(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号

特許第3860929号

(P3860929)

(45)発行日　平成18年12月20日(2006.12.20)　(24)登録日　平成18年9月29日(2006.9.29)

| (51)Int.Cl. | | F I | | |
|---|---|---|---|---|
| B01J 23/63 | (2006.01) | B01J | 23/56 | 301A |
| B01J 23/58 | (2006.01) | B01J | 23/58 | ZABA |
| B01J 37/04 | (2006.01) | B01J | 37/04 | 102 |
| B01D 53/94 | (2006.01) | B01D | 53/36 | 102B |
| | | B01D | 53/36 | 102H |

請求項の数 4　(全 13 頁)

(21)出願番号　特願平11-54158
(22)出願日　平成11年3月2日(1999.3.2)
(65)公開番号　特開2000-246107(P2000-246107A)
(43)公開日　平成12年9月12日(2000.9.12)
審査請求日　平成14年1月9日(2002.1.9)

(73)特許権者　000003207
トヨタ自動車株式会社
愛知県豊田市トヨタ町１番地
(73)特許権者　000104607
株式会社キャタラー
静岡県掛川市千浜７８００
(74)代理人　100081776
弁理士　大川　宏
(72)発明者　平田　裕人
愛知県豊田市トヨタ町１番地　トヨタ自動車株式会社内
(72)発明者　蜂須賀　一郎
愛知県豊田市トヨタ町１番地　トヨタ自動車株式会社内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】排ガス浄化用触媒とその製造方法及び排ガス浄化方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

多孔質酸化物からなる担体と、該担体に担持された貴金属と、該担体に担持されアルカリ金属，アルカリ土類金属及び希土類元素から選ばれる少なくとも１種の$NO_x$吸蔵材と、よりなる$NO_x$吸蔵還元型の排ガス浄化用触媒であって、

該担体は少なくとも平均粒子径が50nm未満の超微粒子状のチタニア粉末と該チタニア粉末以外の多孔質酸化物粉末とを含むことを特徴とする排ガス浄化用触媒。

【請求項２】

前記超微粒子状のチタニア粉末の平均粒子径は20nm以下である請求項１に記載の排ガス浄化用触媒。

【請求項３】

多孔質酸化物からなる担体と、該担体に担持された貴金属と、該担体に担持されアルカリ金属，アルカリ土類金属及び希土類元素から選ばれる少なくとも１種の$NO_x$吸蔵材と、よりなる$NO_x$吸蔵還元型の排ガス浄化用触媒の製造方法であって、

平均粒子径が50nm未満の超微粒子状のチタニア粉末を界面活性剤の存在下で該チタニア粉末以外の多孔質酸化物粉末及び水と混合してスラリーを形成し、該スラリーから該担体を形成し、該担体に貴金属及び$NO_x$吸蔵材を担持することを特徴とする排ガス浄化用触媒の製造方法。

【請求項４】

多孔質酸化物からなる担体と、該担体に担持された貴金属と、該担体に担持されアルカ

リ金属，アルカリ土類金属及び希土類元素から選ばれる少なくとも１種の$NO_x$ 吸蔵材とよりなり、該担体には少なくとも平均粒子径が50nm未満の超微粒子状のチタニア粉末と該チタニア粉末以外の多孔質酸化物粉末とを含む$NO_x$ 吸蔵還元型の排ガス浄化用触媒を、空燃比（Ａ／Ｆ）が18以上で運転され間欠的に燃料ストイキ～リッチ雰囲気とされるリーンバーンエンジンからの排ガスと接触させ、該排ガス中に含まれる$NO_x$ を燃料リーン雰囲気で該$NO_x$ 吸蔵材に吸蔵し、燃料ストイキ～リッチ雰囲気で該$NO_x$ 吸蔵材から放出された$NO_x$ を還元することを特徴とする排ガス浄化方法。

【発明の詳細な説明】

【０００１】

【発明の属する技術分野】

本発明は排ガス中に含まれる一酸化炭素（CO）や炭化水素（HC）を酸化するのに必要な量より過剰な酸素が含まれている排ガス中の、$NO_x$ を効率よく浄化できる触媒とその製造方法、及びその触媒を用いた排ガス浄化方法に関する。

【０００２】

【従来の技術】

リーンバーンエンジンにおいて、常時は酸素過剰の燃料リーン条件で燃焼させ、間欠的に燃料ストイキ～リッチ条件とすることにより排ガスを還元雰囲気として$NO_x$ を還元浄化するシステムが開発され、実用化されている。そしてこのシステムに最適な触媒として、リーン雰囲気で$NO_x$ を吸蔵し、ストイキ～リッチ雰囲気で吸蔵された$NO_x$ を放出する$NO_x$ 吸蔵材を用いた$NO_x$ 吸蔵還元型の排ガス浄化用触媒が開発されている。

【０００３】

例えば特開平5-317652号公報には、Baなどのアルカリ土類金属とPtをアルミナなどの多孔質酸化物担体に担持した排ガス浄化用触媒が提案されている。また特開平 6-31139号公報には、Ｋなどのアルカリ金属とPtをアルミナなどの多孔質酸化物担体に担持した排ガス浄化用触媒が提案されている。さらに特開平5-168860号公報には、Laなどの希土類元素とPtをアルミナなどの多孔質酸化物担体に担持した排ガス浄化用触媒が提案されている。

