

(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2017-192933

(P2017-192933A)

(43) 公開日 平成29年10月26日(2017.10.26)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>BO1J 23/68 (2006.01)</b>	BO1J 23/68 A	3G091
<b>BO1D 53/94 (2006.01)</b>	BO1D 53/94 245	4D148
<b>BO1J 23/89 (2006.01)</b>	BO1D 53/94 280	4G169
<b>FO1N 3/10 (2006.01)</b>	BO1J 23/89 A	
<b>FO1N 3/28 (2006.01)</b>	FO1N 3/10 A	

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 12 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2016-235680 (P2016-235680)	(71) 出願人	000005326 本田技研工業株式会社 東京都港区南青山二丁目1番1号
(22) 出願日	平成28年12月5日 (2016.12.5)	(71) 出願人	000006183 三井金属鉱業株式会社 東京都品川区大崎1丁目11番1号
(31) 優先権主張番号	特願2016-83001 (P2016-83001)	(74) 代理人	110002170 特許業務法人翔和国际特許事務所
(32) 優先日	平成28年4月18日 (2016.4.18)	(72) 発明者	堀村 弘幸 埼玉県和光市中央1丁目4番1号 株式会社 本田技術研究所内
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)	(72) 発明者	岩佐 晃子 埼玉県和光市中央1丁目4番1号 株式会社 本田技術研究所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 排気ガス浄化用触媒

(57) 【要約】

【課題】 経済性及び排気ガス浄化性能を両立している点で優れた排気ガス浄化用触媒を提供すること。

【解決手段】  $Y Mn_2 O_5$  を含む担体と、担体に担持されている  $Ag$  並びに  $Mn$  及び / 又は  $Ni$  とを含む触媒であって、

$Ag$  と  $Mn$  及び / 又は  $Ni$  とは、酸化物換算の質量比  $Ag_2 O / (MnO_2$  及び / 又は  $NiO)$  において  $1 / 9$  以上  $9 / 1$  以下となる量で担持されている、排気ガス浄化用触媒。前記担体と  $Ag$  との合計  $100$  質量%中、 $Ag$  が  $1$  質量%未満であることが好ましい。前記担体における  $Mn$  と  $Y$  とのモル比  $Mn / Y$  が  $2$  以下であることも好ましい。

【選択図】 なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

Y M n <sub>2</sub> O <sub>5</sub> を含む担体と、担体に担持されている A g 並びに M n 及び / 又は N i と、を含み、

A g と M n 及び / 又は N i とが、酸化物換算の質量比 A g <sub>2</sub> O / ( M n O <sub>2</sub> 及び / 又は N i O ) において 1 / 9 以上 9 / 1 以下となる量で担持されている、排気ガス浄化用触媒。

## 【請求項 2】

前記担体と A g との合計 1 0 0 質量 % 中、A g が 1 質量 % 未満である、請求項 1 記載の排気ガス浄化用触媒。

10

## 【請求項 3】

前記担体における M n と Y とのモル比 M n / Y が 2 以下である、請求項 1 又は 2 に記載の排気ガス浄化用触媒。

## 【請求項 4】

ガソリンエンジンから排出される排気ガスを浄化するために用いられる、請求項 1 ~ 3 の何れか 1 項に記載の排気ガス浄化用触媒。

## 【請求項 5】

前記排気ガス浄化用触媒中、前記担体の割合が 7 5 質量 % 以上である、請求項 1 ~ 4 の何れか 1 項に記載の排気ガス浄化用触媒。

20

## 【請求項 6】

前記担体中、Y M n <sub>2</sub> O <sub>5</sub> の割合が 5 0 質量 % 以上である、請求項 1 ~ 5 の何れか 1 項に記載の排気ガス浄化用触媒。

## 【請求項 7】

Y M n <sub>2</sub> O <sub>5</sub> を含む担体と、担体に担持されている A g 並びに M n 及び / 又は N i とを含む触媒粉末を用いて排気ガスを浄化する方法であって、

前記触媒粉末において、A g と M n 及び / 又は N i とが酸化物換算の質量比 A g <sub>2</sub> O / ( M n O <sub>2</sub> 及び / 又は N i O ) において 1 / 9 以上 9 / 1 以下となる量で担体に担持されている、排気ガスを浄化する方法。

30

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は Y M n <sub>2</sub> O <sub>5</sub> を含む排気ガス浄化用触媒に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

自動車やバイク（鞍乗型車両ともいう）等のガソリンエンジンやディーゼルエンジン等の内燃機関から排出される排気ガス中には H C、C O 等の有害成分が含まれている。従来、これらの有害成分を浄化して無害化する目的で酸化触媒が用いられている。このような酸化触媒として、P t、P d、R h 等の貴金属とアルミナ、セリア、ジルコニア又はこれらの複合酸化物とを任意に組み合わせたものが使用されている。

