

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2016年9月22日(22.09.2016)



(10) 国際公開番号

WO 2016/148062 A1

- (51) 国際特許分類:
B01J 23/89 (2006.01) *B01J 37/08* (2006.01)
B01D 53/94 (2006.01) *F01N 3/10* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/057771
- (22) 国際出願日: 2016年3月11日(11.03.2016)
- (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 2015-050348 2015年3月13日(13.03.2015) JP
- (71) 出願人: 国立大学法人京都大学(KYOTO UNIVERSITY) [JP/JP]; 〒6068501 京都府京都市左京区吉田本町3番地1 Kyoto (JP).
- (72) 発明者: 田中 庸裕(TANAKA, Tsunehiro); 〒6068501 京都府京都市左京区吉田本町3番地1 国立大学法人京都大学内 Kyoto (JP). 細川 三郎(HOSOKAWA, Saburo); 〒6068501 京都府京都市左京区吉田本町3番地1 国立大学法人京都大学内 Kyoto (JP). 寺村 謙太郎(TERAMURA, Kentaro); 〒6068501 京都府京都市左京区吉田本町3番地1 国立大学法人京都大学内 Kyoto (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人三枝国際特許事務所(SAEGUSA & PARTNERS); 〒5410045 大阪府大阪市

中央区修町1-7-1 北浜TNKビル Osaka (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, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, 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, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: METAL COMPOSITE OXIDE CATALYST FOR EXHAUST GAS PURIFICATION AND METHOD FOR PRODUCING SAME

(54) 発明の名称: 排ガス浄化用金属複合酸化物触媒及びその製造方法

(57) Abstract: The present invention provides a metal composite oxide catalyst for exhaust gas purification, which is represented by formula (I). $M^1/M^2Fe_xMn_{1-x}O_3$ (I) (In the formula, M^1 represents a noble metal selected from the group consisting of Pd, Rh and Pt; M^2 represents a rare earth element selected from the group consisting of Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu and Y; and x represents a number of 0.2-1.0. In this connection, $M^2Fe_xMn_{1-x}O_3$ represents a metal composite oxide carrier, and M^1 is supported by the carrier.)

(57) 要約: 本発明は、下記式 (I) $M^1/M^2Fe_xMn_{1-x}O_3$ (I) (式中、 M^1 はPd、Rh及びPtからなる群から選ばれる貴金属を示す。 M^2 はGd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu及びYからなる群から選ばれる希土類元素を示す。xは0.2~1.0である。 $M^2Fe_xMn_{1-x}O_3$ は金属複合酸化物担体を示し、 M^1 は前記担体に担持されている。) で表わされる、排ガス浄化用金属複合酸化物触媒を提供する。



WO 2016/148062 A1

明 細 書

発明の名称：排ガス浄化用金属複合酸化物触媒及びその製造方法 技術分野

[0001] 本発明は、排ガス浄化用金属複合酸化物触媒及びその製造方法に関するものであり、詳しくは自動車排ガス浄化を指向した貴金属超低減化新規複合酸化物触媒の開発及びその製造方法に関するものである。

背景技術

[0002] 自動車排ガス浄化触媒として現在用いられているのは、主にPdやRhなどの貴金属種である。Pdはリッチ条件（酸素希薄条件）での酸化活性が高く、Rhは極めて高いNO_x還元活性を示すことが知られている（非特許文献1）。貴金属種は自動車排ガス浄化触媒として高い活性を示し、自動車に欠かせない元素である。しかし、これらの貴金属種は希少元素であることから、価格変動が激しいという問題がある。近年では、貴金属を代替する研究が盛んに行われており、遷移金属の中ではCuがNO選択還元に対して高い活性を示すことが明らかになっている（非特許文献2）。特に、炭化水素（HC）を還元剤として用いたNO_x選択還元反応において、Cu²⁺イオン交換ZSM-5ゼオライト触媒が有効であることが有名である（非特許文献3）。当研究室においても、種々の担体と様々な活性金属成分の組み合わせの最適化を行った結果、Cu/Al₂O₃が最も有効であることを報告している（非特許文献4）。しかし、Cu系触媒では低温でのNO浄化効率が極めて低く、冷間時の排ガス浄化には向かないという問題点がある。そのため、低温時の浄化効率の向上には貴金属種の添加は不可欠である。

先行技術文献

非特許文献

[0003] 非特許文献1：村木秀昭，触媒，1992，34，225.

非特許文献2：V. Parvulescu, P. Grange, B. Delmon, Catal. Today 1998, 46, 233.

非特許文献3：H. Yahiro, M. Iwamoto, Appl. Catal. A-Gen. 2001, 222, 163.

非特許文献4：T. Yamamoto, T. Tanaka, R. Kuma, S. Suzuki, F. Amano, Y. Shimooka, Y. Kohno, T. Funabiki, S. Yoshida., Phys. Chem. Chem. Phys., 2002, 4, 2449.

発明の概要

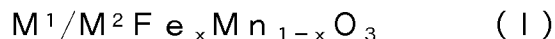
発明が解決しようとする課題

[0004] 本発明は、貴金属の使用量を低減化した新規触媒を開発することで、排ガス浄化用金属複合酸化物触媒の脱ないし省貴金属化を実現することを主な目的としている。

課題を解決するための手段

[0005] 本発明は、以下の排ガス浄化用金属複合酸化物触媒及びその製造方法を提供するものである。

項1. 下記式(1)



(式中、 M^1 はPd、Rh及びPtからなる群から選ばれる貴金属を示す。 M^2 はGd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu及びYからなる群から選ばれる希土類元素を示す。 x は0.2～1.0である。 $M^2Fe_xMn_{1-x}O_3$ は金属複合酸化物担体を示し、 M^1 は前記担体に担持されている。)

