

(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2005-296735

(P2005-296735A)

(43) 公開日 平成17年10月27日(2005.10.27)

| (51) Int. Cl. <sup>7</sup> | F I                   | テーマコード (参考) |
|----------------------------|-----------------------|-------------|
| <b>B 0 1 J 23/76</b>       | B O 1 J 23/76 Z A B A | 4 D O 4 8   |
| <b>B 0 1 D 53/94</b>       | B O 1 J 23/89 A       | 4 G O 6 9   |
| <b>B 0 1 J 23/89</b>       | B O 1 J 35/10 3 O 1 F | 4 G 1 6 9   |
| <b>B 0 1 J 35/10</b>       | B O 1 D 53/36 1 O 4 A |             |

審査請求 未請求 請求項の数 14 O L (全 20 頁)

|           |                              |          |  |
|-----------|------------------------------|----------|--|
| (21) 出願番号 | 特願2004-113574 (P2004-113574) | (71) 出願人 | 000003609<br>株式会社豊田中央研究所<br>愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道4 1<br>番地の1     |
| (22) 出願日  | 平成16年4月7日(2004.4.7)          | (74) 代理人 | 100088155<br>弁理士 長谷川 芳樹                                      |
|           |                              | (74) 代理人 | 100089978<br>弁理士 塩田 辰也                                       |
|           |                              | (74) 代理人 | 100092657<br>弁理士 寺崎 史朗                                       |
|           |                              | (74) 代理人 | 100127247<br>弁理士 赤堀 龍吾                                       |
|           |                              | (72) 発明者 | 畑中 美穂<br>愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道4 1<br>番地の1 株式会社豊田中央研究所内<br>最終頁に続く |

(54) 【発明の名称】 触媒及び触媒の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 十分安価に製造することができ、しかも広範な温度領域で有害ガスを十分有効に除去することができる触媒を提供する。

【解決手段】 上記課題を解決する本発明の触媒は、酸化セリウム - 酸化ジルコニウム複合酸化物を含有する担体上に、酸化鉄を担持してなる触媒であって、上記担体が3 . 5 ~ 1 5 0 n mの細孔径を有する細孔を0 . 1 m L / g以上備えるものである。

【選択図】 なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

酸化セリウム - 酸化ジルコニウム複合酸化物を含有する担体上に、酸化鉄を担持してなる触媒であって、

前記担体が 3.5 ~ 150 nm の細孔径を有する細孔を 0.1 mL / g 以上備えることを特徴とする触媒。

## 【請求項 2】

前記担体が 3.5 ~ 150 nm の細孔径を有する前記細孔を 0.2 mL / g 以上備えることを特徴とする請求項 1 記載の触媒。

## 【請求項 3】

前記担体が 3.5 ~ 150 nm の細孔径を有する前記細孔を 0.3 mL / g 以上備えることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の触媒。

## 【請求項 4】

前記酸化セリウム - 酸化ジルコニウム複合酸化物が固溶体であることを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載の触媒。

## 【請求項 5】

前記酸化セリウム - 酸化ジルコニウム複合酸化物の全モル量に対して前記酸化ジルコニウムを 70 ~ 99 モル % 含有することを特徴とする請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載の触媒。

## 【請求項 6】

前記酸化セリウム - 酸化ジルコニウム複合酸化物の全モル量に対して前記酸化ジルコニウムを 85 ~ 99 モル % 含有することを特徴とする請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載の触媒。

## 【請求項 7】

前記酸化鉄が、触媒の総量に対して 2 ~ 25 質量 % 担持されてなることを特徴とする請求項 1 ~ 6 のいずれか一項に記載の触媒。

## 【請求項 8】

前記酸化鉄が、触媒の総量に対して 5 ~ 15 質量 % 担持されてなることを特徴とする請求項 1 ~ 6 のいずれか一項に記載の触媒。

## 【請求項 9】

前記担体上に銀を更に担持してなることを特徴とする請求項 1 ~ 8 のいずれか一項に記載の触媒。

## 【請求項 10】

前記銀が、前記酸化鉄 100 質量部に対して 6 ~ 65 質量部担持されてなることを特徴とする請求項 9 記載の触媒。

## 【請求項 11】

前記銀が、前記酸化鉄 100 質量部に対して 6 ~ 30 質量部担持されてなることを特徴とする請求項 9 記載の触媒。

## 【請求項 12】

前記酸化鉄及び前記銀が、触媒の総量に対して 5 ~ 15 質量 % 担持されてなることを特徴とする請求項 9 ~ 11 のいずれか一項に記載の触媒。

## 【請求項 13】

排ガス浄化に用いられることを特徴とする請求項 1 ~ 12 のいずれか一項に記載の触媒。

## 【請求項 14】

3.5 ~ 150 nm の細孔径を有する細孔を 0.1 mL / g 以上有する酸化セリウム - 酸化ジルコニウム複合酸化物を含有する担体上に、酸化鉄を担持させる酸化鉄担持工程を備えることを特徴とする触媒の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

10

20

30

40

50

## 【0001】

本発明は、触媒及び触媒の製造方法に関するものである。

## 【背景技術】

## 【0002】

近年、人間を取り巻く環境に存在し得る成分であって人体に影響を及ぼす可能性のある有害ガスの存在が問題視されるようになってきており、例えば自動車排ガス中の有害成分であるNO<sub>x</sub>（窒素酸化物）、HC（炭化水素）及びCO（一酸化炭素）を確実に浄化することが可能な技術の開発が望まれている。

## 【0003】

このような背景の下で、有害ガスを浄化するための各種触媒が開発されてきている。特に、自動車の運転始動時等の比較的低温においても、有害ガスを十分効率的かつ確実に除去する必要性がきわめて高くなっており、そのような必要性に対応できる各種触媒が開発されてきている。一方で、触媒活性種として知られる貴金属類は資源的見地から使用量低減が求められている。そのような貴金属類を用いていない触媒としては、以下の特許文献1～3に記載されたものが挙げられる。

10

## 【0004】

例えば、特許文献1には、酸化セリウムをベースとし、鉄、ニッケル及びビスマスの酸化物を含有することを特徴とする酸素貯蔵容量の向上した組成物が開示されている。この特許文献1において、鉄、ニッケル又はビスマスは、触媒に対する原子比で1～50%含有されている旨が記載されている。

20

## 【0005】

また、特許文献2には、鉄を活性成分として含有し、耐火性無機酸化物を含有することを特徴とするディーゼルエンジン排ガス浄化用触媒が開示されている。この特許文献2において、耐火性無機酸化物は、活性アルミナ、シリカ、チタニア、ジルコニア、シリカ-アルミナ、アルミナ-ジルコニア、アルミナ-チタニア、シリカ-チタニア、シリカ-ジルコニア及びチタニア-ジルコニアからなる群から選ばれる少なくとも1つである旨が記載されている。

## 【0006】

さらに、特許文献3には、銅と、タングステン、ガリウム、ニッケル、マンガン、鉄及びコバルトよりなる群から選ばれた少なくとも1種の金属の触媒活性酸化物とをジルコニア粉末に担持してなる銅含有耐火性無機酸化物を耐火性三次元構造体に被覆してなる窒素酸化物分解用触媒が開示されている。

30

【特許文献1】特開平6-211525号公報

【特許文献2】特開平6-210172号公報

【特許文献3】特開平8-84911号公報

## 【発明の開示】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0007】

特許文献1に記載された触媒は、酸化セリウムに酸化鉄が原子比として1～50%含有している酸素貯蔵容量の向上した組成物として記載されている。しかしながら、特に耐熱性の向上は図られていないため、酸化セリウムと酸化鉄の耐熱性が自動車排ガスのような雰囲気では不十分であるという不具合があり、かつ、反応物質を除去するための低温活性が不十分であるという不具合がある。

