

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3843091号  
(P3843091)

(45) 発行日 平成18年11月8日(2006.11.8)

(24) 登録日 平成18年8月18日(2006.8.18)

(51) Int. Cl.

F I

B O 1 J 23/63 (2006.01)

B O 1 J 23/56 3 O 1 A

B O 1 J 37/08 (2006.01)

B O 1 J 37/08

B O 1 D 53/94 (2006.01)

B O 1 D 53/36 1 O 4 A

F O 1 N 3/10 (2006.01)

B O 1 D 53/36 1 O 2 B

F O 1 N 3/10 Z A B A

請求項の数 7 (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願2003-322754 (P2003-322754)

(22) 出願日 平成15年9月16日(2003.9.16)

(65) 公開番号 特開2005-95703 (P2005-95703A)

(43) 公開日 平成17年4月14日(2005.4.14)

審査請求日 平成16年7月29日(2004.7.29)

(31) 優先権主張番号 特願2003-299553 (P2003-299553)

(32) 優先日 平成15年8月25日(2003.8.25)

(33) 優先権主張国 日本国(JP)

(73) 特許権者 000005326

本田技研工業株式会社

東京都港区南青山二丁目1番1号

(74) 代理人 100096884

弁理士 末成 幹生

(72) 発明者 鈴木 紀彦

埼玉県和光市中央1丁目4番1号 株式会

社本田技術研究所内

(72) 発明者 松尾 雄一

埼玉県和光市中央1丁目4番1号 株式会

社本田技術研究所内

(72) 発明者 木口 一徳

埼玉県和光市中央1丁目4番1号 株式会

社本田技術研究所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 排ガス浄化触媒およびその製造方法、ならびに車用排ガス浄化触媒装置

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

希土類金属から選ばれた少なくとも1種を含むPd系複合酸化物であり、前記Pd系複合酸化物が、 $Ln_2PdO_4$  および  $Ln_4PdO_7$  ( $Ln$ : 希土類金属) からなることを特徴とする排ガス浄化触媒。

【請求項2】

前記Pd系複合酸化物が、化合物群(OH基またはSH基を有する炭素数2~20のカルボン酸、炭素数2または3のジカルボン酸、および炭素数1~20のモノカルボン酸)から選ばれた少なくとも1種を $Ln$ およびPdの硝酸塩水溶液に添加する工程を経て製造された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】

前記硝酸塩水溶液を蒸発乾固させて、カルボン酸錯体重合物を作製する工程と、前記カルボン酸錯体重合物を焼成する焼成工程とを経て製造されたことを特徴とする請求項2に記載の排ガス浄化触媒。

【請求項4】

希土類金属から選ばれた少なくとも1種を含むPd系複合酸化物であって、前記Pd系複合酸化物が $Ln_2PdO_4$  および  $Ln_4PdO_7$  ( $Ln$ : 希土類金属) からなる排ガス浄化触媒を製造する方法であって、

化合物群(OH基またはSH基を有する炭素数2~20のカルボン酸、炭素数2または3のジカルボン酸、および炭素数1~20のモノカルボン酸)から選ばれた少なくとも1

種を  $L_n$  および  $Pd$  の硝酸塩水溶液へ添加する工程を含むことを特徴とする排ガス浄化触媒の製造方法。

【請求項 5】

前記硝酸塩水溶液を蒸発乾固させて、カルボン酸錯体重合物を作製する工程と、前記カルボン酸錯体重合物を焼成する焼成工程とを含むことを特徴とする請求項 4 に記載の排ガス浄化触媒の製造方法。