で表わされる、排ガス浄化用金属複合酸化物触媒。

項2. M^1 がPdである、項1に記載の排ガス浄化用金属複合酸化物触媒。

項3. M^2 がYbである、項1又は2に記載の排ガス浄化用金属複合酸化物触媒。

項4. x が0.4～0.8である、項1～3のいずれか1項に記載の排ガス浄化用金属複合酸化物触媒。

項5. x が0.6～0.8である、項4に記載の排ガス浄化用金属複合酸化物触媒。

項6. 貴金属 M^1 が $M^2Fe_xMn_{1-x}O_3$ (M^2 はGd、Tb、Dy、Ho

, E r, T m, Y b、L u及びYからなる群から選ばれる希土類元素を示す。 x は0.2~1.0である。)で表わされる担体に対し質量で0.01~2%含まれる、項1~5のいずれか1項に記載の排ガス浄化用金属複合酸化物触媒。

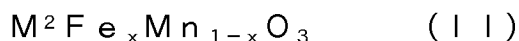
項7. 貴金属 M^1 が $M^2 F e_x M n_{1-x} O_3$ (M^2 はG d, T b, D y, H o, E r, T m, Y b、L u及びYからなる群から選ばれる希土類元素を示す。 x は0.2~1.0である。)で表わされる複合酸化物に対し質量で0.1~1.0%含まれる、項6に記載の排ガス浄化用金属複合酸化物触媒。

項8. 前記金属複合酸化物担体の結晶構造が六方晶構造である、項1~7のいずれか1項に記載の排ガス浄化用金属複合酸化物触媒。

項9. M^1 がP dであり、かつ、 M^2 がY bである、項1に記載の排ガス浄化用金属複合酸化物触媒。

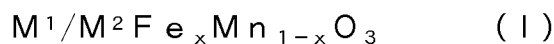
項10. 前記金属複合酸化物担体がソルボサーマル法で合成されたものである、項1~9のいずれか1項に記載の排ガス浄化用金属複合酸化物触媒。

項11. 溶媒中にG d, T b, D y, H o, E r, T m, Y b, L u及びYからなる群から選ばれる希土類元素化合物、F e化合物、M n化合物を溶解もしくは懸濁し、加熱して下記式(II)



(式中、 M^2 はG d, T b, D y, H o, E r, T m, Y b、L u及びYからなる群から選ばれる希土類元素を示す。 x は0.2~1.0である。)

で表わされる担体を調製し、得られた担体をP d化合物、R h化合物又はP t化合物溶液に接触し、焼成する工程を含む、下記式(I)



(式中、 M^1 はP d、R h及びP tからなる群から選ばれる貴金属を示す。 M^2 はG d, T b, D y, H o, E r, T m, Y b、L u及びYからなる群から選ばれる希土類元素を示す。 x は0.2~1.0である。 $M^2 F e_x M n_{1-x} O_3$ は金属複合酸化物担体を示し、 M^1 は前記担体に担持されている。)

で表わされる、排ガス浄化用金属複合酸化物触媒の製造方法。

項12. 溶媒が1,4-ブタンジオールである、項11に記載の排ガス浄化用

金属複合酸化物触媒の製造方法。

発明の効果

[0006] 本発明によれば、Pd、Rh及びPtからなる群から選ばれる貴金属 (M^1) の担体を $M^2Fe_xMn_{1-x}O_3$ (M^2 , x は前記に定義される通りである) にすることで、 M^1 の担持量を少なくしても排ガス浄化用金属複合酸化物触媒として優れた性能を発揮できる。また、実施例で示されるようにPdを0.5質量%担持した触媒は、RhもしくはPdを1.0質量%担持した Al_2O_3 担持貴金属触媒と比較してもCO及びプロピレン酸化、NO $\times$ 還元の温度 (T_{50}) が低く、従来のRh含有触媒やPd含有触媒よりも優れた性能を有する。

図面の簡単な説明

[0007] [図1]六方晶 $YbFe_{0.6}Mn_{0.4}O_3$ (ST) 担持Pd触媒と $\gamma-Al_2O_3$ 担持貴金属触媒の触媒活性比較。

[図2]六方晶 $YbFe_{0.6}Mn_{0.4}O_3$ (ST) 担持Pd触媒の担持量の影響。

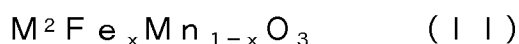
[図3]調製法の影響およびMnの添加効果。

[図4]各種触媒のXRDパターン及び比表面積の測定結果。XRDパターンにより本発明で使用する担体の結晶構造は、六方晶構造であることが確認された。また、図4に記載された比表面積は、BET比表面積である。

[図5]常圧固定床流通型反応装置を概略的に示す。

発明を実施するための形態

[0008] 本発明の排気ガス浄化用金属複合酸化物触媒は、Pd、Rh及びPtからなる群から選ばれる貴金属を下記式 (I I)



(式中、 M^2 はGd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu及びYからなる群から選ばれる希土類元素を示す。 x は0.2~1.0である。 $M^2Fe_xMn_{1-x}O_3$ は金属複合酸化物担体を示し、Pdは前記担体に担持されている。) で表わされる金属複合酸化物担体に担持する。

[0009] 貴金属 M^1 の担持量は、式 (I I) で表わされる担体の質量を基準にして、

好ましくは0.01～2%程度、より好ましくは0.05～2%程度、さらに好ましくは0.1～1%程度、特に好ましくは0.1～0.5%程度である。貴金属の担持量は少ないほどコストが低減されて好ましいが、あまりに少なすぎるとNO還元活性の低下や長時間使用したときに排気ガス浄化が十分に行われないリスクがある。

[0010] 担体に担持される貴金属M¹としては、Pd、Rh及びPtからなる群から選ばれる少なくとも1種が挙げられ、好ましくはPd、Rh又はPtであり、より好ましくはPd、Rh、最も好ましくはPdである。

[0011] M²で表わされる希土類元素としては、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu及びYが挙げられ、これらを1種又は2種以上使用することができる。好ましい希土類元素はEr、Tm、Yb、Lu又はYであり、より好ましくはYb、Lu、特に好ましくはYbである。