【０００４】

この$NO_x$ 吸蔵還元型触媒を用いれば、空燃比をリーン側からパルス状にストイキ～リッチ側となるように制御することにより、排ガスもリーン雰囲気からパルス状にストイキ～リッチ雰囲気となる。したがって、リーン側では$NO_x$ が$NO_x$ 吸蔵材に吸蔵され、それがストイキ又はリッチ側で放出されてHCやCOなどの還元性成分と反応して浄化されるため、リーンバーンエンジンからの排ガスであっても$NO_x$ を効率良く浄化することができる。また排ガス中のHC及びCOは、貴金属により酸化されるとともに$NO_x$ の還元にも消費されるので、HC及びCOも効率よく浄化される。

【０００５】

ところが排ガス中には、燃料中に含まれる硫黄（Ｓ）が燃焼して生成した$SO_x$ が含まれ、それがリーン雰囲気の排ガス中で貴金属により酸化されて$SO_3$ となる。そしてそれがやはり排ガス中に含まれる水蒸気により容易に硫酸となり、これらが$NO_x$ 吸蔵材と反応して亜硫酸塩や硫酸塩が生成し、これにより$NO_x$ 吸蔵材が被毒劣化することが明らかとなった。また、アルミナなどの多孔質酸化物担体は$SO_x$ を吸着しやすいという性質があることから、上記硫黄被毒が促進されるという問題がある。

【０００６】

そして、このように$NO_x$ 吸蔵材が亜硫酸塩や硫酸塩となって被毒劣化すると、もはや$NO_x$ を吸蔵することができなくなり、その結果上記触媒では、耐久試験後（以下、耐久後という）の$NO_x$ の浄化性能が低下するという不具合があった。

また、チタニアは$SO_x$ を吸着しないので、チタニア担体を用いることが想起され実験が行われた。その結果、$SO_x$ はチタニアには吸着されずそのまま下流に流れ、貴金属と直接接触した$SO_x$ のみが酸化されるだけであるので被毒の程度は少ないことが明らかとなった。ところがチタニア担体では初期活性が低く、耐久後の$NO_x$ の浄化性能も低いままであるという不具合があることも明らかとなった。

【０００７】
そこで本願出願人は、特開平8-099034号公報において、$TiO_2-Al_2O_3$ よりなる複合担体を用いることを提案している。このようにアルミナとチタニアとを混合あるいは複合酸化物とした担体を用いることで、$Al_2O_3$ の長所により初期の$NO_x$ 浄化率が高くなる。また$TiO_2$ は、$Al_2O_3$ に比べて$SO_x$ を吸着しにくく、かつ吸着された$SO_x$ は$NO_x$ 吸蔵材に吸蔵された場合に比べて低温で脱離しやすいため、硫黄被毒が防止される。したがって上記複合担体を用いると、初期の高い$NO_x$ 浄化率を確保しつつ、$SO_x$ の吸着が防止され耐久後の$NO_x$ 浄化率が向上する。
【０００８】
【発明が解決しようとする課題】
ところが、上記特開平8-099034号公報に開示されているようにアルミナとチタニアとを混合した担体を用いた排ガス浄化用触媒においても、近年の大気汚染の現状と排ガス規制の強化に鑑みると耐久後の$NO_x$ 浄化能が充分ではなく、初期から耐久後まで高い$NO_x$ 浄化能を示す排ガス浄化用触媒の早期開発が望まれている。
【０００９】
本発明はこのような事情に鑑みてなされたものであり、$NO_x$ 吸蔵材の硫黄被毒をさらに抑制して耐久性を一層向上させることを目的とする。
【００１０】
【課題を解決するための手段】
上記課題を解決する本発明の排ガス浄化用触媒の特徴は、多孔質酸化物からなる担体と、担体に担持された貴金属と、担体に担持されアルカリ金属，アルカリ土類金属及び希土類元素から選ばれる少なくとも１種の$NO_x$ 吸蔵材と、よりなる$NO_x$ 吸蔵還元型の排ガス浄化用触媒であって、担体は少なくとも平均粒子径が50nm未満の超微粒子状のチタニア粉末とチタニア粉末以外の多孔質酸化物粉末とを含むことにある。
【００１１】
また本発明の排ガス浄化用触媒の製造方法の特徴は、多孔質酸化物からなる担体と、担体に担持された貴金属と、担体に担持されアルカリ金属，アルカリ土類金属及び希土類元素から選ばれる少なくとも１種の$NO_x$ 吸蔵材と、よりなる$NO_x$ 吸蔵還元型の排ガス浄化用触媒の製造方法であって、平均粒子径が50nm未満の超微粒子状のチタニア粉末を界面活性剤の存在下でチタニア粉末以外の多孔質酸化物粉末及び水と混合してスラリーを形成し、そのスラリーから担体を形成し、その担体に貴金属及び$NO_x$ 吸蔵材を担持することにある。
【００１２】
そして本発明の排ガス浄化方法の特徴は、多孔質酸化物からなる担体と、担体に担持された貴金属と、担体に担持されアルカリ金属，アルカリ土類金属及び希土類元素から選ばれる少なくとも１種の$NO_x$ 吸蔵材とよりなり、担体には少なくとも平均粒子径が50nm未満の超微粒子状のチタニア粉末とチタニア粉末以外の多孔質酸化物粉末とを含む$NO_x$ 吸蔵還元型の排ガス浄化用触媒を、空燃比（Ａ／Ｆ）が18以上で運転され間欠的に燃料ストイキ～リッチ雰囲気とされるリーンバーンエンジンからの排ガスと接触させ、排ガス中に含まれる$NO_x$ を燃料リーン雰囲気で$NO_x$ 吸蔵材に吸蔵し、燃料ストイキ～リッチ雰囲気で$NO_x$ 吸蔵材から放出された$NO_x$ を還元することにある。
【００１３】
【発明の実施の形態】
本発明の排ガス浄化用触媒では、担体中に平均粒子径が50nm未満の超微粒子状のチタニア粉末とチタニア粉末以外の多孔質酸化物粉末とを含んでいる。このような構成の担体とすることにより、担持されている$NO_x$ 吸蔵材の硫黄被毒を効果的に抑制することができ、耐久後にも高い$NO_x$ 浄化能が発現される。このようになる理由は明らかではないが、超微粒子状のチタニア粉末を用いることにより他の多孔質酸化物粉末との界面がきわめて多くなり、界面においてアルミナなど他の多孔質酸化物に$SO_x$ が吸着しにくいため、界面に存在する$NO_x$ 吸蔵材の硫黄被毒が防止されるから、と考えられる。

