

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4030320号
(P4030320)

(45) 発行日 平成20年1月9日(2008.1.9)

(24) 登録日 平成19年10月26日(2007.10.26)

(51) Int. Cl.

F I

B O 1 J 21/16 (2006.01)
B O 1 D 53/86 (2006.01)
B O 1 J 32/00 (2006.01)
C O 4 B 35/195 (2006.01)
C O 4 B 38/00 (2006.01)

B O 1 J 21/16 Z A B A
 B O 1 D 53/36 C
 B O 1 J 32/00
 C O 4 B 35/16 A
 C O 4 B 38/00 3 O 3 Z

請求項の数 30 (全 22 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2002-47946 (P2002-47946)
 (22) 出願日 平成14年2月25日(2002.2.25)
 (65) 公開番号 特開2002-346383 (P2002-346383A)
 (43) 公開日 平成14年12月3日(2002.12.3)
 審査請求日 平成16年6月7日(2004.6.7)
 (31) 優先権主張番号 特願2001-82751 (P2001-82751)
 (32) 優先日 平成13年3月22日(2001.3.22)
 (33) 優先権主張国 日本国(JP)

前置審査

(73) 特許権者 000004260
 株式会社デンソー
 愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地
 (73) 特許権者 000004695
 株式会社日本自動車部品総合研究所
 愛知県西尾市下羽角町岩谷14番地
 (74) 代理人 100067596
 弁理士 伊藤 求馬
 (72) 発明者 田中 政一
 愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地 株式会
 社デンソー内
 (72) 発明者 近藤 高史
 愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地 株式会
 社デンソー内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 セラミック体およびセラミック触媒体

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

基材セラミックの構成元素である S i、A l および M g のうちの少なくとも1種類またはそれ以上の元素が、構成元素以外の元素と置換されており、この置換元素に対して触媒成分を直接担持可能であるセラミック体であって、上記置換元素が、その電子軌道に d または f 軌道を有する少なくとも1種類またはそれ以上の元素、または酸化状態を2つ以上有する少なくとも1種類またはそれ以上の元素であり、置換される上記構成元素の酸化数の和が、上記置換元素の酸化数の和と等しくなるように、上記構成元素を、これと異なる価数を持った複数の上記置換元素にて置換することを特徴とするセラミック体。

【請求項2】

基材セラミックの構成元素である S i、A l および M g のうちの少なくとも1種類またはそれ以上の元素が、構成元素以外の元素と置換されており、この置換元素に対して触媒成分を直接担持可能であるセラミック体であって、上記置換元素が、その電子軌道に d または f 軌道を有する少なくとも1種類またはそれ以上の元素、または酸化状態を2つ以上有する少なくとも1種類またはそれ以上の元素であり、置換される上記構成元素の酸化数の和が、上記置換元素の酸化数の和と等しくなるように、上記構成元素を、これと同じ価数または異なる価数を持った上記置換元素となる2種類の元素で置換するとともに、これら2種類の元素の原子数の比が1：1で、かつこれら2種類の元素の原子数の総和が、置換される上記構成元素の原子数と同じであることを特徴とするセラミック体。

【請求項3】

10

20

上記置換元素となる 2 種類の元素で置換される構成元素サイトが、2 種ともに Si サイトである請求項 2 記載のセラミック体。

【請求項 4】

上記置換元素となる 2 種類の元素で置換される構成元素サイトが、1 種は Si サイトであり、もう 1 種は Al サイトである請求項 2 記載のセラミック体。

【請求項 5】

上記置換元素となる 2 種類の元素で置換される構成元素サイトが、1 種は Si サイトであり、もう 1 種は Mg サイトである請求項 2 記載のセラミック体。

【請求項 6】

上記置換元素となる 2 種類の元素で置換される構成元素サイトが、2 種ともに Al サイトである請求項 2 記載のセラミック体。 10

【請求項 7】

上記置換元素となる 2 種類の元素で置換される構成元素サイトが、1 種は Al サイトであり、もう 1 種は Mg サイトである請求項 2 記載のセラミック体。

【請求項 8】

上記置換元素となる 2 種類の元素で置換される構成元素サイトが、2 種ともに Mg サイトである請求項 2 記載のセラミック体。

【請求項 9】

上記構成元素を、上記置換元素となる 3 種類の元素で置換するとともに、これら 3 種類の元素のうちの 2 つが同じ価数を有し、この同じ価数の 2 種類の元素と残る 1 種類の元素の原子数の比が 2 : 1 で、かつこれら 3 種類の元素の原子数の総和が、置換される上記構成元素の原子数と同じである請求項 1 記載のセラミック体。 20

【請求項 10】

上記構成元素を、上記置換元素となる 3 種類の元素で置換するとともに、これら 3 種類の元素がそれぞれ異なる価数を有し、これら 3 種類の元素の原子数の比が 1 : 1 : 1 で、かつこれら 3 種類の元素の原子数の総和が、置換される上記構成元素の原子数と同じである請求項 1 記載のセラミック体。

【請求項 11】

基材セラミックの構成元素である Si、Al および Mg のうちの少なくとも 1 種類またはそれ以上の元素が、構成元素以外の元素と置換されており、この置換元素に対して触媒成分を直接担持可能であるセラミック体であって、上記置換元素が、その電子軌道に d または f 軌道を有する少なくとも 1 種類またはそれ以上の元素、または酸化状態を 2 つ以上有する少なくとも 1 種類またはそれ以上の元素であり、置換される上記構成元素の酸化数の和が、上記置換元素の酸化数の和と等しくなるように、上記構成元素を、上記置換元素となる 3 種類の元素で置換するとともに、これら 3 種類の元素のうちの少なくとも 1 つが上記構成元素と同じ価数を有し、これら 3 種類の元素の原子数の比が 1 : 1 : 1 で、かつこれら 3 種類の元素の原子数の総和が、置換される上記構成元素の原子数と同じであることを特徴とするセラミック体。 30

【請求項 12】

上記構成元素を、上記置換元素となる 4 種類の元素で置換するとともに、これら 4 種類の元素のうちの 2 つずつが同じ価数を有し、この同じ価数の 2 種類ずつの元素の原子数の比が 1 : 1 で、かつこれら 4 種類の元素の原子数の総和が、置換される上記構成元素の原子数と同じである請求項 1 記載のセラミック体。 40

【請求項 13】

上記構成元素を、上記置換元素となる 4 種類の元素で置換するとともに、これら 4 種類の元素のうちの 2 つが同じ価数を有し、この同じ価数の 2 種類の元素と残る 2 種類の元素の原子数の比が 2 : 1 : 1 で、かつこれら 4 種類の元素の原子数の総和が、置換される上記構成元素の原子数と同じである請求項 1 記載のセラミック体。

【請求項 14】

基材セラミックの構成元素である Si、Al および Mg のうちの少なくとも 1 種類また 50

はそれ以上の元素が、構成元素以外の元素と置換されており、この置換元素に対して触媒成分を直接担持可能であるセラミック体であって、上記置換元素が、その電子軌道に d または f 軌道を有する少なくとも 1 種類またはそれ以上の元素、または酸化状態を 2 つ以上有する少なくとも 1 種類またはそれ以上の元素であり、置換される上記構成元素の酸化数の和が、上記置換元素の酸化数の和と等しくなるように、上記構成元素を、上記置換元素となる 4 種類の元素で置換するとともに、これら 4 種類の元素のうちの 2 つが上記構成元素と同じ価数を有し、この同じ価数の 2 種類の元素と残る 2 種類の元素の原子数の比が 2 : 1 : 1 で、かつこれら 4 種類の元素の原子数の総和が、置換される上記構成元素の原子数と同じであることを特徴とするセラミック体。

【請求項 15】

10

上記構成元素を、上記置換元素となる 4 種類の元素で置換するとともに、これら 4 種類の元素のうちの 3 つが同じ価数を有し、この同じ価数の 3 種類の元素と残る 1 種類の元素の原子数の比が 3 : 1 で、かつこれら 4 種類の元素の原子数の総和が、置換される上記構成元素の原子数と同じである請求項 1 記載のセラミック体。

【請求項 16】

上記構成元素を、上記置換元素となる 4 種類の元素で置換するとともに、これら 4 種類の元素の原子数の比が 1 : 1 : 1 : 1 で、かつこれら 4 種類の元素の原子数の総和が、置換される上記構成元素の原子数と同じである請求項 1 記載のセラミック体。