[0012] 本発明の担体の結晶構造は、六方晶構造が挙げられる。

[0013] 本発明の一般式(Ⅰ)で表わされる担体は、ソルボサーマル法(ST法)、錯体重合法(PC法)などにより製造することができ、ST法が好ましい。

[0014] ST法は、密閉容器内で希土類元素(M²)化合物、Fe化合物、必要に応じてさらにMn化合物を溶媒に溶解もしくは懸濁して加熱する方法であり、式(Ⅰ)で表わされる担体は、沈殿物として生成する。溶媒としては、1,4-ブタンジオールなどの多価アルコール、エチレングリコールモノメチルエーテルなどのアルキレングリコールモノアルキルエーテル、グリセリンなどの1種又は2種以上を使用できる。好ましい溶媒は1,4-ブタンジオールである。反応は、密閉系で行うのが好ましい。また、反応は、不活性ガス(窒素、アルゴン等)で置換した雰囲気で行うのが好ましい。反応温度は、50～350℃程度、好ましくは100～350℃程度である。反応圧力は0.1～10 MPa程度、好ましくは1.0～5.0 MPa程度である。反応時間は、30分から24時間程度、好ましくは1～12時間程度である。反応は、希土類元素(M²)化合物1モルに対し、Fe化合物とMn化合物の合計量を0.5～1.5モル程度、好ましくは0.8～1.2

モル程度使用すればよい。さらに、得られた試料を200～800℃で0.2～24時間焼成することにより、本発明で使用する式(11)の担体を得ることができる。

[0015] 溶媒に溶解/懸濁する希土類元素(M^2)化合物としては、希土類元素にアセチルアセトン、アルコキシド(メトキシド、エトキシド、tert-ブトキシドなど)のような配位子が配位した錯体化合物、或いは希土類元素の硝酸塩、酢酸塩などの有機酸塩、炭酸塩、ハロゲン化物(フッ化物、塩化物、臭化物、ヨウ化物)などが挙げられ、アセチルアセトン、アルコキシド(メトキシド、エトキシド、tert-ブトキシドなど)のような配位子が配位した錯体化合物、酢酸塩等の有機酸塩、炭酸塩が好ましく使用できる。希土類元素(M^2)化合物は、1種又は2種以上を組み合わせ使用することができる。

[0016] Fe化合物としては、Feイオン(2価又は3価)にアセチルアセトン、アルコキシド(メトキシド、エトキシド、tert-ブトキシドなど)のような配位子が配位した錯体化合物、硝酸塩、酢酸塩などの有機酸塩、炭酸塩、ハロゲン化物(フッ化物、塩化物、臭化物、ヨウ化物)などが挙げられ、アセチルアセトン、アルコキシド(メトキシド、エトキシド、tert-ブトキシドなど)のような配位子が配位した錯体化合物、酢酸塩等の有機酸塩が好ましく使用できる。Fe化合物は、1種又は2種以上を組み合わせ使用することができる。

[0017] Mn化合物としては、Mnイオン(2価又は3価)にアセチルアセトン、アルコキシド(メトキシド、エトキシド、tert-ブトキシドなど)のような配位子が配位した錯体化合物、硝酸塩、酢酸塩などの有機酸塩、炭酸塩、ハロゲン化物(フッ化物、塩化物、臭化物、ヨウ化物)などが挙げられ、アセチルアセトン、アルコキシド(メトキシド、エトキシド、tert-ブトキシドなど)のような配位子が配位した錯体化合物、酢酸塩等の有機酸塩が好ましく使用できる。Mn化合物は、1種又は2種以上を組み合わせ使用することができる。

[0018] PC法は、Fe化合物、必要に応じてさらにMn化合物をクエン酸を溶解

させた水溶液に溶かし、さらに前記の希土類元素 (M^2) 化合物 (例えば希土類元素の炭酸塩) を加えて60~90℃で1~5時間反応し、エチレングリコールを加えてさらに100~150℃で3~8時間反応し、加熱する。その後、200~500℃で2~6時間仮焼成することにより式 (11) の担体の前駆体生成物を得ることができる。反応は、希土類元素 (M^2) 化合物1モルに対し、Fe化合物とMn化合物の合計量を0.5~1.5モル程度、好ましくは0.8~1.2モル程度使用すればよい。さらに、700~900℃で0.2~5時間焼成することにより、本発明で使用する式 (11) の担体を得ることができる。PC法は、開放系で行うことができる。

[0019] 本発明の触媒は、貴金属化合物を含む溶液に式 (11) で表わされる担体を含浸もしくは浸漬し、或いは前記担体に貴金属化合物を含む溶液をスプレー等で塗布することにより接触させ、その後、焼成することにより製造することができる。貴金属化合物としては、ヘキサクロロ白金酸、テトラクロロ白金酸、テトラクロロ白金酸カリウム、テトラクロロ白金酸ナトリウム、塩化白金、ジニトロジアミン白金などの白金化合物；塩化パラジウム、硝酸パラジウム、硫酸パラジウム、酢酸パラジウムなどのパラジウム化合物；塩化ロジウム、硫酸ロジウム、硝酸ロジウム、水酸化ロジウム、アセチルアセトナトロジウムなどのロジウム化合物が挙げられる。焼成温度としては、400℃~1000℃程度、好ましくは450~600℃程度である。焼成時間は、10分から8時間程度、好ましくは30分~2時間程度である。焼成は空気流通下で行うことができる。

[0020] 焼成した触媒をそのまま排ガス浄化用触媒として用いてもよいが、焼成後に水素還元処理をさらに行ってもよい。水素還元処理は、水素の存在下に加熱して行うことができる。水素還元処理の温度は、150~850℃程度、より好ましくは500~800℃程度であり、処理時間は30分から12時間程度、好ましくは1~6時間程度である。

