

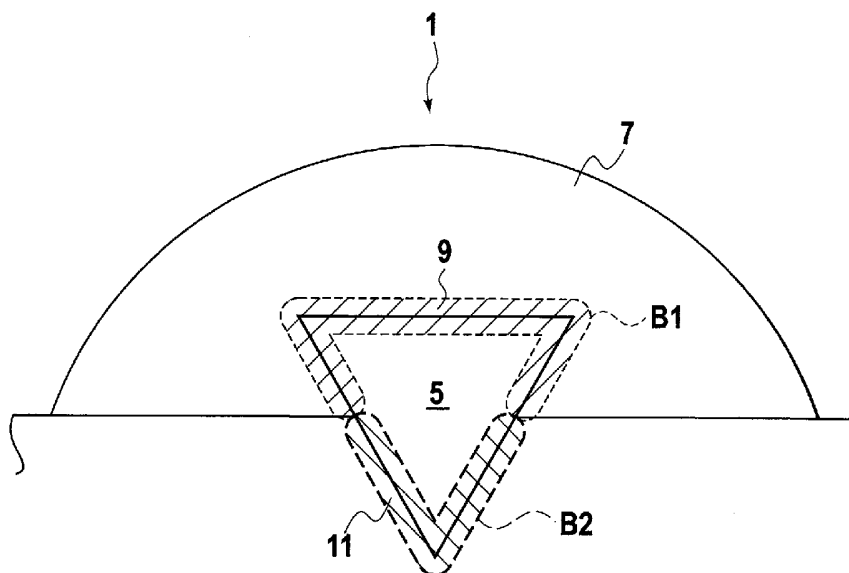


- (51) 国際特許分類:
B01J 23/46 (2006.01) *B01J 23/63* (2006.01)
B01D 53/94 (2006.01) *B01J 23/64* (2006.01)
B01J 23/58 (2006.01) *F01N 3/28* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2006/308539
- (22) 国際出願日: 2006 年 4 月 24 日 (24.04.2006)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2005-127034 2005 年 4 月 25 日 (25.04.2005) JP
特願2005-209035 2005 年 7 月 19 日 (19.07.2005) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日産自動車株式会社 (NISSAN MOTOR CO., LTD.) [JP/JP];
〒2210023 神奈川県横浜市神奈川区宝町 2 番地 Kana-gawa (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 白鳥 一幸 (SHIRATORI, Kazuyuki). 菅 克雄 (SUGA, Katsuo). 中村 雅紀 (NAKAMURA, Masanori). 若松 広憲 (WAKAMATSU, Hironori). 青山 誠 (AOYAMA, Makoto). 池澤 純 (IKEZAWA, Jun).
- (74) 代理人: 三好 秀和, 外 (MIYOSHI, Hidekazu et al.);
〒1050001 東京都港区虎ノ門一丁目 2 番 8 号 虎ノ門
琴平タワー Tokyo (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, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, 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, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG,

[続葉有]

(54) Title: CATALYST FOR EXHAUST GAS PURIFICATION

(54) 発明の名称: 排気ガス浄化用触媒



(57) Abstract: A catalyst for the purification of exhaust gas which can keep high catalyst performance even when exposed to high-temperature oxidizing atmosphere, namely, a catalyst (1) for the purification of exhaust gas comprising a carrier (3) made of a porous oxide, an immobilizing agent (5) which is supported on the carrier (3) and which together with rhodium can form a double oxide, and rhodium metal particles (7) which are partially immobilized by the agent (5), with the first double oxide (9) formed in the boundaries between the particles (7) and the agent (5).

[続葉有]



CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE,
IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR),
OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML,
MR, NE, SN, TD, TG).

2文字コード及び他の略語については、定期発行される
各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語
のガイダンスノート」を参照。

添付公開書類:

— 国際調査報告書

(57) 要約: 本発明は、高温の酸化雰囲気中に晒されても高い触媒性能を維持することができる排気ガス浄化用触媒を提供する。本発明に係る排気ガス浄化用触媒(1)は、多孔質酸化物からなる担体(3)と、該担体(3)に担持され、ロジウムと複合酸化物を形成可能な固定化体(5)と、その一部が固定化体(5)に固定されたロジウムからなる貴金属粒子(7)とを有し、前記貴金属粒子(7)と固定化体(5)との境界部分に第1の複合酸化物(9)を形成している。

明 細 書

排気ガス浄化用触媒

技術分野

[0001] 本発明は、排気ガス浄化用触媒に関する。

背景技術

[0002] 近年、自動車の排出ガス規制は益々厳しくなる一方であり、排気ガス浄化用触媒には、排ガス中に含まれる有害な成分、例えば、未燃焼炭化水素(HC)や一酸化炭素(CO)の浄化をより高効率に行なうことが要求されている。排ガス浄化触媒は、アルミナ等の担体の表面に貴金属粒子を担持したものである。排ガス中の有害な成分が貴金属粒子に接触すると、この貴金属粒子で酸化され、無害な成分である水やガスに変換する。

[0003] 一方、近年の厳しくなる排気ガス規制において、使用される貴金属量及び触媒の量は増加の一途であり、資源が枯渇したり、製造コストが増大したりするおそれがあるため、触媒中の貴金属量を減らす必要がある。

[0004] 貴金属粒子の活性は貴金属粒子の持つ表面積にほぼ比例するため、少ない貴金属量で最大の触媒活性を維持するためには、貴金属の表面積を極力大きい状態、すなわち微粒子の状態で維持することが必要である。特に、ロジウム(Rh)は排ガス浄化用触媒には欠かせない元素であり、少量で高い活性を示すことが知られている(例えば、特開2003-117393公報参照)。

[0005] しかしながら、Rhの熱劣化による性能低下の要因として、担体の相転移などによる表面積の低下以外に、主として(1)Rhの持つ表面エネルギーのために、互いに接近し凝集し表面積が低下することによる触媒活性の低下、及び(2)、酸化により生成した Rh_2O_3 が、担体である Al_2O_3 中へ固溶することによる失活の2点がある。

[0006] ここで、排気ガス浄化用触媒中の貴金属粒子であるRh粒子は、初期段階、すなわち調整直後では数nm以下の超微粒子状態になっている。しかし、高温状態で酸化雰囲気と還元雰囲気とが繰り返す排気ガス中では、Rh粒子の酸化による担体中への固溶、及びRh粒子同士の凝集による粗大化が同時に進行する傾向にある。