【請求項 17】

基材セラミックの構成元素である Si、Al および Mg のうちの少なくとも 1 種類またはそれ以上の元素が、構成元素以外の元素と置換されており、この置換元素に対して触媒成分を直接担持可能であるセラミック体であって、上記置換元素が、その電子軌道に d または f 軌道を有する少なくとも 1 種類またはそれ以上の元素、または酸化状態を 2 つ以上有する少なくとも 1 種類またはそれ以上の元素であり、置換される上記構成元素の酸化数の和が、上記置換元素の酸化数の和と等しくなるように、上記構成元素を、上記置換元素となる 4 種類の元素で置換するとともに、これら 4 種類の元素のうちの少なくとも 1 つが上記構成元素と同じ価数を有し、これら 4 種類の元素の原子数の比が 1 : 1 : 1 : 1 で、かつこれら 4 種類の元素の原子数の総和が、置換される上記構成元素の原子数と同じであることを特徴とするセラミック体。

20

【請求項 18】

30

上記置換元素は、その電子軌道に d または f 軌道を有する少なくとも 1 種類またはそれ以上の元素である請求項 1 ないし 17 のいずれか記載のセラミック体。

【請求項 19】

上記置換元素は、その d または f 軌道に空軌道を有している請求項 18 記載のセラミック体。

【請求項 20】

上記置換元素は、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Zr、Mo、Ru、Rh、Ce、W、Ir、Pt から選ばれる少なくとも 1 種類またはそれ以上の元素である請求項 19 記載のセラミック体。

【請求項 21】

40

上記置換元素は、酸化状態を 2 つ以上有する少なくとも 1 種類またはそれ以上の元素である請求項 1 ないし 17 のいずれか記載のセラミック体。

【請求項 22】

上記置換元素は、Cu、Ga、Ge、Se、Pd、Ag、Au から選ばれる少なくとも 1 種類またはそれ以上の元素である請求項 21 記載のセラミック体。

【請求項 23】

上記置換元素の固溶量が、置換される上記構成元素の原子数の 5 p p b 以上である請求項 1 ないし 22 のいずれかに記載のセラミック体。

【請求項 24】

上記置換元素の固溶量が、置換される上記構成元素の原子数の 5 p p m 以上である請求

50

項 1 ないし 2 2 のいずれかに記載のセラミック体。

【請求項 2 5】

上記置換元素の固溶量が、置換される上記構成元素の原子数の 0 . 0 1 % 以上 5 0 % 以下の範囲である請求項 1 ないし 2 2 のいずれかに記載のセラミック体。

【請求項 2 6】

上記置換元素の固溶量が、コーゼライトを主成分とする上記基材セラミックに対しては、置換される上記構成元素の原子数の 2 ないし 7 % の範囲であり、γ-アルミナを主成分とする上記基材セラミックに対しては、置換される上記構成元素の原子数の 1 ないし 5 % の範囲である請求項 2 5 記載のセラミック体。

【請求項 2 7】

上記触媒成分が、主触媒もしくは助触媒成分として、P t、R h、P d、I r、A u、A g、R u、H f、T i、C u、N i、F e、C o、W、M n、C r、V、S e、R b、S r、Y、Z r、N b、M o、T c、R u、S c、B a、K およびランタノイド元素から選ばれる少なくとも 1 種類ないしそれ以上の元素またはその酸化物を含む請求項 1 ないし 2 6 のいずれかに記載のセラミック体。

【請求項 2 8】

上記触媒成分が、主触媒成分として、P t、R h、P d、I r、助触媒成分として、Y、Z r、L a、C e から選ばれる少なくとも 1 種類ないしそれ以上の元素またはその酸化物を含む請求項 1 ないし 2 6 のいずれかに記載のセラミック体。

【請求項 2 9】

上記触媒成分が、上記置換元素と電子軌道が重なることで担持可能となる請求項 1 ないし 2 8 のいずれかに記載のセラミック体。

【請求項 3 0】

上記触媒成分が、上記置換元素とイオン結合することで担持可能となる請求項 1 ないし 2 8 のいずれかに記載のセラミック体。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明は、例えば、自動車エンジンの排ガス浄化用触媒等において、触媒を担持させるための担体として用いられるセラミック体およびセラミック触媒体に関する。

【0 0 0 2】

【従来の技術】

触媒担体用のセラミック体には、従来より、高耐熱衝撃性のコーゼライトが広く用いられており、一般に、ハニカム状に成形したコーゼライト表面を、 γ -アルミナで被覆（コート）した後、貴金属触媒を担持させて触媒体としている。コート層を形成するのは、コーゼライトは比表面積が小さく、そのままでは、必要な量の触媒成分を担持させることが困難なため、高比表面積の γ -アルミナを用いることにより、担体の表面積を大きくすることができる。

【0 0 0 3】

ところが、担体表面を γ -アルミナでコートすることは、一方で、重量増加による熱容量増加をまねく不具合がある。近年、触媒の早期活性化のために、ハニカム担体のセル壁を薄くして熱容量を下げるのが検討されており、コート層の形成はその効果を半減させることになる。また、コート層により熱膨張係数が大きくなる、セル開口面積の縮小により圧損が増加する等の問題があった。

【0 0 0 4】

【発明が解決しようとする課題】

このため、コート層を形成することなく、触媒成分を担持可能なセラミック体について、種々検討がなされている。例えば、特公平 5 - 5 0 3 3 8 号公報には、酸処理した後、熱処理することによりコーゼライト自体の比表面積を向上させる方法が提案されている。しかしながら、この方法では、酸処理や熱処理によりコーゼライトの結晶格子が破壊さ

10

20

30

40

50

れて強度が低下する問題があり、実用的ではなかった。

【0005】

本発明は、これら従来技術の問題点を解決し、コート層を形成することなく、必要量の触媒成分が担持可能なセラミック体を、強度等の特性を低下させずに得ること、そして、実用性、耐久性に優れた高性能なセラミック触媒体を実現することを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】

本発明の請求項1のセラミック体は、基材セラミックを構成する元素であるSi、AlおよびMgのうちの少なくとも1種類またはそれ以上の元素が、構成元素以外の元素と置換されており、置換元素に対して触媒成分を直接担持可能である。この時、上記置換元素が、その電子軌道にdまたはf軌道を有する少なくとも1種類またはそれ以上の元素、または酸化状態を2つ以上有する少なくとも1種類またはそれ以上の元素であり、置換される上記構成元素の酸化数の和が、上記置換元素の酸化数の和と等しくなるように、上記構成元素および上記置換元素を選択しており、具体的には、上記構成元素を、これと異なる価数を持った複数の上記置換元素にて置換することを特徴とする。

10

【0007】

本発明のセラミック体は、基材セラミックの構成元素の一部を置換することにより、該置換元素に触媒成分を直接担持させるので、酸処理等により構成成分を溶出させて基材セラミック自体の比表面積を大きくする従来技術と異なり、結晶格子が破壊されて強度が低下する問題が生じない。ここで、酸化数の和が置換前後で異なると、格子欠陥が発生して、この欠陥に弱い結合力で担持される触媒成分が、熱劣化の原因となるおそれがあるが、酸化数の和を等しくすることで、これを抑制できる。特に、構成元素の1つを、これと異なる価数を持った複数の上記置換元素にて置換すると、その価数を適宜組み合わせることにより、置換前後で酸化数の和を容易に一致させることができる。よって、強度を保持しつつ、触媒成分を直接担持させることが可能で、実用性、耐久性に優れる。

20

【0008】

この時、上記置換元素上に上記触媒成分が化学的結合により担持される。上記触媒成分が化学的に結合されることにより、空孔内に触媒金属粒子が保持される通常の担持構造よりも、保持性が向上する。また、触媒成分を担体に均一分散させることができ、凝集しにくいので、長期使用による劣化も小さい。

30

【0009】

上記基材セラミックには、コーゼライトを成分として含むセラミック、好適には、コーゼライトを1容量%以上、好ましくは、5容量%以上含むセラミックが用いられる。コーゼライトは耐熱衝撃性に優れ、例えば自動車排ガス用の触媒体として好適である。

【0010】

ここで、置換される上記構成元素(Si、Al、Mg)と、上記置換元素の有効イオン半径の比は、0.7~2.0の範囲であると元素置換しやすい。

【0011】

より具体的には、請求項2のように、基材セラミックの構成元素であるSi、AlおよびMgのうちの少なくとも1種類またはそれ以上の元素が、構成元素以外の元素と置換されており、この置換元素に対して触媒成分を直接担持可能であるセラミック体において、上記置換元素が、その電子軌道にdまたはf軌道を有する少なくとも1種類またはそれ以上の元素、または酸化状態を2つ以上有する少なくとも1種類またはそれ以上の元素であり、置換される上記構成元素の酸化数の和が、上記置換元素の酸化数の和と等しくなるように、上記構成元素を、これと同じ価数または異なる価数を持った上記置換元素となる2種類の元素で置換することができる。そして、これら2種類の元素の原子数の比が1:1で、かつこれら2種類の元素の原子数の総和が、置換される上記構成元素の原子数と同じとすることで、上記効果が得られる。