[0021] 本発明の触媒は、NO_xを低温で処理できるので、自動車排ガス浄化用の三元触媒として特に優れている。

実施例

[0022] 以下、本発明を実施例を用いてより詳細に説明するが、本発明がこれら実施例に限定されないことはいうまでもない。

[0023] 製造例 1 : ソルボサーマル法 (ST法) による担体の調製

酢酸イッテルビウム四水和物($\text{Yb}(\text{OAc})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 15 mmol), トリスアセチルアセトナト鉄(III)($\text{Fe}(\text{acac})_3$, 9 mmol)およびトリスアセチルアセトナトマンガ(III)($\text{Mn}(\text{acac})_3$, 6 mmol)を乳鉢で磨砕したのち、プラスチック容器内で超音波を用いて1,4-ブタンジオール(1,4-BG)120 ml中に懸濁させた。なお $\text{Fe}(\text{acac})_3$ と $\text{Mn}(\text{acac})_3$ の仕込み量は合計で15 mmolとした(Fe 9 mmol, Mn 6 mmol)。この懸濁液をオートクレーブ反応管に移し、オートクレーブ(300 mL)に仕込み、間隙にも30 mlの1,4-BGを加えた。オートクレーブ内を窒素置換したのち、室温から2.3 °C/minで 315 °Cまで昇温し、2時間反応させた。生成物をメタノールで洗浄し風乾することで六方晶 $\text{YbFe}_{0.6}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_3$ を得た。これを空气中、500 °Cで30 min焼成し触媒および触媒担体とした。

[0024] また、 Mn を含まない六方晶 YbFeO_3 は $\text{Fe}(\text{acac})_3$ を15 mmol ($\text{Mn}(\text{acac})_3$ を0 mmol)とし、上記と同様の方法で合成した。

[0025] 製造例 2 : 錯体重合法 (PC法) による担体の調製

炭酸イッテルビウムn水和物($\text{Yb}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, 5 mmol), 硝酸鉄九水和物($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, 6 mmol)および硝酸マンガ六水和物($\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 4 mmol)をクエン酸400 mmolを含むイオン交換水(180 ml)に溶解させた。この際、 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ と $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ の仕込み量は合計10 mmolとした。この溶液を80 °Cで2 h攪拌後、エチレングリコール(400 mmol)を加え130 °Cで5 h攪拌することでゲル状生成物を得た。このゲル状生成物を350 °Cで4-5 h焼成し粉末としたのちに、さらに800 °Cで30 min焼成することで六方晶 $\text{YbFe}_{0.6}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_3$ を得た。

[0026] 実施例 1 及び比較例 1 : 含浸法による六方晶 $\text{YbFe}_{0.6}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_3$ 担持Pd触媒および γ - Al_2O_3 担持貴金属触媒の調製

六方晶 $\text{YbFe}_{0.6}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_3$ 担持Pd触媒は、製造例 1 又は 2 で調製した六方晶 $\text{YbFe}_{0.6}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_3$

$\text{La}_{0.4}\text{O}_3$ (0.99 g) に対しPd(metal)が0.1–1.0wt%となるように酢酸パラジウム(I) ($\text{Pd}(\text{OAc})_2$, 0.0021–0.0211 g)を室温にて含浸担持し、乾燥後、空气中500 °Cにて30 min焼成することで得た。なお、溶媒にはアセトン9 mlを用いた。

[0027] $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 担持貴金属触媒は、 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (参照触媒AL0-7 (180 m^2/g), 触媒学会提供、1.00 g) に対し貴金属(Pd、Rh、Pt)が金属として1.0wt%となるように酢酸パラジウム(II) ($\text{Pd}(\text{OAc})_2$, 0.0211 g), ジニトロジアミン白金水溶液 (4.64wt% $\text{Pt}(\text{NO}_2)_2(\text{NH}_3)_2$ aq., 0.2154 g) もしくはトリスアセチルアセトナトロジウム(III) ($\text{Rh}(\text{acac})_3$, 0.0389 g)を各種溶媒に加え含浸担持し、乾燥後、空气中500 °Cにて3 時間焼成することで得た。なお、Pd担持の際の溶媒にはアセトン9 mlを用い、Pt担持の際の溶媒は水 9 mlを用いた。また、Rh担持の際は酢酸エチルを9 ml用いた。

[0028] 試験例 1 : 触媒反応

図 5 に概略的に示す常圧固定床流通型反応装置を用いて反応を行った。触媒 (200 mg) を石英反応管に充填し、前処理としてHeを30 mL min^{-1} , 500°Cで1 h流通させた。反応ガスとして NO : 1000ppm, CO : 1000ppm, C_3H_6 : 250ppm, O_2 : 1125ppm, He: balanceの混合ガスを100 mL min^{-1} で触媒層に流通させた。出口ガス分析は100°Cから500°Cまで行い、50°C毎に20 min保持した後に出口ガス分析を行った。反応ガスの分析は2台のTCD-GC8A (Shimadzu製 MS-5A及びPorapak Q) および NO_x メーター (Horiba製 PG-350) により行った。2台のTCD-GC8A (MS-5A及びPorapak Q) により C_3H_6 、 CO 、 CO_2 、 N_2 、 N_2O を測定し、 NO_x メーターにより NO 、 NO_2 を測定した。

[0029] 結果と考察

図 1 に六方晶 $\text{YbFe}_{0.6}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_3$ 担持Pd触媒と Al_2O_3 担持貴金属 (Rh, Pd, Pt) 触媒の CO 及び C_3H_6 からの CO_2 生成量および NO_x からの N_2 生成量を示す。表1、表2に C_3H_6 および CO の酸化及び NO 還元の時50 (50%酸化/還元されるとき)の温度)を示す。

[0030]

[表1]

触媒	COおよびC ₃ H ₆ の酸化活性	NO還元活性
	T ₅₀ (°C) ^{a)}	T ₅₀ (°C) ^{b)}
1wt% Pd/YbFe _{0.6} Mn _{0.4} O ₃	135	222
1wt% Rh/Al ₂ O ₃	191	266
1wt% Pd/Al ₂ O ₃	202	258
1wt% Pt/Al ₂ O ₃	277	323

a) COおよびC₃H₆がCO₂へ酸化される際の転化率が50%に達した時の温度b) NOがN₂へ還元される際の転化率が50%に達した時の温度

[0031] [表2]

