

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2006 年 1 月 26 日 (26.01.2006)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2006/008948 A1

(51) 国際特許分類⁷: B01J 23/656, B01D 53/94,
B01J 23/89, 37/02, F01N 3/10, 3/28

(21) 国際出願番号: PCT/JP2005/012325

(22) 国際出願日: 2005 年 7 月 4 日 (04.07.2005)

(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2004-210367 2004 年 7 月 16 日 (16.07.2004) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 三井
金属鉱業株式会社 (MITSUI MINING & SMELTING
CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1418584 東京都品川区大崎 1 -
1 1 - 1 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 八島 勇
(YASHIMA, Isamu) [JP/JP]; 〒3620021 埼玉県上尾市
原市 1 3 3 3 - 2 三井金属鉱業株式会社 総合研究
所内 Saitama (JP). 阿武 裕一 (ANNO, Yuichi) [JP/JP];
〒3620021 埼玉県上尾市原市 1 3 3 3 - 2 三井金
属鉱業株式会社 総合研究所内 Saitama (JP). 山崎 正
敏 (YAMAZAKI, Masatoshi) [JP/JP]; 〒3620021 埼玉
県上尾市原市 1 3 3 3 - 2 三井金属鉱業株式会
社 総合研究所内 Saitama (JP). 高木 啓充 (TAKAGI,
Hiromitsu) [JP/JP]; 〒3620021 埼玉県上尾市原市
1 3 3 3 - 2 三井金属鉱業株式会社 総合研究所
内 Saitama (JP). 後藤 泰久 (GOTO, Yasuhisa) [JP/JP];
〒3620021 埼玉県上尾市原市 1 3 3 3 - 2 三井金
属鉱業株式会社 触媒事業部内 Saitama (JP). 柴 茂榮

(CHAI, Moei) [CN/JP]; 〒3620021 埼玉県上尾市原市
1 3 3 3 - 2 三井金属鉱業株式会社 触媒事業部内
Saitama (JP). 中原 祐之輔 (NAKAHARA, Yunosuke)
[JP/JP]; 〒3620021 埼玉県上尾市原市 1 3 3 3 - 2
三井金属鉱業株式会社 触媒事業部内 Saitama (JP).

(74) 代理人: 栗原浩之, 外 (KURIHARA, Hiroyuki et al.);
〒1500012 東京都渋谷区広尾 1 丁目 3 番 1 5 号 岩崎
ビル 6 階 栗原国際特許事務所 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, KP, KR, KZ, LC, LK,
LR, LS, LT, LU, LV, 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,
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).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

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。

(54) Title: CATALYST FOR EXHAUST GAS PURIFICATION AND PROCESS FOR PRODUCING THE SAME

(54) 発明の名称: 排気ガス浄化用触媒及びその製造方法

(57) Abstract: A catalyst for exhaust gas purification which comprises a tetragonal-system composite oxide represented by the general formula A_2BO_4 (wherein A represents at least one member selected from the group consisting of Ca, Sr, and Ba and B represents at least one member selected from the group consisting of Mn, Fe, Ti, Sn, and V), a refractory inorganic oxide at least a surface layer of which is constituted of $MgAl_2O_4$, and a noble metal ingredient which forms a solid solution in the tetragonal-system composite oxide or has been deposited on the composite oxide or on the refractory inorganic oxide. The catalyst ingredient is inhibited from reacting/decomposing, and the catalyst for exhaust gas purification can exhibit its initial catalytic performance.

(57) 要約: 一般式 A_2BO_4 (式中、A は Ca、Sr 及び Ba からなる群から選択される少なくとも 1 種を表し、B は Mn、Fe、Ti、Sn 及び V からなる群から選択される少なくとも 1 種を表す) で示される正方晶系複合酸化物と、少なくとも表面層が $MgAl_2O_4$ で構成されている耐火性無機酸化物と、該正方晶系複合酸化物中に固溶体化しているか若しくは担持されているか、又は該耐火性無機酸化物に担持されている貴金属成分とを含み、触媒成分の反応・分解を抑制して所期の触媒性能を発揮できる排気ガス浄化用触媒及びその製造方法である。

WO 2006/008948 A1

明 細 書

排気ガス浄化用触媒及びその製造方法

技術分野

- [0001] 本発明は排気ガス浄化用触媒及びその製造方法に関し、より詳しくは、特定の正方晶系複合酸化物からなる触媒成分の反応・分解を抑制して所期の触媒性能を発揮できる排気ガス浄化用触媒及びその製造方法に関する。

背景技術

- [0002] 自動車等の内燃機関から排出される排気ガス中には、炭化水素(HC)、一酸化炭素(CO)、窒素酸化物(NO_x)等の有害成分が含まれている。それで、従来から、これら有害成分を浄化して無害化する三元触媒が用いられている。
- [0003] このような三元触媒としては、担体基材上に設けられ、少なくともアルミナを含み ZrO_2 を添加又は表層に担持した第1層と、該第1層上に設けられたペロブスカイト型構造の複合酸化物を含む第2層とを備え、該第1層と第2層の少なくともいずれかに貴金属が担持されている排気ガス浄化用触媒が知られている(例えば、特許文献1参照)。
- [0004] このようなペロブスカイト型複合酸化物は、約900℃以上の高温域で使用すると他の金属成分と反応して触媒活性が著しく低下するという問題があり、特に、理論空燃比を基準に酸素濃度が不十分な還元雰囲気(リッチ雰囲気)下においてはペロブスカイト構造が壊れることも問題視されている。

