

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4263470号
(P4263470)

(45) 発行日 平成21年5月13日(2009.5.13)

(24) 登録日 平成21年2月20日(2009.2.20)

(51) Int.Cl.	F I
B O 1 J 23/89 (2006.01)	B O 1 J 23/89 Z A B A
C O 1 G 25/00 (2006.01)	C O 1 G 25/00
F O 1 N 3/10 (2006.01)	F O 1 N 3/10 A

請求項の数 10 (全 25 頁)

(21) 出願番号	特願2002-370474 (P2002-370474)	(73) 特許権者	000002967 ダイハツ工業株式会社 大阪府池田市ダイハツ町1番1号
(22) 出願日	平成14年12月20日(2002.12.20)	(73) 特許権者	000242002 北興化学工業株式会社 東京都中央区日本橋本石町4丁目4番20号
(65) 公開番号	特開2004-181435 (P2004-181435A)	(74) 代理人	100103517 弁理士 岡本 寛之
(43) 公開日	平成16年7月2日(2004.7.2)	(72) 発明者	田中 裕久 滋賀県蒲生郡電王町大字山之上3000番 地 ダイハツ工業株式会社 滋賀テクニカ ルセンター内
審査請求日	平成17年6月8日(2005.6.8)		
(31) 優先権主張番号	特願2002-299554 (P2002-299554)		
(32) 優先日	平成14年10月11日(2002.10.11)		
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		

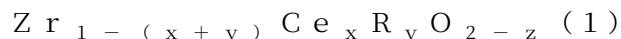
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 排ガス浄化用触媒およびその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

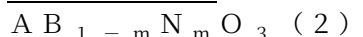
一般式(1)



(式中、Rは、Ceを除く希土類元素を示し、xおよびyは、 $0.25 < x + y \leq 0.65$ の数値範囲において、xが、 $0.10 \leq x < 0.65$ の数値範囲のCeの原子割合を示し、yが、 $0 < y \leq 0.55$ の数値範囲のRの原子割合を示し、zは、酸素欠陥量を示す。)

で表される耐熱性複合酸化物に、

一般式(2)



(式中、Aは、希土類元素およびアルカリ土類金属から選ばれる少なくとも1種の元素を示し、Bは、希土類元素および貴金属を除く遷移元素およびAlから選ばれる少なくとも1種の元素を示し、Nは、貴金属を示し、mは、 $0 < m < 0.5$ の数値範囲のNの原子割合を示す。)

で表されるペロブスカイト型複合酸化物が担持および／または混合されている配合成分を含有し、

ペロブスカイト複合酸化物の重量割合が、前記配合成分10重量部に対して2重量部以下であることを特徴とする、排ガス浄化用触媒。

【請求項2】

前記耐熱性複合酸化物が、ペロブスカイト型複合酸化物を担持および／または混合する前に、予め800～1000℃で熱処理されていることを特徴とする、請求項1に記載の排ガス浄化用触媒。

【請求項3】

一般式(1)において、 x および y が、 $0.25 < x + y \leq 0.5$ の数値範囲において、 x が、 $0.20 \leq x \leq 0.49$ の数値範囲、 y が、 $0.01 \leq y \leq 0.3$ の数値範囲であることを特徴とする、請求項1または2に記載の排ガス浄化用触媒。

【請求項4】

一般式(1)において、 R が、 Y 、 La 、 Pr 、 Nd から選ばれる少なくとも1種の元素を示すことを特徴とする、請求項1～3のいずれかに記載の排ガス浄化用触媒。

10

【請求項5】

前記耐熱性複合酸化物の少なくとも一部が固溶体であることを特徴とする、請求項1～4のいずれかに記載の排ガス浄化用触媒。

【請求項6】

前記配合成分を調製する際、 BET 比表面積 $30\text{ m}^2/\text{g}$ 以上の前記耐熱性複合酸化物が用いられ、前記配合成分が酸化還元雰囲気において、 1000°C で5時間耐久した後の BET 比表面積が $10\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であることを特徴とする、請求項1～5のいずれかに記載の排ガス浄化用触媒。