【請求項 6】

前記焼成工程における焼成温度が、900 以下であることを特徴とする請求項 5 に記載の排ガス浄化触媒の製造方法。

【請求項 7】

希土類金属から選ばれた少なくとも 1 種を含む  $Pd$  系複合酸化物を備え、前記  $Pd$  系複合酸化物が、 $L_n PdO_4$  および  $L_n PdO_7$  ( $L_n$ : 希土類金属) からなり、車から排出される排ガスを浄化することを特徴とする車用排ガス浄化触媒装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、排ガス浄化触媒およびその製造方法、ならびに車用排ガス浄化触媒装置に係り、とくに、自動車等の内燃機関から排出される排ガス中の窒素酸化物 ( $NO_x$ )、炭化水素 ( $HC$ ) および一酸化炭素 ( $CO$ ) を同時に効率よく浄化、低減させることのできる排ガス浄化触媒の製造技術に関する。

【背景技術】

【0002】

排ガス (例えば  $CO$ 、 $HC$ 、 $NO$ 、 $NO_2$  等) の浄化には、貴金属元素 ( $Pt$ 、 $Rh$ 、 $Pd$ 、 $Ir$ ) が高性能を示すことが知られている。このため、排ガス浄化触媒には、上記貴金属元素を用いることが好適である。通常、これらの貴金属は、 $La$ 、 $Ce$ 、 $Nd$  などの添加剤とともに、高比表面積担体の  $Al_2O_3$  に混合または担持されて用いられる。一方、貴金属を複合酸化物化することにより様々な元素と組み合わせることができ、これにより貴金属のみよりも多様な性質が得られ、排ガス浄化性能を向上させることができることが知られている。さらに、 $Pd$  系複合酸化物と遷移金属系複合酸化物との固溶状態または混合状態では、耐熱性に優れた排ガス浄化触媒が得られることが知られている。

【0003】

このような排ガス浄化触媒には、希土類金属またはアルカリ土類金属から選ばれる少なくとも 1 種からなる  $Pd$  系複合酸化物と遷移金属の少なくとも 1 種からなる複合酸化物が、固溶ないし混合された状態で、共存している複合酸化物として用いられる耐熱性触媒が提案されている (特許文献 1 参照)。このような従来技術においては、排ガス浄化触媒を  $Pd$  系複合酸化物とすることで、微細な  $Pd$  粒子の安定化に基づき耐熱性の向上を図ることができる。また、 $Pd$  系複合酸化物と遷移金属系複合酸化物との混合による  $Pd$  系複合酸化物のシンタリング防止に基づき耐熱性の向上を図ることができる。

【0004】

【特許文献 1】特開平 10 - 277393 号公報 (特許請求の範囲)

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

しかしながら、上記従来技術において  $Pd$  系複合酸化物を生成するには、1000 以上で焼成する必要がある。このため、結晶化が進行して  $Pd$  分散度が低下し、優れた浄化特性が得られないおそれがある。したがって、従来と同じ貴金属量の複合酸化物をより低温で焼成しても、結晶化の進行による  $Pd$  分散度の低下を防止して、優れた浄化特性を発揮することができる排ガス浄化触媒の開発技術が要請されていた。

【0006】

本発明は、上記事情に鑑みてなされたものであり、従来と同じ貴金属量の複合酸化物を

10

20

30

40

50

より低温で焼成し、これにより結晶化の進行によるPd分散度の低下を防止して、優れた浄化特性を発揮することができる排ガス浄化触媒およびその製造方法、ならびに車用排ガス浄化触媒装置を提供することを目的としている。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明者らは、上記目的に沿って優れた浄化特性を発揮することができる排ガス浄化触媒およびその製造方法について、鋭意、研究を重ねた。その結果、希土類金属を含むPd系複合酸化物を排ガス浄化触媒に用いることで、従来と同じ貴金属量であってもPdを表面により多く存在させてPd分散性を大きく向上させ、Pd同士の粒子成長を抑制することができ、浄化特性を高めることができるとの知見を得た。また、 $\text{La}_2\text{PdO}_4$ 、および $\text{La}_4\text{PdO}_7$ 等の複数のPd系複合酸化物を共存させることにより、異なるPd系複合酸化物同士において、Pd以外の元素がブロッキング材となって、上記複合酸化物同士の原子間距離をある程度確保することにより、初期のPd分散性および耐熱性を一層向上させることができるとの知見を得た。さらに、Pd系複合酸化物の熱処理において、Pd系複合酸化物を従来に比して低温で焼成した場合であっても、Pd系複合酸化物中のPdの分散度を高く保持し、浄化特性を向上させることができるとの知見を得た。本発明は、これらの知見に基づいてなされたものである。