[0007] このように、Rh粒子の凝集と固溶とが同時に進行することによって、排気ガス浄化用触媒の触媒性能が劣化するという問題がある。主に酸化雰囲気中でRh粒子の担体中への固溶、還元雰囲気中でのRh粒子の凝集が支配的に起こると考えられているが、Rhとそもそも反応しない担体を用いた場合では酸化雰囲気中でもRh粒子の凝集が発生する。

発明の開示

[0008] そこで、本発明は、高温に晒されても高い触媒性能を維持することができる排気ガス浄化用触媒を提供することを目的としている。

[0009] 前記目的を達成するために、本発明に係る排気ガス浄化用触媒は、多孔質酸化物からなる担体と、該担体に担持され、ロジウムと複合酸化物を形成することが可能な固定化体と、ロジウムからなり、かつ、その少なくとも一部が固定化体に固定された貴金属粒子とを有し、前記貴金属粒子と固定化体との境界部分に第1の複合酸化物を形成したことを特徴とする。

[0010] 本発明に係る排気ガス浄化用触媒によれば、前記貴金属粒子と固定化体との境界部分に第1の複合酸化物を形成しているため、貴金属粒子が固定化体に確実に保持され、貴金属粒子同士の凝縮が大幅に抑制される。この結果、少ない貴金属量の触媒で耐久劣化を抑えることができ、耐久後も高い触媒活性を得ることができる。

[0011] すなわち、Rhと複合化合物を作りやすい元素 M_xO_y を固定化体とし、この固定化体を介してRh粒子を担体に保持することにより、高温雰囲気に晒された場合でもRh粒子の凝集を抑制することが可能となる。

図面の簡単な説明

[0012] [図1]図1は、本発明の実施形態による排気ガス浄化用触媒の表面の状態を拡大して示す概略図である。

[図2]図2は、図1の要部を拡大した概略図である。

[図3]図3のうち、(a)は本発明の実施形態による排気ガス浄化用触媒を示す概略図、(b)は(a)の排気ガス浄化用触媒を高温状態に保持したときの状態を示す概略図である。

[図4]図4のうち、(a)は比較例による排気ガス浄化用触媒を示す概略図、(b)は(a)

の排気ガス浄化用触媒を高温状態に保持したときの状態を示す概略図である。

発明を実施するための最良の形態

[0013] 以下、本発明の実施形態を図面に基づき説明する。

[0014] [触媒の構成]

本発明の実施形態による排気ガス浄化用触媒1は、図1に示すように、多孔質酸化物からなる担体3と、該担体3に担持され、ロジウムと複合酸化物を形成することが可能な固定化体5と、ロジウムからなり、かつ、その少なくとも一部が固定化体5に固定された貴金属粒子7とを備えている。

[0015] 図1では、固定化体5を模式的に逆三角形で示している。この固定化体5が貴金属粒子7と担体3との間に介在して、これら貴金属粒子7と担体3との結合強度を高く保持している。

[0016] [貴金属粒子]

貴金属粒子7としては、排気ガス浄化用触媒1において低温域から高い転化性能を有し、広い三元ウィンドウ幅を備え、雰囲気変動に対して非常に有効な元素であるロジウム(Rh)の粒子を採用する。

[0017] Rh粒子(貴金属粒子7)の粒径は、2～10nmが好ましい。ここで、Rh粒子の粒径が2nmよりも小さいと、Rh粒子と固定化体5との接触面積が増える。このため、Rh粒子と固定化体5との境界部分に形成される第1の複合酸化物9が大きくなりすぎてしまい、場合によっては、Rh粒子の全てが第1の複合酸化物9になるおそれがある。よって、Rh粒子の粒径が、調整した直後に2nm以上であることが好ましい。一方、Rh粒子の粒径が10nmよりも大きいと、Rh粒子の表面積の合計が大きく低下し、排気ガスと接触するRh原子の数が相対的に少なくなるという問題がある。従って、Rh粒子の粒径は、2～10nmが好ましい。

[0018] また、温度が900℃の空気気流下で3時間以上の耐久試験を行った後において、Rh3d5軌道結合エネルギーの担体主成分により帯電補正を行ったXPS測定値が307.4～309.9eVであることが好ましい。

[0019] Rhの3d軌道結合エネルギーが高エネルギー側にシフトするとRhが高酸化状態となり、Rhが失活する要因となる。本発明では、Rh粒子の一部が固定化体5と複合酸

化物を形成しメタルのRhに対し高エネルギー状態となるが、大部分のRhは高活性な Rh_2O_3 もしくはメタルRhの状態である。結合エネルギーが309.9eV以上ではRhは高酸化状態となり活性が著しく低下する。Rhのメタル状態での結合エネルギーは307.4eVであり、307.4eV以上309.9eV以下の状態でRhは活性を維持していると考えられる。

[0020] [担体]

担体3としては、 ZrO_2 及び TiO_2 の少なくともいずれかを40wt%以上含む多孔質酸化物を好適に用いることができる。

[0021] 担体3として、Rhとの複合化合物が生成可能な物質を用いると、Rhが高温条件下で担体と複合化合物を形成して失活し、性能が低下する。この代表的な例がアルミナである。このため、担体3は、Rhと複合酸化物を生成しにくい物質であることが条件となる。具体的には、担体3として ZrO_2 及び TiO_2 の少なくともいずれかを主成分とする担体を好適に用いることができる。

[0022] [固定化体]

固定化体5は、貴金属粒子7であるロジウム粒子と複合酸化物を形成可能であることが必要であり、さらに、担体3と複合酸化物を形成可能であることが好ましい。

[0023] 具体的には、固定化体5は、Rhと親和性を有する Al_2O_3 及び CeO_2 の少なくともいずれかを含むものであることが好ましい。

[0024] 図2に示すように、固定化体5は、貴金属粒子7と担体3とに跨って形成されており、固定化体5と貴金属粒子7との境界部分(周囲を破線で囲った斜線部で示す部位)B1に、第1の複合酸化物9が形成されている。また、固定化体5と担体3との境界部分(周囲を破線で囲った斜線部で示す部位)B2に、第2の複合酸化物11が形成されている。