特許文献1:特開平7-80311号公報

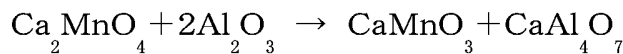
発明の開示

発明が解決しようとする課題

- [0005] 本出願人は先に、中和共沈－乾燥－焼成によって得られる一般式 A_2BO_4 (式中、AはCa、Sr及びBaからなる群から選択される少なくとも1種を表し、BはMn、Fe、Ti、Sn及びVからなる群から選択される少なくとも1種を表す)で示される正方晶系複合酸化物、例えば、硝酸マンガン(II)六水和物と硝酸カルシウム四水和物を1:2のモル比になるように調製した水溶液を炭酸アンモニウム水溶液中に滴下して前駆体沈

殿物を得、この沈殿物をろ過し、約120℃で乾燥し、約800℃で焼成して得られる Ca_2MnO_4 、からなり、低温活性が高く、耐熱性に優れ、安定した排気ガス浄化性能を得ることができる排気ガス浄化用触媒に関する発明を特許出願した。

- [0006] その発明の過程で、同じ一般式 A_2BO_4 で示される正方晶系複合酸化物であっても、その製造方法によって触媒性能、安定性能に大きな差異が生じ、混合—乾燥—焼成によって得られる正方晶系複合酸化物、例えば、 MnCO_3 粉末と CaCO_3 粉末とを1:2のモル比となるように純水中で攪拌混合し、約120℃で乾燥させた後、約1100℃で焼成して得られる Ca_2MnO_4 、をアルミナに担持させた場合には、例えば、自動車等の内燃機関から排出される高温排気ガスに含まれる有害成分の浄化に使用すると、反応式



に従ってアルミナと徐々に反応して分解し、触媒性能が徐々に低下し、所期の触媒性能を長時間に渡って維持することができないことを見出した。

- [0007] 本発明は、上記のような事情に鑑みてなされたものであり、上記の混合—乾燥—焼成によって得られる正方晶系複合酸化物であっても、正方晶系複合酸化物からなる触媒成分の反応・分解を抑制して所期の触媒性能を発揮できる排気ガス浄化用触媒及びその製造方法を提供することを目的としている。

課題を解決するための手段

- [0008] 本発明者等は上記目的を達成するために鋭意検討した結果、特定の一般式 A_2BO_4 で示される正方晶系複合酸化物を、少なくとも表面層が MgAl_2O_4 で構成されている耐火性無機酸化物と共存させることにより上記目的が達成されることを見だし、本発明を完成した。

- [0009] 即ち、本発明の排気ガス浄化用触媒は、一般式 A_2BO_4 （式中、AはCa、Sr及びBaからなる群から選択される少なくとも1種を表し、BはMn、Fe、Ti、Sn及びVからなる群から選択される少なくとも1種を表す）で示される正方晶系複合酸化物と、少なくとも表面層が MgAl_2O_4 で構成されている耐火性無機酸化物と、該正方晶系複合酸化物中に固溶体化しているか若しくは担持されているか又は該耐火性無機酸化物に担持されている貴金属成分とからなることを特徴とする。

[0010] また、本発明の排気ガス浄化用触媒は、

セラミックス又は金属材料からなる担体と、該担体上に担持されている上記の本発明の排気ガス浄化用触媒の層とからなるものであっても、

セラミックス又は金属材料からなる担体と、該担体上に担持されている上記の正方晶系複合酸化物と少なくとも表面層が MgAl_2O_4 で構成されている耐火性無機酸化物とからなる第一触媒層、又は上記の本発明の排気ガス浄化用触媒からなる第一触媒層と、該第一触媒層上に担持されている貴金属成分担持耐火性無機酸化物からなる第二触媒層と

からなるものであっても、或いは

セラミックス又は金属材料からなる担体と、該担体上に担持されている上記の正方晶系複合酸化物と少なくとも表面層が MgAl_2O_4 で構成されている耐火性無機酸化物とからなる第一触媒層、又は上記の本発明の排気ガス浄化用触媒からなる第一触媒層と、該第一触媒層上に担持されている2層以上の貴金属成分担持耐火性無機酸化物からなる触媒層とからなり、各々の耐火性無機酸化物に担持されている貴金属成分の種類が異なっているものであってもよい。

[0011] また、本発明の排気ガス浄化用触媒の製造方法は、アルミナ、塩基性炭酸マグネシウム及び一般式 A_2BO_4 （式中、AはCa、Sr及びBaからなる群から選択される少なくとも1種を表し、BはMn、Fe、Ti、Sn及びVからなる群から選択される少なくとも1種を表す）で示される正方晶系複合酸化物を含有するスラリーを、セラミックス又は金属材料からなる担体上に塗布し、乾燥させ、300～600℃で1～6時間焼成すること、並びに貴金属成分が固溶体化しているか若しくは貴金属成分を担持している正方晶系複合酸化物を用いるか又は焼成後の焼成物を塩基性貴金属塩の水溶液中に浸漬し、所定量の貴金属を担持させた後、300～600℃で焼成することを特徴とする。

[0012] 更に、本発明の排気ガス浄化用触媒の製造方法は、 MgAl_2O_4 及び一般式 A_2BO_4 （式中、AはCa、Sr及びBaからなる群から選択される少なくとも1種を表し、BはMn、Fe、Ti、Sn及びVからなる群から選択される少なくとも1種を表す）で示される正方晶系複合酸化物を含有するスラリーを、セラミックス又は金属材料からなる担体上に塗布し、乾燥させ、300～600℃で1～6時間焼成すること、並びに貴金属成分が固溶

体化しているか若しくは貴金属成分を担持している正方晶系複合酸化物を用いるか又は焼成後の焼成物を塩基性貴金属塩の水溶液中に浸漬し、所定量の貴金属を担持させた後、300～600℃で焼成することを特徴とする。