触媒	COおよびC ₃ H ₆ の酸化活性	NO還元活性
	T ₅₀ (°C) ^{a)}	T ₅₀ (°C) ^{b)}
1wt% Pd/YbFe _{0.6} Mn _{0.4} O ₃	135	222
0.5wt% Pd/YbFe _{0.6} Mn _{0.4} O ₃	150	244
0.1wt% Pd/YbFe _{0.6} Mn _{0.4} O ₃	160	277
YbFe _{0.6} Mn _{0.4} O ₃	167	376

a) COおよびC₃H₆がCO₂へ酸化される際の転化率が50%に達した時の温度b) NOがN₂へ還元される際の転化率が50%に達した時の温度

[0032] 同量のPd担持量にもかかわらず、Pd/YbFe_{0.6}Mn_{0.4}O₃触媒によるC₃H₆およびCOの酸化はいずれの貴金属/Al₂O₃触媒のものより極めて低温（T₅₀=135°C）から進行していることが認められた。また、NO還元活性に関して、貴金属/Al₂O₃触媒の中ではRh/Al₂O₃触媒が300°C以上の温度域で安定して高い活性を示した。しかし、Pd/YbFe_{0.6}Mn_{0.4}O₃触媒のNO還元活性はRh/Al₂O₃触媒より低温で高い活性を示した。さらに、Pd/Al₂O₃触媒の場合、350°Cから500°Cの反応温度域においてN₂Oの生成が確認される場合があるが、Pd/YbFe_{0.6}Mn_{0.4}O₃触媒は250°C以上の温度域においてもN₂Oのような副生成物は見られず、反応ガス中のNOはすべてN₂に還元されていた。

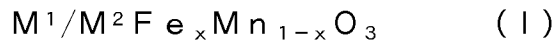
[0033] 図2にPd担持量の異なるPd/YbFe_{0.6}Mn_{0.4}O₃触媒の活性を示す。担持量の低減化により、NOの還元活性は低下するものの、0.5 wt% Pd/YbFe_{0.6}Mn_{0.4}O₃触媒のNO還元活性は、図1に示したRh/Al₂O₃触媒やPd/Al₂O₃触媒のものより高かった。さらに、C₃H₆およびCOの酸化活性は0.1 wt% Pd/YbFe_{0.6}Mn_{0.4}O₃触媒においても高い活性を維持した。

[0034] 以上の結果から、本研究により開発した触媒は従来型の触媒に比べ貴金属使用量の低減化および貴金属元素の中で最も高価で希少なRh触媒の代替もしくは低減に成功したものと考えられる。

[0035] 図3に調製法の異なるPd/YbFe_{0.6}Mn_{0.4}O₃およびMn添加無しの触媒の活性を示す。ソルボサーマル合成したYbFe_{0.6}Mn_{0.4}O₃を担体に用いた触媒は錯体重合法で合成したものより高い活性を示した。また、ソルボサーマル合成したYbFeO₃を触媒担体に用いた触媒はYbFe_{0.6}Mn_{0.4}O₃のものより低活性に留まった。我々は、ソルボサーマル合成したYbFe_{0.6}Mn_{0.4}O₃は六角板状の形態を形成しており、錯体重合法で合成したものは不規則な形態を有していることを報告している (S. Hosokawa, Y. Masuda, T. Nishimura, K. Wada, R. Abe, M. Inoue, Chem. Lett., 2014, 43, 874.)。また、ソルボサーマル合成したものの比表面積 (78 m²/g) は錯体重合法で合成したもの (25 m²/g) より極めて高いことを見出している (S. Hosokawa, Y. Masuda, T. Nishimura, K. Wada, R. Abe, M. Inoue, Chem. Lett., 2014, 43, 874)。さらに、Mnの添加によりYbFeO₃の結晶子サイズの低下および比表面積の向上が認められた。これらの結果から、ソルボサーマル合成したYbFe_{0.6}Mn_{0.4}O₃特有の物理的特性が高い活性をもたらした一つの要因であると考えられる。

請求の範囲

[請求項1] 下記式 (1)



(式中、 M^1 はPd、Rh及びPtからなる群から選ばれる貴金属を示す。 M^2 はGd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu及びYからなる群から選ばれる希土類元素を示す。 x は0.2～1.0である。 $M^2Fe_xMn_{1-x}O_3$ は金属複合酸化物担体を示し、 M^1 は前記担体に担持されている。)

で表わされる、排ガス浄化用金属複合酸化物触媒。

[請求項2] M^1 がPdである、請求項1に記載の排ガス浄化用金属複合酸化物触媒。

[請求項3] M^2 がYbである、請求項1又は2に記載の排ガス浄化用金属複合酸化物触媒。

[請求項4] x が0.4～0.8である、請求項1～3のいずれか1項に記載の排ガス浄化用金属複合酸化物触媒。

[請求項5] x が0.6～0.8である、請求項4に記載の排ガス浄化用金属複合酸化物触媒。

[請求項6] 貴金属 M^1 が $M^2Fe_xMn_{1-x}O_3$ (M^2 はGd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu及びYからなる群から選ばれる希土類元素を示す。 x は0.2～1.0である。) で表わされる担体に対し質量で0.01～2%含まれる、請求項1～5のいずれか1項に記載の排ガス浄化用金属複合酸化物触媒。

[請求項7] 貴金属 M^1 が $M^2Fe_xMn_{1-x}O_3$ (M^2 はGd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu及びYからなる群から選ばれる希土類元素を示す。 x は0.2～1.0である。) で表わされる複合酸化物に対し質量で0.1～1.0%含まれる、請求項6に記載の排ガス浄化用金属複合酸化物触媒。

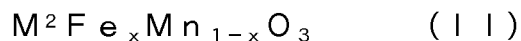
[請求項8] 前記金属複合酸化物担体の結晶構造が六方晶構造である、請求項1～

7のいずれか1項に記載の排ガス浄化用金属複合酸化物触媒。

[請求項9] M^1 がPdであり、かつ、 M^2 がYbである、請求項1に記載の排ガス浄化用金属複合酸化物触媒。

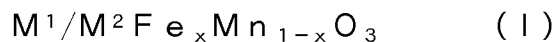
[請求項10] 前記金属複合酸化物担体がソルボサーマル法で合成されたものである、請求項1～9のいずれか1項に記載の排ガス浄化用金属複合酸化物触媒。