40

## 【0003】

また近年、マンガン酸イットリウム複合化合物（以下「Y M O」ともいう）として Y M n <sub>2</sub> O <sub>5</sub> を担体とし、これに銀を担持した排気浄化用触媒が報告されている。特許文献 1 には、複酸化物 Y <sub>1 - x</sub> A <sub>x</sub> M n <sub>2 - z</sub> B <sub>z</sub> O <sub>5</sub>（式中、A は L a、S r、C e、B a、C a、S c、H o、E r、T m、Y b、L u 又は B i であり、B は C o、F e、N i、C r、M g、T i、N b、T a、C u 又は R u であり、0 . 5 X 0 であり、1 Z 0 である）と、該複酸化物 Y <sub>1 - x</sub> A <sub>x</sub> M n <sub>2 - z</sub> B <sub>z</sub> O <sub>5</sub> に担持されている A g、P t、

50

Au、Pd、Rh、Cu及びMnからなる群から選択される少なくとも一種の原子とを有する排気ガス浄化用触媒が記載されている。特許文献1の実施例には、 $Y Mn_2 O_5$ からなる担体粉末に、Ag又はMnをそれぞれ単独で担持させた排気ガス浄化用触媒が記載されている。

【0004】

また特許文献2には、AサイトがYを含み、BサイトがMnを含む、 $Dy Mn_2 O_5$ 構造をとる結晶からなり、BサイトとAサイトの組成比B/Aが2より大きい複酸化物を含むことを特徴とする排気ガス浄化用触媒が記載されている。特許文献2には、排気ガス浄化用触媒における複酸化物がAgを担持してもよいことが記載されている。

また特許文献3には、 $Y Mn O_3$ を含む担体に銀を担持させた排気ガス浄化用触媒が記載されている。

10

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献1】WO2012/093599号パンフレット

【特許文献2】特開2013-233541号公報

【特許文献3】WO2012/093600号パンフレット

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

しかしながら、特許文献1～3に記載の触媒は、高価なAgを使用するために、原料コストを低減しながら優れた排気ガス浄化性能を発揮する点で十分なものではなかった。

20

【0007】

本発明の課題は、前述した従来技術が有する種々の欠点を解消し得る排気ガス浄化用触媒を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明は、 $Y Mn_2 O_5$ を含む担体と、担体に担持されているAg並びにMn及び/又はNiとを含み、

AgとMn及び/又はNiとが、酸化物換算の質量比 $Ag_2 O / (MnO_2$ 及び/又は $NiO)$ において1/9以上9/1以下となる量で担持されている、排気ガス浄化用触媒を提供するものである。

30

【発明の効果】

【0009】

本発明によれば、経済性及び排気ガス浄化性能を両立している点で優れた排気ガス浄化用触媒が提供される。

【発明を実施するための形態】

【0010】

以下本発明を、その好ましい実施形態に基づき説明する。

本実施形態の排気ガス浄化用触媒は、 $Y Mn_2 O_5$ を含む担体を有する。本明細書において、担体とは、触媒を担持する機能のみならず、それ自体が排気ガス浄化作用を有するものを許容する。本実施形態の排気ガス浄化用触媒は例えば粉末状の形態を有している。

40

【0011】

$Y Mn_2 O_5$ としては、その製造方法に限定されず、また任意の市販品を用いることができる。 $Y Mn_2 O_5$ の製造方法の例としては、WO2012/093599号パンフレットに記載されている方法と同様の方法が挙げられる。すなわち、原料として $Y_2 O_3$ 及び $MnO_2$ をY/Mnの原子比が1/2となるように秤取し、ボールミル等を用いて好ましくは3時間以上粉碎・混合する。その後、大気雰囲気下、好ましくは800以上1100以下、より好ましくは850以上950以下で好ましくは1時間以上24時間以下、より好ましくは4時間以上10時間以下焼成することにより複酸化物 $Y Mn_2 O_5$

50

を得る方法を挙げることができる。

【0012】

本実施形態の排気ガス浄化用触媒が、 $Y Mn_2 O_5$ を含むことは、例えば、排気ガス浄化用触媒をX線回折測定に供することにより確認できる。例えば、線源としてCuK $\alpha$ を用いた排気ガス浄化用触媒のX線回折測定において、 $2\theta = 28$ 度以上30度以下、30度以上32度以下、及び33度以上35度以下の範囲にそれぞれ $Y Mn_2 O_5$ の(121)面、(211)面、(130)面に由来するピークが観察された場合、排気ガス浄化用触媒が、 $Y Mn_2 O_5$ を含むといえる。また排気ガス浄化用触媒において $Y Mn_2 O_5$ が担体としてAg、Mn、Niを担持していることは例えば、触媒中に $Y Mn_2 O_5$ の存在を確認したことを前提として、X線光電子分光法により測定される粉末表面に存在する全ての金属原子のモル数に対するAg、Mn、Niの各モル数の比率(モル分率)がそれぞれ、ICP発光分光分析法により測定される排気ガス浄化用触媒をアルカリ溶解等で溶解して得られる溶液中の全ての金属原子のモル数に対するAg、Mn、Niの各モル数の比率(モル分率)よりも大きいことを確認することにより確認できる。