[0025] 前記第1の複合酸化物9によって、貴金属粒子7を固定化体5に確実に固定させることができる。また、第2の複合酸化物11によって、固定化体5を担体3に固定することができる。これらの第1の複合酸化物9及び第2の複合酸化物11によって、貴金属粒子7を固定化体5を介して担体3に確実に固定させることができる。

[0026] 貴金属粒子7をRhからなる粒子とした場合、このRh粒子の触媒性能が劣化する要

因は、(1)Rhが酸化して生成された Rh_2O_3 が、担体3である Al_2O_3 中へ固溶することによる触媒活性の低下、及び(2)高温状態における貴金属粒子7の移動による表面積減少による触媒活性の低下の2つが主な要因である。

[0027] ここで、本発明の実施形態では、固定化体5には、高酸化状態のRhを形成することが可能な元素(例えば、 Al_2O_3 等)を微量用いている。この固定化体5を介して担体3上でRh粒子を固定化することによって、高温時のシンタリングによる貴金属粒子7の凝集を抑制し、高温状態に晒されたのちでも高い触媒性能を維持する触媒1を提供することができる。

[0028] また、Rhと固定化体5とのモル比は、0.01～10であることが好ましい。

[0029] このモル比が10より大きいと、高酸化状態となるRhが増えて触媒活性が低下する。また、0.01より小さいと、固定化体5としての機能を発揮できずRh粒子の熱による凝集を抑制することができない。このように、本実施形態においては、固定化体5とRh粒子の比を制御し、Rh粒子の一部が固定化体5と複合酸化物を形成しながらRh自体の触媒活性が低下しない範囲を見出しアンカー材として機能すること、即ち、Rh粒子が移動せず、かつ失活しないことを見いだした。

[0030] なお、多孔質酸化物が一つ以上の複合酸化物である場合には担体3としての合計のモル数に対する比とする。

[0031] また、担体3の表面に存在するロジウムと固定化体5とのモル比は、0.5～5.0が好ましい。

[0032] このモル比が0.5未満の場合は、Rh粒子を担体3上に十分に固定することが困難で、Rh粒子のシンタリングが発生しやすくなる。その一方、モル比が5よりも大きい場合は、Rh粒子に対し固定化体5の量が過剰となり、Rh粒子が高酸化状態となりやすくなって、失活の要因となる。従って、ロジウムと固定化体5とのモル比は、0.5～5.0が好ましい。

[0033] また、担体3の表面にRh粒子と固定化体5とを同時にしくは逐次に担持する場合には、Rh粒子と固定化体5とのモル比は0.75～1.5であることが更に好ましい。これはRh粒子と固定体Bとがほぼ同じモルで存在する場合に、最もRh粒子の凝集抑制効果が発揮されるためである。

- [0034] また、共沈法などで固定化体5を多孔質酸化物の担体3を形成する過程で混合する場合には、Rhと固定化体5とのモル比は3.0～5.0であることが更に好ましい。これは前記の場合と異なり、固定化体5が全て担体3の表面に析出しているわけでないため、前記の場合に対して固定化体5の最適量が多く必要となるためであると考えられる。
- [0035] 多孔質酸化物の担体3上にRh粒子を担持した場合、一般的に調整直後のCOパルス法により求めたRh粒子の表面積は $300\text{m}^2/\text{g}$ 程度となる。これに対し、 900°C の空気気流下において3時間以上の耐久処理を行うと、Rhのシンタリング及び高酸化化による失活などにより、CO吸着量は著しく低下して $25\text{m}^2/\text{g}$ 以下となる。
- [0036] これに対し、ロジウムと固定化体5とのモル比を0.5～5にして触媒を調整した場合、 900°C の空気気流下において3時間以上の耐久処理を行っても、Rhの表面積は $50\text{m}^2/\text{g}$ 以上を維持する。これは本発明による調製を行わなかった場合に対し、その表面積は2倍以上となる。
- [0037] 一般的に、貴金属粒子7を含む触媒1の活性は、その貴金属粒子の表面積に比例するため、耐久処理後の貴金属粒子の表面積が2倍以上となることで、本発明による調製を行わなかった場合と比較して、Rh使用量を大幅に削減することが可能となる。
- [0038] そして、固定化体5が貴金属粒子7を担体3に固定させるアンカーとして機能するためには、(1)Rh粒子が固定化体5上に配置されていること、(2)固定化体5の一部はRh粒子と第1の複合酸化物9を形成していることが要件となる。ここで、固定化体5の一部としたのは、固定化体5の全部が第1の複合酸化物9を形成するとRh粒子の触媒活性が低下するからである。
- [0039] 次に、図3及び図4を用いて、本実施形態による排気ガス浄化用触媒と比較例による排気ガス浄化用触媒とが、それぞれ高温の酸化雰囲気中に晒された場合における貴金属粒子の挙動を説明する。
- [0040] まず、図3(a)に示すように、通常状態では貴金属粒子7は固定化体5を介して担体3に保持されている。そして、図3(b)に示すように、高温の酸化雰囲気中に晒された場合においても、貴金属粒子7は固定化体5を介して担体3に確実に保持されているため、貴金属粒子7が移動することない。