[請求項11] 溶媒中にGd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu及びYからなる群から選ばれる希土類元素化合物、Fe化合物、Mn化合物を溶解もしくは懸濁し、加熱して下記式(II)



(式中、 M^2 はGd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu及びYからなる群から選ばれる希土類元素を示す。 x は0.2～1.0である。)

で表わされる担体を調製し、得られた担体をPd化合物、Rh化合物又はPt化合物溶液に接触し、焼成する工程を含む、下記式(I)

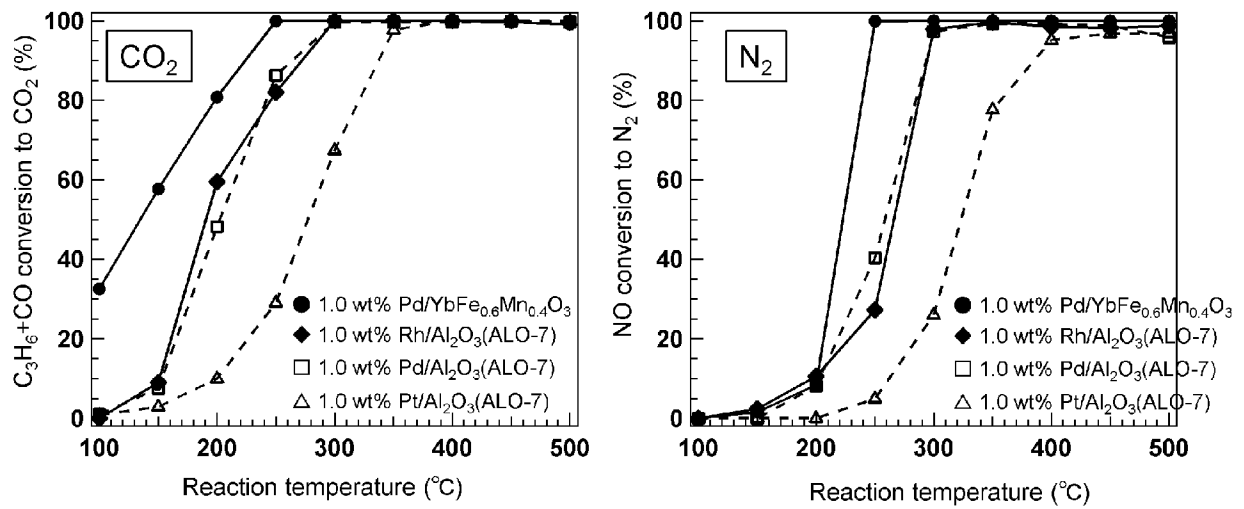


(式中、 M^1 はPd、Rh及びPtからなる群から選ばれる貴金属を示す。 M^2 はGd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu及びYからなる群から選ばれる希土類元素を示す。 x は0.2～1.0である。 $M^2Fe_xMn_{1-x}O_3$ は金属複合酸化物担体を示し、 M^1 は前記担体に担持されている。)