発明の効果

- [0013] 本発明の排気ガス浄化用触媒は、例えば、自動車等の内燃機関から排出される高温排気ガスに含まれる有害成分の浄化に使用した場合でも、正方晶系複合酸化物からなる触媒成分の反応・分解を抑制して所期の触媒性能を発揮することができる。

図面の簡単な説明

- [0014] [図1]図1は試験例1～5で得られた生成物のXRDの結果を示すチャートである。

発明を実施するための最良の形態

- [0015] 以下に、本発明の実施形態を具体的に説明する。

本発明の排気ガス浄化用触媒において触媒成分として用いる一般式 $A_2B_4O_{12}$ （式中、AはCa、Sr及びBaからなる群から選択される少なくとも1種を表し、BはMn、Fe、Ti、Sn及びVからなる群から選択される少なくとも1種を表す）で示される正方晶系複合酸化物として、例えば、 Ca_2MnO_4 、 Sr_2MnO_4 、 Sr_2FeO_4 、 Ba_2SnO_4 、 Sr_2VO_4 等を挙げることができ、触媒活性の面では、特に Ca_2MnO_4 が好ましい。

- [0016] 上記の一般式 $A_2B_4O_{12}$ で示される正方晶系複合酸化物は、上記の中和共沈－乾燥－焼成によって得られる正方晶系複合酸化物であっても、上記の混合－乾燥－焼成によって得られる正方晶系複合酸化物であってもよいが、上記の混合－乾燥－焼成によって得られる正方晶系複合酸化物の場合に顕著な効果が達成される。

- [0017] なお、上記の正方晶系複合酸化物は、ペロブスカイト系複合酸化物が立方晶系であるのに対して、 K_2NiF_4 型構造、即ち、正方晶系の構造を有しており、その格子内に数多くの空間が存在しているので、化学量論組成以上の酸素を取り込むことができ、且つその酸素の出入りが比較的自由であるので、非常に高い酸素貯蔵能力を発揮し、その酸素貯蔵能力は、例えば、ペロブスカイト構造及びOSC材(CeO_2 と ZrO_2 との複合酸化物)よりも著しく高い。

- [0018] 本発明の排気ガス浄化用触媒においては、このような正方晶系複合酸化物を用いているので、排ガス雰囲気の変化、すなわち、理論空燃比を基準に酸素濃度が不十

分な還元雰囲気(リッチ雰囲気)から酸素濃度が過剰な酸化雰囲気(リーン雰囲気)までの広い範囲での酸素濃度の変化に応じて、酸素の出入りが比較的容易となっている。

[0019] これは、一般式 $A_2B_4O_{10}$ の構成元素のうち、特に、Bサイトイオンの価数変化が起こり易くなっているためと、構造内に大きな空間を有していることが考えられる。このように、酸素の出入りが容易であることにより、浄化対象物質との反応サイトとなるウィンドウが広がって高活性化が実現されることとなり、触媒活性が高められて、排ガス浄化性能が向上する。

[0020] また、正方晶系複合酸化物は耐熱性にも優れていることから、排気ガス浄化用触媒を高温域において使用しても、非常に高い酸素貯蔵能力を発揮して触媒活性を高め、排ガス浄化性能を向上することができる。

[0021] 本発明の排気ガス浄化用触媒においては、少なくとも表面層が $MgAl_2O_4$ で構成されている耐火性無機酸化物を上記の正方晶系複合酸化物と共存させることが必須の構成要件である。この少なくとも表面層が $MgAl_2O_4$ で構成されている状態としては、耐火性無機酸化物の内部がアルミナであり、表面層が $MgAl_2O_4$ で構成されている状態であっても、耐火性無機酸化物全体が $MgAl_2O_4$ で構成されている状態であっても良い。なお、 $MgAl_2O_4$ の代わりに $CaAl_2O_4$ 、 $BaAl_2O_4$ 等を用いた場合には、上記の正方晶系複合酸化物からなる触媒成分の反応・分解を抑制することができず、所期の触媒性能を発揮することができない。従って、本発明における効果は、上記の正方晶系複合酸化物と少なくとも表面層が $MgAl_2O_4$ で構成されている耐火性無機酸化物との組み合わせで達成される特有の効果と考えられる。

[0022] 本発明の排気ガス浄化用触媒においては、貴金属成分、例えばロジウム、パラジウム、白金が上記の正方晶系複合酸化物中に固溶体化しているか若しくは担持されているか又は上記の耐火性無機酸化物に担持されている。正方晶系複合酸化物中に貴金属成分が固溶体化している状態の正方晶系複合酸化物は一般式 $A_2B_{1-x}C_xO_4$ (式中、AはCa、Sr及びBaからなる群から選択される少なくとも1種を表し、BはMn、Fe、Ti、Sn及びVからなる群から選択される少なくとも1種を表し、Cは貴金属を表し、xは0.01～0.5である)で示され、このような状態の正方晶系複合酸化物は上記の正

方晶系複合酸化物を塩基性貴金属塩水溶液中に浸漬し、所定量の貴金属を担持させた後、300～600℃で焼成することにより得ることができる。或いは、 MgAl_2O_4 及び上記の正方晶系複合酸化物を含む焼成物を塩基性貴金属塩の水溶液中に浸漬し、所定量の貴金属を担持させた後、300～600℃で焼成することによっても得ることができ、この場合には正方晶系複合酸化物中に貴金属成分が固溶体化するか又は担持され、且つ耐火性無機酸化物に貴金属成分が担持される。しかし、本発明の排気ガス浄化用触媒においては貴金属成分が固溶体化しているか又は担持されているかは問題ではない。何れの場合にも、またその混合状態でも排気ガス浄化用触媒として同様に有効である。