10

【0013】

$Y Mn_2 O_5$ を含む担体は、通常粉末状である。その平均粒子径( $D_{50}$ )としては、Ag、Mn、Niの担持量を適量としやすい観点、及び、排気ガス浄化用触媒としての用途に適したものである観点から、 $1\mu m$ 以上 $20\mu m$ 以下であることが好ましく、 $5\mu m$ 以上 $15\mu m$ 以下であることがより好ましい。平均粒子径( $D_{50}$ )はレーザー回折・散乱式粒度分布測定法による積算体積50%粒径であり、例えばレーザー回折粒子径分布測定装置用自動試料供給機(日機装株式会社製「Microtrac SDC」)を用い、サンプル粉末を水溶性溶媒に投入し、40%の流速中、40Wの超音波を360秒間照射した後、日機装株式会社又はマイクロトラック社製のマイクロトラックMT3300IIを用いて測定される。測定条件は、粒子屈折率1.5、粒子形状真球形、溶媒屈折率1.3、セットゼロ30秒、測定時間30秒、2回測定の平均値として求める。

20

【0014】

前記 $Y Mn_2 O_5$ を含む担体におけるMnとYとのモル比Mn/Yは2以下であることが好ましい。具体的には、モル比がMn/Yが2以下である担体とは、例えば $Y Mn_2 O_5$ そのもの又は $Y Mn_2 O_5$ に加えてYが余剰に存在するものである。Yが存在するとY自身が備えるHC吸着サイトによって、 $Y Mn_2 O_5$ だけでなくYによるHC吸着性が発揮され、Mn/Yが2超であるYMOに比べてHC浄化性能に優れると考えられる。また $Y Mn_2 O_5$ そのものも、安定性等の理由から、Mn/Yが2超であるYMOに比べてHC浄化性能に優れると考えられる。一方、Mn/Yは、担体における $Y Mn_2 O_5$ の比率を一定量維持することで高比表面積を維持し本実施形態の触媒の排気ガス浄化作用を高める観点から、1以上であることが好ましく、1.5以上であることがより好ましい。担体におけるMnとYとのモル比はICP発光分光分析法又は蛍光X線分析法により測定できる。なお、通常は $Y Mn_2 O_5$ からなる担体はMn/Yが2となるよう設計される。

30

【0015】

また好ましくは、本実施形態の排気ガス浄化用触媒は、特許文献2に記載されているような、モル比Mn/Yが2超であるマンガン酸イットリウム複合化合物を実質的に含まない。具体的には、本実施形態の排気ガス浄化用触媒は、モル比Mn/Yが2超であるマンガン酸イットリウム複合化合物の含有量が触媒中、耐熱性の観点から例えば20質量%以下、特に10質量%以下であることが好ましい。

40

【0016】

本実施形態の排気ガス浄化用触媒中、担体の割合は、75質量%以上であることが $Y Mn_2 O_5$ 自身による排気ガス浄化作用を発揮させる観点から好ましく、95質量%以下であることが、担体に担持させるAg、Mn、Ni及び、必要に応じてそれらを担持させるために使用されるバインダーの量を一定量以上として排気ガス浄化用触媒における密着強度や排気ガス浄化作用を高める観点から好ましい。この観点から、本実施形態の排気ガス浄化用触媒中、担体の割合は、85質量%以上95質量%以下であることが好ましい。

50

## 【0017】

担体中、 $Y Mn_2 O_5$ の割合は、50質量%以上であることが $Y Mn_2 O_5$ による良好な排気ガス浄化用触媒を十分発揮できる観点から好ましい。担体中、 $Y Mn_2 O_5$ の割合は高ければ高いほど好ましく、例えば70質量%以上、さらには80質量%以上であることが好ましい。担体中の $Y Mn_2 O_5$ の割合は、排気ガス浄化用触媒中の $Y Mn_2 O_5$ の含有量をX線回折による最強線（最も強度の強いピーク）の強度比により測定し、担体の量に対する比率を求めることで得ることができる。担体の量は、X線回折測定法やX線光電子分光法、ICP-AES等により担体に担持されている金属量を測定し、この担持されている金属の量を全体から引くことにより測定することができる。