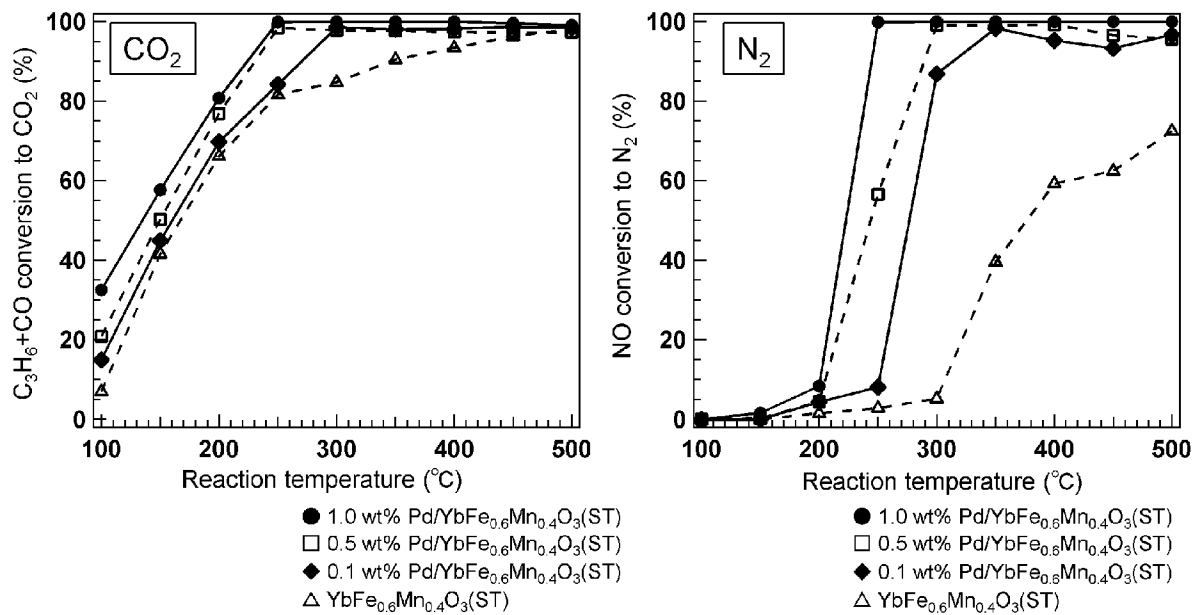
で表わされる、排ガス浄化用金属複合酸化物触媒の製造方法。

[請求項12] 溶媒が1,4-ブタンジオールである、請求項11に記載の排ガス浄化用金属複合酸化物触媒の製造方法。

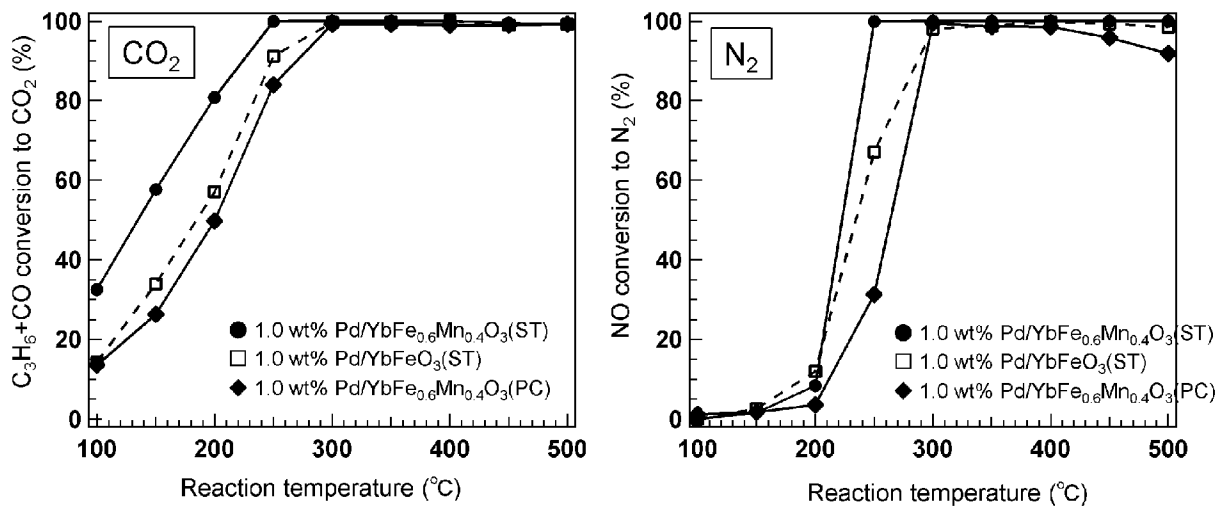
[図1]



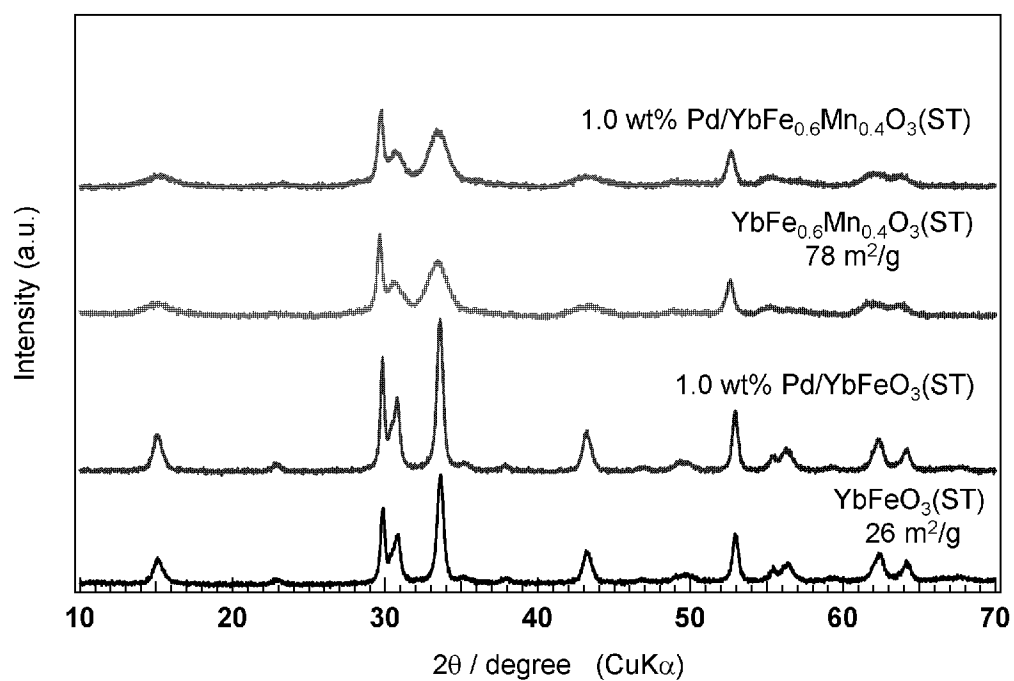
[図2]



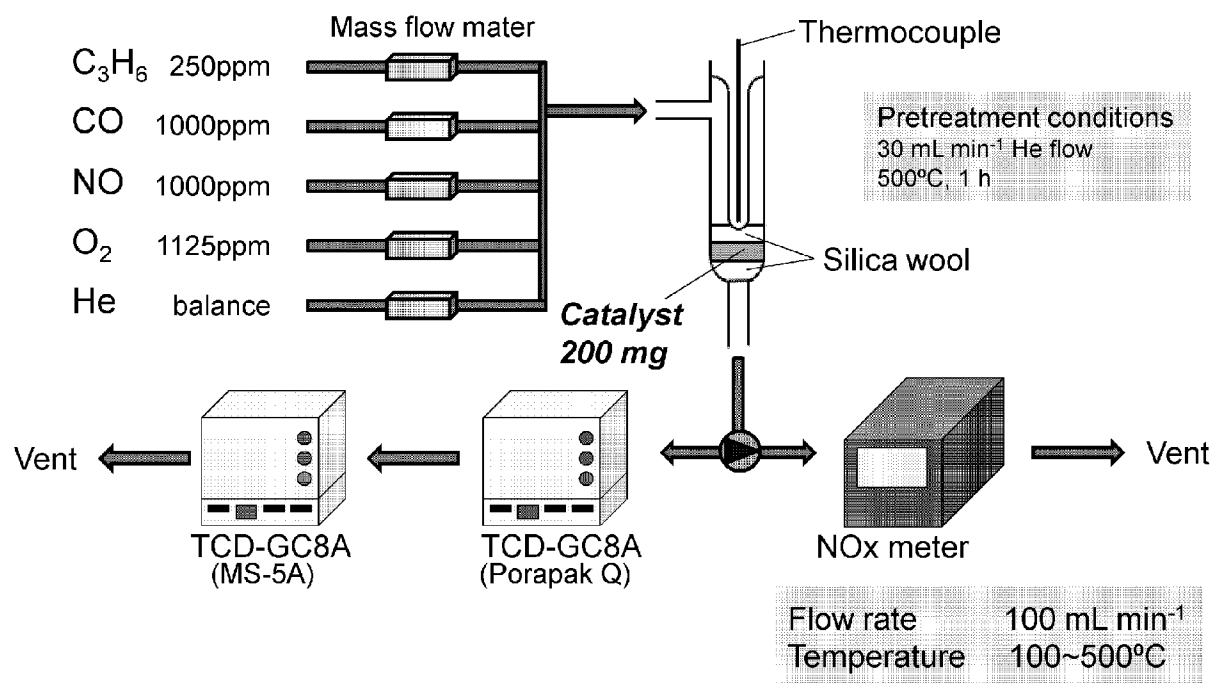
[図3]