【請求項7】

一般式(2)

20

$AB_{1-m}N_mO_3$ (2)

(式中、 A は、希土類元素およびアルカリ土類金属から選ばれる少なくとも1種の元素を示し、 B は、希土類元素および貴金属を除く遷移元素および Al から選ばれる少なくとも1種の元素を示し、 N は、貴金属を示し、 m は、 $0 < m < 0.5$ の数値範囲の N の原子割合を示す。)

で表されるペロブスカイト型複合酸化物を構成する元素のアルコキシドおよび／または有機金属塩を含む前駆体溶液を調製する工程、

前記前駆体溶液と、一般式(1)

$Zr_{1-(x+y)}Ce_xR_yO_{2-z}$ (1)

(式中、 R は、 Ce を除く希土類元素を示し、 x および y は、 $0.25 < x + y \leq 0.65$ の数値範囲において、 x が、 $0.10 \leq x < 0.65$ の数値範囲の Ce の原子割合を示し、 y が、 $0 < y \leq 0.55$ の数値範囲の R の原子割合を示し、 z は、酸素欠陥量を示す。)

30

で表される耐熱性複合酸化物の粉末とを混合して沈殿物を調製する工程、

前記沈殿物を熱処理する工程

を備え、

前記沈殿物を調製する工程におけるペロブスカイト型複合酸化物の混合割合が、ペロブスカイト型複合酸化物および耐熱性複合酸化物の総重量10重量部に対して2重量部以下であることを特徴とする、排ガス浄化用触媒の製造方法。

【請求項8】

40

前記沈殿物を調製する工程の前に、前記耐熱性複合酸化物を800～1000℃で熱処理する工程をさらに備えることを特徴とする、請求項7に記載の排ガス浄化用触媒の製造方法。

【請求項9】

一般式(1)

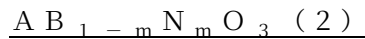
$Zr_{1-(x+y)}Ce_xR_yO_{2-z}$ (1)

(式中、 R は、 Ce を除く希土類元素を示し、 x および y は、 $0.25 < x + y \leq 0.65$ の数値範囲において、 x が、 $0.10 \leq x < 0.65$ の数値範囲の Ce の原子割合を示し、 y が、 $0 < y \leq 0.55$ の数値範囲の R の原子割合を示し、 z は、酸素欠陥量を示す。)

50

で表される耐熱性複合酸化物に、

一般式 (2)



(式中、Aは、希土類元素およびアルカリ土類金属から選ばれる少なくとも1種の元素を示し、Bは、希土類元素および貴金属を除く遷移元素およびA 1から選ばれる少なくとも1種の元素を示し、Nは、貴金属を示し、mは、 $0 < m < 0.5$ の数値範囲のNの原子割合を示す。)

で表されるペロブスカイト型複合酸化物が担持および／または混合されている配合成分を含有し、

ペロブスカイト複合酸化物の重量割合が、前記配合成分10重量部に対して2重量部以下であることを特徴とする、触媒組成物。

【請求項10】

一般式 (2)



(式中、Aは、希土類元素およびアルカリ土類金属から選ばれる少なくとも1種の元素を示し、Bは、希土類元素および貴金属を除く遷移元素およびA 1から選ばれる少なくとも1種の元素を示し、Nは、貴金属を示し、mは、 $0 < m < 0.5$ の数値範囲のNの原子割合を示す。)

で表されるペロブスカイト型複合酸化物を構成する元素のアルコキシドおよび／または有機金属塩を含む前駆体溶液を調製する工程、

前記前駆体溶液と、一般式 (1)



(式中、Rは、Ceを除く希土類元素を示し、xおよびyは、 $0.25 < x + y \leq 0.65$ の数値範囲において、xが、 $0.10 \leq x < 0.65$ の数値範囲のCeの原子割合を示し、yが、 $0 < y \leq 0.55$ の数値範囲のRの原子割合を示し、zは、酸素欠陥量を示す。)

