	MgAl ₂ O ₄	325	335
A3B1	CaZr _{0.95} Pt _{0.05} O ₃	MgAl ₂ O ₄	320	336
A4B1	BaCe _{0.95} Pt _{0.05} O ₃	MgAl ₂ O ₄	330	345
A1B2	LaFe _{0.95} Pd _{0.05} O ₃	SrAl ₁₂ O ₁₉	320	340
A1B3	LaFe _{0.95} Pd _{0.05} O ₃	Al ₂ O ₃	375	400
A3B3	CaZr _{0.95} Pt _{0.05} O ₃	Al ₂ O ₃	410	420

【0081】

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。そして、「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データを記載している。

【0082】

この表に示すように、排ガス浄化用触媒A1B1、A2B1、A3B1、A4B1、及びA1B2は、排ガス浄化用触媒A1B3及びA3B3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、排ガス浄化用触媒A1B1、A2B1、A3B1、A4B1、及びA1B2は、排ガス浄化用触媒A1B3及びA3B3と比較して、耐久性に優れていることが分かる。

【0083】

次に、耐久試験後の排ガス浄化用触媒A1B1及びA1B3について、X線回折計で回折スペクトルを測定した。その結果を図3に示す。

【0084】

図3は、耐久試験後の排ガス浄化用触媒について得られたX線回折スペクトルを示すグラフである。図中、横軸は回折角を示し、縦軸は検出強度を示している。また、図中、曲線S_{A1B1}は耐久試験後の排ガス浄化用触媒A1B1について得られたX線回折スペクトルを示し、曲線S_{A1B3}は耐久試験後の排ガス浄化用触媒A1B3について得られたX線回折スペクトルを示している。

【0085】

スペクトルS_{A1B1}は、複合酸化物触媒A1と耐熱性担体B1との反応生成物に由来したピークを含んでいない。これに対し、スペクトルS_{A1B3}は、複合酸化物触媒A1と耐熱性担体B3との反応生成物、具体的には化学式LaAlO₃、LaAl₁₁O₁₈、LaFeAl₁₁O₁₉で表される複合酸化物、に由来したピークを含んでいる。また、図示していないが、耐久試験前の排ガス浄化用触媒A1B1及びA1B3について得られたスペクトルの何れも、複合酸化物触媒A1と耐熱性担体B1との反応生成物や複合酸化物触媒A1と耐熱性担体B3との反応生成物に由来したピークを含んでいない。

【0086】

これから明らかのように、排ガス浄化用触媒A1B3は、耐久試験により複合酸化物触媒A1が分解し、分解生成物として化学式LaAlO₃、LaAl₁₁O₁₈、LaFeAl₁₁O₁₉

10

20

30

40

50

O_{19} で表される複合酸化物を生成した。これに対し、排ガス浄化用触媒 A 1 B 1 は、耐久試験による複合酸化物触媒 A 1 の分解を生じることにはなかった。

【 0 0 8 7 】

次に、耐久試験後の排ガス浄化用触媒 A 3 B 1 及び A 3 B 3 について、X線回折計で回折スペクトルを測定した。その結果を図 4 に示す。

【 0 0 8 8 】

図 4 は、耐久試験後の排ガス浄化用触媒について得られた X 線回折スペクトルを示すグラフである。図中、横軸は回折角を示し、縦軸は検出強度を示している。また、図中、曲線 S_{A3B1} は耐久試験後の排ガス浄化用触媒 A 3 B 1 について得られた X 線回折スペクトルを示し、曲線 S_{A3B3} は耐久試験後の排ガス浄化用触媒 A 3 B 3 について得られた X 線回折スペクトルを示している。

10

【 0 0 8 9 】

スペクトル S_{A3B1} は、複合酸化物触媒 A 3 と耐熱性担体 B 1 との反応生成物に由来したピークを含んでいない。これに対し、スペクトル S_{A3B3} は、複合酸化物触媒 A 3 と耐熱性担体 B 3 との反応生成物、具体的には化学式 CaAl_4O_7 で表される複合酸化物、に由来したピークを含んでいる。また、図示していないが、耐久試験前の排ガス浄化用触媒 A 3 B 1 及び A 3 B 3 について得られたスペクトルの何れも、複合酸化物触媒 A 3 と耐熱性担体 B 1 との反応生成物や複合酸化物触媒 A 3 と耐熱性担体 B 3 との反応生成物に由来したピークを含んでいない。

【 0 0 9 0 】

20

これから明らかのように、排ガス浄化用触媒 A 3 B 3 は、耐久試験により複合酸化物触媒 A 3 が分解し、分解生成物として化学式 CaAl_4O_7 で表される複合酸化物を生成した。これに対し、排ガス浄化用触媒 A 3 B 1 は、耐久試験による複合酸化物触媒 A 3 の分解を生じることにはなかった。