【0008】

すなわち、本発明の排ガス浄化触媒は、希土類金属から選ばれた少なくとも1種を含むPd系複合酸化物であり、Pd系複合酸化物が、 $\text{Ln}_2\text{PdO}_4$ および $\text{Ln}_4\text{PdO}_7$  ( $\text{Ln}$ : 希土類金属) からなることを特徴としている。ここで、上記Lnとしては、例えば、La、Nd、Gdが挙げられる。

【0010】

また、このような排ガス浄化触媒においては、上記Pd系複合酸化物が、化合物群(OH基またはSH基を有する炭素数2~20のカルボン酸、炭素数2または3のジカルボン酸、および炭素数1~20のモノカルボン酸)から選ばれた少なくとも1種を構成元素の硝酸塩水溶液に添加する工程を経て製造されたことが望ましい。

【0011】

なお、OH基またはSH基を有する炭素数2~20のカルボン酸の具体例としては、オキシカルボン酸およびオキシカルボン酸のOH基の酸素原子を硫黄原子に置換した化合物が挙げられる。これらのカルボン酸の炭素数は、水への溶解性の観点から2~20であり、2~12が好ましく、2~8がより好ましく、2~6がさらに好ましい。また、モノカルボン酸の炭素数は、水への溶解性の観点から1~20であり、1~12が好ましく、1~8がより好ましく、1~6がさらに好ましい。さらに、OH基またはSH基を有する炭素数2~20のカルボン酸の具体例としては、グリコール酸、メルカプトコハク酸、チオグリコール酸、乳酸、 $\alpha$ -ヒドロキシプロピオン酸、リンゴ酸、酒石酸、クエン酸、イソクエン酸、アロクエン酸、グルコン酸、グリオキシル酸、グリセリン酸、マンデル酸、トロパ酸、ベンジル酸、およびサリチル酸等が挙げられる。モノカルボン酸の具体例としては、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、イソ酪酸、吉草酸、イソ吉草酸、ヘキサン酸、ヘプタン酸、2-メチルヘキサン酸、オクタン酸、2-エチルヘキサン酸、ノナン酸、デカン酸、およびラウリン酸等が挙げられる。これらの中でも、酢酸、シュウ酸、マロン酸、グリコール酸、乳酸、リンゴ酸、酒石酸、グリオキシル酸、クエン酸およびグルコン酸が好ましく、シュウ酸、マロン酸、グリコール酸、乳酸、リンゴ酸、酒石酸、グリオキシル酸、クエン酸およびグルコン酸がさらに好ましい。

【0012】

さらに、このような排ガス浄化触媒においては、上記硝酸塩水溶液を蒸発乾固させて、カルボン酸錯体重合物を作製する工程と、上記カルボン酸錯体重合物を焼成する焼成工程とを経て製造されたことが望ましい。

【0013】

次に、本発明の排ガス浄化触媒の製造方法は、上記排ガス浄化触媒を好適に製造するた

10

20

30

40

50

めの方法であって、希土類金属から選ばれる少なくとも1種を含むPd系複合酸化物の排ガス浄化触媒を製造するにあたり、化合物群(OH基またはSH基を有する炭素数2~20のカルボン酸、炭素数2または3のジカルボン酸、および炭素数1~20のモノカルボン酸)から選ばれた少なくとも1種を構成元素の硝酸塩水溶液へ添加する工程を含むことを特徴としている。