で表される耐熱性複合酸化物の粉末とを混合して沈殿物を調製する工程、

前記沈殿物を熱処理する工程を備え、

前記沈殿物を調製する工程におけるペロブスカイト型複合酸化物の混合割合が、ペロブスカイト型複合酸化物および耐熱性複合酸化物の総重量10重量部に対して2重量部以下であることを特徴とする、触媒組成物の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、排ガス浄化用触媒およびその製造方法、詳しくは、排ガス浄化用触媒として用いられるペロブスカイト型複合酸化物のサポート材（耐熱性補強材）として好適に用いられる耐熱性複合酸化物にペロブスカイト型複合酸化物が担持および／または混合されている配合成分を含む排ガス浄化用触媒、ならびに、耐熱性複合酸化物にペロブスカイト型複合酸化物を担持させる排ガス浄化用触媒の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

現在まで、排ガス中に含まれる一酸化炭素(CO)、炭化水素(HC)および窒素酸化物(NO_x)を同時に浄化できる三元触媒として、Pt（白金）、Rh（ロジウム）、Pd（パラジウム）などの貴金属が担持されているペロブスカイト型複合酸化物が知られている。このようなペロブスカイト型複合酸化物は、一般式ABO₃で表され、担持される貴金属の触媒活性を良好に発現させることができる。

【0003】

しかし、このようなペロブスカイト型複合酸化物は、1000℃程度の高温では、粒成長して比表面積が小さくなるため、自動車用の排ガス浄化用触媒のように、空間速度が高

10

20

30

40

50

い使用環境下においては、接触時間が短くなり触媒性能が著しく低下する。

【0004】

そのため、ペロブスカイト型複合酸化物を、Ce（セリウム）やZr（ジルコニウム）を含む耐熱性複合酸化物に担持させることにより、耐熱性を高めることが各種提案されており、例えば、特開平5-31367号公報、特開平5-220395号公報、特開平5-253484号公報、特開平6-210175号公報、特開平7-68175号公報、特開平7-80311号公報などでは、耐熱性複合酸化物として、例えば、 $Ce_{0.8}Zr_{0.2}O_2$ や $Ce_{0.65}Zr_{0.35}Y_{0.05}O_2$ が提案されている。

【0005】

また、特開平5-31367号公報では、耐熱性複合酸化物の粉末に、ペロブスカイト型複合酸化物を構成する金属の硝酸塩を所定の化学量論比で混合した水溶液を加え、約100℃で5～12時間乾燥し、さらに、700～800℃で3～10時間焼成することによって、ペロブスカイト型複合酸化物を耐熱性複合酸化物に担持させることが提案されている。

【0006】

【特許文献1】

特開平5-31367号公報

【特許文献2】

特開平5-220395号公報

【特許文献3】

特開平5-253484号公報

【特許文献4】

特開平6-210175号公報

【特許文献5】

特開平7-68175号公報

【特許文献6】

特開平7-80311号公報

【発明が解決しようとする課題】

しかし、上記公報に記載の $Ce_{0.8}Zr_{0.2}O_2$ や $Ce_{0.65}Zr_{0.35}Y_{0.05}O_2$ の組成からなる耐熱性複合酸化物は、もともと比表面積が小さく、耐熱性が不十分である。

【0007】

一方、耐熱性複合酸化物において、Zrの含有量を増加させると、比表面積を大きくすることができるが、たとえば、Zrの原子割合が0.8を超えると、1000℃程度の高温での酸化還元雰囲気下の耐久においては、結晶が不安定となり、相分離によりバディライト相などを形成するという不具合がある。