40

【0012】

この時、請求項3のように、上記置換元素となる2種類の元素で置換される構成元素サ

50

イトを、2種ともにS i サイトとすることができる。それ以外にも、請求項4のように、上記置換元素となる2種類の元素で置換される構成元素サイトが、1種はS i サイトであり、もう1種はA l サイトである場合、請求項5のように、上記置換元素となる2種類の元素で置換される構成元素サイトが、1種はS i サイトであり、もう1種はM g サイトである場合、請求項6のように、上記置換元素となる2種類の元素で置換される構成元素サイトが、2種ともにA l サイトである場合、請求項7のように、上記置換元素となる2種類の元素で置換される構成元素サイトが、1種はA l サイトであり、もう1種はM g サイトである場合、請求項8のように、上記置換元素となる2種類の元素で置換される構成元素サイトが、2種ともにM g サイトである場合がある。

【0013】

あるいは、請求項9のように、請求項1の構成において、上記構成元素を、上記置換元素となる3種類の元素で置換することもできる。そして、これら3種類の元素のうちの2つが同じ価数を有し、この同じ価数の2種類の元素と残る1種類の元素の原子数の比が2：1で、かつこれら3種類の元素の原子数の総和が、置換される上記構成元素の原子数と同じとなるようにすることで、上記効果が得られる。

【0014】

または、請求項10のように、請求項1の構成において、上記構成元素を、上記置換元素となる3種類の元素で置換するとともに、これら3種類の元素がそれぞれ異なる価数を有し、これら3種類の元素の原子数の比が1：1：1で、かつこれら3種類の元素の原子数の総和が、置換される上記構成元素の原子数と同じとすることもできる。

【0015】

請求項11のように、置換元素に対して触媒成分を直接担持可能である上記セラミック体において、上記置換元素が、その電子軌道にdまたはf軌道を有する少なくとも1種類またはそれ以上の元素、または酸化状態を2つ以上有する少なくとも1種類またはそれ以上の元素であり、置換される上記構成元素の酸化数の和が、上記置換元素の酸化数の和と等しくなるように、上記構成元素を、上記置換元素となる3種類の元素で置換するとともに、これら3種類の元素のうちの少なくとも1つが上記構成元素と同じ価数を有し、これら3種類の元素の原子数の比が1：1：1で、かつこれら3種類の元素の原子数の総和が、置換される上記構成元素の原子数と同じとすることもできる。

【0016】

請求項12のように、請求項1の構成において、上記構成元素を、上記置換元素となる4種類の元素で置換することもできる。そして、これら4種類の元素のうちの2つずつが同じ価数を有し、この同じ価数の2種類ずつの元素の原子数の比が1：1で、かつこれら4種類の元素の原子数の総和が、置換される上記構成元素の原子数と同じであるとしても同様の効果が得られる。

【0017】

請求項13のように、請求項1の構成において、上記構成元素を、上記置換元素となる4種類の元素で置換するとともに、これら4種類の元素のうちの2つが同じ価数を有し、この同じ価数の2種類の元素と残る2種類の元素の原子数の比が2：1：1で、かつこれら4種類の元素の原子数の総和が、置換される上記構成元素の原子数と同じとすることもできる。

【0018】

請求項14のように、置換元素に対して触媒成分を直接担持可能である上記セラミック体において、上記置換元素が、その電子軌道にdまたはf軌道を有する少なくとも1種類またはそれ以上の元素、または酸化状態を2つ以上有する少なくとも1種類またはそれ以上の元素であり、置換される上記構成元素の酸化数の和が、上記置換元素の酸化数の和と等しくなるように、上記構成元素を、上記置換元素となる4種類の元素で置換するとともに、これら4種類の元素のうちの2つが上記構成元素と同じ価数を有し、この同じ価数の2種類の元素と残る2種類の元素の原子数の比が2：1：1で、かつこれら4種類の元素の原子数の総和が、置換される上記構成元素の原子数と同じとすることもできる。

10

20

30

40

50

【 0 0 1 9 】

請求項 1 5 のように、請求項 1 の構成において、上記構成元素を、上記置換元素となる 4 種類の元素で置換するとともに、これら 4 種類の元素のうちの 3 つが同じ価数を有し、この同じ価数の 3 種類の元素と残る 1 種類の元素の原子数の比が 3 : 1 で、かつこれら 4 種類の元素の原子数の総和が、置換される上記構成元素の原子数と同じとすることもできる。

【 0 0 2 0 】

請求項 1 6 のように、請求項 1 の構成において、上記構成元素を、上記置換元素となる 4 種類の元素で置換するとともに、これら 4 種類の元素の原子数の比が 1 : 1 : 1 : 1 で、かつこれら 4 種類の元素の原子数の総和が、置換される上記構成元素の原子数と同じと

10

【 0 0 2 1 】

請求項 1 7 のように、置換元素に対して触媒成分を直接担持可能である上記セラミック体において、上記置換元素が、その電子軌道に d または f 軌道を有する少なくとも 1 種類またはそれ以上の元素、または酸化状態を 2 つ以上有する少なくとも 1 種類またはそれ以上の元素であり、置換される上記構成元素の酸化数の和が、上記置換元素の酸化数の和と等しくなるように、上記構成元素を、上記置換元素となる 4 種類の元素で置換するとともに、これら 4 種類の元素のうちの少なくとも 1 つが上記構成元素と同じ価数を有し、これら 4 種類の元素の原子数の比が 1 : 1 : 1 : 1 で、かつこれら 4 種類の元素の原子数の総和が、置換される上記構成元素の原子数と同じとすることもできる。

20

【 0 0 2 2 】

請求項 1 8 のように、上記置換元素としては、その電子軌道に d または f 軌道を有する元素が用いられ、これらのうち少なくとも 1 種類またはそれ以上の元素を選択することで上記効果が得られる。

【 0 0 2 3 】

請求項 1 9 のように、上記置換元素は、その d または f 軌道に空軌道を有していることが、より好ましい。具体的には、請求項 2 0 のように、上記置換元素として、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Zr、Mo、Ru、Rh、Ce、W、Ir、Pt から選ばれる少なくとも 1 種類またはそれ以上の元素が用いられる。これら元素は、触媒成分とエネルギー準位が近いこと、電子の授与が生じやすい。

30

【 0 0 2 4 】

あるいは、請求項 2 1 のように、上記置換元素は、安定酸化状態を 2 つ以上有する少なくとも 1 種類またはそれ以上の元素とすることもできる。このような元素には、請求項 2 2 のように、上記置換元素は、Cu、Ga、Ge、Se、Pd、Ag、Au から選ばれる少なくとも 1 種類またはそれ以上の元素が挙げられ、同様の効果が得られる。

【 0 0 2 5 】

請求項 2 3 のように、触媒成分を担持するために必要な、上記置換元素の固溶量は、置換される上記構成元素の原子数の 5 p p b 以上である。同一担持量であっても触媒粒径が小さくなると触媒粒子数が多くなるため、好ましくは、請求項 2 4 のように、上記置換元素の固溶量が、置換される上記構成元素の原子数の 5 p p m 以上とするとよい。さらに、請求項 2 5 のように、上記置換元素の固溶量が、置換される上記構成元素の原子数の 0 . 0 1 % 以上 5 0 % 以下の範囲であるとより好ましく、この範囲で、結晶構造への影響を与えることなく、上記効果が得られる。また、請求項 2 6 のように、上記置換元素の固溶量は、コーゼライトを主成分とする上記基材セラミックに対しては、置換される上記構成元素の原子数の 2 ないし 7 % の範囲、アルミナを主成分とする上記基材セラミックに対しては、置換される上記構成元素の原子数の 1 ないし 5 % の範囲に、最適値をもつ。

40

【 0 0 2 6 】

請求項 2 7 のように、上記触媒成分としては、Pt、Rh、Pd、Ir、Au、Ag、Ru、Hf、Ti、Cu、Ni、Fe、Co、W、Mn、Cr、V、Se、Rb、Sr、Y、Zr、Nb、Mo、Tc、Ru、Sc、Ba、K およびランタノイド元素とそれらの