- [0041] しかし、図4(a)に示すように、固定化体5がない場合は、貴金属粒子7は担体3上を多少移動することができるため、高温の酸化雰囲気中に晒されると、図4(b)に示すように、複数の貴金属粒子7が凝集して粗大化する。これによって、触媒1として貴金属粒子の表面積の合計が低下することになり、触媒活性の低下を招くことになる。
- [0042] 次いで、本実施形態による排気ガス浄化用触媒の製造方法を簡単に説明する。
- [0043] (1)Rh粒子と固定化体5との境界部分に第1の複合酸化物9を形成する場合は、まず、担体3上に固定化体5を担持したのち、これらの担体3及び固定化体5の上にRhを担持するという方法を採用することができる。
- [0044] (2)また、Rh粒子と固定化体5との境界部分に第1の複合酸化物9を形成すると共に、固定化体5と担体3との境界部分に第2の複合酸化物11を形成する場合を説明する。
- [0045] まず、担体3上に固定化体5を担持すると共に、これら担体3と固定化体5に、第1の複合酸化物9及び第2の複合酸化物11を形成しておく。次に、前記固定化体5の第1の複合酸化物9上に、選択的にRh粒子を担持する。
- [0046] なお、この場合は、予め担体3中に均一に固定化体5が存在し、表面にも固定化体5が微粒かつ均一に存在していると考えられるため、Rh粒子を選択的に固定化体5上に配置する際に確率的に有利である。ただし、固定化体5は担体3との境界部分に第2の複合酸化物11を既に形成しているため、Rh粒子と複合酸化物を形成できる固定化体5の量は相対的に少なくなってしまう。このため、Rh粒子と固定化体5との比を大きくし、Rh粒子と固定化体5との境界面の面積を増やす必要がある。
- [0047] 次いで、実施例を通して、本発明を更に詳細に説明する。
- [0048] [実施例1]
- ZrO_2 (第一稀元素製、比表面積: $95\text{m}^2/\text{g}$) をイオン交換水中に分散させ、硝酸ロジウム水溶液(田中貴金属製、8.83wt%)及び硝酸アルミニウムをそれぞれ、Rh濃度が0.3wt%、 Al_2O_3 がRhとモル比で0.01となるように同時に吸着担持させた。これを濾過、蒸発乾固し、温度が 400°C の空気気流中で1時間焼成することにより実施例1の粉末を得た。
- [0049] [実施例2]

80wt%の ZrO_2 に、20wt%の La_2O_3 をドーブした担体3をイオン交換水中に分散させ、硝酸ロジウム水溶液(田中貴金属製、8.83wt%)及び硝酸アルミニウムをそれぞれ、Rh濃度が0.3wt%、 Al_2O_3 がRhとモル比で1.0となるように同時に吸着担持させた。これを濾過、蒸発乾固し、温度が400℃の空気気流中で1時間焼成することにより実施例2の粉末を得た。

[0050] [実施例3]

ZrO_2 —80wt%に、 Nd_2O_3 —19wt%、 Al_2O_3 —1wt%をドーブした担体3(共沈法により作成)をイオン交換水中に分散させ、硝酸ロジウム水溶液(田中貴金属製、8.83wt%)をRh濃度が0.3wt%となるよう吸着担持させた。これに水素化ホウ素ナトリウムをRhの3倍のモル量となるよう添加し、Rhを還元析出させ、濾過、水洗、蒸発乾固の後に、温度が400℃の空気気流中で1時間焼成することにより実施例3の粉末を得た。

[0051] [実施例4]

ZrO_2 —98wt%に Al_2O_3 を2wt%ドーブした担体3(共沈法により作成)をイオン交換水中に分散させ、硝酸ロジウム水溶液(田中貴金属製、8.83wt%)をRh濃度が0.3wt%となるよう吸着担持させた。これに水素化ホウ素ナトリウムをRhの3倍のモル量となるよう添加し、Rhを還元析出させ、濾過、水洗、蒸発乾固の後に、温度が400℃の空気気流中で焼成することで実施例4の粉末を得た。

[0052] [実施例5]

ZrO_2 をイオン交換水中に分散させ、硝酸ロジウム水溶液(田中貴金属製、8.83wt%)と硝酸セリウムをそれぞれ、Rh濃度が0.3wt%、 CeO_2 がRhとモル比で5.0となるよう吸着担持させた。これを、濾過、水洗、蒸発乾固の後に、温度が400℃の空気気流中で1時間焼成し、実施例5の粉末を得た。

[0053] [実施例6]

TiO_2 をイオン交換水中に分散させ、硝酸ロジウム水溶液(田中貴金属製、8.83wt%)と硝酸アルミニウムをそれぞれ、Rh濃度が0.3wt%、 Al_2O_3 がRhとモル比で10.0となるよう吸着担持させた。これを濾過、水洗、蒸発乾固の後に、温度が400℃の空気気流中で焼成し、実施例6の粉末を得た。

[0054] [実施例7]

(1)まず、 ZrO_2 —40wt%に La_2O_3 —60wt%をドープした担体3(共沈法により作成)を、タングステン酸アンモニウムを担持量が酸化物として5wt%となるよう溶解させた水溶液中に分散させ、吸着担持させた。これを濾過、水洗、蒸発乾固の後に、温度が400℃の空気気流中で焼成した。

[0055] (2)次に、(1)で得られた粉末をイオン交換水中に分散させ、これに硝酸ロジウム水溶液(田中貴金属製、8.83wt%)及び硝酸アルミニウムをRhが担体3に対しRh濃度が0.3wt%、 Al_2O_3 がRhに対しモル比で2となるよう吸着担持させた。これを濾過、水洗、蒸発乾固の後に、温度が400℃の空気気流中で焼成することにより実施例7の粉末を得た。

[0056] [実施例8]

(1)まず、 ZrO_2 を、酢酸バリウムを担持量が酸化物として5wt%となるよう溶解させた水溶液中に分散させ、吸着担持させた。これを濾過、水洗、蒸発乾固の後に、温度が400℃の空気気流中で焼成した。

[0057] (2)次に、(1)の粉末をイオン交換水中に分散させ、これに硝酸ロジウム水溶液(田中貴金属製、8.83wt%)及び硝酸アルミニウムをRh濃度が担体3に対し0.3wt%、 Al_2O_3 がRhに対しモル比で2となるよう吸着担持させた。これを濾過、水洗、蒸発乾固の後に、温度が400℃の空気気流中で焼成することにより実施例8の粉末を得た。

[0058] [実施例9]

(1)水:エタノール=1:1の混合分散溶液中に、ポリビニルピロリドン:55mmolと硝酸Rh水溶液:1.54mmolを投入して充分攪拌し、これにヒドラジンを加えて還元した。この溶液に206.1gの硝酸ジルコニル・2水和物と36.8gの硝酸アルミニウム・9水和物を投入し、充分に攪拌した後、沈殿剤として、15%TMAH(テトラメチルアンモニウムヒドロキシド)溶液をpH7.0まで滴下した。

[0059] (2)(1)を一晩の間熟成させた後、濾過と大量の純水による洗浄を繰り返した。これを、120℃で一昼夜乾燥し、温度が400℃の空気気流中で1時間焼成して実施例9の粉末を得た。

[0060] [実施例10]