【００１４】
超微粒子状のチタニア粉末の平均粒子径は50nm未満であり、20nm以下であることがさらに望ましい。平均粒子径が50nm以上になると、$NO_x$ 吸蔵材が硫黄被毒されやすくなり、耐久後の浄化能が低下するようになる。
超微粒子状のチタニア粉末以外の多孔質酸化物粉末としては、アルミナ、シリカ、ジルコニア、チタニア、シリカ－アルミナなどを用いることができ、中でも活性が高く耐熱性に優れたγ－アルミナが特に望ましい。この多孔質酸化物粉末の粒径は特に制限されない。
【００１５】
超微粒子状のチタニア粉末と他の多孔質酸化物粉末との混合比率は、浄化性能と耐硫黄被毒性とのバランスをとりながら、多孔質酸化物の種類に応じて適宜設計することができる。例えば他の多孔質酸化物がアルミナの場合には、モル比で $Al_2O_3$／$TiO_2$＝４／１～１／３の範囲とすることが望ましい。この範囲とすることで浄化性能と耐硫黄被毒性を両立させることができる。アルミナがこれより少ないと浄化性能が低く貴金属のシンタリングが生じやすくなり、チタニアがこれより少ないと耐硫黄被毒性が低下する。
【００１６】
また担体には、セリアを含むことが好ましい。セリアの酸素吸蔵放出能により、浄化性能が一層向上する。またジルコニアで安定化されたセリア（セリア－ジルコニア複合酸化物）を用いれば、その耐久性が一層向上する。
貴金属としては、Pt, Rh, Pd, IrあるいはRuの１種又は複数種を用いることができる。その担持量は、担体体積１リットル当たりに、Pt及びPdの場合は 0.1～20ｇが好ましく、 0.5～10ｇが特に好ましい。またRhの場合は0.01～10ｇが好ましく、0.05～5ｇが特に好ましい。
【００１７】
また$NO_x$ 吸蔵材としては、アルカリ金属、アルカリ土類金属及び希土類元素から選ばれる少なくとも一種を用いることができる。中でもアルカリ度が高くNOｘ吸蔵能の高いアルカリ金属及びアルカリ土類金属の少なくとも一方を用いるのが好ましい。
アルカリ金属としては、リチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウム、フランシウムが例示される。アルカリ土類金属とは周期表2A族元素をいい、バリウム、ベリリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウムなどが例示される。また希土類元素としては、スカンジウム、イットリウム、ランタン、セリウム、プラセオジム、ネオジム、ジスプロシウム、イッテルビウムなどが例示される。
【００１８】
$NO_x$ 吸蔵材の担持量は、担体体積１リットルに対して0.05～1.0モルの範囲が望ましい。担持量が0.05モルより少ないと$NO_x$ 吸蔵能力が小さく$NO_x$ 浄化性能が低下し、 1.0モルを超えて含有しても効果が飽和し他の成分量の低下による不具合が生じる。
さて、上記した本発明の排ガス浄化用触媒に用いられる担体を製造するには、超微粒子状のチタニア粒子からなる粉末と他の多孔質酸化物粉末とを乾式混合するだけでもよいが、超微粒子状のチタニア粉末を界面活性剤の存在下で多孔質酸化物粉末及び水と混合して形成されたスラリーから担体を形成することが望ましい。界面活性剤の存在により微粒子状のチタニア粉末の凝集が抑制されるため、チタニア粉末は一次粒子の状態で多孔質酸化物粉末と混合され、界面をさらに多くすることができる。
【００１９】
両粉末が混合された分散液に界面活性剤を添加してもよいし、界面活性剤を含む他の多孔質酸化物粉末の分散液に超微粒子状のチタニア粉末を混合してもよいが、予め界面活性剤で高分散された超微粒子状のチタニア粉末の分散液に他の多孔質酸化物粉末を混合することが望ましい。これにより超微粒子状のチタニア粉末のほとんど全部を一次粒子の状態で高分散したスラリーが得られ、界面が多い担体を形成することができる。
【００２０】
界面活性剤としては、アニオン系、カチオン系及びノニオン系の界面活性剤のほか、ステ

アリン酸ナトリウムなどの金属セッケン、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリアクリルアミド、ポリアクリル酸などの高分子界面活性剤などを用いることができる。またその添加量は、少なくとも超微粒子状のチタニア粉末が分散する量であり、臨界ミセル濃度以上とされる。