50

酸化物が、主触媒もしくは助触媒成分として好適に使用され、少なくとも1種類またはそれ以上の元素とそれらの酸化物を目的に応じて選択することができる。好ましくは、請求項28のように、主触媒成分として、Pt、Rh、Pd、Ir、助触媒成分として、Y、Zr、La、Ceから選ばれる少なくとも1種類ないしそれ以上の元素またはその酸化物を、上記触媒成分として使用するとよい。

【0027】

請求項29のように、上記触媒成分は、上記置換元素と電子軌道が重なることで担持可能となる。または、請求項30のように、上記置換元素とイオン結合することで担持可能となり、化学結合によるため、結合力が大きく熱劣化しにくい。

【0036】

10

【発明の実施の形態】

以下、本発明を詳細に説明する。本発明のセラミック体は、基材セラミックを構成する元素のうち、少なくとも1種類またはそれ以上の元素を、構成元素以外の元素と置換することにより、この置換元素に対して触媒成分を直接担持可能としたものである。触媒成分の直接担持により得られるセラミック触媒体は、例えば、自動車用排ガス浄化触媒等として好適に使用される。基材セラミックには、理論組成が $2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$ で表されるコーージェライトを成分として含むセラミックが好適に用いられる。具体的には、コーージェライトを1容量%以上、好ましくは、5容量%以上含むセラミックが好適に用いられる。コーージェライト以外にも、チタニア、アルミナ、スピネル、チタン酸アルミニウム、炭化珪素、ムライト、リン酸ジルコニウム、窒化珪素、ゼオライト、シリカアルミナ等のセラミックを用いることもできる。セラミック体の形状は、特に制限されず、例えば、ハニカム状、フォーム状、中空繊維状、繊維状、粉体状またはペレット状等、種々の形状とすることができる。

20

【0037】

基材セラミックの構成元素（例えば、コーージェライトであれば、Si、Al、Mg）と置換される元素は、これら構成元素よりも担持される触媒成分との結合力が大きく、触媒成分を化学的結合により担持可能な元素が用いられる。このような置換元素としては、具体的には、これら構成元素と異なる元素で、その電子軌道にdまたはf軌道を有する少なくとも1種類またはそれ以上の元素が挙げられ、好ましくは、そのdまたはf軌道に空軌道を有している元素、または、酸化状態を2つ以上持つ元素が用いられる。dまたはf軌道に空軌道を有する元素は、担持される貴金属触媒等とエネルギー準位が近く、電子の授与が行われやすいため、触媒成分と結合しやすい。また、酸化状態を2つ以上持つ元素も、電子の授与が行われやすく、同様の作用を有する。

30

【0038】

dまたはf軌道に空軌道を有する置換元素の具体例には、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Y、Zr、Nb、Mo、Tc、Ru、Rh、La、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Lu、Hf、Ta、W、Re、Os、Ir、Pt等が挙げられ、好ましくは、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Zr、Mo、Ru、Rh、Ce、W、Ir、Ptから選ばれる少なくとも1種類またはそれ以上の元素が用いられる。なお、上記元素のうち、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Nb、Mo、Tc、Ru、Rh、Ce、Pr、Eu、Tb、Ta、W、Re、Os、Ir、Ptは、酸化状態を2つ以上有する元素でもある。

40

【0039】

また、これら以外の酸化状態を2つ以上持つ元素の具体例には、Cu、Ga、Ge、As、Se、Br、Pd、Ag、In、Sn、Sb、Te、I、Yb、Au等が挙げられ、好ましくは、Cu、Ga、Ge、Se、Pd、Ag、Auから選ばれる少なくとも1種類またはそれ以上の元素が用いられる。

【0040】

これら置換元素で基材セラミックの構成元素を置換する場合、置換元素の固溶量は、置換される構成元素の原子数の5ppb以上、好ましくは5ppm以上となるようにする。図

50

1 (a) より、担持される触媒成分の平均粒径が小さいほど触媒性能 (T50 : 50 % 浄化性能) は向上する。触媒成分の平均粒径は、通常 100 nm 以下、好ましくは 50 nm 以下であり、図 1 (b) より、平均粒径 50 nm の時、触媒性能を発現するためには、触媒担持量は 0.01 g / L 以上必要であるから、図 2 より、触媒担持量 0.01 g / L の時、触媒成分の平均粒径を 50 nm 以下とするには、置換元素の固溶量が 5 ppb (5×10^{-9}) 以上必要であることが分かる。また、平均粒径が 5 nm 以下であれば、置換元素の固溶量は 5 ppm (5×10^{-6}) 以上必要となる。

【0041】

より好ましくは、置換元素の固溶量が、置換される構成元素の原子数の 0.01 % 以上 50 % 以下の範囲となるようにする。なお、構成元素の 1 つを複数の置換元素で置換する場合には、その総置換量が上記範囲となるようにする。置換による十分な効果を得るには、また、EPM A 等の分析装置による検出限界、不可避不純物濃度を考慮すると、0.01 % 以上とするのがよく、50 % を越えると基材セラミックの構造に対する影響が大きくなるので好ましくない。具体的には、基材セラミックの種類や置換元素等に応じて、置換元素の固溶量が最適となるように、適宜設定するとよい。例えば、基材セラミックがコーージェライトで、置換元素が W、Ti である時、置換元素の固溶量は、置換される構成元素の原子数の 2 ないし 7 % の範囲で最適値をもつ。同様に、チタニアに対しては、置換元素である W、Al の固溶量が、置換される構成元素の原子数の 5 ないし 15 % の範囲、アルミナに対しては、置換元素である W、Ti の固溶量が、置換される構成元素の原子数の 1 ないし 5 % の範囲で最適値をもつ。

【0042】

基材セラミックの構成元素の一部を置換した本発明のセラミック体を製造するには、例えば、セラミック原料を調製する際に、予め、置換される構成元素の原料の一部を置換量に応じて減らしておき、通常の方法で、混練、成形、乾燥させた後、置換元素を含む溶液に含浸させる。これを溶液から取り出し、乾燥させて成形体表面に置換元素が多く存在する状態とし、大気雰囲気中で脱脂、焼成する。このように、セラミック原料中に置換元素を練り込むのではなく、乾燥体に担持させる方法を採用することで、成形体表面に置換元素が多く存在し、その結果、焼成時に成形体表面で元素置換が起きて、固溶体を生じやすくなる。

【0043】

ここで、上記方法に従い、基材セラミックをコーージェライトとし、コーージェライトの構成元素である Al の 5 ~ 20 % を、Al と価数が異なる置換元素 W で置換したセラミック体を作製した。この時、タルク、カオリン、アルミナ等からなるコーージェライト化原料のうち、Al 源の 5 ~ 20 % を減らした原料を用い、通常の方法で混練し、セル壁厚 100 μ m、セル密度 400 cpsi (1 平方インチ当たりのセル個数)、直径 50 mm のハニカム状に成形して、乾燥させた。次いで、この乾燥体を置換元素である W の化合物として酸化タングステン (WO_3) を含む溶液に含浸させた。これを溶液から取り出し、乾燥させてハニカム成形体の表面に置換される WO_3 が多く存在する状態とし、大気雰囲気中、900 で脱脂した後、昇温速度 5 / hr ~ 75 / hr で昇温し、保持温度 1250 ~ 1390 で焼成した。

【0044】

基材セラミックの構成元素の一部を置換した本発明のセラミック体を製造するには、セラミック原料を調製する際に、予め、置換される構成元素の原料の一部を置換量に応じて減らしておき、セラミック原料中に置換元素を含む化合物を添加した後、通常の方法で、混練、成形、乾燥、焼成する方法を採用することもできる。

【0045】

この方法に従い、コーージェライト化原料として、タルク、カオリン、アルミナおよび水酸化アルミニウムを用い、Al 源の 10 % を Al と価数が異なる置換元素 W の化合物である酸化タングステン (WO_3) として、これら出発原料をコーージェライトの理論組成点付近となるように調合した。この調合原料に、バインダ、潤滑剤および保湿剤、水分を適量添

10

20

30

40

50

加し、混練して粘土状としたものを、セル壁厚 100 μm 、セル密度 400 c p s i (1 平方インチ当たりのセル個数)、直径 50 mm のハニカム状に成形した。このハニカム体を、大気雰囲気中で、1250 ~ 1390 で焼成した。また、コーゼライト化原料として、タルク、カオリン、アルミナおよび水酸化アルミニウムを用い、Al 源の 20 % を複数の置換元素 W、Ti の化合物である酸化タングステン (WO_3) 10 % と酸化チタン (TiO_2) 10 % で置換して、これら出発原料を、コーゼライトの理論組成点付近となるように調合した。この調合原料に、バインダ、潤滑剤および保湿剤、水分を適量添加し、混練して粘土状としたものを、セル壁厚 100 μm 、セル密度 400 c p s i (1 平方インチ当たりのセル個数)、直径 50 mm のハニカム状に成形した。このハニカム体を、大気雰囲気中で、1260 ~ 1320 で焼成した。