[0023] 貴金属成分が正方晶系複合酸化物中に固溶体化している状態とは、正方晶系複合酸化物のBサイトの元素の一部が、触媒として作用する貴金属成分、例えばパラジウム成分で置換された状態であり、このような固溶体として、例えば、 $\text{Ca}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Pd}_x\text{O}_4$ 、 $\text{Sr}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Pd}_x\text{O}_4$ 、 $\text{Sr}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Pd}_x\text{O}_4$ 等を挙げることができる。このように正方晶系複合酸化物の構造内にPd等の貴金属成分を均一な分散状態で固溶させることにより、触媒活性として作用するウィンドウを広げることができ、安定した排ガス浄化性能を確保できる。なお、上記の固溶体化する貴金属成分の量を表すxの値については、0.01未満であると貴金属成分による触媒効果が不十分であり、逆に0.5を超えてもコストに見合った効果が達成されない。従って、本発明の排気ガス浄化用触媒に用いる一般式 $\text{A}_2\text{B}_{1-x}\text{C}_x\text{O}_4$ の正方晶系複合酸化物においてはxが0.01～0.5であることが好ましい。

[0024] 本発明の排気ガス浄化用触媒は、上記のように正方晶系複合酸化物と、少なくとも表面層が MgAl_2O_4 で構成されている耐火性無機酸化物と、貴金属成分とからなるものであってもよいが、一般的には、

セラミックス又は金属材料からなる担体と、該担体上に担持されている上記の本発明の排気ガス浄化用触媒の層とからなるものであっても、

セラミックス又は金属材料からなる担体と、該担体上に担持されている上記の正方晶系複合酸化物と少なくとも表面層が MgAl_2O_4 で構成されている耐火性無機酸化物とからなる第一触媒層、又は上記の本発明の排気ガス浄化用触媒からなる第一触

媒層と、該第一触媒層上に担持されている貴金属成分担持耐火性無機酸化物からなる第二触媒層と

からなるものであっても、或いは

セラミックス又は金属材料からなる担体と、該担体上に担持されている上記の正方晶系複合酸化物と少なくとも表面層が MgAl_2O_4 で構成されている耐火性無機酸化物とからなる第一触媒層、又は上記の本発明の排気ガス浄化用触媒からなる第一触媒層と、該第一触媒層上に担持されている2層以上の貴金属成分担持耐火性無機酸化物からなる触媒層とからなり、各々の耐火性無機酸化物に担持されている貴金属成分の種類が異なっているものであってもよい。

[0025] 上記のような排気ガス浄化用触媒においては、セラミックス又は金属材料からなる担体の形状は、特に限定されるものではないが、一般的にはハニカム、板、ペレット等の形状であり、好ましくはハニカム形状である。また、このような担体の材質としては、例えば、アルミナ(Al_2O_3)、ムライト($3\text{Al}_2\text{O}_3 - 2\text{SiO}_2$)、コージライト($2\text{MgO} - 2\text{Al}_2\text{O}_3 - 5\text{SiO}_2$)等のセラミックスや、ステンレス等の金属材料が挙げられる。なお、コージライト材料は熱膨張係数が $1.0 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ と極めて低いので特に有効である。

[0026] セラミックス又は金属材料からなる担体に担持された上記の正方晶系複合酸化物と少なくとも表面層が MgAl_2O_4 で構成されている耐火性無機酸化物とからなる層又は上記の正方晶系複合酸化物と少なくとも表面層が MgAl_2O_4 で構成されている耐火性無機酸化物と貴金属成分とからなる排気ガス浄化用触媒の層は、上記の正方晶系複合酸化物及び少なくとも表面層が MgAl_2O_4 で構成されている耐火性無機酸化物を含有するスラリー又は上記の排気ガス浄化用触媒の諸成分を含有するスラリーを用いて担体上にウオッシュコートし、乾燥し、焼成することによって形成される。また、上記の排気ガス浄化用触媒の層は、担体上に上記の正方晶系複合酸化物及び少なくとも表面層が MgAl_2O_4 で構成されている耐火性無機酸化物を含有する焼成物層を形成した後、塩基性貴金属塩水溶液中に浸漬し、所定量の貴金属を担持させた後、 $300 \sim 600^\circ\text{C}$ で焼成することによっても形成することができる。

[0027] 上記の正方晶系複合酸化物と少なくとも表面層が MgAl_2O_4 で構成されている耐火性無機酸化物とからなる層又は上記の排気ガス浄化用触媒の層の上に担持された

貴金属成分担持耐火性無機酸化物の層、例えば、白金成分担持多孔質アルミナの層は、耐火性無機酸化物を塩基性貴金属塩水溶液中に浸漬し、所定量の貴金属を担持させた後、300～600℃で焼成することによって貴金属成分を耐火性無機酸化物に担持させた後、この貴金属成分担持耐火性無機酸化物を含有するスラリーを用いて、上記の正方晶系複合酸化物と少なくとも表面層が MgAl_2O_4 で構成されている耐火性無機酸化物とからなる層又は上記の排気ガス浄化用触媒の層の上にウオッシュコートし、乾燥し、焼成することによって形成される。また、貴金属成分担持耐火性無機酸化物の層は、耐火性無機酸化物の層を形成させた後、塩基性貴金属塩水溶液中に浸漬し、所定量の貴金属を担持させた後、300～600℃で焼成することによっても形成することができる。貴金属成分担持耐火性無機酸化物の層を2層以上とする場合は上記と同様にして形成することができるが、この場合には各々の貴金属成分担持耐火性無機酸化物の層の貴金属成分は異なるものとする。

[0028] 本発明の排気ガス浄化用触媒においては、正方晶系複合酸化物が Ca_2MnO_4 であることが好ましく、貴金属成分がロジウム、パラジウム又は白金であることが好ましく、また耐火性無機酸化物が Al_2O_3 、 SiO_2 、 ZrO_2 、 CeO_2 、 $\text{CeO}_2-\text{ZrO}_2$ 複合酸化物又は $\text{CeO}_2-\text{ZrO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ 複合酸化物であることが好ましい。