#### 【0014】

このような排ガス浄化触媒の製造方法においては、上記硝酸塩水溶液を蒸発乾固させて、カルボン酸錯体重合物を作製する工程と、上記カルボン酸錯体重合物を焼成する焼成工程とを含むことが望ましく、また、上記焼成工程における焼成温度が、900以下であることがさらに望ましい。

10

#### 【0015】

以上のような排ガス浄化触媒およびその製造方法は、本発明の概要であるが、本発明者は、上述したこれらの発明の具体的な用途について鋭意検討し、本発明の排ガス浄化触媒は、内燃機関の中でもとくに車用に使用することが好適であるとの知見を得、下記の発明を完成した。

#### 【0016】

すなわち、本発明の車用排ガス浄化触媒装置は、希土類金属から選ばれた少なくとも1種を含むPd系複合酸化物を備え、上記Pd系複合酸化物が、車から排出される排ガスを浄化することを特徴としている。

#### 【発明の効果】

20

#### 【0017】

本発明によれば、Pd系複合酸化物からなる排ガス浄化触媒であって、Pd系複合酸化物に希土類金属を含有させることで、従来と同じ金属量であってもPdを表面により多く存在させてPd分散性を大きく向上させ、Pd同士の粒子成長を抑制することができ、浄化特性を高めることができる。すなわち、図1に示すように、本発明のPd系複合酸化物では、担体上にPd<sup>2+</sup>が好適に分散している。なお、同図中Lnは、希土類金属である。これに対し、図2は従来の排ガス浄化触媒としてのPdOであり、Pd<sup>2+</sup>が好適に分散している箇所もあるが、中にはPdが一部排ガスとの反応性の低い金属状態で存在している箇所もある。よって、本発明は、自動車等の内燃機関から排出される排ガス中の窒素酸化物(NO<sub>x</sub>)、炭化水素(HC)および一酸化炭素(CO)を同時に効率よく浄化、低減させることのできる排ガス浄化触媒の製造技術を提供することができる点で有望である。なお、窒素酸化物(NO<sub>x</sub>)としては、NOやNO<sub>2</sub>等が挙げられる。

30

#### 【実施例1】

#### 【0018】

以下、本発明を実施例により、さらに詳細に説明する。

##### 製造例1

硝酸ランタン1.94g(0.007モル)、硝酸パラジウム6.23g(0.014モル)、およびリンゴ酸3.75g(0.028モル)をイオン交換水100mlに溶解して混合金属硝酸塩水溶液を作製した。次いで、上記混合金属硝酸塩水溶液を調製し、ホットプレートスターラーで攪拌しながら、250で蒸発乾固した。その後、これをアルミナ坩堝に移し、マッフル炉にて2.5/minで350まで昇温し、350で3時間熱処理した。これにより硝酸根を除去した仮焼成体を作製した。

40

#### 【0019】

上記仮焼成体を乳鉢で15分間粉碎した後、再びアルミナ坩堝に入れ、マッフル炉で5/minで750まで昇温し、750で3時間保持した。次いで、触媒粉末、水、粉碎用ボール、SiO<sub>2</sub>ゾルを容器に入れ、ボールミルにて14時間粉碎混合した。その後、ハニカムへ所定重量を担持後、750で3時間保持した。以上のようにして、La<sub>2</sub>PdO<sub>4</sub>の排ガス浄化触媒を得た。

#### 【0020】

##### 製造例2

50

上記製造例 1 で使用した硝酸ランタンの代わりに硝酸ネオジウムを使用し、 $\text{Nd}_2\text{PdO}_4$  の排ガス浄化触媒を得た。その他の条件は製造例 1 と同様とした。

【0021】

製造例 3

上記製造例 1 で使用した硝酸ランタンの代わりに硝酸ガドリニウムを使用し、 $\text{Gd}_2\text{PdO}_4$  の排ガス浄化触媒を得た。その他の条件は製造例 1 と同様とした。