ZrO_2 (第一稀元素製、比表面積 $95\text{m}^2/\text{g}$) 200gをイオン交換水中に分散させ、硝酸ロジウム水溶液(田中貴金属製、13.812wt%) 4.357g及び硝酸アルミニウム0.4375gを同時に吸着担持させた。Rhが0.3wt%、 Al_2O_3 がRhとモル比で0.1となるように同時に吸着担持させた。これを濾過、蒸発乾固し400℃空気気流中で1時間焼成することによりRhが0.3wt%、 Al_2O_3 がRhとモル比で0.1となるよう担持された実施例10の粉末を得た。

[0061] [実施例11]

ZrO_2 (第一稀元素製、比表面積 $95\text{m}^2/\text{g}$) 200gをイオン交換水中に分散させ、硝酸ロジウム水溶液(田中貴金属製、13.812wt%) 4.357g及び硝酸アルミニウムを2.187gを同時に吸着担持させた。Rhが0.3wt%、 Al_2O_3 がRhとモル比で0.5となるように同時に吸着担持させた。これを濾過、蒸発乾固し400℃空気気流中で1時間焼成することにより、Rhが0.3wt%、 Al_2O_3 がRhとモル比で0.5となるよう担持された実施例11の粉末を得た。

[0062] [実施例12]

ZrO_2 (第一稀元素製、比表面積 $95\text{m}^2/\text{g}$) 200gをイオン交換水中に分散させ、硝酸ロジウム水溶液(田中貴金属製、13.812wt%) 4.357g及び硝酸アルミニウムを3.281gを同時に吸着担持させた。Rhが0.3wt%、 Al_2O_3 がRhとモル比で0.75となるように同時に吸着担持させた。これを濾過、蒸発乾固し400℃空気気流中で1時間焼成することにより、Rhが0.3wt%、 Al_2O_3 がRhとモル比で0.75となるよう担持された実施例12の粉末を得た。

[0063] [実施例13]

ZrO_2 (第一稀元素製、比表面積 $95\text{m}^2/\text{g}$) 200gをイオン交換水中に分散させ、硝酸ロジウム水溶液(田中貴金属製、13.812wt%) 4.357g及び硝酸アルミニウムを4.375gを同時に吸着担持させた。Rhが0.3wt%、 Al_2O_3 がRhとモル比で1となるように同時に吸着担持させた。これを濾過、蒸発乾固し400℃空気気流中で1時間焼成することにより、Rhが0.3wt%、 Al_2O_3 がRhとモル比で1となるよう担持された実施例13の粉末を得た。

[0064] [実施例14]

(1)まず、逆ミセル法を用いた触媒調整を行った。界面活性剤としてポリエチレングリコール(5)モノー4-ノニルフェニルエーテル66gに、溶媒として、シクロヘキサン1000mlを加えて、0.15モル%/Lの界面活性剤を含む溶液を調整し、これを攪拌した。この溶液に硝酸ロジウム水溶液(田中貴金属製、13.812wt%)0.021gと硝酸アルミニウム9水和物0.033g及び純水16.14mlを加えて混合、攪拌した混合溶液を加え、約2時間攪拌し、RhとAlのイオンを含む逆ミセル溶液を調整した。

[0065] (2)次に、このRh-Al逆ミセル溶液にRhの還元剤として水素化ホウ素ナトリウムを0.0033g加え、さらに2時間攪拌してRhがメタル化しAlを含む分散液を得た。

[0066] (3)次に、逆ミセル溶液中に、25wt%のアンモニア水を25mlを滴下しミセル中のAlを不溶化し、さらに2時間攪拌した。

[0067] (4)ここで、金属酸化物前駆体としてジルコニウムイソプロポキシド2.65gにシクロヘキサン20mlを加えた混合溶液を調整し、これを(3)の分散液に滴下し、約2時間攪拌を行った。これによりミセル中でRhと水酸化Alを水酸化Zrで包接した。

[0068] (5) (4)で調整した混合溶液にメタノールを100ml加えてミセルを崩壊させ、約2時間攪拌した後濾過を行い、溶媒と分離した。得られた沈殿物をアルコールにより洗浄し余分な界面活性剤を除去した。この沈殿物を100℃で12時間乾燥し、次いで400℃の空気気流中で焼成を行った。この操作を繰り返すことにより、ZrO₂:1gに対しRhが0.3wt%担持され、RhとAlとのモル比が1.5となる実施例14の触媒粉末200gを得た。

[0069] [実施例15]

ZrO₂ (第一稀元素製、比表面積95m²/g) 200gをイオン交換水中に分散させ、硝酸ロジウム水溶液(田中貴金属製、13.812wt%)4.357g及び硝酸アルミニウムを8.749gを同時に吸着担持させた。Rhが0.3wt%、Al₂O₃がRhとモル比で2となるように同時に吸着担持させた。これを濾過、蒸発乾固し400℃空気気流中で1時間焼成することによりRhが0.3wt%、Al₂O₃がRhとモル比で2となるよう担持された実施例15の粉末を得た。

[0070] [実施例16]

ZrO₂ (第一稀元素製、比表面積95m²/g) 200gをイオン交換水中に分散させ、硝

酸ロジウム水溶液(田中貴金属製、13.812wt%)4.357g及び硝酸アルミニウムを17.49gを同時に吸着担持させた。Rhが0.3wt%、 Al_2O_3 がRhとモル比で2.5となるように同時に吸着担持させた。これを濾過、蒸発乾固し400℃空気気流中で1時間焼成することによりRhが0.3wt%、 Al_2O_3 がRhとモル比で2.5となるよう担持された実施例16の粉末を得た。

[0071] [比較例1]

硝酸ロジウム水溶液(8.85wt%、田中貴金属製)を溶解させたイオン交換水中に ZrO_2 (比表面積 $95\text{m}^2/\text{g}$)を分散させ、Rh濃度が0.3wt%となるように吸着担持させ、濾過、蒸発乾固させ、温度が400℃の空気気流中で焼成し、比較例1の粉末を得た。

[0072] [比較例2]