40

## 【0008】

また、特許文献2に記載された触媒は、活性成分である鉄を耐火性無機酸化物1～300gに鉄(Fe)として0.5～50g担持し、焼成によって-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とし安定化した触媒が記載されている。しかしながら、この触媒は低温活性が不十分であるという不具合があり、低温活性向上のためには酸化鉄の酸化・還元が容易に行われる必要がある、ということが本発明者らの検討で明らかになった。

## 【0009】

50

さらに、特許文献3に記載された触媒は、銅の含有率がジルコニア粉末に対し元素換算で5～50重量%であり、銅とともに使用される少なくとも1種の金属の触媒活性酸化物の使用量が、該銅元素に対して2～40重量%であり、これらがジルコニア粉末に担持されてなる旨、記載されている。しかしながら、銅は自動車排ガスなどに含まれる硫黄成分によって劣化しやすいという不具合がある。

#### 【0010】

そこで、本発明は上記事情にかんがみてなされたものであり、十分に低い温度領域から有害ガスを有効に除去することができ、かつ、安価に製造することができる触媒及びその製造方法を提供することを目的とする。

#### 【課題を解決するための手段】

#### 【0011】

本発明者らは、上記目的を達成すべく、鋭意研究を重ねた結果、酸化鉄を活性種として、これを担体に担持し、担体の種類及び細孔分布を適切に調整することにより、貴金属を用いなくとも、実用上十分な程度の触媒活性と耐熱性とを併せ持つ触媒が得られることを見出し、本発明を完成するに至った。

#### 【0012】

すなわち、本発明の触媒は、酸化セリウム - 酸化ジルコニウム複合酸化物を含有する担体上に、酸化鉄を担持してなる触媒であって、上記担体が3.5～150nmの細孔径を有する細孔を0.1mL/g以上備えることを特徴とする。上記酸化セリウム - 酸化ジルコニウム複合酸化物は固溶体となっている必要はないが、その一部が固溶体を形成していてもよく、その全体が固溶体であってもよい。

#### 【0013】

本発明の触媒は、担体上に比較的安価で豊富な資源である酸化鉄を担持して構成されているため、その製造コストを十分に抑制することができる。しかも、貴重な資源である貴金属を用いていないので、資源保護に寄与することができる。

#### 【0014】

本発明の触媒が、実用上、十分な程度の低温度領域（例えば250以下）から有害ガスを有効に除去することができる要因については、以下のように考えている。ただし要因はこれらに限定されない。

#### 【0015】

すなわち、特許文献1に記載の触媒は、酸化セリウムと酸化鉄が混合された状態にあり、それぞれ耐熱性の向上が図られていないため、酸化セリウムと酸化鉄の粒成長が進行してしまい、活性点の高分散性が損なわれ活性低下を招き、実用上十分な程度の低温度領域で有害ガスを有効に除去できなくなると推定される。また、特許文献2に記載の触媒は、酸化ジルコニウムに $-Fe_2O_3$ を担持しており、酸化鉄の耐熱性は改善されているが、酸化鉄が $-Fe_2O_3$ として安定であるため、redox反応が起こり難くなっており、実用上十分な程度の低温度領域で有害ガスを有効に除去できなくなると推定される。さらに特許文献3に記載の触媒は、酸化ジルコニウムに銅と酸化鉄とを担持した状態にあり、これに銅を担持することでさらに実用上十分な程度の低温度領域で有害ガスを有効に除去し得る。しかしながら、銅は自動車排ガスなどに含まれる硫黄成分に対して劣化しやすく、耐久性に難があると推定される。

#### 【0016】

一方、本発明の触媒においては、酸化鉄が、酸化セリウム - 酸化ジルコニウム複合酸化物及び/又は固溶体を含有する担体上に担持されている。これにより、高分散（大きな比表面積）の酸化鉄が担体上に存在し、触媒反応の反応速度が活性点の数に依存する低温度領域においても、酸化鉄が活性点として作用しやすくなると考えられる。その結果、本発明の触媒は、低温度領域においても十分に高い触媒活性を示し、有害ガスを有効に除去できると推測される。

#### 【0017】

さらに、本発明の触媒では、酸化鉄が酸化ジルコニウムを含む複合酸化物及び/又は固

10

20

30

40

50

溶体の担体上に担持されている。これにより、高温で耐久された後も酸化鉄のシンタリングが発生し難いと推定される。その結果、本発明の触媒は、高温で耐久された後も、その触媒活性を維持することができると考えられる。

【0018】

また、本発明の触媒は、担体に酸化セリウムを含むため、優れた酸素吸蔵放出能（以下、「OSC」という。）と高温耐久性とを併せ持ち、NO<sub>x</sub>、CO、HCなどの有害ガスの除去反応を補助でき、かつ、触媒としての低温活性を向上できると考えられる。

【0019】

担体の補助機能に関しては、以下の要因によるものと考えられる。ただし、要因は以下のものに限定されない。

10

【0020】

すなわち、活性種である酸化鉄がredox機構によって有害ガスを浄化する際、担体の持つOSC機能によって担体から酸化鉄への酸素移動が促進され、反応をアシストする（補助する）と考えられる。活性種である酸化鉄と担体である酸化セリウム - 酸化ジルコニウム複合触媒物及び/又は固溶体は、変動する雰囲気中の酸素によって再酸化して再度有害ガスを浄化するが、担体である酸化セリウム - 酸化ジルコニウム複合酸化物及び/又は固溶体は活性種の有無にかかわらず、（酸化雰囲気になれば）反応雰囲気中から酸素を取り込んで再酸化し、上記の補助機能を繰り返し発現し、有害ガスの低温領域からの浄化を可能にすると推測される。

【0021】

なおもさらに、本発明の触媒は、担体である酸化セリウム - 酸化ジルコニウム複合酸化物及び/又は固溶体が3.5 ~ 150 nmの細孔径を有する細孔を0.1 mL/g以上有する。担体の細孔径及び細孔容積（細孔分布）をこのような範囲内に調整することにより、活性点である酸化鉄が存在する細孔内への有害ガスの拡散を十分に高めることができるとともに、酸化鉄粒子のシンタリングを十分有効に抑制することができる。

20

【0022】

担体が上述のような細孔分布を有する本発明の触媒について、上記効果を十分に発揮できるのは以下の要因によるものと考えられる。ただし要因は以下のものに限定されない。

【0023】

すなわち、3.5 ~ 150 nmの細孔径を有する細孔は、酸化鉄を担持しても閉塞し難く、かつ、有害ガスが触媒に十分拡散し、酸化鉄活性点との接触を容易にするという効果がある。また、担体が3.5 ~ 150 nmの細孔径を有する細孔を0.1 mL/g以上有すると、このような効果を十分有効に発揮することができると考えられる。

30

【0024】

また、本発明の触媒は、貴金属を用いていないため、SO<sub>x</sub>からの硫酸の生成を十分に抑制でき、さらには、生成した硫酸による触媒の被毒も抑制できるという利点がある。

【0025】

以上説明した各効果の相乗的な作用の結果、本発明の触媒は、貴金属を使用せずとも、低温領域から有害ガスを十分効率的に除去でき、しかも耐久性も維持できる傾向にある。

40

【0026】

上述と同様の観点から、本発明の触媒は、担体が3.5 ~ 150 nmの細孔径を有する細孔を0.2 mL/g以上、さらには0.3 mL/g以上備えると好ましい。

【0027】

酸化セリウム - 酸化ジルコニウム複合酸化物及び/又は固溶体は、組成70モル% ZrO<sub>2</sub>以上とすることが好ましい。本発明の触媒の担体として求められる機能は、活性種のredox反応を補助するためのOSC機能と、活性種を高分散保持するための耐熱機能とにあるため、この組成が好ましい。活性種である酸化鉄は酸化ジルコニウムが多いほど耐熱性に優れる傾向にあり、組成70 ~ 99モル% ZrO<sub>2</sub>とすることがより好ましく、85 ~ 99モル% ZrO<sub>2</sub>とすることが更に好ましい。