【００２１】

上記のようにして得られたスラリーから触媒を形成するには、ハニカム形状の担体基材にスラリーをコートして乾燥・焼成して担持層を形成し、その担持層に貴金属と$NO_x$ 吸蔵材を定法で担持すればよい。またスラリーを押出成形後切断するなどしてペレット状に成形し、それを乾燥・焼成した後に貴金属と$NO_x$ 吸蔵材を担持してペレット触媒を製造することもできる。さらに、上記スラリーを調製する際に、他の多孔質酸化物粉末の一部又は全部に予め貴金属が担持された貴金属担持粉末を用いてもよい。

【００２２】

そして本発明の排ガス浄化方法では、上記した本発明の排ガス浄化用触媒を用い、空燃比（Ａ／Ｆ）が18以上で運転され間欠的に燃料ストイキ～リッチ雰囲気とされるリーンバーンエンジンからの排ガスと接触させる。すると燃料リーン雰囲気では、排ガス中に含まれるNOが触媒上で酸化されて$NO_x$ となり、それが$NO_x$ 吸蔵材に吸蔵される。そして間欠的に燃料ストイキ～リッチ雰囲気とされると、$NO_x$ 吸蔵材から$NO_x$ が放出され、それが触媒上で排ガス中のHCやCOと反応して還元される。

【００２３】

このとき、チタニア粒子と他の多孔質酸化物粒子との界面においては、他の多孔質酸化物表面への$SO_x$ の吸着が抑制されており、かつチタニア粒子は超微粒子状であるため界面がきわめて多い。したがって他の多孔質酸化物表面への$SO_x$ の吸着をきわめて抑制することができ、吸着した$SO_x$ による$NO_x$ 吸蔵材の硫黄被毒を効果的に抑制することができる。これにより耐久性が著しく向上し、高い$NO_x$ 浄化能を長期間維持することができる。

【００２４】

【実施例】

以下、実施例及び比較例により本発明を具体的に説明する。

（実施例１）

平均粒子径が20nmの超微粒子$TiO_2$粉末と、粒径 300～ 400nmのγ-$Al_2O_3$粉末を、重量比で１対１となるように混合し、ボールミルにて24時間ミリングして充分に混合した。この混合粉末40ｇを 200ｇの水に分散させ、酢酸バリウム 17.03ｇを加えてよく攪拌して溶解させた後、濃縮・乾固し、 550℃で２時間焼成した。

【００２５】

次に、炭酸水素アンモニウム（ $NH_4HCO_3$） 4.3ｇを 300ｇの水に溶解した溶液中に、上記で得られた酢酸Ba担持粉末全量を混合し、15分間攪拌した後吸引濾過・乾燥して炭酸Ba担持粉末とした。この炭酸Ba担持粉末全量を 300ｇの水に分散させ、そこへ所定濃度のジニトロジアンミン白金錯体水溶液の所定量（Ptとして$3.42\times10^{-3}$モル）を混合して30分間攪拌し、濾過後 110℃で２時間乾燥し、 450℃で２時間焼成してPtを担持した。Ptの担持量は、混合粉末１ｇ当たり$8.54\times10^{-5}$モルであり、Baの担持量は混合粉末１ｇ当たり$1.67\times10^{-3}$モルである。

【００２６】

得られた触媒粉末は、定法により粒子径１～３mmのペレット触媒とされ、後述の試験に使用した。

（比較例１）

平均粒子径が20nmの超微粒子$TiO_2$粉末の代わりに、平均粒子径が50nmの微粒子$TiO_2$粉末を用いたこと以外は実施例１と同様にして、比較例１のペレット触媒を調製した。

【００２７】

＜試験例１＞

実施例１と比較例１のペレット触媒をそれぞれ実験室用反応器に配置し、表１に示す組成のモデル排ガスを、ガス空間速度$100,000h^{-1}$の条件で導入した。触媒床温度 250～ 450℃

の範囲で、リッチガス定常状態からリーンガス定常状態にガスを切換えて排出ガスの$NO_x$濃度が定常になるまでに、それぞれの触媒が吸蔵した$NO_x$量（$NO_x$飽和吸蔵量）を測定した。またリーンガス定常状態から10秒間リッチガスをスパイク状（パルス状）に導入し、再びリーンガスに切換えた後の$NO_x$吸蔵量（リッチスパイク後$NO_x$吸蔵量）を測定した。結果をそれぞれ図１及び図２に示す。

【００２８】

【表１】

| | $H_2$ % | CO ppm | $C_3H_6$ ppm | NO ppm | $SO_2$ ppm | $CO_2$ % | $O_2$ % | $H_2O$ % | $N_2$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| リーンガス | 0 | 0 | 600 | 800 | 0 | 11.0 | 7 | 3 | 残部 |
| リッチガス | 0.15 | 6000 | 330 | 100 | 0 | 11.0 | 0 | 3 | 残部 |

また実施例１と比較例１のペレット触媒をそれぞれ実験室用反応器に配置し、表２に示す組成のモデル排ガスを触媒床温度 600℃、ガス空間速度100,000$h^{-1}$の条件で、リーンガス55秒－リッチガス５秒の周期で繰り返し４時間導入し、それぞれ硫黄被毒耐久試験を行った。そして硫黄被毒耐久試験後のそれぞれの触媒について、上記と同様にして$NO_x$飽和吸蔵量とリッチスパイク後$NO_x$吸蔵量を測定し、結果を図３及び図４に示す。

【００２９】

【表２】

| | $H_2$ % | CO ppm | $C_3H_6$ ppm | NO ppm | $SO_2$ ppm | $CO_2$ % | $O_2$ % | $H_2O$ % | $N_2$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| リーンガス | 0 | 0 | 930 | 800 | 300 | 7.3 | 10.5 | 3 | 残部 |
| リッチガス | 0.89 | 36000 | 330 | 0 | 300 | 11.3 | 0 | 3 | 残部 |