[0029] 本発明の排気ガス浄化用触媒は自動車等の内燃機関の始動直後の低温域から連続動作時の高温域までの広範囲において使用されても、優れた耐熱性を得ることができ、且つ低温活性が高く、安定した排ガス浄化性能を得ることができる。

[0030] 本発明の排気ガス浄化用触媒の製造方法は、アルミナ、塩基性炭酸マグネシウム及び一般式 A_2BO_4 （式中、AはCa、Sr及びBaからなる群から選択される少なくとも1種を表し、BはMn、Fe、Ti、Sn及びVからなる群から選択される少なくとも1種を表す）で示される正方晶系複合酸化物を含有するスラリーを、セラミックス又は金属材料からなるハニカム、板、ペレット等の形状の担体上に塗布し、乾燥させ、300～600℃で1～6時間焼成すること、並びに貴金属成分が固溶体化しているか若しくは貴金属成分を担持している正方晶系複合酸化物を用いるか又は焼成後の焼成物を塩基性貴金属塩の水溶液中に浸漬し、所定量の貴金属を担持させた後、300～600℃で焼成することからなる。

[0031] また、本発明の排気ガス浄化用触媒の製造方法は、 MgAl_2O_4 及び一般式 A_2BO_4 (式中、AはCa、Sr及びBaからなる群から選択される少なくとも1種を表し、BはMn、Fe、Ti、Sn及びVからなる群から選択される少なくとも1種を表す) で示される正方晶系複合酸化物を含有するスラリーを、セラミックス又は金属材料からなるハニカム、板、ペレット等の形状の担体上に塗布し、乾燥させ、300～600℃で1～6時間焼成すること、並びに貴金属成分が固溶体化しているか若しくは貴金属成分を担持している正方晶系複合酸化物を用いるか又は焼成後の焼成物を塩基性貴金属塩の水溶液中に浸漬し、所定量の貴金属を担持させた後、300～600℃で焼成することからなる。

実施例

[0032] 以下に、試験例、実施例及び比較例に基づいて本発明を説明する。

試験例1～4

MnCO_3 粉末と CaCO_3 粉末とを1:2のモル比となるように純水中で攪拌混合し、その後約120℃で乾燥させ、約1100℃で焼成して Ca_2MnO_4 粉末を得た。なお、 Ca_2MnO_4 の生成確認はXRD測定によって行った。

[0033] アルミナ粉末と、マグネシウム化合物粉末としての塩基性炭酸マグネシウム粉末(試験例1)、酸化マグネシウム粉末(試験例2)、酢酸マグネシウム粉末(試験例3)又は水酸化マグネシウム粉末(試験例4)と、上記の Ca_2MnO_4 粉末とを $\text{Al}:\text{Mg}:\text{Ca}=4:2:1$ となる量比で含有するスラリーを調製した。得られた各々のスラリーを120℃で乾燥し、450℃で2時間焼成して焼成物を得た。次いでこれらの焼成物中の Ca_2MnO_4 の反応・分解性を調べるために耐久試験として1000℃で6時間焼成した。得られた各々の生成物のXRDの結果は第1図に示す通りであった。

[0034] 試験例5

MgAl_2O_4 粉末と、実施例1で得られた Ca_2MnO_4 粉末とを $\text{Al}:\text{Ca}=4:1$ となる量比で含有するスラリーを調製した。得られたスラリーを120℃で乾燥し、450℃で2時間焼成して焼成物を得た。次いでこの焼成物中の Ca_2MnO_4 の反応・分解性を調べるために耐久試験として1000℃で6時間焼成した。得られた生成物のXRDの結果は第1図に示す通りであった。

[0035] 第1図から明らかなように、試験例1及び試験例5の場合には Ca_2MnO_4 及び MgAl_2O_4 のピークは高く CaMnO_3 のピークは低いが、試験例2～4の場合には Ca_2MnO_4 及び MgAl_2O_4 のピークは低くて CaMnO_3 のピークは高い。即ち、アルミナ粉末の各々の粒子の表面が塩基性炭酸マグネシウムとの反応で MgAl_2O_4 となっているか、又はアルミナ粉末の各々の粒子全体が MgAl_2O_4 で構成されている場合には、 Ca_2MnO_4 の反応分解は抑制されている。しかし、アルミナ粉末の各々の粒子の表面が MgAl_2O_4 で被覆されていないか又は MgAl_2O_4 で不完全に被覆されている場合には、 Ca_2MnO_4 は反応分解して CaMnO_3 が生じており、所期の触媒性能が期待できないことは明らかである。

[0036] 実施例1

MnCO_3 粉末と CaCO_3 粉末とを1:2のモル比となるように純水中で攪拌混合し、更に、マンガンの5モル%にあたる量の硝酸パラジウムを添加した。その後、約120℃で乾燥させ、約1100℃で焼成して Ca_2MnO_4 粉末を得た。この場合には、パラジウム成分は Ca_2MnO_4 の表面に担持され、その一部が Ca_2MnO_4 中に固溶体化していた。

[0037] また、アルミナ粉末と、塩基性炭酸マグネシウム粉末とを $\text{Al}:\text{Mg}=2:1$ となる量比で混合し、約1000℃で焼成して MgAl_2O_4 粉末を得た。なお、 Ca_2MnO_4 及び MgAl_2O_4 の生成確認はXRD測定によって行った。

[0038] 上記で得たパラジウム成分の少なくとも一部が固溶体化している Ca_2MnO_4 粉末及び MgAl_2O_4 粉末を含有するスラリーを調製し、このスラリーを600セル/ inch^2 のハニカム形状のコーゼライト担体の面上にウォッシュコートした。その後、約120℃で乾燥し、約500℃で焼成して第一触媒層を形成した。