50

## 【0028】

活性種である酸化鉄の担持量は2～25質量%が好ましい。これ以下では低温活性が不十分となる傾向にあり、これ以上では高分散担持が困難となる傾向にある。また、有害ガスの十分な拡散と、活性種の粒成長による劣化抑制のためには、酸化鉄担持量は5～15質量%がさらに好ましい。

## 【0029】

本発明の触媒は、担体上に銀を更に担持してなると好ましい。これにより、本発明の触媒は、一層その活性を向上させることができる。その要因について、本発明者らは以下のように考えているが、要因はこれに限定されない。

## 【0030】

すなわち、このような構成により、本発明の触媒は、小さな粒径（大きな比表面積）の酸化鉄が担体上に存在するようになり、さらに、銀の微粒子が酸化鉄の粒子上、担体上又は担体と酸化鉄との粒界に存在するようになっていると考えられる。この銀は、それ自体も酸化活性等の優れた触媒活性を示すが、それに加えて酸化鉄の上記酸化・還元作用を補助する助触媒のような機能をも有すると推定される。したがって、触媒反応の反応速度が活性点の数に依存する低温度領域において、酸化鉄が銀の補助的作用により、活性点として、より作用しやすくなると考えられる。その結果、本発明の触媒は、低温度領域においても十分に高い触媒活性を示し、有害ガスを有効に除去できると推測される。

## 【0031】

また、銀は、白金等の他の貴金属と比較して安価であり、しかもその他の貴金属よりも埋蔵量が豊富である。したがって、銀を担持させることにより、製造コストを削減することができる。かつ、省資源に寄与することができる。

## 【0032】

本発明の触媒は、酸化鉄100質量部に対して、銀を6～65質量部担持してなるとより好ましい。こうすることにより、より低温度領域から有害ガスを有効に除去することができる。また、資源保護及び銀の耐久性向上の面から、さらに銀の量は酸化鉄100質量部に対して、6～30質量部が好ましい。これは、上述の要因によるものと考えられる。

## 【0033】

本発明の触媒において、酸化鉄及び銀の担持量は、それらの総量で、触媒の総量に対して2～25質量%であると好ましく、5～15質量%であるとより好ましい。この範囲内にすることにより、酸化鉄及び銀の分散性を一層向上させ、低温度領域における有害ガスの除去能を、更に向上することができる。

## 【0034】

本発明の触媒は、NO<sub>x</sub>還元、CO酸化及びHC酸化の触媒として非常に有効に機能し、通常そのような成分を含む自動車等の排ガス浄化に用いられると好ましい。

## 【0035】

本発明の触媒の製造方法は、上述した担体上に、酸化鉄を担持させる酸化鉄担持工程を備えることを特徴とする。この製造方法により得られた触媒は、上述した本発明の触媒と同様の構成を備えることとなるので、この製造方法は、低温度領域から有害ガスを有効に除去することができる触媒を、安価に製造することが可能となる。

## 【発明の効果】

## 【0036】

本発明によれば、十分に低温度領域から有害ガスを有効に除去可能である触媒及びその製造方法を提供することができる。したがって、そのような十分に優れた活性を有する触媒を安価に得ることができる。

## 【発明を実施するための最良の形態】

## 【0037】

以下、必要に応じて図面を参照しつつ、本発明の好適な実施形態について詳細に説明する。なお、上下左右等の位置関係は、特に断らない限り、図面に示す位置関係に基づくものとする。

10

20

30

40

50

## 【0038】

本発明の好適な実施形態に係る触媒は、酸化セリウム - 酸化ジルコニウム複合酸化物及び/又は固溶体を含む担体上に、酸化鉄を担持してなる触媒であって、担体が3.5 ~ 150 nmの細孔径を有する細孔を0.1 mL/g以上備えるものである。

## 【0039】

本実施形態においては、触媒の担体が酸化セリウム - 酸化ジルコニウム複合酸化物及び/又は固溶体を含む。一般に希土類酸化物は、希土類イオンの酸化還元反応により、優れた酸素貯蔵能及び酸素放出能(以下、「OSC」という。)を有しているため、希土類酸化物を触媒の担体として用いることにより、触媒付近での酸素濃度の変動を抑制する傾向にある。特に本実施形態に用いられている酸化セリウム( $\text{CeO}_2$ )は、希土類酸化物のなかでも一層優れた酸素貯蔵能及び酸素放出能を有している。

10

## 【0040】

また、本実施形態の触媒に用いられる担体は、酸化セリウムと酸化ジルコニウムとを複合化又は固溶体化することにより、酸化セリウムの粒成長を抑制する機能を有する。したがって、上述の担体は耐熱性に十分優れている。

## 【0041】

さらに、これら酸化セリウムと酸化ジルコニウムとの複合酸化物及び/又は固溶体は活性種を安定にかつ高分散に保持できる担体となる。このような観点から、本実施形態の触媒が、実質的に酸化セリウム - 酸化ジルコニウム複合酸化物及び/又は固溶体からなると一層好ましい。

20

## 【0042】

担体に用いる酸化セリウム - 酸化ジルコニウム複合酸化物及び/又は固溶体において、活性種の耐熱性保持のため、セリウム及びジルコニウムの比率は、そのうちのジルコニウムの含有比率を $Zr / (Ce + Zr)$ と表すと、モル比で、0.7 ( $Zr / (Ce + Zr)$ ) の範囲であると好ましく、0.7 ( $Zr / (Ce + Zr)$ ) ~ 0.99の範囲であるとより好ましく、0.85 ( $Zr / (Ce + Zr)$ ) ~ 0.99の範囲であると更に好ましい。

## 【0043】

本実施形態の触媒において、上記担体の細孔分布については、3.5 ~ 150 nmの細孔径を有する細孔を0.1 mL/g以上有するものであり、3.5 ~ 150 nmの細孔径を有する細孔を0.2 mL/g以上、さらには0.3 mL/g以上有するとより好ましい。このような担体を用いることにより、ガス拡散性が向上し、しかも触媒の耐熱性も優れた傾向にあるため、触媒活性を高く維持することができる。

30

## 【0044】

本実施形態に係る担体が、上述した範囲よりも細孔容積が小さいと、酸化鉄やその他の担持活性種が存在する細孔内に有害ガスが拡散し難くなる傾向にある。さらには、3.5 nm未満の細孔径を有する細孔は、高温で苛酷な雰囲気における耐久試験により、比較的容易に閉塞してしまったり、活性種の担持によっても閉塞しやすく、あまり有効ではない。また、150 nmを超える細孔径を有する細孔内の酸化鉄又は銀等の活性種は、その細孔内で移動、凝集、結合し、比表面積が低下しやすく、あまり有効ではない。ただし、3.5 ~ 150 nmの細孔を保有し、かつ150 nm以上を併せ持つ場合はこの限りでなく、有益に作用する。

40

## 【0045】

本実施形態の触媒において、担体の比表面積は特に限定されないが、 $20 \sim 300 \text{ m}^2 / \text{g}$ であると好ましく、 $50 \sim 300 \text{ m}^2 / \text{g}$ であるとより好ましい。担体の比表面積が $20 \text{ m}^2 / \text{g}$ より小さくなると、触媒表面に存在する活性種の粒子が凝集若しくは結合するため、触媒性能が十分に発揮できなくなる傾向にある。また、担体の比表面積が $300 \text{ m}^2 / \text{g}$ を超えると、触媒の耐熱性が低下する傾向にある。

## 【0046】

なお、上述した担体の一次粒子の粒子径、各酸化物の含有比率などは、従来公知の方法

50

を用いて分析・測定することができ、そのような方法としては以下のようなものを挙げることができる。各一次粒子の粒子径は、XRD（X線回折法）、TEM（透過電子顕微鏡法）又はSEM（走査電子顕微鏡法）などを用いて調べることができる。なお、SEMを採用する場合には、通常、酸化粉末に金属蒸着を施した後に行うと好ましい。また、担体全体の比表面積、平均一次粒子径又は細孔分布（細孔径、細孔容積）は窒素吸着を利用したBET法、CI（Cranston and Inkley）法、空気透過法若しくは水銀圧入法などを用いて測定することができる。