## 【0018】

本実施形態の排気ガス浄化用触媒の特徴の一つに、Agの担持量が少ないことが挙げられる。具体的には、Agの担持量は、前記担体とAgとの合計100質量%中、Agが1質量%未満である。Agは高価であり、本実施形態の排気ガス浄化用触媒は、後述するように $Y Mn_2 O_5$ にAgとともに特定の金属を含有させることにより、Agの使用量をこのように少なくしても排気ガス浄化作用が高いものである。これに対し、特許文献1及び2では、担体にAgを担持させた多くの実施例において、担体とAgとの合計100質量%中、Agが5質量%又は5.57質量%となっており、この割合は最も少ない実施例（特許文献記載の実施例22）においても2質量%である。このように、 $Y Mn_2 O_5$ を含む担体におけるAgの担持量を小さくした場合の排気ガス浄化作用を高めるための技術は、特許文献1及び2では検討されておらず、本発明者らによって初めて検討されたものである。なお、ここでいうAgの量はAgメタル換算の量である。

## 【0019】

排気ガス浄化用触媒中Agの量は、担体とAgとの合計100質量%中、0.05質量%以上であることが、Agと特定の金属とを組み合わせることによる排気ガス浄化作用の向上効果を高める観点から好ましい。またAgの量は、担体とAgとの合計100質量%中、1質量%未満であることが原料コストを低減させ、Agを特定の金属と組み合わせる経済的効果が高まることから好ましい。これらの観点から、排気ガス浄化用触媒中Agの量は、担体とAgとの合計100質量%中、0.08質量%以上0.98質量%以下であることがより好ましい。

## 【0020】

本発明者らは排気ガス浄化用触媒中Agの量を低減しながら触媒の排気ガス浄化作用を維持する技術について鋭意検討した。その結果、Agの特定量を、特定の金属で置き換えた場合に、驚くべきことに置き換え前と比して排気ガス浄化作用が維持できることを知見した。具体的には、本実施形態の排気ガス浄化用触媒は、AgとMn及び/又はNiとが、酸化物換算の質量比 $Ag_2 O / (MnO_2 \text{ 及び/ 又は } NiO)$ において1/9以上9/1以下となる量で担体に担持されていることを特徴の一つとしている。本明細書中、酸化物換算の量である場合も、そうでない場合も、「Mn及び/又はNi」の量は、Mn及びNiの一方のみが担体に担持されている場合、その担持されている元素の量を指し、Mn及びNiの両方が担体に担持されている場合、担体に担持されたMn及びNiの合計量を指す。

## 【0021】

本実施形態の排気ガス浄化用触媒は、担体に担持されたAgと担体に担持されたMn及び/又はNiとの量比が、酸化物換算の質量比 $Ag_2 O / (MnO_2 \text{ 及び/ 又は } NiO)$ において1/9以上であることにより、Ag量を確保して排気ガス浄化性能を高めることができる。また、前記のAgと前記のMn及び/又はNiとの量比が前記の質量比において9/1以下であることにより、AgとMn及び/又はNiとを組み合わせることによる排気ガス浄化性能向上効果が得られる。これらの観点から、特に前記のAgと前記のMn及び/又はNiとの量比が、前記の酸化物換算の質量比 $Ag_2 O / (MnO_2 \text{ 及び/ 又は } NiO)$ において1/5以上5/1以下であることが好ましく、とりわけ、1/3以上3/1以下であることが好ましい。なお、ここでいう酸化物換算という記載は、排気ガス浄

10

20

30

40

50

化用触媒における担体に担持された A g 並びに M n 及び / 又は N i の存在形態を規定するものではない。排気ガス浄化用触媒において通常、担体に担持されている M n 又は N i はそれぞれ M n O<sub>2</sub> 又は N i O の形態で存在しているが、A g は金属メタルの状態で存在している。

**【 0 0 2 2 】**

担持されている M n 及び / 又は N i は、M n 又は N i のいずれか一方のみであってもよく、両方であってもよい。両方を担持する場合、両者の酸化物換算の質量比 ( M n O<sub>2</sub> / N i O ) は、1 / 3 以上 3 / 1 以下であることが H C と C O の浄化バランスの観点から好ましい。M n 又は N i のうち、M n を有する排気ガス浄化用触媒は H C の浄化作用が高く、N i を有する排気ガス浄化用触媒は C O の浄化作用が高い。