【 図面の簡単な説明 】

【 0 0 9 1 】

【 図 1 】 本発明の第 1 及び第 2 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図。

【 図 3 】 耐久試験後の排ガス浄化用触媒について得られた X 線回折スペクトルを示すグラフ。

30

【 図 4 】 耐久試験後の排ガス浄化用触媒について得られた X 線回折スペクトルを示すグラフ。

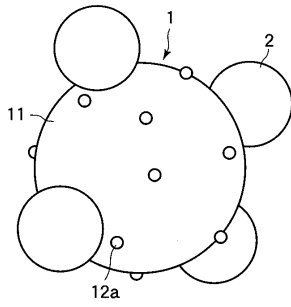
【 符号の説明 】

【 0 0 9 2 】

1 ... 複合酸化物触媒、 2 ... 耐熱性担体、 1 1 ... 複合酸化物、 1 2 a ... 貴金属、 1 2 b ... 貴金属。

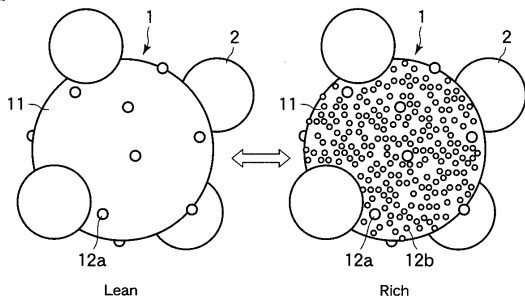
【 図 1 】

図 1



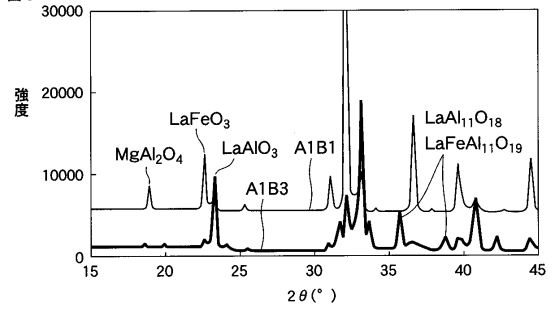
【 図 2 】

図 2



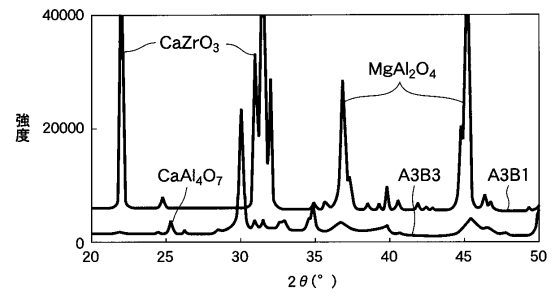
【 図 3 】

図 3



【 図 4 】

図 4



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
B 0 1 D 53/36 1 0 4 A

- (74)代理人 100084618
弁理士 村松 貞男
- (74)代理人 100092196
弁理士 橋本 良郎
- (72)発明者 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 木村 希夫
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
- (72)発明者 成田 慶一
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 田中 裕久
滋賀県蒲生郡竜王町大字山之上3000番地 ダイハツ工業株式会社滋賀テクニカルセンター内
- (72)発明者 丹 功
滋賀県蒲生郡竜王町大字山之上3000番地 ダイハツ工業株式会社滋賀テクニカルセンター内
- (72)発明者 上西 真里
滋賀県蒲生郡竜王町大字山之上3000番地 ダイハツ工業株式会社滋賀テクニカルセンター内
- (72)発明者 谷口 昌司
滋賀県蒲生郡竜王町大字山之上3000番地 ダイハツ工業株式会社滋賀テクニカルセンター内

審査官 後藤 政博

- (56)参考文献 特開2004-243305(JP,A)
特開2006-131457(JP,A)
特開2002-079094(JP,A)
特開2006-021091(JP,A)
特開2000-189799(JP,A)
特開2008-023482(JP,A)
国際公開第2005/058490(WO,A1)
特許第3377676(JP,B2)
NAITO Kazuya et al., Development of a Rh-Intelligent Catalyst, SAE Technical Paper Series(Society of Automotive Engineers), 2006年 4月, page.19-26
TANAKA Hirohisa et al., LaFePdO3 perovskite automotive catalyst having a self-regenerative function, Journal of Alloys and Compounds, 2006年 2月, page.1071-1077

(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 / 8 8
B 0 1 D 5 3 / 9 4