硝酸ジルコニウム2水和物を溶解させたイオン交換水中に $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (比表面積 $200\text{m}^2/\text{g}$)を分散させ、 ZrO_2 として5wt%となるように吸着担持させ、濾過、蒸発乾固させ、温度が400℃の空気気流中で焼成した。硝酸ロジウム水溶液(8.85wt%、田中貴金属製)を含むイオン交換水中にこの粉末を分散させてRh濃度が0.3wt%となるよう吸着担持させ、濾過、蒸発乾固させて、温度が400℃の空気気流中で焼成して比較例2の粉末を得た。

[0073] [比較例3]

共沈法により作成した ZrO_2 と CeO_2 とを、2:8の重量比で含む担体3を作成した。硝酸ロジウム水溶液(8.85wt%、田中貴金属製)を含むイオン交換水中に、この粉末を分散させてRhが0.3wt%となるよう吸着担持させ、濾過、蒸発乾固させ、温度が400℃の空気気流中で焼成して比較例3の粉末を得た。

[0074] [コート処理]

実施例1～16及び比較例1～3で得られた触媒粉末500gと、重量比が10wt%のジルコニアゾル(第一稀元素製)500gとを磁性ポットに投入し、アルミナボールとともに振とう粉砕し、触媒スラリーを得た。

[0075] 更に、この触媒スラリーをコージェライト製のハニカム担体(900セル/2.5ミル)に投入し、空気流にて余剰スラリーを除去し、温度120℃にて乾燥し、温度が400℃の空

気気流中で焼成して、実施例1～16及び比較例1～3の触媒を得た。

[0076] なお、触媒のコート量は各実施例、比較例ともに100g/Lとなるようコート量を調整した。

[0077] [耐久処理]

次いで、触媒を、温度が900℃で時間が3hrの空気気流下で焼成することにより、耐久処理を行った。

[0078] [触媒の性能評価]

前述の耐久処理によって得られた触媒の一部をくり抜き、40ccとして、900℃で3時間の耐久性能試験(NO_x-T50)による評価を実施した。その耐久性能試験で用いた反応ガスの条件を下記表1に示す。

[表1]

ガス組成	ストイキ
Z値(-)	1.000
A/F(-)	14.5
NO(ppm)	1000
CO(%)	0.6
H ₂ (%)	0.2
O ₂ (%)	0.6
CO ₂ (%)	13.9
HC(ppmC)	1665
H ₂ O(%)	10
N ₂ (バランス)	残部
ガス流量	40L/分

[0079] また、前記実施例1～16、及び比較例1～3の触媒組成や試験結果を表2に示す。

[表2]

	担体			Rh濃度[wt%]	固定化体 元素[対Rhモル比]	その他 添加元素	NOx-T50 [°C]	Rh3d5-結合 エネルギー[eV]	Rh粒子の表面積 [m ² /g]
	元素1[wt%]	元素2[wt%]	元素3[wt%]						
実施例1	ZrO ₂ -100			0.3	Al ₂ O ₃ -0.01	-	250	309.6	36.2
実施例2	ZrO ₂ -80	La ₂ O ₃ -20		0.3	Al ₂ O ₃ -1	-	235	309.4	67.5
実施例3	ZrO ₂ -80	Nd ₂ O ₃ -19	Al ₂ O ₃ -1	0.3	←担体に含まれる	-	225	309.5	68.5
実施例4	ZrO ₂ -98	Al ₂ O ₃ -2		0.3	←担体に含まれる	-	230	309.6	67.8
実施例5	ZrO ₂ -100			0.3	CeO ₂ -5	-	225	309.8	65.0
実施例6	TiO ₂ -100			0.3	Al ₂ O ₃ -10	-	250	309.8	55.0
実施例7	ZrO ₂ -40	La ₂ O ₃ -60		0.3	Al ₂ O ₃ -2	WO ₃ -5	235	309.8	57.0
実施例8	ZrO ₂ -100			0.3	Al ₂ O ₃ -0.5	BaO-5	230	309.4	53.0
実施例9	ZrO ₂ -95	Al ₂ O ₃ -5		0.5	←担体に含まれる	-	225	309.8	51.0
実施例10	ZrO ₂ -100			0.3	Al ₂ O ₃ -0.1		248	306.6	39.9
実施例11	ZrO ₂ -100			0.3	Al ₂ O ₃ -0.5		235	309.7	52.2
実施例12	ZrO ₂ -100			0.3	Al ₂ O ₃ -0.75		234	309.7	55.1
実施例13	ZrO ₂ -100			0.3	Al ₂ O ₃ -1		232	309.8	65.5
実施例14	ZrO ₂ -100			0.3	Al ₂ O ₃ -1.5		228	309.8	60.0
実施例15	ZrO ₂ -100			0.3	Al ₂ O ₃ -2		240	309.8	52.0
実施例16	ZrO ₂ -100			0.3	Al ₂ O ₃ -4.0		242	309.8	51.0
比較例1	ZrO ₂ -100	-	-	0.3	-		260	309.8	23.0
比較例2	Al ₂ O ₃ -95	ZrO ₂ -5	-	0.3	-		270	315.2	35.0
比較例3	ZrO ₂ -20	CeO ₂ -80	-	0.3	-		260	311.3	36.0

[0080] なお、表2で示した、Rh3d5軌道結合エネルギーを測定したときの測定条件を表3に示す。

[表3]

装置名	複合表面分析装置 PHI製 ESCA-5600
X線源	Mg-K α 線(1253.6eV) 300W
測定深さ	約4nm(光電子取り出し角度45°)
測定エリア	2mm×0.8mm
前処理	メノール・乳酸にて粉碎後、手動にて圧粉したもの
帯電補正	各担体主成分のピークトップの結合エネルギー値から帯電補正を行う 例1：担体主成分がZrO ₂ の場合、Zr3d5のピークトップの結合エネルギーを182.2eVとして補正した。 例2：担体主成分がAl ₂ O ₃ の場合、Al2pのピークトップの結合エネルギーを74.7eVとして補正した。

[0081] 表2の結果から、NO_x-T50評価においては、実施例1～16の方が比較例1～3

よりも優れていることが判明した。これによって、固定化体5を介して貴金属粒子7と担体3とを結合させた触媒1の方が、固定化体5がない触媒1よりも、貴金属粒子7同士の凝集が抑制されることが判る。