**【0047】**

なお、本実施形態の触媒の担体は、上述の酸化セリウム - 酸化ジルコニウム複合酸化物及び/又は固溶体に加えて、担持される酸化鉄が十分分散できる金属酸化物を含有していてもよい。そのような金属酸化物としては、例えば、単独金属酸化物又はそれらを2種以上含有したものが挙げられる。なお、本明細書において、「金属酸化物」には、酸化ケイ素（ $\text{SiO}_2$ ）及び酸化ゲルマニウム（ $\text{GeO}_2$ ）も含まれるものとする。

10

**【0048】**

単独金属酸化物としては、酸化リチウム（ $\text{Li}_2\text{O}$ ）、酸化ナトリウム（ $\text{Na}_2\text{O}$ ）、酸化カリウム（ $\text{K}_2\text{O}$ ）若しくは酸化セシウム（ $\text{Cs}_2\text{O}$ ）などのアルカリ金属酸化物、酸化マグネシウム（ $\text{MgO}$ ）、酸化カルシウム（ $\text{CaO}$ ）、酸化ストロンチウム（ $\text{SrO}$ ）若しくは酸化バリウム（ $\text{BaO}$ ）などのアルカリ土類金属酸化物、酸化アルミニウム（ $\text{Al}_2\text{O}_3$ ）若しくは酸化ガリウム（ $\text{Ga}_2\text{O}_3$ ）などのホウ素族金属酸化物、酸化スカンジウム（ $\text{Sc}_2\text{O}_3$ ）、酸化イットリウム（ $\text{Y}_2\text{O}_3$ ）、酸化ランタン（ $\text{La}_2\text{O}_3$ ）、酸化セリウム（ $\text{CeO}_2$ ）、酸化プラセオジウム（ $\text{Pr}_2\text{O}_3$ ）、酸化ネオジウム（ $\text{Nd}_2\text{O}_3$ ）若しくは酸化テルビウム（ $\text{Tb}_2\text{O}_3$ ）などの希土類酸化物、又は、酸化チタン（ $\text{TiO}_2$ ）、酸化ジルコニウム（ $\text{ZrO}_2$ ）、酸化バナジウム（ $\text{V}_2\text{O}_5$ ）、酸化スズ（ $\text{SnO}_2$ ）、酸化ニッケル（ $\text{NiO}$ ）若しくは酸化コバルト（ $\text{Co}_3\text{O}_4$ ）などの希土類以外の遷移金属酸化物等が挙げられる。なお、アルカリ金属酸化物及びアルカリ土類金属酸化物は、水酸化物の状態であってもよい。なお、本明細書における希土類元素（希土類酸化物を構成する希土類元素）には、放射性元素（Pm及びアクチノイド）は含まれないものとする。

20

**【0049】**

2種以上の金属酸化物を含有する場合は、それらがどのような状態で含有されていてもよく、例えば、上述に例示した単独金属酸化物が混合された状態、複合酸化物の状態、又は単独金属酸化物の表面付近にその酸化物を構成する元素とは異なる元素を固溶（置換、侵入）させた状態、あるいは、それらの状態を組み合わせた状態であってもよい。

30

**【0050】**

本実施形態の触媒は、上記担体上に酸化鉄が担持されている。この酸化鉄の含有比率は、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ として、触媒の総量に対して、2～25質量%であると好ましい。酸化鉄の含有比率が、この数値範囲より少ないと、活性点が不足する傾向にあり、この数値範囲より多いと、担体が酸化鉄を高分散状態に担持（保持）することが困難となり、酸化鉄を活性点として十分活かすことができない傾向にある。

**【0051】**

なお、酸化鉄は有害ガスを除去する際に酸化・還元作用を奏するため、初期の酸化数は特に問わない。

40

**【0052】**

本実施形態の触媒は、担体又は酸化鉄上に、更に銀を担持させると好ましい。こうすることにより銀自体の触媒活性のみならず、酸化鉄の酸化・還元作用を低温化し、有害ガスをより低温領域から有効に除去できる。

**【0053】**

本実施形態の触媒において、銀の担持量（含有量）は、酸化鉄100質量部に対して、6～65質量部であると好ましい。さらには、酸化鉄100質量部に対して6～30質量部が好ましい。

50

## 【0054】

本実施形態の触媒においては、酸化セリウム - 酸化ジルコニウム複合酸化物及び/又は固溶体を含む担体上に酸化鉄を担持させている。さらには、その担体が3.5 ~ 150 nmの細孔径を有する細孔を0.1 mL/g以上備えている。これにより、高分散かつ熱安定で酸化・還元 (redox 反応) しやすい酸化鉄がその担体上に存在するようになる。

## 【0055】

さらに、銀をもその触媒上に担持させると、銀が酸化鉄上又は担体と酸化鉄との粒界にも (担体上にあるため) 存在するようになっていいると考えられる。銀は、それ自体も触媒活性を示すが、それに加えて酸化鉄の酸化・還元作用を補助する助触媒のような機能をも有すると考えられる。したがって、触媒反応の反応速度が活性点の数に依存する低温領域においても、銀と酸化鉄が活性点として作用しやすくと考えられる。その結果、本実施形態の触媒は、低温領域から有害ガスをより効率的かつ確実に除去できると推測される。

10

## 【0056】

さらに、本実施形態の触媒において、酸化鉄が上述の担体上に担持されているため、高温領域においても酸化鉄のシタリングが発生し難いと推定される。その結果、本実施形態の触媒は、高温耐久試験後においても、その触媒活性を高い状態で維持できると考えられる。

## 【0057】

同様の観点から、本実施形態の触媒において、銀の担持量 (含有量) は、酸化鉄100質量部に対して、6 ~ 65質量部であるとより好ましく、6 ~ 30質量部であると更に好ましい。

20

## 【0058】

また、本実施形態の触媒において、上述の酸化鉄及び銀を合わせた含有比率は、触媒の全体量に対して、2 ~ 25質量%であると好ましい。これらの含有比率が2質量%より少なくなると、有害ガスを除去するための活性種が不足する傾向にある。また、これらの含有比率が25質量%を超えると、活性種の高分散担持が困難となり、有害ガス除去能がそれほど向上しなくなる傾向にある。このような観点から、本実施形態の触媒において、酸化鉄及び銀を合わせた含有比率は、触媒の全体量に対して、5 ~ 15質量%であるとより好ましく、6 ~ 12質量%であると更に好ましい。

30

## 【0059】

酸化鉄は担体表面に担持され、銀は、可能な限り担体及び酸化鉄の表面や担体と酸化鉄の界面に担持されていると好ましい。これによって、酸化鉄及び銀は一層有効に活性種として作用する傾向にある。また、銀が酸化鉄上又は近傍に担持されると、その付近で酸化鉄の酸化・還元反応が進行しやすくなるので、銀上での反応に加え、酸化鉄のレドックス (redox) 機構による反応もより低温領域から進行し、さらに低温活性が向上する傾向にある。

## 【0060】

本実施形態の触媒は、その用途として特に限定されないが、低温域で有害ガスであるCO及びHCを除去できる低温酸化触媒、NOx還元触媒、メタン酸化触媒、水素精製触媒若しくは排ガス浄化三元触媒として用いると有効に触媒作用を発揮することができる。しかも、高い耐熱性の観点から、そのような用途に用いることが好ましい。本実施形態の触媒は、低温域での活性に加え、高温耐熱性を有するので、排ガス浄化三元触媒のような環境下においても、触媒活性の経時低下は十分に抑制され、十分に有用なものであるといえる。

40

## 【0061】

本実施形態の触媒は、担体としてではなく、Mg、Ce、Ti、Y又はZnが更に添加されると、酸化鉄との複合効果によって、一層有害ガスを有効に除去できたり、あるいは活性種の熱安定性が向上したりする傾向にある。