図１～４よりわかるように、実施例１の触媒の初期の$NO_x$吸蔵能は比較例１と同等であるが、硫黄被毒耐久試験後の$NO_x$飽和吸蔵量は比較例１の約２倍であり、リッチスパイク後$NO_x$吸蔵量は約 1.2倍である。また図１と図３の比較及び図２と図４の比較より、初期から耐久後の$NO_x$吸蔵量の低下度合いは実施例１の触媒の方が小さく、実施例１の触媒は比較例１の触媒に比べて耐久性に優れている。これは実施例１において平均粒子径20nmの超微粒子$TiO_2$粉末を用いたことによる効果であることが明らかであり、比較例１のように平均粒子径が50nmの微粒子TiO2粉末を用いた場合には硫黄被毒抑制作用が小さいことを意味している。すなわち超微粒子$TiO_2$粉末の粒径は、50nm未満とすることが望ましいことが明らかである。

【００３０】

（実施例２）

所定量のRhを含有する硝酸ロジウム水溶液中に所定量の$ZrO_2$粉末を投入し、攪拌後蒸発・

乾固してRhを担持した。Rhは0.42重量％担持された。
このRh／$ZrO_2$粉末と、平均粒子径20nmの超微粒子$TiO_2$粉末と、γ-$Al_2O_3$粉末とを混合した。混合比率（重量比）は$TiO_2$： $Al_2O_3$＝１：１で、Rh／$ZrO_2$粉末は$TiO_2$と $Al_2O_3$の合計重量の１／20の量とした。さらに$CeO_2$－$ZrO_2$複合酸化物粉末を$TiO_2$と $Al_2O_3$の合計重量の１／10添加し、よく混合した。

【００３１】

得られた混合粉末を水でスラリー化し、容量 1.3Ｌのセラミックス製モノリス担体基材にコートした。コート量はモノリス担体基材１Ｌ当たり 270ｇである。これを 250℃で15分乾燥させた後、所定濃度の酢酸バリウム水溶液を吸水させ、 250℃で15分乾燥後 500℃で30分焼成した。これを濃度15ｇ／Ｌの重炭酸アンモニウム水溶液に15分間浸漬し、 250℃で15分乾燥してBaを担持した。Baの担持量は、モノリス担体基材１Ｌ当たり 0.2モルである。

【００３２】

Baが担持された担体に、さらに所定濃度のジニトロジアンミン白金錯体の硝酸溶液を吸水させ、 300℃で15分乾燥・焼成してPtを担持した。Ptの担持量は、モノリス担体基材１Ｌ当たり 2.0ｇである。
さらに硝酸カリウムと硝酸リチウムを所定濃度で含有する水溶液を吸水させ、 250℃で乾燥した後 500℃で30分焼成して、Ｋ及びLiを担持した。Ｋ及びLiの担持量は、モノリス担体基材１Ｌ当たりそれぞれ 0.1モルである。

【００３３】

（比較例２）

平均粒子径が20nmの超微粒子$TiO_2$粉末の代わりに、平均粒子径が50nmの微粒子$TiO_2$粉末を用いたこと以外は実施例２と同様にして、比較例２のモノリス触媒を調製した。

＜試験例２＞

実施例２と比較例２の触媒を、 1.8Ｌのリーンバーンエンジンの排気系に取付け、試験例１と同じ条件で、初期の$NO_x$ 飽和吸蔵量とリッチスパイク後$NO_x$ 吸蔵量を測定した。結果を図５及び図６に示す。

【００３４】

さらに、硫黄濃度が500ppmとなるように硫黄添加剤が添加された燃料を用い、市街地走行を模したパターンで50時間の促進耐久試験を行った。耐久試験後の$NO_x$ 飽和吸蔵量とリッチスパイク後$NO_x$ 吸蔵量を同様に測定し、結果を図７及び図８に示す。
図５～８よりわかるように、実施例２の触媒は比較例２の触媒に比べて初期及び耐久後の$NO_x$ 吸蔵量が多く、特に耐久後の$NO_x$ 吸蔵量は実施例２の触媒の方が格段に多く耐久性に優れている。これは、実施例２において平均粒子径20nmの超微粒子$TiO_2$粉末を用いたことによる効果であることが明らかであり、比較例２のように平均粒子径が50nmの微粒子$TiO_2$粉末では硫黄被毒抑制作用が小さいことを意味している。

【００３５】

＜試験例３＞

平均粒子径20nmの超微粒子$TiO_2$粉末と、平均粒子径が50nmの微粒子$TiO_2$粉末の電子顕微鏡写真を図９及び図10に示す。さらに、平均粒子径20nmの超微粒子$TiO_2$粉末とγ-$Al_2O_3$粉末を重量比で１：１に混合しそれをボールミルで24時間ミリングした混合粉末の電子顕微鏡写真を図11に、平均粒子径50nmの微粒子$TiO_2$粉末とγ-$Al_2O_3$粉末を重量比で１：１に混合しそれをボールミルで24時間ミリングした混合粉末の電子顕微鏡写真を図12にそれぞれ示す。

【００３６】

図９～12より、混合粉末においては$TiO_2$粉末が $Al_2O_3$粒子表面に付着した状態であることがわかり、図11及び図12から付着状態はそれぞれ図13及び図14のような構造であると判断される。すなわち平均粒子径20nmの超微粒子$TiO_2$粉末は平均粒子径50nmの微粒子$TiO_2$粉末に比べて高分散状態であることが明らかであり、平均粒子径20nmの超微粒子状の$TiO_2$と $Al_2O_3$との界面は、平均粒子径50nmの微粒子$TiO_2$と $Al_2O_3$との界面よりも多く、これが上記