【0022】

製造例 4

製造例 1 で使用した硝酸ランタンの代わりに硝酸アルミニウムを使用し、 $\text{PdO}$  と  $\text{Al}_2\text{O}_3$  との混合物からなる排ガス浄化触媒を得た。その他の条件は製造例 1 と同様とした。

【0023】

製造例 5

硝酸パラジウムと硝酸ランタンとの混合水溶液を炭酸アンモニウムで中和後濃縮し、ペースト状の混合物を得た。次いで、300 で熱分解後、1000 で3時間焼成し、 $\text{La}_4\text{PdO}_7$  の均一相粉末を得た。得られた粉末を粉碎後、アルミナと混合し、ハニカムへ所定量を担持して、 $\text{La}_4\text{PdO}_7$  とアルミナとの混合物からなる排ガス浄化触媒を得た。

【0024】

上記のように得られた各排ガス浄化触媒に対して、初期および耐久処理後の活性評価を実施した。初期の活性評価は、空燃比が14.3および14.9相当のモデル排ガスを0.5秒周期で繰り返し（周期1Hz）各触媒に流通させ、単位時間および単位体積あたりの流量を50000 $\text{h}^{-1}$ 相当として反応温度30～400 の間で行った。耐久処理は、900 × 200時間の時効処理とした。このような条件の下で、耐久処理後の評価を行った。表1に昇温試験条件を示すとともに、各活性評価の結果を表2, 3に示す。すなわち、表2には、初期触媒の昇温試験における、CO、HC、NOの50%浄化温度と400 時の浄化率とを示す。また、表3には、耐久処理後の触媒の昇温試験における、CO、HC、NOの50%浄化温度と400 時の浄化率とを示す。

【0025】

【表1】

CAT.Vol.	60cc	
反応温度	30～400℃	
昇温速度	30℃/min	
流量	25L/min	
Lean-Rich切替時間	0.5秒	
反応ガス	リーン	リッチ
CO	0.34%	0.86%
H <sub>2</sub>	0.11%	0.28%
CO <sub>2</sub>	14%	14%
HC	1200ppm	1200ppm
O <sub>2</sub>	0.69%	0.38%
NO <sub>x</sub>	500ppm	500ppm
H <sub>2</sub> O	10%	10%

【0026】

【表 2】

	50%浄化温度(°C)			400°C浄化率(%)		
	CO	HC	NOx	CO	HC	NOx
製造例1	268	278	224	90.1	98.9	84.5
製造例2	262	272	237	91.3	99.0	86.9
製造例3	277	287	229	89.9	98.9	84.7
製造例4	303	315	>400	80.7	94.6	49.1
製造例5	308	310	324	76.1	98.4	63.8

【0027】

10

【表 3】

	50%浄化温度(°C)			400°C浄化率(%)		
	CO	HC	NOx	CO	HC	NOx
製造例1	315	328	330	81.0	97.0	66.9
製造例2	304	316	314	81.3	97.0	68.4
製造例3	312	325	339	80.1	96.8	64.9
製造例4	382	382	>400	58.0	64.8	24.3
製造例5	345	358	>400	69.0	87.1	40.6

【0028】

20

表 2 , 3 によれば、本発明の範囲内にある製造例 1 ~ 3 は、初期および耐久処理後のいずれにおいても、50%浄化温度が比較的低く、また400 浄化率も高い値を示すことが判る。これに対し、本発明の範囲外にある製造例 4 , 5 は、初期および耐久処理後のいずれにおいても、50%浄化温度が比較的高く、また400 浄化率も低い値を示すことが判る。

【0029】

次に、図 3 ~ 5 に、製造例 1 ~ 5 の各排ガス浄化触媒についての、CO、HC、NOの各浄化率と温度との関係を示す。これらの各図中(a)は初期触媒についての昇温特性を示すものであり、(b)は耐久処理後の触媒についての昇温特性を示すものである。これらの図から明らかなように、本発明の範囲内にある製造例 1 ~ 3 は、いずれも200 前後から本発明の範囲外にある製造例 4 , 5 に比して優れた浄化特性を示すことが判る。