50

## 【0062】

本実施形態の触媒は、その使用形状に特に限定はなく、八ニカム形状のモノリス基材、ペレット基材あるいはフォーム基材などの基材の表面に本実施形態の触媒をコートして構成されてもよいし、本実施形態における担体からなるコート層を形成し、そのコート層に酸化鉄及び銀を担持して構成されてもよい。

## 【0063】

次に、本発明の好適な実施形態に係る触媒の製造方法について説明する。

## 【0064】

本実施形態の触媒の製造方法は、酸化セリウム - 酸化ジルコニウム固溶体を含有する担体を準備する担体準備工程と、その担体上に酸化鉄を担持する酸化鉄担持工程とを有するものである。

10

## 【0065】

本実施形態の担体準備工程では、以下に示す4つの工程を経ることによって、細孔径が3.5 ~ 150 nmの細孔を有する細孔容積を0.1 mL/g以上有する担体を得られる。4つの工程とは、前駆体調製工程、前駆体調製工程を経て得られた前駆体沈殿物を洗浄する洗浄工程、洗浄後の前駆体沈殿物を界面活性剤と共に水中で攪拌する界面活性剤添加工程、及び、上記攪拌後の前駆体沈殿物を焼成する焼成工程である。

## 【0066】

まず、前駆体調製工程において、所定量のオキシ硝酸ジルコニウムと硝酸セリウム(II)と過酸化水素とを水に溶解し、必要量に対して1.2倍のアンモニア水溶液を沈殿剤として添加することにより沈殿(共沈)させて、前駆体沈殿物を形成する。

20

## 【0067】

ここで、金属塩は上述のものに限定されず、目的とする金属酸化物の水溶性化合物であればよい。また、沈殿剤は、アンモニアに限定されるものではなく、アルカリ性を示すものであればよい。過酸化水素は、セリウム塩が3価である場合、特に効果的である。この場合、3価のセリウムが過酸化水素と錯体を形成することにより4価のセリウムとなる。このような酸化数の変化に起因して、得られる酸化セリウム及び酸化ジルコニウムがより固溶した担体を得ることができる傾向にある。

## 【0068】

得られた前駆体沈殿物は、洗浄工程において脱水された後、イオン交換水中に再度分散され、その後再び脱水されて、副生塩と未反応物を除去される。この操作によって、後述する界面活性剤添加工程における効果をより顕著にすることが可能となる。

30

## 【0069】

洗浄された前駆体沈殿物は、界面活性剤添加工程において、得られるべき酸化セリウム - 酸化ジルコニウム複合酸化物及び/又は固溶体の質量の20質量%に相当する陰イオン系界面活性剤と共に攪拌される。これによって、最終的に得られる酸化セリウム - 酸化ジルコニウム固溶体の細孔分布を制御することが可能となる。また、界面活性剤は、陰イオン系界面活性剤以外の、陽イオン系のものや非イオン系のものであっても効果が認められる。

## 【0070】

続いて、焼成工程において、上述の工程を経た前駆体沈殿物をまず脱硝する。この脱硝は、例えば、大気中、150 で10時間行い、さらに400 で5時間焼成し、その後、本焼として800 で5時間焼成する。これによって、細孔径が3.5 ~ 150 nmの細孔を有する細孔容積が0.1 mL/g以上であり、しかも熱安定性に優れた担体を得られる。

40

## 【0071】

なお、上述の焼成処理における焼成温度及び焼成時間は、その後の熱履歴を考慮し、熱履歴に見合った高温(例えば700 以上)で2時間以上とすることが好ましい。焼成温度が過剰に高くなったり、焼成時間が過剰に長くなったりすると、細孔径が3.5 ~ 150 nmの細孔の閉塞を招いたり、コストが高くなってしまいう不具合が生じる傾向にある。

50

また、焼成温度が過剰に低くなったり、焼成時間が短すぎたりすると、前駆体の脱硝等が十分に行われなかったり、酸化セリウム - 酸化ジルコニウム複合酸化物及び / 又は固溶体の耐熱性が低い傾向にある。したがって、得られる担体が、本発明の作用効果を十分に発揮できなくなる傾向にある。

【0072】

こうして、3.5 ~ 150 nmの細孔径を有する細孔の細孔容積が0.1 mL / g以上である酸化セリウム - 酸化ジルコニウム担体を調製することができる。さらに、これを触媒担体として用いる前に、粉碎してもよい。

【0073】

次いで、酸化鉄担持工程において、前駆体調整工程を経て得られた担体上に酸化鉄を担持し、本実施形態の触媒を得る。 10

【0074】

酸化鉄を担体上に担持させる際には、含浸法などの従来公知の方法を用いることができ、例えば、鉄塩の水溶液などに担体粉末を混合した後、それを蒸発乾固及び焼成することにより複合体が得られる。鉄塩の水溶液としては、特に限定されないが、硝酸鉄(III) 9水和物、クエン酸鉄(III) n水和物、塩化鉄(II) 水和物、塩化鉄(III) 六水和物、過塩素酸鉄(II) 六水和物、過塩素酸鉄(III) n水和物、シュウ酸鉄(III) アンモニウム三水和物、シュウ酸鉄(II) 二水和物などの各水和物の水溶液、塩化鉄(II) 無水物の水溶液、塩化鉄(III) 水溶液等を用いることができる。これらのなかで、硝酸鉄(III) 9水和物又はクエン酸鉄(III) n水和物の水溶液を用いると好ましい。 20

【0075】

また、この際の焼成温度は200 ~ 650 であると好ましい。焼成温度がこの下限値よりも低いと、塩の分解が不十分となり、焼成に長時間を要する傾向にあり、焼成時間がこの上限値よりも高いと、酸化鉄の粒子が凝集及び結合して、酸化鉄としての触媒活性が低下する傾向にある。

【0076】

本実施形態の触媒に更に銀を担持させる場合、酸化鉄担持工程を経て得られた触媒上に、更に銀を担持する銀担持工程を経る。この銀担持工程を酸化鉄担持工程よりも後にすることで、得られる触媒は、上述の担体上、酸化鉄の粒子上、又は担体と酸化鉄との粒界付近に銀を担持させた状態になっていると推定される。担体上に担持された銀は、それ自体が有害ガスの除去に有効な活性種となる。また、酸化鉄の粒子上に担持された銀及び担体と酸化鉄との粒界付近に担持された銀は、それ自体が活性種となるだけでなく、酸化鉄の触媒作用を補助する機能をも有すると考えられる。 30

【0077】

さらに、この触媒の製造方法は、例えば、触媒の担体と酸化鉄とで覆われた部位等の、有害ガスが拡散し難い部位に銀を担持することを十分に抑制している。したがって、得られる触媒は、銀の触媒活性及び酸化鉄に対する上記補助的機能を一層十分に発揮できるので、有害ガスを更に効率的かつ確実に除去可能となる。

【0078】

銀担持工程においては、従来知られている含浸法などの金属担持法により、銀の担持処理が行われる。その際に用いられる銀塩水溶液としては、例えば、硝酸銀、酢酸銀、塩化銀、塩素酸銀、硫酸銀などが挙げられる。 40

【0079】

銀を含浸した後の焼成温度は、塩の分解や安定担持の観点から、150 ~ 650 であると好ましい。

【0080】

こうして得られる触媒は実用に際し、粉末又はペレットの形態で使用することができる。さらには、例えば、コーゼライト製あるいはメタル製のモノリス基体に、上述した酸化鉄及び必要に応じて銀を担持した担体を被覆するか、または、モノリス基体にこの担体を予め担持し、更に酸化鉄及び必要に応じて銀を担持して、排ガス浄化用の三元触媒など 50

として使用することも可能である。また、この触媒を他の触媒と組み合わせて、上述したような形態に形成しても、低温活性を発現し得る。この担体に担持されて形成された触媒は、耐熱性に優れ、圧力損失低減の効果をも示す。