10

**【 0 0 2 3 】**

更に本実施形態の排気ガス浄化用触媒が、担体に担持された M n を含む場合、該担持された M n の量は、担体、A g、該 M n 及び必要に応じて含有される担体に担持された N i との合計 1 0 0 質量 % 中、0 . 0 6 質量 % 以上であることが、M n を用いることによる排気ガス浄化作用の向上効果を得る観点から好ましい。また担体に担持された M n の量は、担体、A g、該 M n 及び必要に応じて含有される担体に担持された N i との合計 1 0 0 質量 % 中、0 . 5 7 質量 % 以下であることが M n の添加量当たりの排気ガス浄化効果が高まることから好ましい。これらの観点から、担体に担持された M n の量は、担体、A g、該担持された M n 及び必要に応じて含有される担体に担持された N i との合計 1 0 0 質量 % 中、0 . 0 6 質量 % 以上 0 . 5 0 質量 % 以下であることがより好ましい。ここでいう A g

20

**【 0 0 2 4 】**

更に本実施形態の排気ガス浄化用触媒が、担体に担持された N i を含む場合、この N i の量は、担体、A g、N i 及び必要に応じて含有される担体に担持された M n との合計 1 0 0 質量 % 中、0 . 0 8 質量 % 以上であることが、N i を用いることによる排気ガス浄化作用の向上効果を得る観点から好ましい。またこの N i の量は、担体、A g、N i 及び必要に応じて含有される担体に担持された M n との合計 1 0 0 質量 % 中、0 . 7 1 質量 % 以下であることが N i を添加量当たりの排気ガス浄化効果が高まることから好ましい。これらの観点から、担体に担持された N i の量は、担体、A g、N i 及び必要に応じて含有される担体に担持された M n との合計 1 0 0 質量 % 中、0 . 0 8 質量 % 以上 0 . 7 0 質量 %

30

**【 0 0 2 5 】**

担体に担持された A g の量は、排気ガス浄化用触媒をアルカリ溶融等で溶解して得られる溶液中の A g の量を I C P - A E S で測定することにより測定できる。また、担体に担持された M n の量は、排気ガス浄化用触媒をアルカリ溶融等で溶解して得られる溶液中の Y 及び M n の量を I C P - A E S で測定し、X 線回折測定に基づいて得られる担体における Y : M n 比率に基づいて溶液中の M n の量から担体の M n 量を差し引くことにより測定できる。更に、担体に担持された N i の量は、排気ガス浄化用触媒をアルカリ溶融等で溶解して得られる溶液中の N i の量を I C P - A E S で測定することにより測定できる。

40

**【 0 0 2 6 】**

排気ガス浄化用触媒は、Y M n<sub>2</sub> O<sub>5</sub>、A g、M n ( M n O<sub>2</sub> )、N i ( N i O ) 以外に他の化合物を含有していてもよい。担体を構成する Y M n<sub>2</sub> O<sub>5</sub> 以外の化合物としては、例えば、Y M n O<sub>3</sub>、Y<sub>2</sub> M n<sub>2</sub> O<sub>7</sub> 等の Y M O 化合物が挙げられる。また、担体を構成する Y M n<sub>2</sub> O<sub>5</sub> 以外の化合物としては、Y M n<sub>2</sub> O<sub>5</sub> における Y の一部を他の元素、例えば特許文献 1 で記載されているように L a、S r、C e、B a、C a、S c、H o、E r、T m、Y b、L u 又は B i 等で置き換えた化合物や、M n の一部を他の元素、例えば特許文献 1 で記載されているように C o、F e、N i、C r、M g、T i、N b、T a、C u 又は R u 等で置き換えた化合物が挙げられる。また排気ガス浄化用触媒は、A g、M n、N i に加えて、P t、A u、P d、R h、C u が担体に担持されていてもよい。更

50

に、排気ガス浄化用触媒は、Ag、Mn、Niを $Y Mn_2 O_5$ に担持させるためのバインダーを用いていてもよく、その場合のバインダーとしては、アルミナゾル、ジルコニアゾル等の無機系水溶性溶液が用いられる。バインダーを用いる場合、その含有量としては、排気ガス浄化用触媒中、5質量%以上15質量%以下であることが、排気ガス浄化用触媒の触媒作用及び密着強度を損なわない観点から好ましい。

#### 【0027】

$Y Mn_2 O_5$ を含む担体にAg並びにMn及び/又はNiを担持させるには、Ag並びにMn及び/又はNiを含有する溶液に担体を浸漬させた後、乾燥させ、焼成させることが好ましい。Ag並びにMn及び/又はNiを含む溶液の調製に用いるAg、Mn及びNi塩としては、例えば、シュウ酸塩、酢酸塩、硝酸塩、アンミン錯体塩、塩化物等を用いる。溶媒としては、水等を用いることができる。焼成は大気雰囲気下で450以上600以下、1時間以上3時間以下行うことが好ましい。