[0082] また、Rh3d5軌道結合エネルギーの測定結果においても、実施例1～16の方が比較例1～3よりも優れていることが判明した。

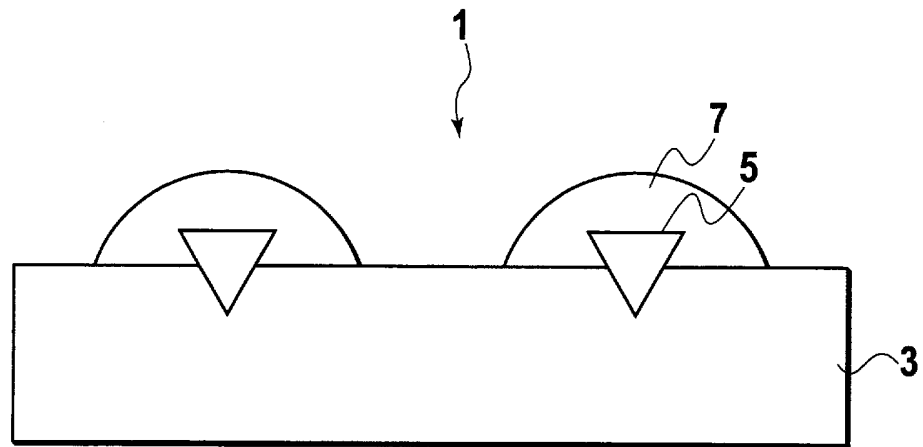
産業上の利用の可能性

[0083] 本発明に係る排気ガス浄化用触媒は、例えば、四輪車や二輪車等の車両に好適に利用することができる。そして、高温に長時間晒されても高い触媒性能を維持することができる。

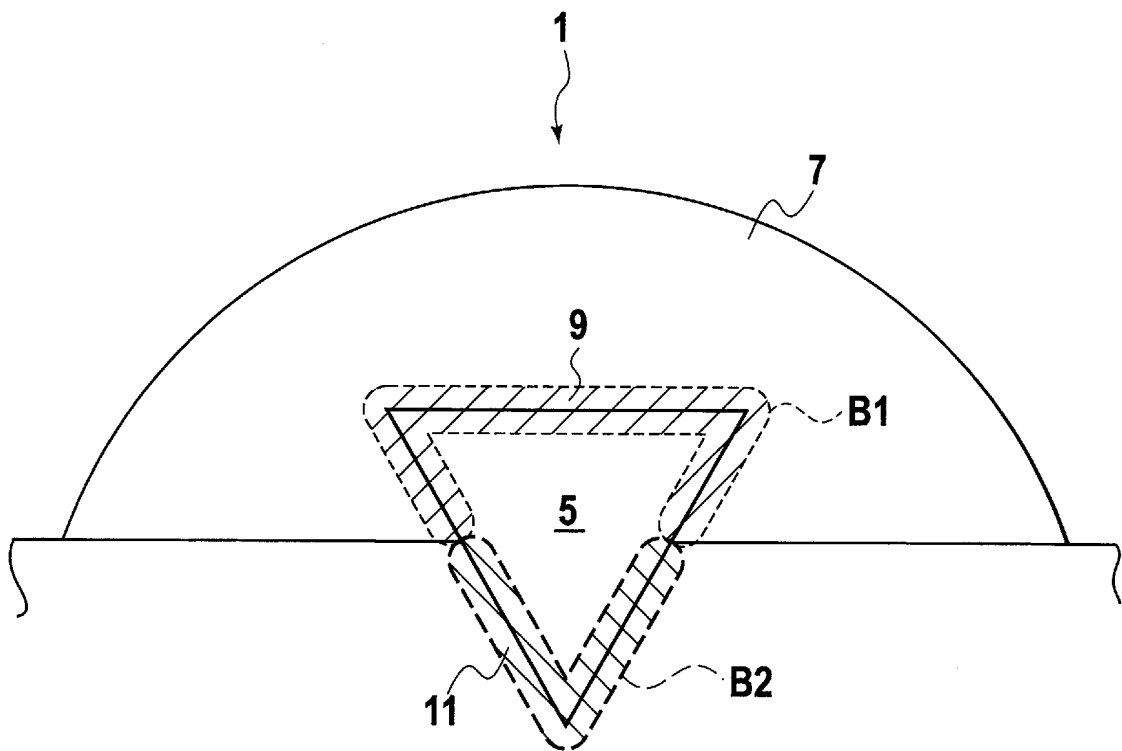
請求の範囲

- [1] 多孔質酸化物からなる担体と、該担体に担持され、ロジウムと複合酸化物を形成することが可能な固定化体と、ロジウムからなり、かつ、その少なくとも一部が固定化体に固定された貴金属粒子とを有し、前記貴金属粒子と固定化体との境界部分に第1の複合酸化物を形成したことを特徴とする排気ガス浄化用触媒。
- [2] 前記固定化体は、前記担体と複合酸化物を形成することが可能であり、固定化体と担体との境界部分に第2の複合酸化物を形成したことを特徴とする請求項1に記載の排気ガス浄化用触媒。
- [3] 前記貴金属粒子の粒径は、2～10nmであることを特徴とする請求項1に記載の排気ガス浄化用触媒。
- [4] 温度が900℃の空気気流下で3時間以上の耐久処理を施した後において、Rh3d 5軌道結合エネルギーの担体主成分により帯電補正を行ったXPS測定値が307. 4～309. 9eVであることを特徴とする請求項1に記載の排気ガス浄化用触媒。
- [5] 前記貴金属粒子のロジウムと固定化体とのモル比は、0. 01～10であることを特徴とする請求項1に記載の排気ガス浄化用触媒。
- [6] 前記担体は、 ZrO_2 及び TiO_2 の少なくともいずれかを40wt%以上含むことを特徴とする請求項1に記載の排気ガス浄化用触媒。
- [7] 前記固定化体は、 Al_2O_3 及び CeO_2 の少なくともいずれかを含むことを特徴とする請求項1に記載の排気ガス浄化用触媒。
- [8] 前記貴金属粒子のロジウムと固定化体とのモル比は、0. 5～5であることを特徴とする請求項1に記載の排気ガス浄化用触媒。