【0081】

以上、本発明の触媒及び触媒の製造方法の好適な実施形態について説明したが、本発明は上記実施形態に限定されるものではない。

【0082】

例えば、本発明の触媒の製造方法に係る別の実施形態において、洗浄工程を設けなくてもよく、又は界面活性剤添加工程と焼成工程との間に洗浄工程を設けてもよい。

【実施例】

【0083】

以下、実施例により本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0084】

(実施例1)

まず、3Lのビーカーにおいて、硝酸セリウム水溶液38.3g(CeO<sub>2</sub>として28質量%)と、オキシ硝酸ジルコニウム水溶液384.9g(ZrO<sub>2</sub>として18質量%)と、30%過酸化水素水11.3gとを混合し、これを1800gのイオン交換水に25%アンモニア113.9gを添加して調製した溶液中にプロペラ攪拌(600rpm)しながら添加し、さらにホモジナイザーも併用して10分間以上攪拌して、金属酸化物の前駆体沈殿物を得た(前駆体調製工程)。

【0085】

次いで、得られた沈殿物を遠心分離器にかけて上澄み液を捨て、これにイオン交換水4000g加えて攪拌して、再び遠心分離器にかけ、沈殿物を洗浄した(洗浄工程)。

【0086】

最後に上澄み液を捨てた後の沈殿物を再び3Lのビーカーに移し、イオン交換水2000gを加えてプロペラ攪拌器とホモジナイザを用いて攪拌した。そこへ、陰イオン界面活性剤(アモフロ-、ライオン株式会社製、商品名)16gを加え、更に10分間攪拌した(界面活性剤添加工程)。得られた分散液を遠心分離器にかけた。

【0087】

界面活性剤処理した沈殿物を、脱脂炉を用いて大気中にて400で5時間焼成し、更に大気中800で5時間焼成して(焼成工程)、担体である酸化セリウム-酸化ジルコニウム複合酸化物(CeO<sub>2</sub>:ZrO<sub>2</sub>=10:90(モル比))を得た。

【0088】

得られた担体の細孔分布を水銀ポロシメータを用いて測定したところ、3.5~150nmの細孔径を有する細孔が0.22mL/gあることが確認された。また、この担体の比表面積をBET法により測定したところ、88m<sup>2</sup>/gであった。

【0089】

次に、硝酸鉄9水和物(Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O)10.2gをイオン交換水に溶解し、その水溶液中に上記の酸化セリウム-酸化ジルコニウム固溶体粉末25gを混合し、水分を蒸発乾固した後、箱形電気炉中にて600で5時間焼成して酸化鉄をその固溶体上に担持して実施例1の触媒を得た(酸化鉄担持工程)。この触媒における酸化鉄の担持量は、担体100gに対して、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>として7.39質量%(7.39g)であった。

【0090】

(実施例2)

酸化鉄担持工程において、箱形電気炉中にて600で5時間焼成する代わりに、箱形電気炉中にて800で5時間焼成した以外は実施例1と同様にして、実施例2の触媒を得た。この触媒における酸化鉄の担持量は、担体100gに対して、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>として7.39質量%(7.39g)であった。

10

20

30

40

50

## 【0091】

## (実施例3)

まず、3 Lのビーカー中において、硝酸セリウム水溶液107.8 g ( $\text{CeO}_2$ として28質量%)と、オキシ硝酸ジルコニウム水溶液280.0 g ( $\text{ZrO}_2$ として18質量%)と、30%過酸化水素水31.3 gとを混合し、これを1800 gのイオン交換水に25%アンモニア109.7 gを添加して調製した溶液中にプロペラ攪拌(600 rpm)しながら添加し、さらにホモジナイザーも併用して10分間以上攪拌して、金属酸化物の前駆体沈殿物を得た(前駆体調製工程)。

## 【0092】

次いで、得られた沈殿物を遠心分離器にかけて上澄み液を捨て、これにイオン交換水を4000 g加えて攪拌して、再び遠心分離器にかけ、沈殿物を洗浄した(洗浄工程)。

## 【0093】

最後に上澄み液を捨てた後の沈殿物を再び3 Lのビーカーに移し、イオン交換水2000 gを加えてプロペラ攪拌器とホモジナイザを用いて攪拌した。そこへ、陰イオン界面活性剤(アーモフロー、ライオン株式会社製、商品名)16 gを加え、更に10分間攪拌した(界面活性剤添加工程)。得られた分散液を遠心分離器にかけた。

## 【0094】

界面活性剤処理した沈殿物を、脱脂炉を用いて大気中にて400 で5時間焼成し、更に大気中600 で5時間焼成して(焼成工程)、担体である酸化セリウム-酸化ジルコニウム複合酸化物( $\text{CeO}_2 : \text{ZrO}_2 = 30 : 70$ (モル比))を得た。

## 【0095】

得られた担体の細孔分布を水銀ポロシメータを用いて測定したところ、3.5~150 nmの細孔径を有する細孔が0.25 mL/gあることが確認された。また、この担体の比表面積をBET法により測定したところ、 $111 \text{ m}^2/\text{g}$ であった。

## 【0096】

次に、実施例1と同様にしてこの担体上に酸化鉄を担持し、実施例3の触媒を得た(酸化鉄担持工程)。この触媒における酸化鉄の担持量は、担体100 gに対して、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ として7.39質量%(7.39 g)であった。

## 【0097】

## (実施例4)

実施例2の酸化鉄担持触媒約27 gをイオン交換水に混合し、更に0.197 gの硝酸銀を混合した。これを蒸発乾固して、箱形電気炉中、600 で5時間焼成することにより、実施例4の触媒を得た(銀担持工程)。この実施例4の触媒において、銀(Ag)の担持量は、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 100質量部に対して、6.26質量部に相当した。また、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 及びAgの総量は、触媒の全量に対して、7.32質量%となった。

## 【0098】

## (実施例5)

銀担持工程において、硝酸銀を0.197 g混合する代わりに、0.394 g混合した以外は、実施例4と同様にして実施例5の触媒を得た。この実施例5の触媒において、銀(Ag)の担持量は、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 100質量部に対して、12.52質量部に相当した。また、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 及びAgの総量は、触媒の全量に対して、8.24質量%となった。

## 【0099】

## (実施例6)

銀担持工程において、硝酸銀を0.197 g混合する代わりに、0.787 g混合した以外は、実施例4と同様にして実施例6の触媒を得た。この実施例6の触媒において、銀(Ag)の担持量は、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 100質量部に対して、25.05質量部に相当した。また、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 及びAgの総量は、触媒の全量に対して、9.08質量%となった。

## 【0100】

## (実施例7)

銀担持工程において、硝酸銀を0.197 g混合する代わりに、1.97 g混合した以

外は、実施例 4 と同様にして実施例 7 の触媒を得た。この実施例 7 の触媒において、銀 (Ag) の担持量は、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$  100 質量部に対して、62.62 質量部に相当した。また、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$  及び Ag の総量は、触媒の全量に対して、11.42 質量%となった。

【0101】

(比較例 1)

担体として、酸化ジルコニウム担体である RC100 (第一稀元素社製、商品名) を用いた。この担体の細孔分布を水銀ポロシメータを用いて測定したところ、3.5 ~ 150 nm の細孔径を有する細孔が 0.25 mL/g あることが確認された。また、この担体の比表面積を BET 法により測定したところ  $112 \text{ m}^2/\text{g}$  であった。

【0102】

次に、この担体上に実施例 1 と同様にして酸化鉄を担持し、比較例 1 の触媒を得た。この触媒における酸化鉄の担持量は、担体 100 g に対して、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$  として 7.39 質量% (7.39 g) であった。

【0103】

(比較例 2)

担体として、酸化ジルコニウム担体である NNC100 (第一稀元素社製、商品名) を用いた。この担体の細孔分布を水銀ポロシメータを用いて測定したところ、3.5 ~ 150 nm の細孔径を有する細孔が 0.245 mL/g あることが確認された。また、この担体の比表面積を BET 法により測定したところ、 $96 \text{ m}^2/\text{g}$  であった。