10

【0046】

得られたセラミック体の構造を調べるため、一例として、Al 源の 10 % を W で置換したセラミック体を X 線回折測定した結果を図 3、4 に示す。図 3 (a)、(b) は、焼成時の昇温速度を変更した複数のセラミック体について、a 軸および c 軸の格子定数をそれぞれ測定した結果であり、図 3 (a) のように、a 軸の格子定数が、元素置換を行わないコーゼライト相 (図中、●で示す) に対して明らかに変化している。これは、Al と W の置換によりコーゼライト結晶相の構造に変化が起き、固溶体が存在していることを示している。他の置換元素においても、同様に格子定数の変化が見られ、固溶していることが確認されている。また、実際に、コーゼライト以外の異相としての WO_3 、 MgWO_4 のピークが確認された。これら異相 (WO_3 、 MgWO_4) 量と昇温速度の関係を図 4 (a)、(b) に示す。図 4 (a)、(b) のように、これら異相 (WO_3 、 MgWO_4) 量は、いずれも昇温速度と相関が見られ、また、図 3 (a) の a 軸の格子定数にも昇温速度との相関が見られることから、昇温速度が遅い (反応時間が長い) ほど、置換元素である W がコーゼライト結晶内に多く取り込まれると推定される。ただし、異相をなくすことは理論上は可能であるが、実際の製造上は完全になくすことは困難であり、結晶性や触媒性能を悪化させない範囲で、異相が存在していても、もちろんよい。

20

【0047】

上記セラミック担体に担持させる触媒成分としては、通常、主触媒として例えば、Pt、Rh、Pd、Ir、Au、Ag、Ru 等の貴金属元素が用いられ、さらに必要に応じて種々の助触媒が付加される。助触媒には、例えば、Hf、Ti、Cu、Ni、Fe、Co、W、Mn、Cr、V、Se、Rb、Sr、Y、Zr、Nb、Mo、Tc、Ru、Sc、Ba、K 等やランタノイド元素 (La、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu) 等の金属元素およびそれらの酸化物または複合酸化物が挙げられ、劣化抑制、酸素吸蔵能、触媒劣化検出といった目的に応じて、これら元素のうちの 1 種類または複数種類を目的に応じて使用することができる。好ましくは、主触媒成分として、Pt、Rh、Pd、Ir、助触媒成分として、Y、Zr、La、Ce から選ばれる少なくとも 1 種類ないしそれ以上の元素またはその酸化物が好適に使用される。

30

【0048】

本発明のセラミック体に、これら触媒成分を担持させるには、通常、所望の触媒成分を含む溶液にセラミック体を含浸させた後、焼成する方法が用いられる。2 種類以上の触媒成分を組み合わせて使用する場合は、複数の触媒成分を含む溶液を調製してセラミック体を含浸させればよい。例えば、図 5 に示すように、Pt と Rh を主触媒成分として用いる場合には、ヘキサクロロ白金酸と塩化ロジウムを含有する溶液に含浸、乾燥させた後、大気雰囲気中で焼成する。さらに、助触媒成分となる CeO_2 を含有する溶液に含浸、乾燥させた後、大気雰囲気中で焼成すれば、セラミック体表面の置換元素 (ここでは、Co、W) に、触媒成分である貴金属と助触媒がそれぞれ化学結合することにより担持される。例えば、 CeO_2 は、三元触媒や NO_x 触媒における助触媒成分として使用される。触媒成分の担持量は、通常、貴金属触媒で 0.05 ~ 10 g / L、助触媒で 10 ~ 250 g / L の範囲とすることが好ましい。

40

50

【 0 0 4 9 】

このように、基材セラミックの構成元素の一部を置換した本発明のセラミック体を用いることにより、 γ -アルミナ等のコート層を形成することなく、必要量の触媒成分を直接担持させたセラミック触媒体が得られる。得られるセラミック触媒体は、例えば、自動車用排ガス浄化触媒等として好適に使用され、コート層が不要なため、熱容量を低減させて触媒を早期活性化することができるとともに、熱膨張係数、圧損の低減に効果がある。また、セラミック触媒体において、触媒成分は置換元素上に化学的な結合によって、例えば、置換元素と電子の軌道を共有することにより、またはイオン結合することで担持される。従って、空孔等に物理的に担持させる方法と比較してセラミック体と触媒成分の結合が強固となり、触媒成分が熱振動等により移動して凝集する熱劣化を抑制する効果が高い。

10

【 0 0 5 0 】

なお、助触媒成分を使用する場合、助触媒をセラミック体に部分的に担持することもできる。図6は、本発明を適用した自動車用排ガス浄化触媒で、助触媒の担持領域を、ハニカム構造としたセラミック体のガス流れ方向の後端部のみとしてある。触媒をより早期に活性化するには、助触媒を担持せず、触媒量をより少なくすることが有効であるが、一方で、例えば、従来の三元触媒(γ -アルミナコート)では、助触媒の酸素吸脱着能を利用して劣化検出を行っており、助触媒をなくすと新たな劣化検出システムが必要となる。このような場合は、エンジンに近くより高温となりやすい上流側には主触媒のみを担持して、早期活性化を促し、後端部には助触媒を担持して従来の検出法での劣化検出を可能にする。劣化検出は、助触媒の酸素吸脱着能を触媒の前後に配置した2つの酸素センサで検知して、規定以上の吸脱着能を維持できなくなると、劣化と判断する。

20

【 0 0 5 1 】

また、 NO_x 触媒においても、 NO_x パージ制御時に酸素吸脱着能を有する助触媒が原因で制御遅れが生じる場合があり、助触媒を担持しない傾向があるが、制御に影響がない範囲で助触媒を部分担持することも可能で、 NO_x 浄化性能が向上する。これらの用途で用いられる助触媒は、例えば、Rb、Sr、Y、Zr、Nb、Mo、Tc、Ru、Sc等やランタノイド元素(La、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu)等の金属元素とその酸化物または複合酸化物が挙げられ、望ましくは、La、Ce、Nd、Zr、Y、Ba、Srを含む酸化物または複合酸化物が好適に用いられる。

30

【 0 0 5 2 】

ここで、図7(a)のように、セラミック体の後端部に助触媒を担持した NO_x 触媒を作製し、助触媒の担持領域と NO_x 浄化率について調べた。図8(a)、(b)より、後端面からの距離が5mm以上、中心からの距離が10mm以上となる範囲で助触媒を担持すると、触媒性能(NO_x 浄化性能)の向上効果が得られる。また、図8(c)のように、担持領域における助触媒の担持量は、20g/l以上とするのがよいことが分かる。なお、助触媒の担持領域は、後端部に限るものではなく、用途や必要性能に応じて、図7(b)~(e)に示すように変更することもできる。また、助触媒の担持領域における担持量を図9(a)のように一定とせず、図9(b)のように段階的に増量することもできる。

【 0 0 5 3 】

図10(a)、(b)は、上記のようにしてAlの一部をWで置換したセラミック体に、触媒成分としてPtを担持させた時の、Pt担持前後のWの結合エネルギーをXPSを用いて測定した結果である。図10(a)のように、触媒成分の担持によってWのピークがブロードになり、Wの結合エネルギーが一部シフトしている(34.6eV $\rightarrow$ 32.7eV)。これを拡大して示すと図10(b)のようになり、 WO_3 のピークその他、Pt担持の影響によると思われる複数のピーク(図中、矢印)が生じている。この時、 WO_3 系のピークは69%、Pt担持の影響によるピークは31%であった。このように、Pt担持によってWの結合エネルギーが変化しており、置換されたWとPtの間に自由電子を共有する結合が存在していることが確認された。なお、他のセラミック体の構成元素(Si、Al、Mg、O)には価数の変化は見られなかった。

40

50

【 0 0 5 4 】

さらに、同様の方法で、A lの一部をWで置換したセラミック体に、触媒成分としてP tを担持させたセラミック触媒体を多数作製し、各セラミック触媒体に担持されているP t量をE P M Aを用いて測定した。セラミック触媒体1個あたりの測定数を20とし、その平均値を算出した結果、P t担持量(平均値)は1.5 g / Lであり、元素置換を行っていないコーゼライトよりなるセラミック体に比べ(P t担持量0.02 g / L)、大幅に触媒担持能が向上していることが分かった。