[0039] 次に、この第一触媒層上に、白金成分を多孔質アルミナに担持して得た白金担持アルミナを含有するスラリーをウォッシュコートし、乾燥し、約500℃で焼成して第二触媒層を形成した。更に、この第二触媒層の上に、ロジウム成分を多孔質アルミナに担持して得たロジウム担持アルミナを含有するスラリーをウォッシュコートし、乾燥し、約500℃で焼成して第三触媒層を形成して本発明の排気ガス浄化用触媒を得た。

[0040] この排気ガス浄化用触媒において、マンガンの5%がパラジウムで置換されるようにした。また、パラジウムの担持量は排気ガス浄化用触媒の体積1リットル当たり1.0gと

なるようにし、白金成分及びロジウム成分の担持量は排気ガス浄化用触媒の体積1リットル当たりそれぞれ0.2gとなるようにした。

[0041] 実施例2～8

実施例1に記載の方法と類似の方法を採用して第1表に示す排気ガス浄化用触媒を調製した。

[0042] [表1]

第 1 表

	触 媒 層 成 分			貴金属成分 (g/L)		
	第一触媒層	第二触媒層	第三触媒層	Pt	Pd	Rh
実施例2	$\text{Ca}_2\text{MnO}_4 + \text{MgAl}_2\text{O}_4$	$\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Rh}/\text{Al}_2\text{O}_3$	0.2	—	0.2
実施例3	$\text{Ca}_2\text{Mn}_{1-x}\text{Pd}_x\text{O}_4 + \text{MgAl}_2\text{O}_4$	—	—	—	1.0	—
実施例4	$\text{Ca}_2\text{Mn}_{1-x}\text{Pd}_x\text{O}_4 + \text{MgAl}_2\text{O}_4$	$\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$	—	0.2	1.0	—
実施例5	$\text{Sr}_2\text{FeO}_4 + \text{MgAl}_2\text{O}_4$	$\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Rh}/\text{Al}_2\text{O}_3$	0.2	—	0.2
実施例6	$\text{Sr}_2\text{Fe}_{1-x}\text{Pd}_x\text{O}_4 + \text{MgAl}_2\text{O}_4$	—	—	—	1.0	—
実施例7	$\text{Sr}_2\text{Fe}_{1-x}\text{Pd}_x\text{O}_4 + \text{MgAl}_2\text{O}_4$	$\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$	—	0.2	1.0	—
実施例8	$\text{Sr}_2\text{Fe}_{1-x}\text{Pd}_x\text{O}_4 + \text{MgAl}_2\text{O}_4$	$\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Rh}/\text{Al}_2\text{O}_3$	0.2	1.0	0.2

注) 第一触媒層の複合酸化物の x は全て 0.05 である。

[0043] 比較例1

MnCO_3 粉末と CaCO_3 粉末とを 1:2 のモル比となるように純水中で攪拌混合し、更に、マンガンの 5 モル% にあたる量の硝酸パラジウムを添加した。その後、約 120℃ で乾燥させ、約 1100℃ で焼成して Ca_2MnO_4 粉末を得た。この場合には、パラジウム成分は Ca_2MnO_4 の表面に担持され、その一部が Ca_2MnO_4 中に固溶体化していた。なお、 Ca_2MnO_4 の生成確認は XRD 測定によって行った。

[0044] 上記で得たパラジウム成分の少なくとも一部が固溶体化している Ca_2MnO_4 粉末及び多孔質アルミナ粉末を含有するスラリーを調製し、このスラリーを 600 セル/inch² のハニカム形状のコージエライト担体の面上にウォッシュコートした。その後、約 120℃ で乾燥し、約 500℃ で焼成して第一触媒層を形成した。

[0045] 次に、この第一触媒層上に、白金成分を多孔質アルミナに担持して得た白金担持アルミナを含有するスラリーをウォッシュコートし、乾燥し、約 500℃ で焼成して第二触

媒層を形成した。更に、この第二触媒層の上に、ロジウム成分を多孔質アルミナに担持して得たロジウム担持アルミナを含有するスラリーをウォッシュコートし、乾燥し、約500℃で焼成して第三触媒層を形成して比較用の排気ガス浄化用触媒を得た。

[0046] この排気ガス浄化用触媒において、マンガンの5%がパラジウムで置換されるようにした。また、パラジウムの担持量は排気ガス浄化用触媒の体積1リットル当たり1.0gとなるようにし、白金成分及びロジウム成分の担持量は排気ガス浄化用触媒の体積1リットル当たりそれぞれ0.2gとなるようにした。

[0047] 排気ガス浄化性能試験

実施例1及び比較例1の排気ガス浄化用触媒の排気ガス浄化性能についての評価試験を行った。

[0048] 実施例1及び比較例1の排気ガス浄化用触媒をそれぞれ2000ccエンジンに装着し、A/Fが13.6～15.6の範囲内になる条件下で950℃で100時間加熱処理を実施した。このように加熱処理を実施した両触媒をそれぞれ、660ccエンジン搭載車両の排気通路に装着し、10・15モード走行をさせた時の排出ガス量(g/km)を測定した。その結果を第2表に示す。

[0049] [表2]

第 2 表

	THC (g/km)	CO (g/km)	NO _x (g/km)
実施例 1	0.007	0.03	0.002
比較例 1	0.009	0.06	0.004

[0050] 第1表に示すデータから明らかなように、上記の正方晶系複合酸化物は、少なくとも表面層が MgAl_2O_4 で構成されている耐火性無機酸化物と共存すると、反応・分解が抑制されて所期の触媒性能を維持することができたが、上記の正方晶系複合酸化物