【0104】

次に、この担体上に実施例 1 と同様にして酸化鉄を担持し、比較例 2 の触媒を得た。この触媒における酸化鉄の担持量は、担体 100 g に対して、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$  として 7.39 質量% (7.39 g) であった。

【0105】

(比較例 3)

まず、3 L のビーカー中において、オキシ硝酸ジルコニウム水溶液 446.4 g ( $\text{ZrO}_2$  として 18 質量%) を 1800 g のイオン交換水に 25% アンモニア 105.6 g を添加して調製した溶液中にプロペラ攪拌 (600 rpm) しながら添加し、さらにホモジナイザーも併用して 10 分間以上攪拌して、酸化ジルコニウムの前駆体沈殿物を得た (前駆体調製工程)。

【0106】

次いで、得られた沈殿物を遠心分離器にかけて上澄み液を捨て、これにイオン交換水を 4000 g 加えて攪拌して、再び遠心分離器にかけ、沈殿物を洗浄した (洗浄工程)。

【0107】

最後に上澄み液を捨てた後の沈殿物を再び 3 L のビーカーに移し、イオン交換水 2000 g を加えてプロペラ攪拌器とホモジナイザを用いて攪拌した。そこへ、陰イオン界面活性剤 (アーモフロア、ライオン株式会社製、商品名) 8 g を加え、更に 10 分間攪拌した (界面活性剤添加工程)。得られた分散液を遠心分離器にかけた。

【0108】

界面活性剤処理した沈殿物を、脱脂炉を用いて大気中にて 400 で 5 時間焼成し、更に大気中 800 で 5 時間焼成して (焼成工程)、酸化ジルコニウム担体を得た。

【0109】

得られた担体の細孔分布を水銀ポロシメータを用いて測定したところ、3.5 ~ 150 nm の細孔径を有する細孔が 0.20 mL/g あることが確認された。また、この担体の比表面積を BET 法により測定したところ、 $35 \text{ m}^2/\text{g}$  であった。

【0110】

次に、この担体上に実施例 1 と同様にして酸化鉄を担持し、比較例 3 の触媒を得た。この触媒における酸化鉄の担持量は、担体 100 g に対して、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$  として 7.39 質量% (7.39 g) であった。

【0111】

10

20

30

40

50

## (比較例 4)

担体として、Ca 4 モル% 含有酸化ジルコニウム担体である R C C 4 (第一稀元素社製、商品名) を用いた。この担体の細孔分布を水銀ポロシメータを用いて測定したところ、3.5 ~ 150 nm の細孔径を有する細孔が 0.315 mL / g あることが確認された。また、この担体の比表面積を B E T 法により測定したところ、102 m<sup>2</sup> / g であった。

## 【0112】

次に、この担体上に実施例 1 と同様にして酸化鉄を担持し、比較例 4 の触媒を得た。この触媒における酸化鉄の担持量は、担体 100 g に対して、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> として 7.39 質量% (7.39 g) であった。

## 【0113】

## (比較例 5)

3 L のビーカにイオン交換水 1000 g を入れ、これにオキシ硝酸ジルコニウム水溶液 466.7 g (ZrO<sub>2</sub> として 18 質量%) と 16% TiO<sub>2</sub> の四塩化チタン 130.8 g と 30% 過酸化水素水 160 g とを混合し、これを、1000 g のイオン交換水に 25% アンモニア 456 g を添加して調製した溶液中にプロペラ攪拌 (600 rpm) しながらから添加し、さらにホモジナイザーも併用して 10 分間以上攪拌して、金属酸化物の前駆体沈殿物を得た (前駆体調製工程)。

## 【0114】

次いで、得られた沈殿物を遠心分離器にかけて上澄み液を捨て、これにイオン交換水を 4000 g 加えて攪拌して、再び遠心分離器にかけ、沈殿物を洗浄した (洗浄工程)。

## 【0115】

最後に上澄み液を捨てた後の沈殿物を再び 3 L のビーカに移し、イオン交換水 2000 g を加えてプロペラ攪拌器とホモジナイザを用いて攪拌した。そこへ、陰イオン界面活性剤 (レオコン、ライオン株式会社製、商品名) 8 g を加え、更に 10 分間攪拌した (界面活性剤添加工程)。得られた分散液を遠心分離器にかけた。

## 【0116】

界面活性剤処理した沈殿物を、脱脂炉を用いて大気中にて 400 で 5 時間焼成し、更に大気中 700 で 5 時間焼成して (焼成工程)、酸化チタン - 酸化ジルコニウム複合酸化物 (TiO<sub>2</sub> : ZrO<sub>2</sub> = 30 : 70 (モル比)) 担体を得た。

## 【0117】

次に、この担体上に実施例 1 と同様にして酸化鉄を担持し、比較例 5 の触媒を得た。この触媒における酸化鉄の担持量は、担体 100 g に対して、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> として 7.39 質量% (7.39 g)。

## 【0118】

## (比較例 6)

担体として、酸化チタン担体である T T O - 5 1 (N) (石原産業社製、商品名) を用いた。

## 【0119】

次に、硝酸鉄 9 水和物 (Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> · 9H<sub>2</sub>O) 23.5 g をイオン交換水に溶解し、その水溶液中に上記の酸化チタン粉末 25 g を混合し、水分を蒸発乾固した後、箱形電気炉中にて 600 で 5 時間焼成して酸化鉄をその固溶体上に担持して比較例 6 の触媒を得た。この触媒における酸化鉄の担持量は、担体 100 g に対して、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> として 18.4 質量% (18.4 g) であった。

## 【0120】

## (比較例 7)

担体として、酸化アルミニウム - 酸化ランタン担体である M I 3 8 6 (W. R. グレース & カンパニー社製、商品名) を用いた。

## 【0121】

次に、この担体上に実施例 1 と同様にして酸化鉄を担持し、比較例 7 の触媒を得た。この触媒における酸化鉄の担持量は、担体 100 g に対して、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> として 7.39 質

10

20

30

40

50

量% (7.39 g)であった。

【0122】

(比較例8)

酸化鉄担持工程を經由せず、酸化鉄を担体上に担持させなかった以外は実施例6と同様にして、つまり担体25gに硝酸銀0.787gを担持して比較例8の触媒を得た。比較例8の触媒において、A gの担持量は、触媒の全量に対して、1.96質量%となった。

【0123】

(比較例9)

酸化鉄担持工程を經由せず、酸化鉄を担体上に担持させなかった以外は実施例7と同様にして、つまり担体25gに硝酸銀1.97gを担持して比較例9の触媒を得た。比較例9の触媒において、A gの担持量は、触媒の全量に対して、4.76質量%となった。

【0124】

(比較例10)

酸化鉄担持工程を經由せず、酸化鉄を担体上に担持させなかった以外は実施例7と同様にして、つまり担体25gに硝酸銀3.94gを担持して比較例10の触媒を得た。この比較例10の触媒において、A gの担持量は、触媒の全量に対して、9.09質量%となった。

【0125】

<触媒活性評価1>

実施例1、3及び比較例1～7のそれぞれの触媒3gを配置した触媒層に、表1に示す組成を有する理論空燃比(ストイキ)の定常モデルガス(空気過剰率 = 1)に体積比CO/H<sub>2</sub> = 3/1のCO及びH<sub>2</sub>の混合ガスと、O<sub>2</sub>ガスとを適宜混合し、空気過剰率 = 1 ± 0.02の範囲で組成が変化する変動モデルガスを4L/分で流通した。次に、変動モデルガスを流通しながら、変動モデルガスの触媒層入口温度を550に設定し、10分間前処理を行った。

【0126】

次いで、変動モデルガスの触媒層入口温度を100まで下げた後、その触媒層入口温度を100から555に12/時間の昇温速度で上昇させた。その際、実施例1、3及び比較例1～7のそれぞれの触媒について、変動モデルガス中のNO<sub>x</sub>、CO及びHCのそれぞれの成分が50%転化した際の変動モデルガスの触媒層入口温度(T50)を確認した。その触媒層入口温度結果を表2に示す。なお、表2において、「555超」とは昇温の際の上限温度である555においても、T50を得ることができなかったことを意味する。