#### 【0028】

以上のようにして担体にAg並びにMn及び/又はNiを担持させた排気ガス浄化用触媒は、900以上1150以下程度の高温に曝されても、安定した触媒能を示す。このような排気ガス浄化用触媒は、ガソリンエンジンやディーゼルエンジンなど化石燃料を動力源とする内燃機関の排気ガス浄化用触媒として、安定した高い排気ガス浄化性能を発揮することができる。特に本実施形態の排気ガス浄化用触媒は、その高い耐熱性から、自動車やバイク等のガソリンエンジンから排出される排気ガスを浄化するために用いられることが好ましい。本実施形態の排気ガス浄化用触媒は、排気ガス中の特に一酸化炭素(CO)及び/又は炭化水素(HC)の除去に有効に用いられる。

#### 【0029】

本実施形態の排気ガス浄化用触媒は、触媒支持体上に担持されている触媒層として用いることができる。この触媒支持体は、例えば、セラミックス又は金属材料からなる。また、触媒支持体の形状は、特に限定されるものではないが、一般的にはハニカム形状、板、ペレット、DPF等の形状であり、好ましくはハニカム又はDPFである。また、このような触媒支持体の材質としては、例えば、アルミナ( $Al_2 O_3$ )、ムライト( $3 Al_2 O_3 - 2 Si O_2$ )、コージェライト( $2 Mg O - 2 Al_2 O_3 - 5 Si O_2$ )、チタン酸アルミニウム( $Al_2 Ti O_5$ )、炭化ケイ素(SiC)等のセラミックスや、ステンレス等の金属材料を挙げることができる。

#### 【実施例】

#### 【0030】

以下、実施例により本発明を更に詳細に説明する。しかしながら本発明の範囲は、かかる実施例に制限されない。特に断らない限り、「%」は「質量%」を意味する。

#### 【0031】

##### 〔実施例1〕

$Y Mn_2 O_5$ 粉末(D<sub>50</sub>:10.0 $\mu$ m)、硝酸銀(AgNO<sub>3</sub>)、硝酸マンガン(II)6水和物(Mn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O)、および、無機系バインダー(ジルコニアゾル)をそれぞれ準備した。支持体として、ステンレス製メタルハニカム支持体(300セル、40mm×L60mm、容量75.4cc)を500で1時間焼成して支持体に付着した油分やゴミを取り除いておいた。

硝酸銀(AgNO<sub>3</sub>)2.377g及び硝酸マンガン(II)6水和物(Mn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O)0.600gに水215gを加え攪拌して硝酸銀及び硝酸マンガンの水溶液とし、この水溶液に $Y Mn_2 O_5$ 粉末179.46gを投入した。2時間攪拌後、無機系バインダーを57.14g加え、 $Y Mn_2 O_5$ 含有スラリーを得た。

#### 【0032】

次に、上記ステンレス製メタルハニカム支持体を $Y Mn_2 O_5$ 含有スラリーに浸漬した後、エアブローでセル中の余剰スラリーを除去し、乾燥させた後、大気雰囲気中で500、1時間焼成して触媒層を形成し、実施例1の排気ガス浄化用触媒を得た。作製した排気ガス浄化用触媒において、 $Y Mn_2 O_5$ の担持量は酸化物換算で触媒1L当たり133

．65gであった。また、担体におけるMnとYとのモル比Mn/Yは2であった。

得られた排気ガス浄化用触媒における担体(YMn<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)に担持されたAg、Mn及びNiの酸化物換算の質量比、担体(YMn<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)と担持されているAgとの合計100%中におけるAgの割合、並びに担体(YMn<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)、担持されているAg、Mn及びNiの合計100%中における担持されているMn及びNiの割合を表1に示す。なお、実施例1において排気ガス浄化用触媒中の担体の割合は89.1質量%であった(後述する実施例2~7も同様)。また、得られた排気ガス浄化用触媒において、Agが金属メタルとして存在し、YMn<sub>2</sub>O<sub>5</sub>に担持されたMnがMnO<sub>2</sub>として存在し、YMn<sub>2</sub>O<sub>5</sub>に担持されたNiがNiOとして存在していることを確認した(実施例2~7も同様)。

10

### 【0033】

#### 〔実施例2〕

硝酸銀(AgNO<sub>3</sub>)の量を1.321gとし、硝酸マンガン(II)6水和物(Mn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>・6H<sub>2</sub>O)の量を3.001gとした以外は、実施例1と同様にして排気ガス浄化用触媒を得た。得られた排気ガス浄化用触媒について、担体(YMn<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)に担持されたAg、Mn及びNiの酸化物換算の質量比、担体(YMn<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)と担持されているAgとの合計100%中におけるAgの割合、並びに担体(YMn<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)、担持されているAg、Mn及びNiの合計100%中における担持されているMn及びNiの割合を表1に示す。なお、担体におけるMnとYとのモル比Mn/Yは2であった。