したNO$_x$ 吸蔵能の向上に貢献していると考えられる。

【００３７】

（実施例３）

一次粒子径が30～50nmのTiO$_2$粉末を用意し表面をステアリン酸処理した後、所定割合となるように界面活性剤としてのポリエーテル変性シリコーンオイルを混合してよく撹拌した。一方、所定量のRhを含有する硝酸ロジウム水溶液中に所定量のZrO$_2$粉末を投入し、撹拌後蒸発・乾固してRhを担持した。Rhは 0.5重量％担持された。またγ-Al$_2$O$_3$粉末と、CeO$_2$－ZrO$_2$複合酸化物粉末を用意した。

【００３８】

これらの粉末を所定割合で混合し、水を加えてスラリー化した。スラリー中の組成は、重量比でTiO$_2$： Al$_2$O$_3$＝１：１で、Rh／ZrO$_2$粉末はTiO$_2$と Al$_2$O$_3$の合計重量の１／４、CeO$_2$－ZrO$_2$複合酸化物粉末はTiO$_2$と Al$_2$O$_3$の合計重量の１／10である。このスラリーを用い、実施例２と同様にしてモノリス担体基材を調製した。

【００３９】

このモノリス担体基材を用い、実施例２と同様にしてBa、Pt、Ｋ及びLiを同様に担持した。それぞれの担持量も実施例２と同様である。

（実施例４）

一次粒子径が30～50nmのTiO$_2$粉末に代えて、一次粒子径が10～30nmのTiO$_2$粉末を用い表面をステアリン酸処理し、界面活性剤としてのポリエーテル変性シリコーンオイルが所定量添加された水中に投入して撹拌した。そして実施例３と同様のRh／ZrO$_2$粉末、γ-Al$_2$O$_3$粉末及びCeO$_2$－ZrO$_2$複合酸化物粉末をさらに混合し、実施例３と同様の組成のスラリーを調製した。そして実施例３と同様にしてモノリス担体基材にコートし、同様にしてモノリス触媒を調製した。

【００４０】

（参考例１）

界面活性剤を用いなかったこと以外は実施例３と同様にして、本参考例のモノリス触媒を調製した。

（参考例２）

界面活性剤を用いなかったこと以外は実施例４と同様にして、本参考例のモノリス触媒を調製した。

【００４１】

（比較例３）

一次粒子径が 300～ 500ÅのTiO$_2$粉末に代えて、平均一次粒子径が50nmのTiO$_2$粉末を用いたこと以外は実施例３と同様にして、本比較例のモノリス触媒を調製した。

＜試験例４＞

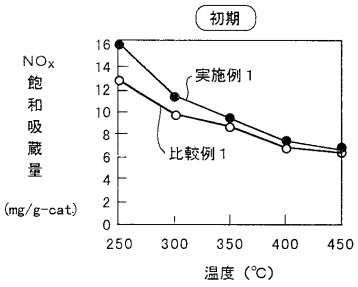
それぞれのモノリス触媒を 1.8Ｌのリーンバーンエンジンの排気系に取付け、試験例２と同様にして、硫黄濃度が500ppmとなるように硫黄添加剤が添加された燃料を用い、市街地走行を模したパターンで50時間の促進耐久試験を行った。その後、同じエンジンを用い、試験例１と同じ条件でリッチスパイク後NO$_x$ 吸蔵量をそれぞれ測定した。なお、リッチスパイクは 0.5秒間と１秒間の２水準で測定し、触媒床温度は 300℃、 350℃及び 400℃の３水準とした。また耐久試験後の触媒を破壊分析し、硫黄被毒量をそれぞれ測定した。結果を図15～17に示す。

【００４２】

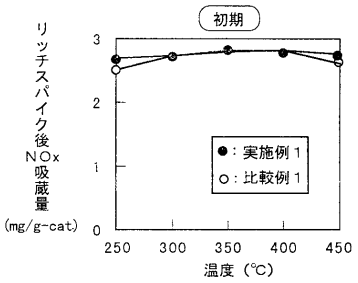
図15～17より、比較例３の触媒ではリッチスパイク後NO$_x$ 吸蔵量が各実施例より少なく、これは各実施例より硫黄被毒量が多いことに起因していることが明らかである。そして各実施例では、比較例３に比べて耐久試験後のNO$_x$ 吸蔵量が多く、TiO$_2$の一次粒子径が小さいほど耐久試験後のNO$_x$ 吸蔵量が多くなっている。そして実施例３，４と参考例１，２を比べると、参考例１，２の方がNO$_x$ 吸蔵量が低下し、硫黄被毒量も多くなっている。この差は界面活性剤の有無による差異であり、界面活性剤を用いることでTiO$_2$の分散性が一層向上したことによる効果であることが明らかである。