【表1】

|                     | C <sub>3</sub> H <sub>6</sub><br>(体積ppm) | 75%CO/H <sub>2</sub><br>(体積%) | NO<br>(体積ppm) | CO <sub>2</sub><br>(体積%) | O <sub>2</sub><br>(体積%) | H <sub>2</sub> O<br>(体積%) | N <sub>2</sub> |
|---------------------|--|-------------------------------|---------------|--------------------------|-------------------------|---------------------------|----------------|
| ストイキ定常ガス組成<br>(体積%) | 0.16                                     | 0.70                          | 0.12          | 8                        | 0.646                   | 5                         | 残部             |

【表 2】

|      | NO   | CO  | C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> |
|------|------|-----|-------------------------------|
| 実施例1 | 366  | 305 | 305                           |
| 実施例3 | 398  | 302 | 316                           |
| 比較例1 | 436  | 316 | 344                           |
| 比較例2 | 555超 | 334 | 354                           |
| 比較例3 | 555超 | 364 | 377                           |
| 比較例4 | 555超 | 331 | 383                           |
| 比較例5 | 555超 | 443 | 347                           |
| 比較例6 | 555超 | 395 | 380                           |
| 比較例7 | 555超 | 398 | 416                           |

10

## 【0127】

この表 2 に示した結果により、比較例の触媒に比較して、実施例の触媒の方が明らかに良好な排ガス除去活性を示すことが確認できた。例えば、酸化セリウム - 酸化ジルコニウム複合酸化物を含有する担体を用いた実施例の触媒は、その他の担体を用いた比較例の触媒よりも全体的に T50 が低くなっていることが明らかである。

## 【0128】

< 触媒活性評価 2 >

実施例 2、4～7 及び比較例 8～10 のそれぞれの触媒を配置した触媒層に、上述の触媒活性評価 1 におけるものと同様にして、変動モデルガスによる前処理を行った。

20

## 【0129】

次いで、触媒活性評価 1 と同様にして昇温評価を行った。その際の、実施例 2、6、比較例 8 の触媒について、NO<sub>x</sub> (NO)、CO 及び HC (C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>) の転化率の変化を図 1～3 に示す。また、実施例 2、4～7 及び比較例 8～10 のそれぞれの触媒について、変動モデルガス中の NO<sub>x</sub>、CO 及び HC のそれぞれの成分が 50% 転化した際の変動モデルガスの触媒層入口温度 (T50) を確認した。その触媒層入口温度結果を表 3 に示す。なお、表 3 において、「555 超」とは昇温の際の上限温度である 555 においても、T50 を得ることができなかったことを意味する。

【表 3】

30

|       | NO   | CO  | C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> |
|-------|------|-----|-------------------------------|
| 実施例2  | 443  | 335 | 391                           |
| 実施例4  | 441  | 306 | 392                           |
| 実施例5  | 408  | 290 | 374                           |
| 実施例6  | 383  | 232 | 315                           |
| 実施例7  | 416  | 239 | 316                           |
| 比較例8  | 555超 | 278 | 331                           |
| 比較例9  | 555超 | 267 | 325                           |
| 比較例10 | 555超 | 268 | 334                           |

40

## 【0130】

この表 3 及び図 1～3 に示す結果により、実施例の触媒は、NO<sub>x</sub>、CO 及び HC をバランスよく除去できることが確認され、良好な排ガス活性を示すことが認められた。一方、比較例の触媒は、高価な貴金属である銀を非常に多く担持させたにも関わらず、NO<sub>x</sub> 除去活性が良好ではなく、排ガス除去触媒として有効とはいえないことが確認された。

## 【0131】

例えば、銀を担持していない実施例 2 の触媒に対して、銀を担持した実施例 6 の触媒は、低温活性が更に向上していることが確認された。さらに、酸化鉄を担持していない比較例 8 の触媒に対して、酸化鉄を担持した実施例 6 の触媒は、低温活性が向上していることが確認された。

50

【図面の簡単な説明】

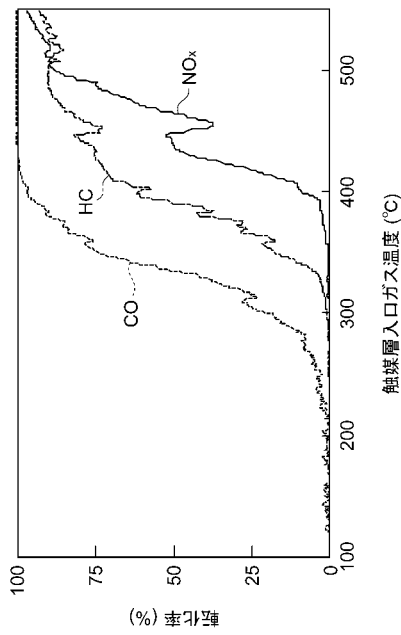
【0132】

【図1】実施例2の触媒について活性評価試験の結果を示すグラフである。

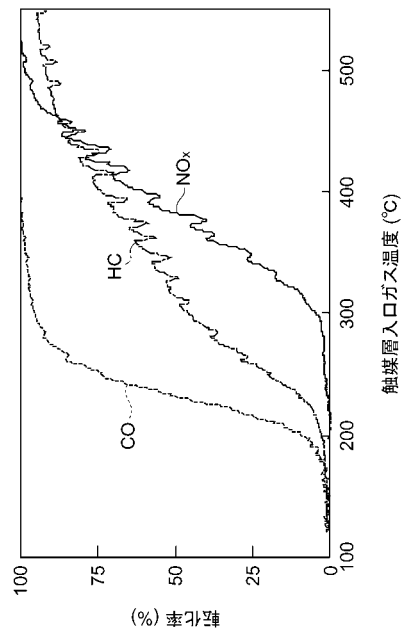
【図2】実施例6の触媒について活性評価試験の結果を示すグラフである。

【図3】比較例8の触媒について活性評価試験の結果を示すグラフである。

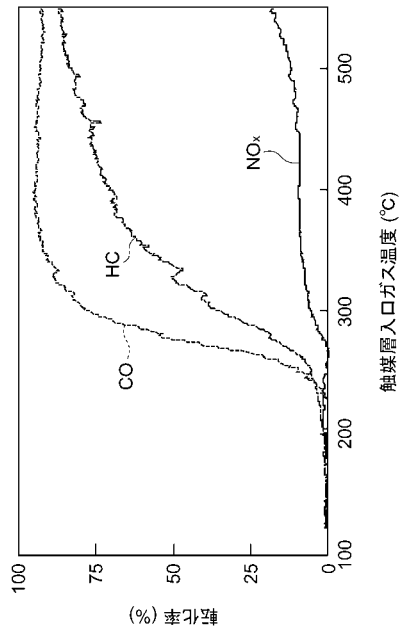
【図1】



【図2】



【 図 3 】



---

フロントページの続き

(72)発明者 須田 明彦

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道4番地の1 株式会社豊田中央研究所内

(72)発明者 曾布川 英夫

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道4番地の1 株式会社豊田中央研究所内

Fターム(参考) 4D048 AA06 AA13 AA18 AB01 AB02 BA08X BA19X BA34X BA36X BA42X

CA01

4G069 AA03 AA08 BA05A BA05B BB04A BB04B BB06A BB06B BC32A BC32B

BC43A BC43B BC51A BC51B BC66A BC66B CA03 CA07 CA08 CA13

CA14 CA15 EC02Y EC03Y EC14X EC15X EC16X EC17X FA02 FB30

FC08

4G169 AA03 AA08 BA05A BA05B BB04A BB04B BB06A BB06B BC32A BC32B

BC43A BC43B BC51A BC51B BC66A BC66B CA03 CA07 CA08 CA13

CA14 CA15 EC02Y EC03Y EC14X EC15X EC16X EC17X FA02 FB30

FC08