はアルミナと共存すると反応・分解が生じて触媒活性の低下が生じた。

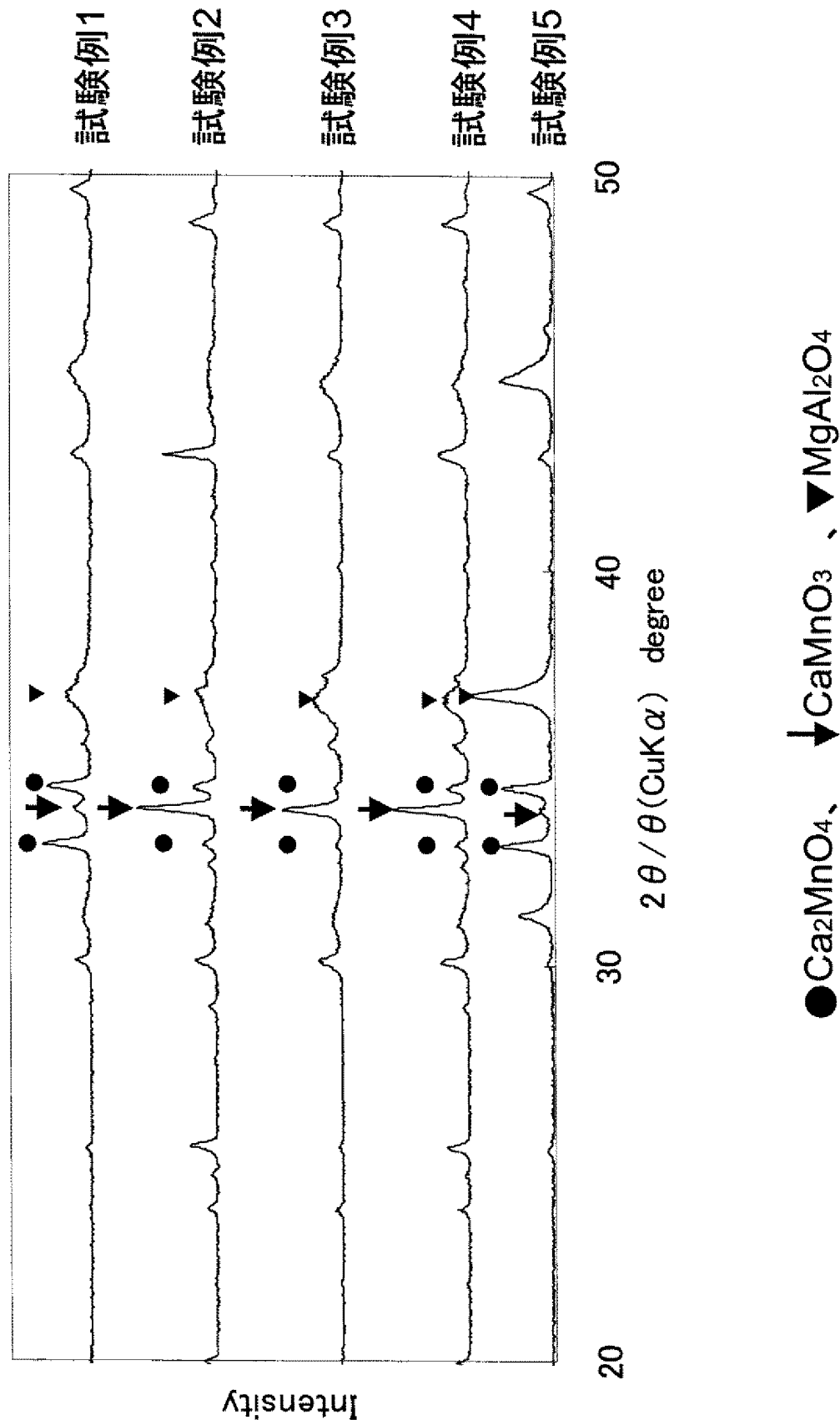
請求の範囲

- [1] 一般式 $A_2B_4O_{10}$ (式中、AはCa、Sr及びBaからなる群から選択される少なくとも1種を表し、BはMn、Fe、Ti、Sn及びVからなる群から選択される少なくとも1種を表す)で示される正方晶系複合酸化物と、少なくとも表面層が $MgAl_2O_4$ で構成されている耐火性無機酸化物と、該正方晶系複合酸化物中に固溶体化しているか若しくは担持されているか又は該耐火性無機酸化物に担持されている貴金属成分とからなることを特徴とする排気ガス浄化用触媒。
- [2] 上記耐火性無機酸化物の内部がアルミナであり、表面層が $MgAl_2O_4$ で構成されている請求項1記載の排気ガス浄化用触媒。
- [3] 上記耐火性無機酸化物全体が $MgAl_2O_4$ で構成されている請求項1記載の排気ガス浄化用触媒。
- [4] 上記正方晶系複合酸化物が $CaMnO_4$ である請求項1～3の何れかに記載の排気ガス浄化用触媒。
- [5] セラミックス又は金属材料からなる担体と、該担体上に担持されている請求項1～4の何れかに記載の排気ガス浄化用触媒の層とからなる排気ガス浄化用触媒。
- [6] セラミックス又は金属材料からなる担体と、
該担体上に担持されている請求項1記載の正方晶系複合酸化物と少なくとも表面層が $MgAl_2O_4$ で構成されている耐火性無機酸化物とからなる第一触媒層、又は請求項1～4の何れかに記載の排気ガス浄化用触媒からなる第一触媒層と、
該第一触媒層上に担持されている貴金属成分担持耐火性無機酸化物からなる第二触媒層と
からなることを特徴とする排気ガス浄化用触媒。
- [7] セラミックス又は金属材料からなる担体と、
該担体上に担持されている請求項1記載の正方晶系複合酸化物と少なくとも表面層が $MgAl_2O_4$ で構成されている耐火性無機酸化物とからなる第一触媒層、又は請求項1～4の何れかに記載の排気ガス浄化用触媒からなる第一触媒層と、
該第一触媒層上に担持されている2層以上の貴金属成分担持耐火性無機酸化物からなる触媒層と