【００４３】
【発明の効果】
すなわち本発明の排ガス浄化用触媒及び排ガス浄化方法によれば、初期から耐久試験後まで安定して高い$NO_x$ 浄化性能が得られ、耐久性が格段に向上する。また本発明の排ガス浄化用触媒の製造方法によれば、耐久性が向上した排ガス浄化用触媒を安定してかつ容易に製造することができる。
【図面の簡単な説明】
【図１】温度と初期の$NO_x$ 飽和吸蔵量との関係を示すグラフである。
【図２】温度と初期のリッチスパイク後$NO_x$ 吸蔵量との関係を示すグラフである。
【図３】温度と硫黄被毒耐久試験後の$NO_x$ 飽和吸蔵量との関係を示すグラフである。
【図４】温度と硫黄被毒耐久試験後のリッチスパイク後$NO_x$ 吸蔵量との関係を示すグラフである。
【図５】温度と初期の$NO_x$ 飽和吸蔵量との関係を示すグラフである。
【図６】温度と初期のリッチスパイク後$NO_x$ 吸蔵量との関係を示すグラフである。
【図７】温度と硫黄被毒耐久試験後の$NO_x$ 飽和吸蔵量との関係を示すグラフである。
【図８】温度と硫黄被毒耐久試験後のリッチスパイク後$NO_x$ 吸蔵量との関係を示すグラフである。
【図９】平均粒子径20nmの超微粒子$TiO_2$粉末の粒子構造を示す電子顕微鏡写真である。
【図１０】平均粒子径50nmの微粒子$TiO_2$粉末の粒子構造を示す電子顕微鏡写真である。
【図１１】平均粒子径20nmの超微粒子$TiO_2$粉末とγ-$Al_2O_3$粉末との混合粉末の粒子構造を示す電子顕微鏡写真である。
【図１２】平均粒子径50nmの微粒子$TiO_2$粉末とγ-$Al_2O_3$粉末との混合粉末の粒子構造を示す電子顕微鏡写真である。
【図１３】平均粒子径20nmの超微粒子$TiO_2$粉末とγ-$Al_2O_3$粉末との混合粉末の粒子構造を示す説明図である。
【図１４】平均粒子径50nmの微粒子$TiO_2$粉末とγ-$Al_2O_3$粉末との混合粉末の粒子構造を示す説明図である。
【図１５】 0.5秒のリッチスパイク後の$NO_x$ 吸蔵量を示すグラフである。
【図１６】１秒のリッチスパイク後の$NO_x$ 吸蔵量を示すグラフである。
【図１７】硫黄被毒量を示すグラフである。