20

### 【0034】

#### 〔実施例3〕

硝酸銀(AgNO<sub>3</sub>)の量を0.264gとし、硝酸マンガン(II)6水和物(Mn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>・6H<sub>2</sub>O)の量を5.402gとした以外は、実施例1と同様にして排気ガス浄化用触媒を得た。得られた排気ガス浄化用触媒について、担体(YMn<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)に担持されたAg、Mn及びNiの酸化物換算の質量比、担体(YMn<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)と担持されているAgとの合計100%中におけるAgの割合、並びに担体(YMn<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)、担持されているAg、Mn及びNiの合計100%中における担持されているMn及びNiの割合を表1に示す。なお、担体におけるMnとYとのモル比Mn/Yは2であった。

### 【0035】

#### 〔実施例4〕

硝酸マンガン(II)6水和物(Mn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>・6H<sub>2</sub>O)0.600gの代わりに、硝酸ニッケル(II)6水和物(Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>・6H<sub>2</sub>O)0.715gを用いた以外は、実施例1と同様にして排気ガス浄化用触媒を得た。得られた排気ガス浄化用触媒について、担体(YMn<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)に担持されたAg、Mn及びNiの酸化物換算の質量比、並びに、担体(YMn<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)と担持されている金属Xとの合計100%中における該金属Xの割合を表1に示す。なお、担体におけるMnとYとのモル比Mn/Yは2であった。

30

### 【0036】

#### 〔実施例5〕

硝酸銀(AgNO<sub>3</sub>)の量を1.321gとし、硝酸マンガン(II)6水和物(Mn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>・6H<sub>2</sub>O)0.600gの代わりに、硝酸ニッケル(II)3.576gを用いた以外は、実施例1と同様にして排気ガス浄化用触媒を得た。得られた排気ガス浄化用触媒について、担体(YMn<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)に担持されたAg、Mn及びNiの酸化物換算の質量比、担体(YMn<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)と担持されているAgとの合計100%中におけるAgの割合、並びに担体(YMn<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)、担持されているAg、Mn及びNiの合計100%中における担持されているMn及びNiの割合を表1に示す。なお、担体におけるMnとYとのモル比Mn/Yは2であった。

40

### 【0037】

#### 〔実施例6〕

硝酸銀(AgNO<sub>3</sub>)の量を0.264gとし、硝酸マンガン(II)6水和物(Mn(

50

$\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) 0.600 gの代わりに、硝酸ニッケル(II) 6.436 gを用いた以外は、実施例1と同様にして排気ガス浄化用触媒を得た。得られた排気ガス浄化用触媒について、担体( $\text{YMn}_2\text{O}_5$ )に担持されたAg、Mn及びNiの酸化物換算の質量比、担体( $\text{YMn}_2\text{O}_5$ )と担持されているAgとの合計100%中におけるAgの割合、並びに担体( $\text{YMn}_2\text{O}_5$ )、担持されているAg、Mn及びNiの合計100%中における担持されているMn及びNiの割合を表1に示す。なお、担体におけるMnとYとのモル比Mn/Yは2であった。

【0038】

〔実施例7〕

硝酸銀(AgNO<sub>3</sub>)の量を1.321 gとし、硝酸マンガン(II)6水和物(Mn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O)0.600 gの代わりに、硝酸マンガン(II)6水和物1.501 g及び硝酸ニッケル(II)1.788 gを用いた以外は、実施例1と同様にして排気ガス浄化用触媒を得た。得られた排気ガス浄化用触媒について、担体( $\text{YMn}_2\text{O}_5$ )に担持されたAg、Mn及びNiとの酸化物換算の質量比、担体( $\text{YMn}_2\text{O}_5$ )と担持されているAgとの合計100%中におけるAgの割合、並びに担体( $\text{YMn}_2\text{O}_5$ )、担持されているAg、Mn及びNiの合計100%中における担持されているMn及びNiの割合を表1に示す。なお、担体におけるMnとYとのモル比Mn/Yは2であった。

10

【0039】

〔比較例1〕

硝酸銀(AgNO<sub>3</sub>)及び硝酸マンガン(II)6水和物(Mn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O)を用いないこと以外は、実施例1と同様にして、比較例1の排気ガス浄化用触媒を得た。

20

【0040】

〔比較例2〕

硝酸マンガン(II)6水和物(Mn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O)を用いず、硝酸銀(AgNO<sub>3</sub>)の量を0.264 gとしたこと以外は、実施例1と同様にして、比較例2の排気ガス浄化用触媒を得た。