【 0 0 5 5 】

これは、Wによる元素置換により触媒成分とセラミック体との結合力が増したことを示している。図11は、コーゼライトの構成元素であるA lを、種々の置換元素(W、T i、G e、M n、Z r、P t、M o)で置換した時の、置換元素と触媒成分であるP tとの化学結合力を、元素置換なしの場合(A l)と比較して示したものである。縦軸は、第1原理理論計算によって算出されたP t担持による化学結合力の変化(最大値)であり、置換元素と触媒成分との結合力が、置換される構成元素(A l)と触媒成分との結合力より増大することが分かる。

10

【 0 0 5 6 】

ここで、基材セラミックの構成元素を置換する場合、例えば、コーゼライトの構成元素であるS i(+4価)、A l(+3価)、M g(+2価)を価数の異なる元素で置換すると、置換した元素との価数の差と置換量に相当する電荷が不足または過剰となり、結晶格子としての電気的中性を維持するために格子欠陥または酸素欠陥といった欠陥が生じる。このような欠陥を有するセラミック体に上記方法で触媒成分を担持させると、置換元素との結合により触媒成分が担持されるだけでなく、欠陥によって形成される細孔内にも触媒成分が担持される。ただし、欠陥と触媒成分の結合力は、置換元素の化学結合力よりはるかに小さいため、高温で長期にわたり使用した場合に、欠陥に結合した触媒成分が移動して凝集し、熱劣化するおそれがある。

20

【 0 0 5 7 】

これを回避するため、置換元素を選択する場合には、置換される構成元素の酸化数の和が、置換元素の酸化数の和と等しく、かつ置換される元素と置換する元素の数が等しくなるように、これら構成元素および置換元素を選択することが望ましい。例えば、コーゼライトの構成元素である2個のS i(+4価)を、価数の異なるW(+6価)、C o(+2価)1個ずつと置換させ、全体には価数の変化がないようにすれば、欠陥は生成しない。S iに対して置換可能な、6価の元素には、Wの他、例えば、M o、C r、S e、T e等が挙げられ、2価の元素には、C oの他、例えば、N i、C u、F e、M n、C r等が挙げられる。従って、これら6価の元素のうちの少なくとも1種類と、2価の元素のうちの少なくとも1種類とを用い、6価の元素と2価の元素の原子数の比が1:1で、かつ置換元素の原子数の総和が、置換される構成元素(S i)の原子数と同じになるようにすればよい。

30

【 0 0 5 8 】

また、構成元素と同じ価数の置換元素を用いることにより、欠陥の発生を抑制することもできる。例えば、2個のS i(+4価)を、これと同じ価数のC e(+4価)1個とZ r(+4価)1個で置換させた場合、価数の変化がないので、欠陥は生成しない。異なる価数の元素の組み合わせとして、2個のS i(+4価)を、V(+5価)とC r(+3価)1個ずつで置換することもできる。その他、3個のS i(+4価)を、これと同じ価数または異なる価数の元素を含む3種類の元素、例えば、W(+6価)、F e(+3価)、C r(+3価)1個ずつの計3個と置換したり、4個のS i(+4価)を、これと同じ価数または異なる価数の元素を含む4種類の元素で置換することもできる。いずれの場合も、置換される構成元素と置換元素の酸化数の和が等しく、かつ置換される元素と置換する元素の原子数が等しくなるように、置換元素を選択する。このS i(+4価)置換原子数と、置換元素の価数の組み合わせを表1に、元素種と取り得る価数を表4に示す。

40

【 0 0 5 9 】

50

表2、表3は、置換される構成元素がAl、Mgである時の、置換する原子数と、置換元素の価数の組み合わせの例を示す。同様に、構成元素が3価のAlである場合には、置換元素として、4価の元素、例えば、Ti、Mn、V、Ge、Zr、Ceのうちの少なくとも1種類と、2価の元素、例えば、Co、Ni、Cu、Fe、Mn、Crのうちの少なくとも1種類を選択することができる。これら4価の元素と2価の元素は原子数の比が1:1で、かつ第1の元素と第2の元素の原子数の総和が、置換される構成元素(Al)の原子数と同じとなるようにする。置換される構成元素が2価のMgである時には、例えば、3価の元素と1価の元素を組み合わせで置換元素とすればよい。置換する原子数が3個以上の場合も同様で、表2、3に示される種々の組み合わせが採用できる。

【0060】

10

このように、構成元素と同じ価数の置換元素または異なる価数の置換元素を、表1～表3のように組み合わせで用いることにより、欠陥の発生を抑制することもできる。ただし、上記のようにして、欠陥をなくすことは理論上は可能であるが、実際の製造上は、完全に欠陥をなくすことは困難であり、結晶性や触媒性能を悪化させない範囲で、欠陥を有していてももちろんよい。

【0061】

【表1】

Si(+4価)置換の原子置換数と価数の組み合わせ

置換する原子数	2(+8価)	3(+12価)	4(+16価)
価数の 組み合わせ	6,2	7,4,1	7,7,1,1 6,5,4,1
	5,3	7,3,2	7,6,2,1 6,5,3,2
	4,4	6,5,1	7,5,3,1 6,4,3,3
		6,4,2	7,5,2,2 6,4,4,2
		6,3,3	7,4,4,1 5,5,5,1
		5,4,3	7,4,3,2 5,5,4,2
		4,4,4	7,3,3,3 5,5,3,3
		5,5,2	6,6,3,1 5,4,4,3
			6,6,2,2 4,4,4,4

20

30

【0062】

【表2】

Al(+3価)置換の原子置換数と価数の組み合わせ

置換する原子数	2(+6価)	3(+9価)	4(+12価)
価数の 組み合わせ	5,1	7,1,1	7,3,1,1 5,3,2,2
	4,2	6,2,1	7,2,2,1 5,3,3,1
	3,3	5,3,1	6,4,1,1 4,4,3,1
		5,2,2	6,3,2,1 4,3,3,2
		4,4,1	6,2,2,2 3,3,3,3
		4,3,2	5,5,1,1
		3,3,3	5,4,2,1

10

【 0 0 6 3 】

【 表 3 】

Mg(+2価)置換の原子置換数と価数の組み合わせ

置換する原子数	2(+4価)	3(+6価)	4(+8価)
価数の 組み合わせ	3,1	4,1,1	5,1,1,1
	2,2	3,2,1	4,2,1,1
		2,2,2	3,3,1,1
			2,2,2,2

20

【 0 0 6 4 】

【 表 4 】

30

元素種と取り得る価数

元素	価数	元素	価数
Cr	2,3,6	Ce	3,4
Mn	2,3,4,7	Ir	3,4
Fe	2,3	Ga	3
Co	2,3	Au	3
Ni	2,3	Ti	3,4
Ru	2,3,4	Zr	4
Pt	2,4	Ge	4
Cu	1,2	W	4,6
Pd	2,4	Mo	6
V	3,4,5	Se	4,6
Rh	1,2,3	Ag	1

10

20

【 0 0 6 5 】

構成元素と異なる価数を持った元素で置換される場合に許容される欠陥の数としては、例えば、コーゼライトの Al を置換する時、これによって生成する格子欠陥が、式量 $(2MgO \cdot 2Al_2O_3 \cdot 5SiO_2)$ あたり 2 個以下であることが望ましい。これは、3 価の Al は、式量 $(2MgO \cdot 2Al_2O_3 \cdot 5SiO_2)$ 中、4 個存在し、これを 2 個の 6 価の W で置換すると、欠陥が 2 個生じて Al がなくなり、コーゼライト結晶の歪が大きくなり、不安定になるためである。式量当たりの原子の数は 29 であるから、格子欠陥がその 7 % 程度以下となるのがよい。

30

【 0 0 6 6 】

さらに、基材セラミックの構成元素を置換する場合、イオン半径については、置換される構成元素と置換する元素の有効イオン半径の比が $0.7 \sim 2.0$ の範囲にあれば、置換可能であると考えられる。表 5 に、構成元素および置換元素、イオン半径とイオン半径の比、これに基づいて予測される可能な置換サイトを示す。