【0008】

また、 ZrO_2 の上に、ペロブスカイト型複合酸化物を担持すると、850℃以上的高温での酸化還元雰囲気下の耐久においては、 ZrO_2 とペロブスカイト型複合酸化物とが反応してパイクロア相を形成したり、 ZrO_2 の結晶が不安定となり粒子成長や結晶構造が変化し比表面積が大幅に減少することにより触媒性能が大きく低下するという不具合がある。

【0009】

また、上記の公報（例えば、特許文献1）では、耐熱性複合酸化物の粉末に、ペロブスカイト型複合酸化物を構成する金属の硝酸塩水溶液を加えて、乾燥および焼成することにより、ペロブスカイト型複合酸化物を耐熱性複合酸化物に担持させているが、この方法では、耐熱性複合酸化物に対して、ペロブスカイト型複合酸化物を十分に分散させた状態で担持させることが困難であり、触媒活性の向上を図るには限界がある。また、ペロブスカイト型複合酸化物を構成する金属を硝酸塩水溶液として調製すると、熱処理において、急激な分解反応によって生成する粉末が吹きこぼれる場合があり、一方、これを防止するた

10

20

30

40

50

めには、ゆっくりと昇温させなければならず、工業的に処理するには大きな制約となる。また、熱処理においては、硝酸などの有害な副生物を生じるため、安全性あるいは衛生性の配慮も必要となる。さらに、上記の方法において、ペロブスカイト型複合酸化物の単一相を形成するには、かなりの高温が要求されるが、そのような高温で熱処理すると、その分、比表面積の低下が不可避となる。

【0010】

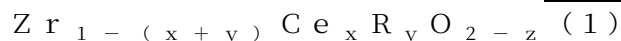
本発明は、このような不具合に鑑みなされたもので、その目的とするところは、高温での酸化還元雰囲気下の耐久においても、ペロブスカイト型複合酸化物とジルコニア系酸化物との各々の結晶相が安定であり、反応や分解を起こすことなく、比表面積の減少が少なく、触媒性能の低下を有効に防止することのできる、耐熱性複合酸化物にペロブスカイト型複合酸化物が担持および／または混合されている配合成分を含む排ガス浄化用触媒、ならびに、耐熱性複合酸化物に対してペロブスカイト型複合酸化物を十分に分散させた状態で担持させて、触媒活性の向上を図ることができ、さらには、安全性および衛生性に優れ、工業的に効率よく製造することができる排ガス浄化用触媒の製造方法を提供することにある。

10

【0011】

【課題を解決するための手段】

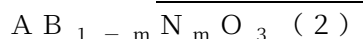
上記目的を達成するために、本発明の排ガス浄化用触媒は、一般式(1)



(式中、Rは、Ceを除く希土類元素を示し、xおよびyは、 $0.25 < x + y \leq 0.65$ の数値範囲において、xが、 $0.10 \leq x < 0.65$ の数値範囲のCeの原子割合を示し、yが、 $0 < y \leq 0.55$ の数値範囲のRの原子割合を示し、zは、酸素欠陥量を示す。)

20

で表される耐熱性複合酸化物に、一般式(2)



(式中、Aは、希土類元素およびアルカリ土類金属から選ばれる少なくとも1種の元素を示し、Bは、希土類元素および貴金属を除く遷移元素およびAlから選ばれる少なくとも1種の元素を示し、Nは、貴金属を示し、mは、 $0 < m < 0.5$ の数値範囲のNの原子割合を示す。)

で表されるペロブスカイト型複合酸化物が担持および／または混合されている配合成分を含有し、ペロブスカイト複合酸化物の重量割合が、前記配合成分10重量部に対して2重量部以下であることを特徴としている。

30

また、本発明の排ガス浄化用触媒では、前記耐熱性複合酸化物が、ペロブスカイト型複合酸化物を担持および／または混合する前に、予め800～1000℃で熱処理されていることが好ましい。

【0012】

また、本発明の排ガス浄化用触媒では、一般式(1)において、xおよびyが、 $0.25 < x + y \leq 0.5$ の数値範囲において、xが、 $0.20 \leq x \leq 0.49$ の数値範囲、yが、 $0.01 \leq y \leq 0.3$ の数値範囲であることが好ましい。