【0041】

【表 1】

	Y <sub>Mn</sub> 2O <sub>5</sub> に対する mass% (as oxide)			(Ag+Y <sub>Mn</sub> 2O <sub>5</sub> ) 100% 中の Ag の割合[%]	(Ag+Mn+Ni+Y <sub>Mn</sub> 2O <sub>5</sub> ) 100%中の X の割合[%]	
	Ag <sub>2</sub> O	MnO <sub>2</sub>	NiO		X=Mn	X=Ni
実施例1	0.9	0.1	0	0.84%	0.06%	0.00%
実施例2	0.5	0.5	0	0.47%	0.32%	0.00%
実施例3	0.1	0.9	0	0.09%	0.57%	0.00%
実施例4	0.9	0	0.1	0.84%	0.00%	0.08%
実施例5	0.5	0	0.5	0.47%	0.00%	0.39%
実施例6	0.1	0	0.9	0.09%	0.00%	0.71%
実施例7	0.5	0.25	0.25	0.47%	0.16%	0.20%
比較例1	0	0	0	0.00%	0.00%	0.00%
比較例2	0.1	0	0	0.09%	0.00%	0.00%

(注) 上記「(Ag+Y<sub>Mn</sub>2O<sub>5</sub>) 100%中のAgの割合」におけるAgの量、及び、「(Ag+Mn+Ni+Y<sub>Mn</sub>2O<sub>5</sub>) 100%中のXの割合」におけるAg、Mn、Ni、及びX (Mn及び/又はNi)の量はいずれもメタル換算の量をいい、Y<sub>Mn</sub>2O<sub>5</sub>は、Y<sub>Mn</sub>2O<sub>5</sub>としての量を指す)

## 【0042】

得られた排気ガス浄化用触媒は1100、大気中で4時間の耐久焼成を行った後、下記の評価を実施した。結果を表3に示す。

## 【0043】

実施例及び比較例で得られた各触媒を100mg流通反応装置に充填し、下記表2に示す組成の評価用モデルガス(ガソリンエンジンの排気ガスのモデルガス)25L/分で流通させ、昇温速度20/分で500まで昇温し、その後50まで冷却し再度昇温速度20/分で500まで昇温させ、CO及びHC浄化に関するライトオフ温度T50を測定した。その結果を表3に示す。T50は、複合酸化物粉末が配置された装置に流入する評価用モデルガス温度を常温から漸次上昇させていき、CO及びHC浄化率が50%に達したときの装置入口のガス温度である。全炭化水素量の測定はFID検出器を用い、CO濃度の測定は堀場製作所社製のPG-240を用いて行った。なお表2の数値はC<sub>3</sub>H<sub>6</sub>の量以外は体積比率である。

## 【0044】

## 【表2】

CO	O <sub>2</sub>	NO	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	N <sub>2</sub>
0.725 %	3.4 %	500 ppm	1200 ppmC	14 %	10 %	残余

## 【0045】

【表 3】

	T50(°C)	
	CO	HC
実施例1	254	337
実施例2	259	329
実施例3	359	392
実施例4	255	339
実施例5	251	343
実施例6	361	404
実施例7	259	340
比較例1	382	412
比較例2	374	406

10

## 【0046】

表3に示す通り、各実施例の触媒粉末は、 $\text{YMn}_2\text{O}_5$  からなる担体に対し、AgとMn及び/又はNiとを、酸化物換算の質量比  $\text{Ag}_2\text{O} / (\text{MnO}_2 \text{ 及び/ 又は } \text{NiO})$  において1/9以上9/1以下となる量で担持されていることにより、Agが微量であっても、T50の温度が低く、優れた排気ガス浄化作用を示すことが判る。

20

## フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I テーマコード(参考)  
F 0 1 N 3/28 3 0 1 Q

(72)発明者 植野 弘嗣  
埼玉県和光市中央1丁目4番1号 株式会社本田技術研究所内

(72)発明者 大島 亮一  
埼玉県上尾市上尾下1013-1 三井金属鉱業株式会社内

(72)発明者 中原 祐之輔  
埼玉県上尾市上尾下1013-1 三井金属鉱業株式会社内

Fターム(参考) 3G091 AA02 AA03 AA17 AB02 BA01 BA39 GA01 GA03 GA06 GA18  
GB01X GB05W GB17X  
4D148 AA13 AA18 AB01 BA08X BA18X BA28X BA34X BA38X BA41X BA42X  
BB02  
4G169 AA03 BB02B BB04B BB06A BB06B BC32A BC32B BC40A BC40B BC62A  
BC62B BC68A BC68B CA03 CA07 CA14 CA15 DA05 EA01X EA18  
EB18Y EC28 FA06 FB14 FB23 FB30 FC08