からなり、各々の耐火性無機酸化物に担持されている貴金属成分の種類が異なっていることを特徴とする排気ガス浄化用触媒。

- [8] 貴金属成分がロジウム、パラジウム又は白金である請求項1～7の何れかに記載の排気ガス浄化用触媒。
- [9] 耐火性無機酸化物が Al_2O_3 、 SiO_2 、 ZrO_2 、 CeO_2 、 $\text{CeO}_2-\text{ZrO}_2$ 複合酸化物又は $\text{CeO}_2-\text{ZrO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ 複合酸化物である請求項1～8の何れかに記載の排気ガス浄化用触媒。
- [10] アルミナ、塩基性炭酸マグネシウム及び一般式 A_2BO_4 （式中、AはCa、Sr及びBaからなる群から選択される少なくとも1種を表し、BはMn、Fe、Ti、Sn及びVからなる群から選択される少なくとも1種を表す）で示される正方晶系複合酸化物を含有するスラリーを、セラミックス又は金属材料からなる担体上に塗布し、乾燥させ、300～600℃で1～6時間焼成すること、並びに貴金属成分が固溶体化しているか若しくは貴金属成分を担持している正方晶系複合酸化物を用いるか又は焼成後の焼成物を塩基性貴金属塩の水溶液中に浸漬し、所定量の貴金属を担持させた後、300～600℃で焼成することを特徴とする排気ガス浄化用触媒の製造方法。
- [11] MgAl_2O_4 及び一般式 A_2BO_4 （式中、AはCa、Sr及びBaからなる群から選択される少なくとも1種を表し、BはMn、Fe、Ti、Sn及びVからなる群から選択される少なくとも1種を表す）で示される正方晶系複合酸化物を含有するスラリーを、セラミックス又は金属材料からなる担体上に塗布し、乾燥させ、300～600℃で1～6時間焼成すること、並びに貴金属成分が固溶体化しているか若しくは貴金属成分を担持している正方晶系複合酸化物を用いるか又は焼成後の焼成物を塩基性貴金属塩の水溶液中に浸漬し、所定量の貴金属を担持させた後、300～600℃で焼成することを特徴とする排気ガス浄化用触媒の製造方法。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/012325

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER Int.Cl. ⁷ B01J23/656, B01D53/94, B01J23/89, 37/02, F01N3/10, 3/28 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) Int.Cl. ⁷ B01J23/656, B01D53/94, B01J23/89, 37/02, F01N3/10, 3/28 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 1996-2005 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2005 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2005 Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) WPI, CAPLUS(STN), Science Direct, JSTPlus(JOIS)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 52-150395 A (Nippon Soken, Inc.), 14 December, 1977 (14.12.77), Claims; examples 1, 5 (Family: none)	1-11
A	US 5906958 A (SAMSUNG ELECTRO-MECHANICS CO., LTD.), 25 May, 1999 (25.05.99), Claims 1 to 7; examples 1 to 4 (Family: none)	1-11
A	JP 2000-202245 A (Hitachi, Ltd.), 25 July, 2000 (25.07.00), Claims 1, 3; examples 1 to 6 & US 6883305 B & EP 1020217 A2	1-11
☒ 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 19 August, 2005 (19.08.05)		Date of mailing of the international search report 06 September, 2005 (06.09.05)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer
Facsimile No.		Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/012325

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, A	WO 2004/089538 A1 (Mitsui Mining & Smelting Co., Ltd.), 21 October, 2004 (21.10.04), Claims 1 to 10; examples 1 to 8 (Family: none)	1-11
P, A	JP 2004-359540 A (Honda Motor Co., Ltd.), 24 December, 2004 (24.12.04), Claims 1 to 5; examples 1 to 4 (Family: none)	1-11

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.⁷ B01J23/656, B01D53/94, B01J23/89, 37/02, F01N3/10, 3/28

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.⁷ B01J23/656, B01D53/94, B01J23/89, 37/02, F01N3/10, 3/28

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	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2005年
日本国実用新案登録公報	1996-2005年
日本国登録実用新案公報	1994-2005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)

WPI, CPlus (STN), Science Direct, JSTPlus (JOIS)

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
A	JP 52-150395 A (株式会社日本自動車部品総合研究所) 1977. 12. 14, 特許請求の範囲, 実施例 1, 5 (ファミリーなし)	1-11
A	US 5906958 A (SAMSUNG ELECTRO-MECHANICS CO., LTD.) 1999. 05. 25, 請求項 1-7, 例 1-4 (ファミリーなし)	1-11
A	JP 2000-202245 A (株式会社日立製作所) 2000. 07. 25, 請求項 1, 3, 実施例 1-6 & US 6883305 B & EP 1020217 A2	1-11

☒ C欄の続きにも文献が列举されている。☐ 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

19. 08. 2005

国際調査報告の発送日

06. 9. 2005

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)

安齋 美佐子

電話番号 03-3581-1101 内線 3416

4 G

3 4 4 2

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 請求の範囲の番号
P, A	WO 2004/089538 A1 (三井金属鉱業株式会社) 2004. 10. 21, 請求項 1-10, 実施例 1-8 (ファミリーなし)	1-11
P, A	JP 2004-359540 A (本田技研工業株式会社) 2004. 12. 24, 請求項 1-5, 実施例 1-4 (ファミリーなし)	1-11