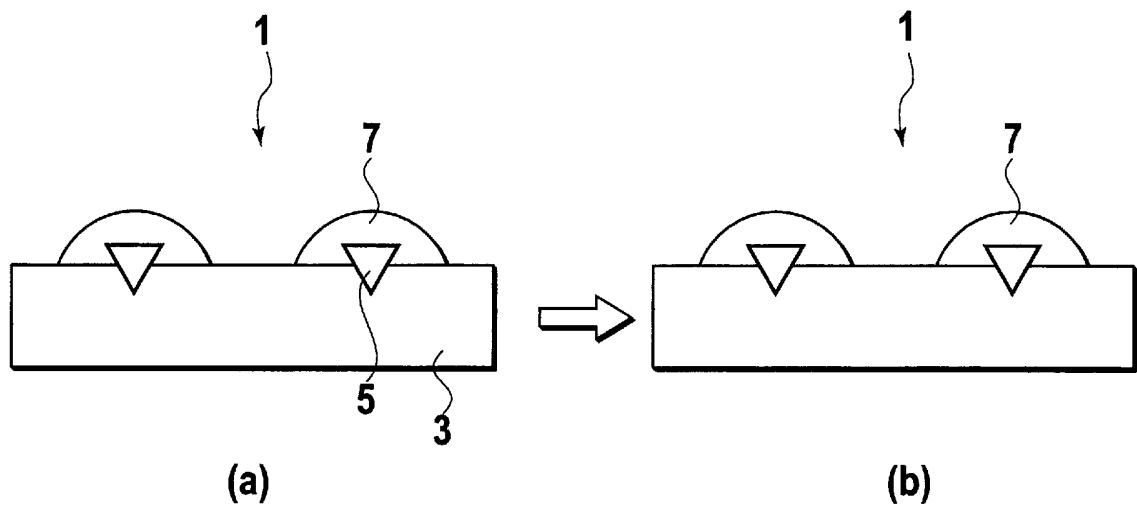
[図1]



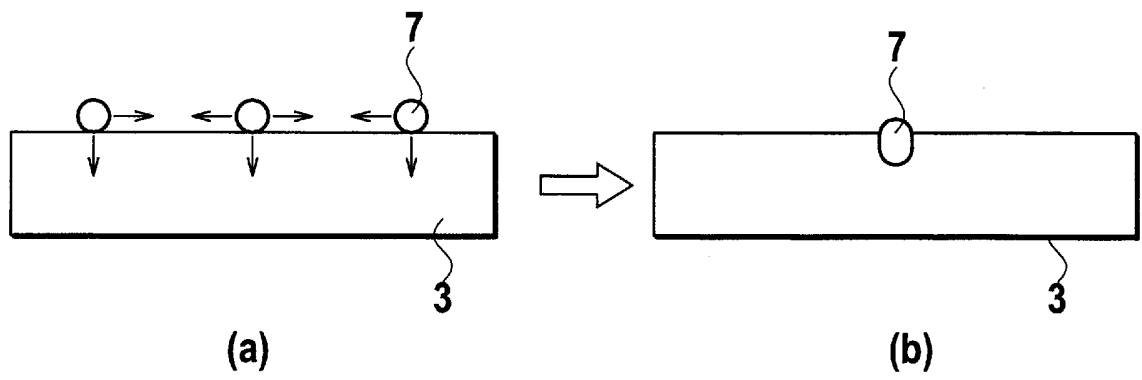
[図2]



[図3]



[図4]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2006/308539

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER B01J23/46 (2006.01), B01D53/94 (2006.01), B01J23/58 (2006.01), B01J23/63 (2006.01), B01J23/64 (2006.01), F01N3/28 (2006.01) 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) B01J23/46 (2006.01), B01D53/94 (2006.01), B01J23/58 (2006.01), B01J23/63 (2006.01), B01J23/64 (2006.01), F01N3/28 (2006.01) 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 1996-2006 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2006 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2006 Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2005-028334 A (Mazda Motor Corp.), 03 February, 2005 (03.02.05), Claim 1; Par. Nos. [0011] to [0013], [0030], [0035] to [0039] (Family: none)	1-2, 6-7 3-5, 8
X Y	JP 2004-174490 A (Mazda Motor Corp.), 24 June, 2004 (24.06.04), Claim 1; Par. Nos. [0013], [0041] to [0043], [0062] to [0063] (Family: none)	1-2, 6-7 3-5, 8
P, X	JP 2005-334791 A (Toda Kogyo Kabushiki Kaisha), 08 December, 2005 (08.12.05), Claim 1; Par. Nos. [0028] to [0029] (Family: none)	1-2, 6-7
☐ 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 23 June, 2006 (23.06.06)		Date of mailing of the international search report 04 July, 2006 (04.07.06)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer
Facsimile No.		Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. B01J23/46 (2006.01), B01D53/94 (2006.01), B01J23/58 (2006.01), B01J23/63 (2006.01), B01J23/64 (2006.01), F01N3/28 (2006.01)											
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 (IPC)) Int.Cl. B01J23/46 (2006.01), B01D53/94 (2006.01), B01J23/58 (2006.01), B01J23/63 (2006.01), B01J23/64 (2006.01), F01N3/28 (2006.01)											
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 <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2006年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2006年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2006年</td> </tr> </table>				日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2006年	日本国実用新案登録公報	1996-2006年	日本国登録実用新案公報	1994-2006年
日本国実用新案公報	1922-1996年										
日本国公開実用新案公報	1971-2006年										
日本国実用新案登録公報	1996-2006年										
日本国登録実用新案公報	1994-2006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)											
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 請求の範囲の番号									
X Y	JP 2005-028334 A (マツダ株式会社) 2005.02.03, 請求項 1, 【0011】 — 【0013】、【0030】、【0035】 — 【0039】 (ファミリーなし)	1-2, 6-7 3-5, 8									
X Y	JP 2004-174490 A (マツダ株式会社) 2004.06.24, 請求項 1, 【0013】、 【0041】 — 【0043】、【0062】 — 【0063】 (ファミリーなし)	1-2, 6-7 3-5, 8									
P, X	JP 2005-334791 A (戸田工業株式会社) 2005.12.08, 請求項 1, 【0028】 — 【0029】 (ファミリーなし)	1-2, 6-7									
☐ 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 23.06.2006		国際調査報告の発送日 04.07.2006									
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号 100-8915 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) 吉田 直裕 電話番号 03-3581-1101 内線 3416	4G 3637								