30

【0030】

このように、本発明の範囲内にある製造例 1 ~ 3 は、本発明の範囲外にある製造例 4 , 5 に対して優れた浄化特性を示すことが判明したが、この結果を裏付けるべく、さらに、Pd分散度に関する評価を行った。具体的には、試作した製造例 1 ~ 5 の各排ガス浄化触媒をCO吸着法にてガス温度50 で測定した。すなわち、COの吸着量を測定するにあたり、COパルス法を用い、前処理として、各排ガス浄化触媒を400 のO<sub>2</sub>に15分間および400 のH<sub>2</sub>に15分間さらし、測定温度は50 とした。なお、Pd量は0.75g/Lとした。その結果を図6に示す。

【0031】

40

図6から明らかなように、本発明の範囲内にある製造例 1 ~ 3 は、本発明の範囲外にある製造例 4 , 5 に比してPd分散度は高く、軒並み20%を超える値を示すことが判る。図中、製造例4の分散度が極めて低いのは、この排ガス浄化触媒がPdOとAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>との混合物からなるためであり、局部的には全くPdが存在しない箇所があるからである。また、図中製造例5の分散度が製造例1~3の分散度に比して低いのは、製造工程中に硝酸パラジウムと硝酸ランタンとの混合水溶液を炭酸アンモニウムで中和後濃縮し、ペースト状の混合物を得て、その後La<sub>4</sub>PdO<sub>7</sub>の均一相粉末を得ているためであり、本発明の好適な製造工程であるリンゴ酸等を硝酸塩水溶液へ添加する工程を経ていないためである。

【産業上の利用可能性】

50

## 【 0 0 3 2 】

本発明の排ガス浄化触媒は、近年、排ガス中の窒素酸化物（ $\text{NO}_x$ ）、炭化水素（ $\text{HC}$ ）および一酸化炭素（ $\text{CO}$ ）を同時に効率よく浄化、低減させることが要求される、自動車等の内燃機関に適用することができる。

## 【図面の簡単な説明】

## 【 0 0 3 3 】

【図 1】本発明の排ガス浄化触媒を構成する Pd 系複合酸化物の Pd 分散状態を示す模式図である。

【図 2】従来の排ガス浄化触媒を構成する Pd 系酸化物の Pd 分散状態を示す模式図である。

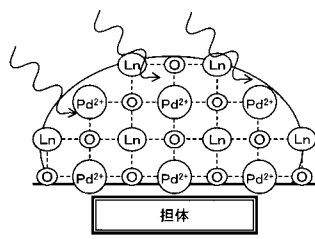
【図 3】製造例 1 ～ 5 の各排ガス浄化触媒についての、 $\text{CO}$  の浄化率と温度との関係を示すグラフであり、（a）は初期触媒についての昇温特性を示すものであって、（b）は耐久処理後の触媒についての昇温特性を示すものである。

【図 4】製造例 1 ～ 5 の各排ガス浄化触媒についての、 $\text{HC}$  の浄化率と温度との関係を示すグラフであり、（a）は初期触媒についての昇温特性を示すものであって、（b）は耐久処理後の触媒についての昇温特性を示すものである。

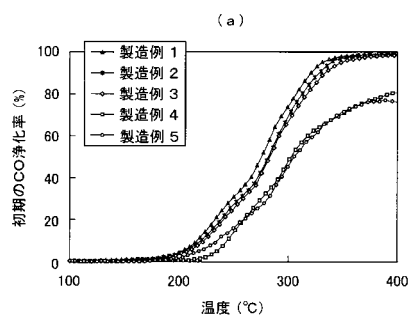
【図 5】製造例 1 ～ 5 の各排ガス浄化触媒についての、 $\text{NO}$  の浄化率と温度との関係を示すグラフであり、（a）は初期触媒についての昇温特性を示すものであって、（b）は耐久処理後の触媒についての昇温特性を示すものである。