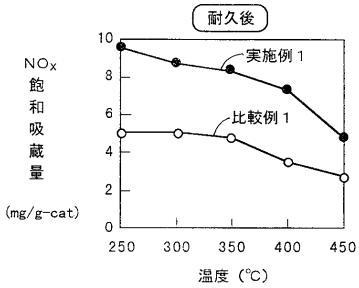
【図１】



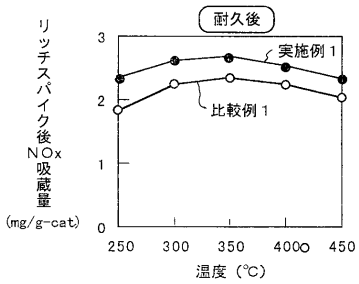

【図２】



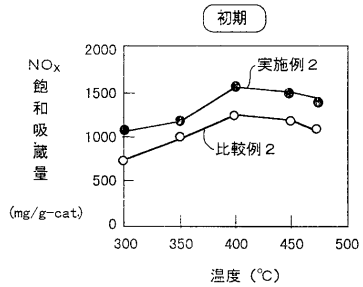

【図３】



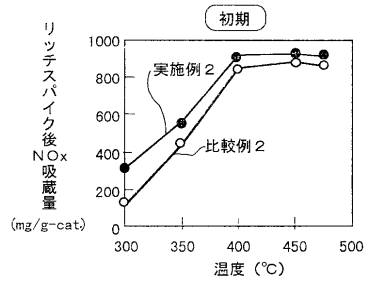

【図４】



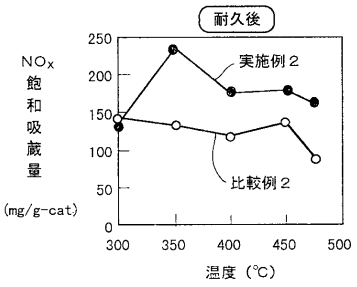

【図５】



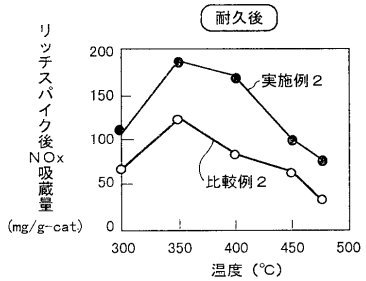

【図６】




【図７】

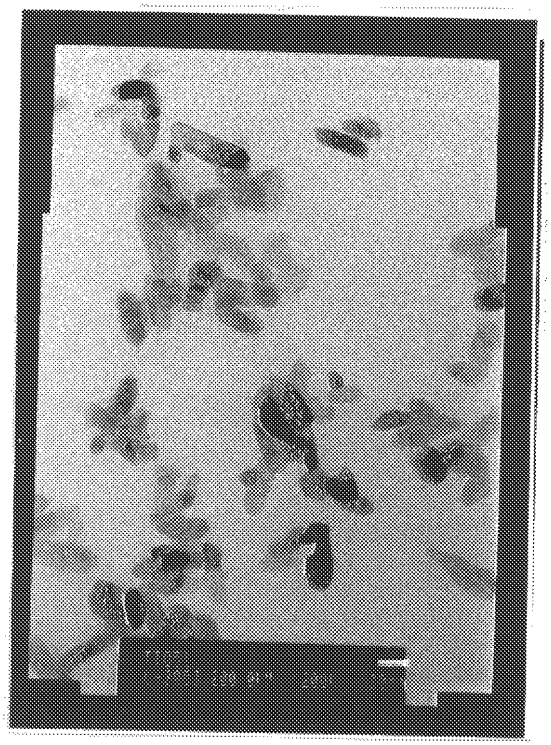



【図８】

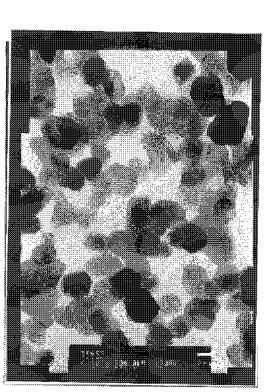


【図９】

図面代用写真（カラー）

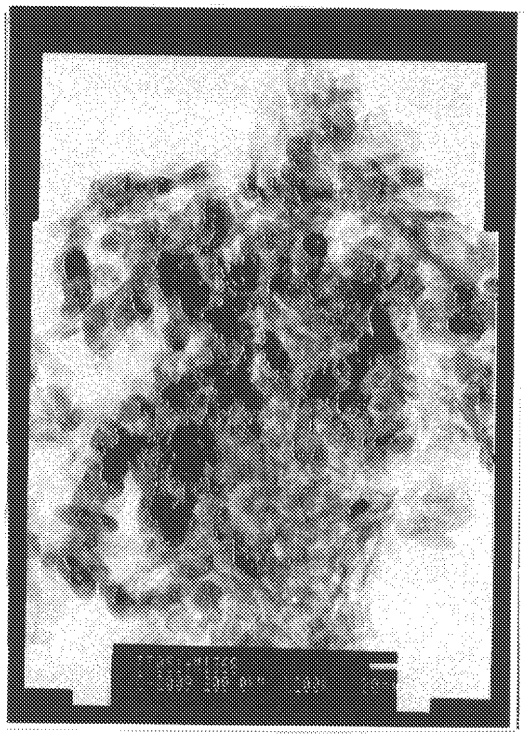


【図１０】



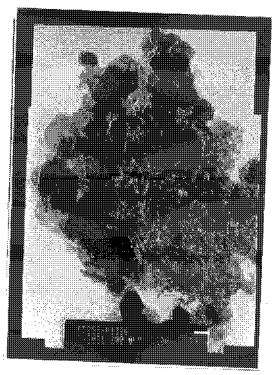
【図１１】

図面代用写真（カラー）

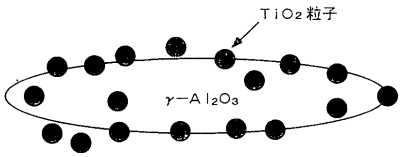


【図１２】

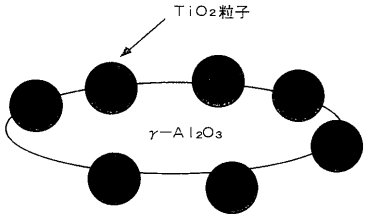
図面代用写真（カラー）



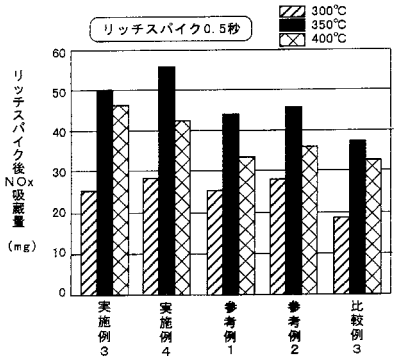
【図１３】



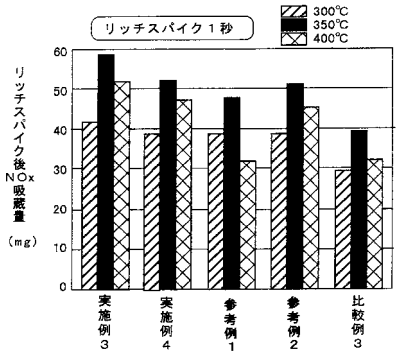
【図１４】



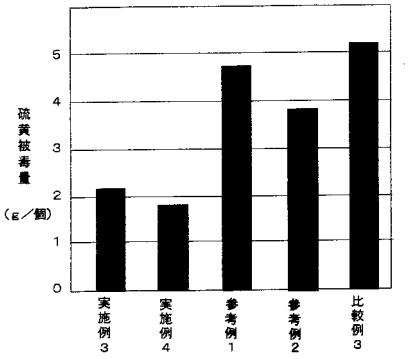

【図１５】




【図１６】




【図１７】



フロントページの続き

(72)発明者　池田　靖夫
愛知県豊田市トヨタ町１番地　トヨタ自動車株式会社内
(72)発明者　平山　洋
愛知県豊田市トヨタ町１番地　トヨタ自動車株式会社内
(72)発明者　林　清高
静岡県小笠郡大東町千浜７８００番地　　株式会社キャタラー内
(72)発明者　村田　克之
静岡県小笠郡大東町千浜７８００番地　　株式会社キャタラー内

審査官　後藤　政博

(56)参考文献　特開平１０－１７４８６８（ＪＰ，Ａ）
特開平１０－２５８２３２（ＪＰ，Ａ）
国際公開第９９／０３３５６０（WO，Ａ１）
特開平０３－１６９３４２（ＪＰ，Ａ）
特開昭５１－０９２７９２（ＪＰ，Ａ）
特開平０７－２４７１１９（ＪＰ，Ａ）
特開平１１－０７６８３８（ＪＰ，Ａ）
特開平０２－０１４８１８（ＪＰ，Ａ）

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