【 0 0 6 7 】

【表 5】

元素記号	電子配置	イオン半径 (Å)	Siとの イオン半径比	Alとの イオン半径比	Mgとの イオン半径比	可能な 置換サイト
Mg	[Ne]3s2	0.65				
Al	[Ne]3s2 3p1	0.49				
		0.52				
Si	[Ne]3s2 3p2	0.4				
		0.54				
Ti	[Ar]3d2 4s2	0.68	1.3	1.3	1.0	Mg,Al,Si
V	[Ar]3d3 4s2	0.56	1.4	1.1		Al,Si
		0.59	1.1	1.1	0.9	Mg,Al,Si
Cr	[Ar]3d5 4s1	0.49	1.2	1.0		Al,Si
		0.66	1.7	1.3		Al,Si
		0.69	1.3	1.3	1.1	Mg,Al,Si
Mn	[Ar]3d5 4s2	0.57	1.4	1.2		Al,Si
		0.6	1.1	1.2	0.9	Mg,Al,Si
		0.7	1.3	1.3	1.1	Mg,Al,Si
		0.8	1.5	1.5	1.2	Mg,Al,Si
Fe	[Ar]3d6 4s2	0.61	1.5	1.2		Al,Si
		0.7	1.8	1.4		Al,Si
		0.54	1.2	1.2	1.0	Mg,Al,Si
		0.74	1.4	1.4	1.1	Mg,Al,Si
Co	[Ar]3d7 4s2	0.6	1.5	1.2		Al,Si
		0.68	1.7	1.4		Al,Si
		0.63	1.2	1.2	1.0	Mg,Al,Si
		0.72	1.3	1.4	1.1	Mg,Al,Si
Ni	[Ar]3d8 4s2	0.57	1.4	1.2		Al,Si
		0.66	1.7	1.3		Al,Si
		0.6	1.1	1.2	0.9	Mg,Al,Si
		0.69	1.3	1.3	1.1	Mg,Al,Si
Cu	[Ar]3d10 4s1	0.68	1.7	1.4		Al,Si
		0.72	1.3	1.4	1.1	Mg,Al,Si
Ga	[Ar]3d10 4s2 4p1	0.59	1.5	1.2		Al,Si
		0.62	1.1	1.2	1.0	Mg,Al,Si
Ge	[Ar]3d10 4s2 4p2	0.5	1.3	1.0		Al,Si
		0.53	1.0	1.0	0.8	Mg,Al,Si
Zr	[Kr]4d2 5s2	0.79	1.5	1.5	1.2	Mg,Al,Si
Mo	[Kr]4d5 5s1	0.62	1.1	1.2	1.0	Mg,Al,Si
Ru	[Kr]4d7 5s1	0.72	1.3	1.4	1.1	Mg,Al,Si
W	[Xe]4f14 5d4 6s2	0.52	1.1	1.2	1.0	Mg,Al,Si

【 0 0 6 8 】

2種の置換元素を用いた時の置換サイトの組み合わせとしては、Si + Si サイト、Si + Al サイト、Si + Mg サイト、Al + Al サイト、Al + Mg サイト、Mg + Mg サイトが存在する。実際は、この中で、価数、イオン半径等が最も類似しているサイトに、置換元素が置換されるものと考えられる。これを精度よく予測するために、シミュレーションを用いて、最も入りやすいサイトを予測することができる。シミュレーションは、例えば、密度汎関数法を用い、置換サイトを変化させた結晶の構造最適化を実施して、その時のトータルエネルギーを比較し、固溶の可能性を判断する。また、最適化した構造を用いて触媒との結合強度を予測することができる。密度汎関数法は、多電子間の相関効果を取り入れたハミルトニアンを導入して、結晶の電子状態を予測する方法で、その原理は、

10

20

30

40

50

系の基底状態の全エネルギーを電子密度の汎関数で表すことができるという数学的定理に基づいており、酸化物等からなる担体表面と触媒成分との界面における電子状態を予測するのに適している。

【 0 0 6 9 】

図 1 2 (a) は、置換元素として W と T i を用いた場合の、T i の固溶サイトの違いによる結晶エネルギーの変化を、W のみ (S i 、 A l および M g サイト) の場合と比較して示したものである。密度汎関数法によるシミュレーションは、図 1 2 (b) に示すモデルについて、以下の解析ソフト・ハード条件で行った。

プリ / ポスト : C e r i u s 2

ソルバ : C A S T E P

W / S : S G I O c t a n e 2

C P U 時間 : 約 7 0 , 0 0 0 s

【 0 0 7 0 】

また、触媒貴金属 (P t) と置換元素との結合強度を予測した結果は、表 6 の通りである。以上より、W は S i および A l サイトに置換されやすく、T i などの他の金属元素は A l あるいは S i サイトに置換されやすいという結果が得られた。

【 0 0 7 1 】

【表 6】

	Pt との結合強度 (eV)
W+Si サイト Ti	15.1
W+Al サイト Ti	13.8
W+Mg サイト Ti	10.3
W+Si サイト Fe	17.4
W+Al サイト Fe	10.2
W+Mg サイト Fe	5.4
W+Si サイト Co	16.4
W+Al サイト Co	16.7
W+Mg サイト Co	6.2

【図面の簡単な説明】

【図 1】(a) は触媒平均粒径と 5 0 % 浄化性能の関係を示す図、(b) は触媒担持量と 5 0 % 浄化性能の関係を示す図である。

【図 2】置換元素の固溶割合と貴金属触媒粒径の関係を示す図である。

【図 3】昇温速度と格子定数の関係を示す図で、(a) は a 軸の、(b) は c 軸の格子定数である。

【図 4】昇温速度と異相量の関係を示す図で、(a) は W O ₃ 量、(b) は M g W O ₄ 量である。

【図 5】本発明のセラミック体に触媒成分を担持した状態を模式的に示す触媒体表面の部分拡大図である。

【図 6】本発明を適用した自動車用排ガス浄化触媒の全体構成を示す図である。

【図 7】(a) ~ (e) は本発明のセラミック体に助触媒成分を部分担持する場合の担持領域の例を示す図である。

【図 8】(a) は助触媒成分を部分担持する場合の端面からの距離と浄化性能の関係を示す図、(b) は中心からの距離と浄化性能の関係を示す図、(c) は助触媒担持量と浄化性能の関係を示す図である。

【図 9】(a) は助触媒担持領域における担持量を一定とした例、(b) は助触媒担持領域における担持量を段階的に変化させた例を示す図である。

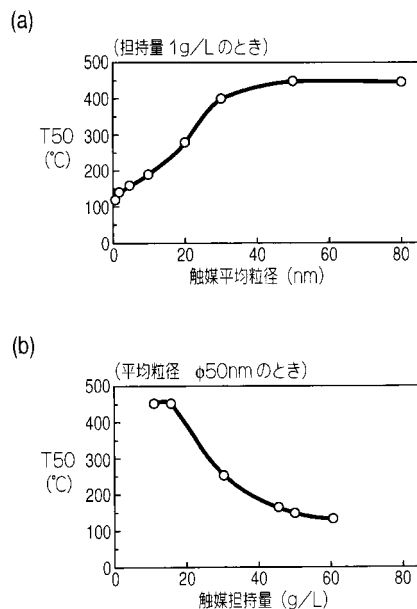
【図 10】(a) はセラミック体に触媒成分を担持した時の、置換元素の結合エネルギー変化を示す図、(b) は(a)の部分拡大図である。

【図 11】置換元素による触媒成分との化学結合力を、置換のない場合と比較して示す図である。

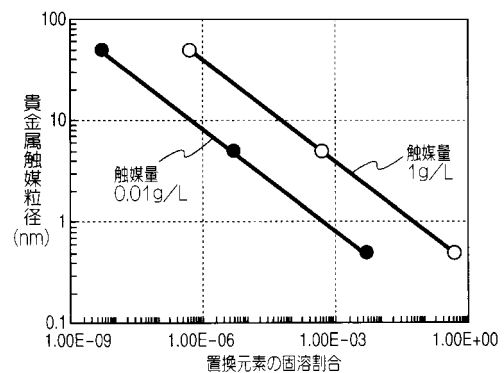
【図 12】(a) は置換元素の固溶サイトと結晶エネルギーの関係を示す図、(b) は密度汎関数法によるシミュレーションのモデル図である。