【図 6】製造例 1 ～ 5 の各排ガス浄化触媒についての、Pd 分散度を示すグラフである。

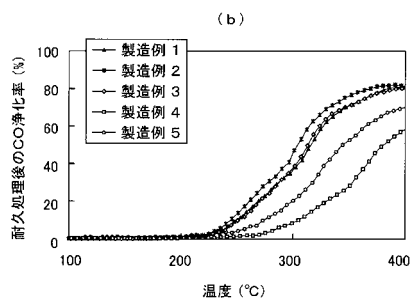
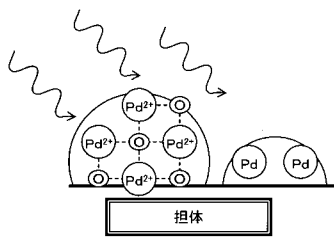
【図 1】



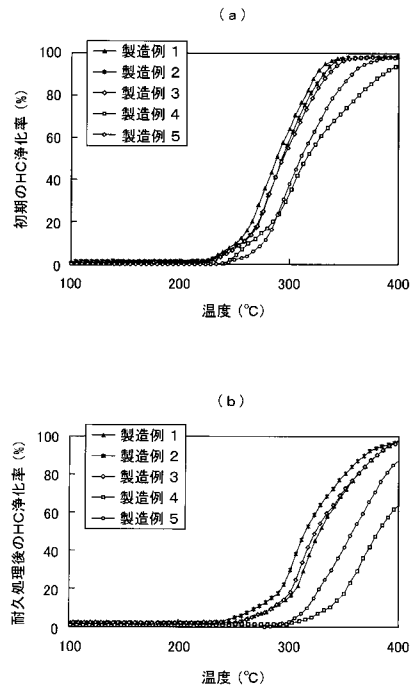
【図 3】



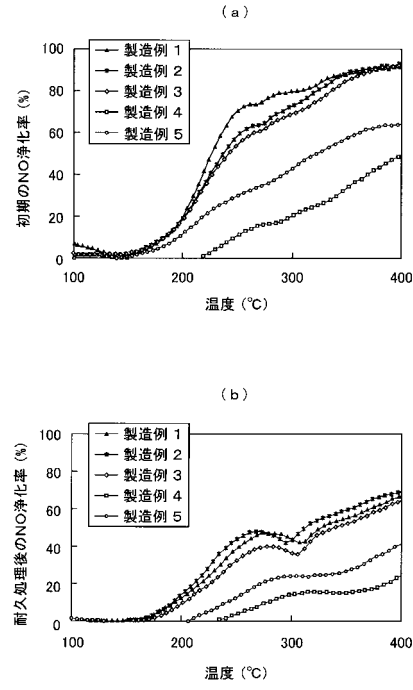
【図 2】



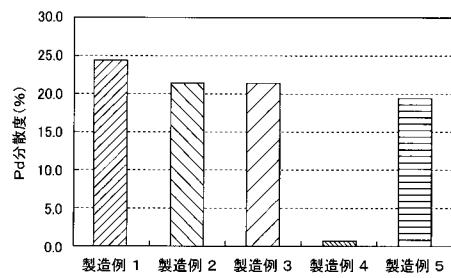
【 図 4 】



【 図 5 】



【 図 6 】





---

フロントページの続き

審査官 繁田 えい子

- (56)参考文献 特開平03 - 068451 (JP, A)  
特開平06 - 100319 (JP, A)  
特開平06 - 246155 (JP, A)  
特開昭61 - 209045 (JP, A)  
特開平06 - 134308 (JP, A)  
特開平04 - 027433 (JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
B01J 21/00 ~ 38/74  
B01D 53/86、94  
REGISTRY (STN)  
CAplus (STN)