[図4]



[図5]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/057771

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B01J23/89(2006.01)i, B01D53/94(2006.01)i, B01J37/08(2006.01)i, F01N3/10(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)

B01J23/89, B01D53/94, B01J37/08, F01N3/10

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	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

JSTPlus(JDreamIII), JST7580(JDreamIII), JSTChina(JDreamIII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2010-284584 A (Honda Motor Co., Ltd.), 24 December 2010 (24.12.2010), claims; examples; comparative examples & WO 2010/143509 A1	1-12
A	Ryohei TADA et al., "Glycothermal Gosei shita Mn Shushoku Ropposho YbFeO ₃ no Tankasuiso Nensho Tokusei", Dai 114 Kai Shokubai Toronkai Toronkai A Yokoshu, 18 September 2014 (18.09. 2014), vol.114th, page 463, ISSN 1343-9936	1-12
A	Saburo HOSOKAWA et al., "Ropposho YbFeO ₃ Tanji Mn Shokubai no Tankasuiso Nensho Tokusei", Dai 112 Kai Shokubai Toronkai Toronkai A Yokoshu, 11 September 2013 (11.09.2013), vol.112th, page 353, ISSN 1343-9936	1-12

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"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)

"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

"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

"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

"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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
30 March 2016 (30.03.16)

Date of mailing of the international search report
12 April 2016 (12.04.16)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/057771

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	Saburo HOSOKAWA et al., "Mn o Koyo Saseta Ropposho Kidorui -Tetsu Fukugo Sankabutsu no Solvothermal Gosei to sono Nensho Tokusei", Dai 108 Kai Shokubai Toronkai Toronkai A Yokoshu, 13 September 2011 (13.09.2011), vol.108th, page 361, ISSN 1343-9936	1-12
P,X	Takuya SHIBANO et al., "Solvothermal Gosei shita Mn Shushoku Ropposho YbFeO ₃ Shokubai ni yoru NO Sentaku Kangen", Dai 116 Kai Shokubai Toronkai Toronkai A Yokoshu, 09 September 2015 (09.09.2015), vol.116th, page 371, ISSN 1343-9936	1-12
P,X	Ryohei TADA et al., "Mn Shushoku Ropposho YbFeO ₃ no Nensho Tokusei Oyobi Sanka Kangen Tokusei", Dai 116 Kai Shokubai Toronkai Toronkai A Yokoshu, 09 September 2015 (09.09.2015), vol.116th, page 382, ISSN 1343-9936	1-12
P,A	Saburo HOSOKAWA, "Ropposho Kidorui -Tetsu Fukugo Sankabutsu Nano Kessho no Gosei to Tankasuiso Nensho Hanno eno Oyo", Ceramics, 01 January 2016 (01.01.2016), vol.51, no.1, pages 7 to 11, ISSN 0009-031X	1-12

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. B01J23/89(2006.01)i, B01D53/94(2006.01)i, B01J37/08(2006.01)i, F01N3/10(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. B01J23/89, B01D53/94, B01J37/08, F01N3/10

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

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 6 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 6 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 6 年

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)

JSTPlus (JDreamIII), JST7580 (JDreamIII), JSTChina (JDreamIII)

C. 関連すると認められる文献

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 請求項の番号
A	JP 2010-284584 A (本田技研工業株式会社) 2010. 12. 24, [特許請求の範囲], 実施例, 比較例 & WO 2010/143509 A1	1-12
A	多田稜平 他, グリコサーマル合成した Mn 修飾六方晶 YbFeO ₃ の炭化水素燃焼特性, 第 114 回触媒討論会討論会 A 予稿集, 2014. 09. 18, Vol. 114th, Page 463 ISSN1343-9936	1-12

C 欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「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
「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
「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)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「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
「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
「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
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

3 0 . 0 3 . 2 0 1 6

国際調査報告の発送日

1 2 . 0 4 . 2 0 1 6

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目 4 番 3 号

特許庁審査官 (権限のある職員)

佐藤 哲

4 G

3 9 4 7

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 1 6

C (続き) . 関連すると認められる文献		
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 請求項の番号
A	細川三郎 他, 六方晶 YbFeO_3 担持 Mn 触媒の炭化水素燃焼特性, 第 112 回触媒討論会討論会 A 予稿集, 2013. 09. 11, Vol. 112th, Page353 ISSN 1343-9936	1-12
A	細川三郎 他, Mn を固溶させた六方晶希土類-鉄複合酸化物のソルボサーマル合成とその燃焼特性, 第 108 回触媒討論会討論会 A 予稿集, 2011. 09. 13, Vol. 108th, Page361 ISSN 1343-9936	1-12
P, X	芝野卓也 他, ソルボサーマル合成した Mn 修飾六方晶 YbFeO_3 触媒による NO 選択還元, 第 116 回触媒討論会討論会 A 予稿集, 2015. 09. 09, Vol. 116th, Page371 ISSN 1343-9936	1-12
P, X	多田稜平 他, Mn 修飾六方晶 YbFeO_3 の燃焼特性および酸化還元特性, 第 116 回触媒討論会討論会 A 予稿集, 2015. 09. 09, Vol. 116th, Page382 ISSN 1343-9936	1-12
P, A	細川三郎, 六方晶希土類-鉄複合酸化物ナノ結晶の合成と炭化水素燃焼反応への応用, セラミックス, 2016. 01. 01, Vol. 51 No. 1, Pages7-11 ISSN 0009-031X	1-12