10

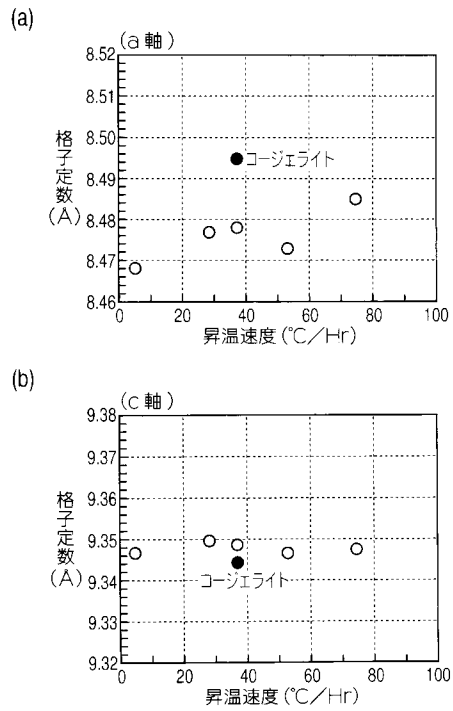
【図 1】



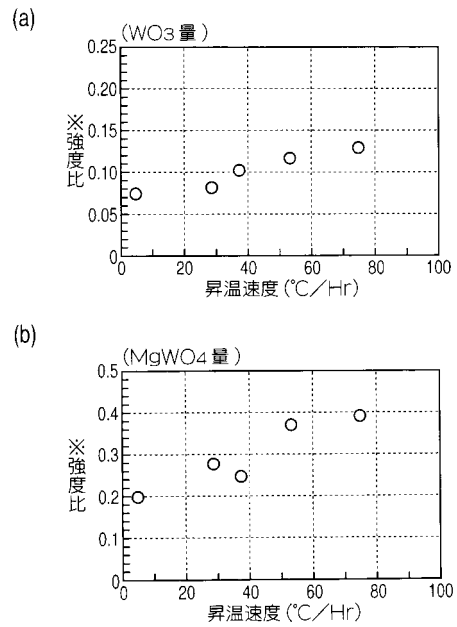
【図 2】



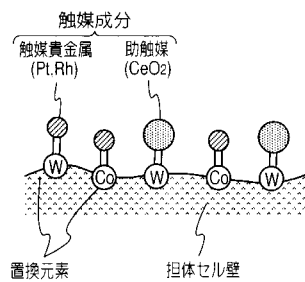
【図 3】



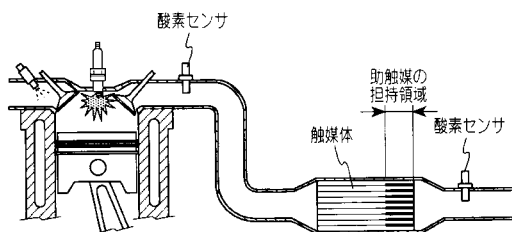
【図 4】

(※コージエライトのピークと WO_3 , MgWO_4 のピークの比)

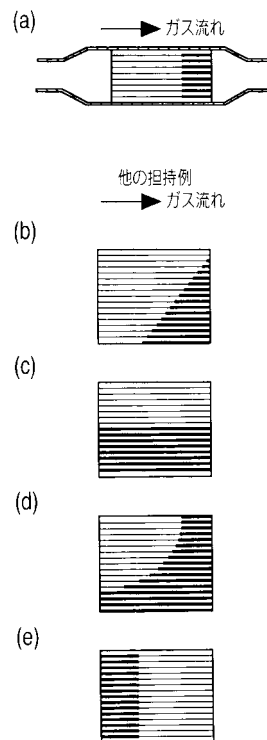
【図 5】



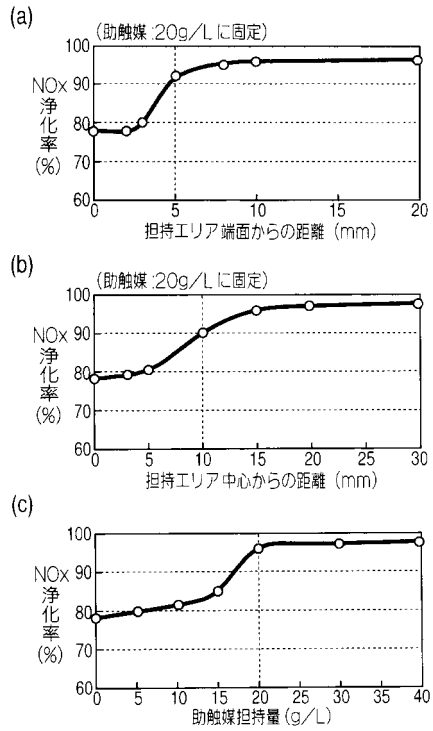
【図 6】



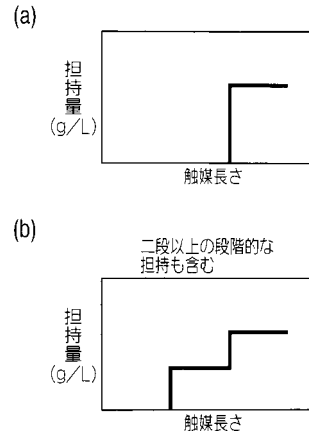
【図 7】



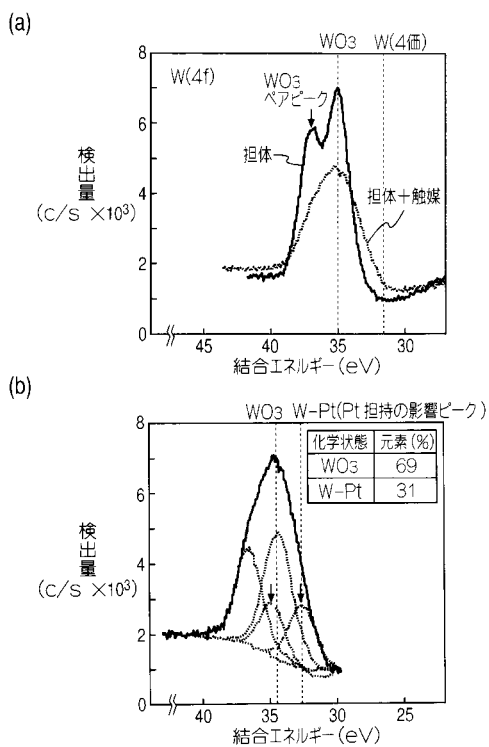
【図 8】



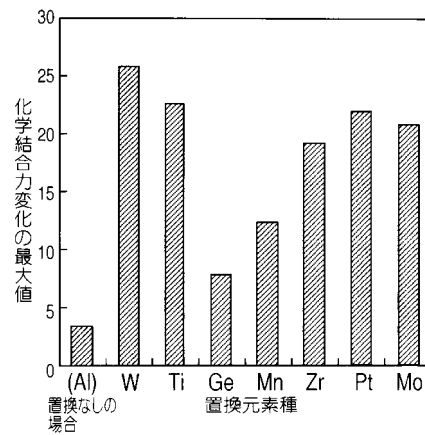
【図 9】



【図 10】

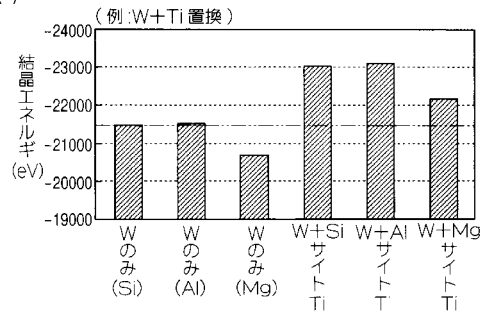


【図 11】

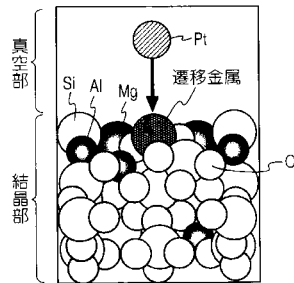


【図 1 2】

(a)



(b)



フロントページの続き

(51) Int.Cl. F I
C 0 4 B 41/85 (2006.01) C 0 4 B 41/85 D

- (72)発明者 須沢 匠
 愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地 株式会社デンソー内
- (72)発明者 長谷 智実
 愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地 株式会社デンソー内
- (72)発明者 伊藤 みほ
 愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地 株式会社デンソー内
- (72)発明者 中西 友彦
 愛知県西尾市下羽角町岩谷14番地 株式会社日本自動車部品総合研究所内
- (72)発明者 小池 和彦
 愛知県西尾市下羽角町岩谷14番地 株式会社日本自動車部品総合研究所内
- (72)発明者 佐野 博美
 愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地 株式会社デンソー内

審査官 岡田 隆介

- (56)参考文献 特開2000-246105(JP,A)
 特開昭62-027041(JP,A)
 特開平08-281035(JP,A)
 特開平08-057313(JP,A)
 特表2003-518429(JP,A)
 国際公開第00/027508(WO,A1)
 欧州特許出願公開第01043067(EP,A1)
 特開昭55-144468(JP,A)
 特開昭61-178038(JP,A)
 特開昭61-261260(JP,A)
 特開平07-242465(JP,A)
 特開昭58-079869(JP,A)
 特開昭61-234937(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B01J 21/00-38/74
 B01D 53/86、53/94
 C04B 35/195、41/85
 WPI
 JST7580(JDream2)
 JSTPlus(JDream2)
 CPlus(STN)
 REGISTRY(STN)