【0013】

また、本発明の排ガス浄化用触媒では、一般式(1)において、Rが、Y、La、Pr、Ndから選ばれる少なくとも1種の元素を示すことが好ましい。

40

【0014】

また、本発明の排ガス浄化用触媒では、前記耐熱性複合酸化物の少なくとも一部が固溶体であることが好ましい。

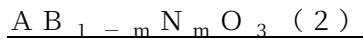
【0015】

また、本発明の排ガス浄化用触媒では、前記配合成分を調製する際、BET比表面積 $30 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上の前記耐熱性複合酸化物が用いられ、前記配合成分が酸化還元雰囲気において、1000℃で5時間耐久した後のBET比表面積が $10 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上であることが好ましい。

50

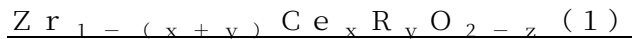
【0016】

また、本発明は、一般式(2)



(式中、Aは、希土類元素およびアルカリ土類金属から選ばれる少なくとも1種の元素を示し、Bは、希土類元素および貴金属を除く遷移元素およびAlから選ばれる少なくとも1種の元素を示し、Nは、貴金属を示し、mは、 $0 < m < 0.5$ の数値範囲のNの原子割合を示す。)

で表されるペロブスカイト型複合酸化物を構成する元素のアルコキシドおよび／または有機金属塩を含む前駆体溶液を調製する工程、前記前駆体溶液と、一般式(1)



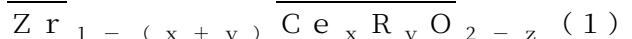
(式中、Rは、Ceを除く希土類元素を示し、xおよびyは、 $0.25 < x + y \leq 0.65$ の数値範囲において、xが、 $0.10 \leq x < 0.65$ の数値範囲のCeの原子割合を示し、yが、 $0 < y \leq 0.55$ の数値範囲のRの原子割合を示し、zは、酸素欠陥量を示す。)

で表される耐熱性複合酸化物の粉末とを混合して沈殿物を調製する工程、前記沈殿物を熱処理する工程を備え、前記沈殿物を調製する工程におけるペロブスカイト型複合酸化物の混合割合が、ペロブスカイト型複合酸化物および耐熱性複合酸化物の総重量10重量部に対して2重量部以下である排ガス浄化用触媒の製造方法をも含んでいる。

また、本発明の排ガス浄化用触媒の製造方法では、前記沈殿物を調製する工程の前に、前記耐熱性複合酸化物を800～1000℃で熱処理する工程をさらに備えることが好ましい。

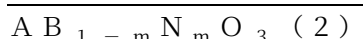
【0017】

また、本発明は、一般式(1)



(式中、Rは、Ceを除く希土類元素を示し、xおよびyは、 $0.25 < x + y \leq 0.65$ の数値範囲において、xが、 $0.10 \leq x < 0.65$ の数値範囲のCeの原子割合を示し、yが、 $0 < y \leq 0.55$ の数値範囲のRの原子割合を示し、zは、酸素欠陥量を示す。)

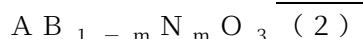
で表される耐熱性複合酸化物に、一般式(2)



(式中、Aは、希土類元素およびアルカリ土類金属から選ばれる少なくとも1種の元素を示し、Bは、希土類元素および貴金属を除く遷移元素およびAlから選ばれる少なくとも1種の元素を示し、Nは、貴金属を示し、mは、 $0 < m < 0.5$ の数値範囲のNの原子割合を示す。)

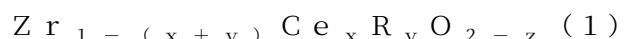
で表されるペロブスカイト型複合酸化物が担持および／または混合されている配合成分を含有し、ペロブスカイト複合酸化物の重量割合が、前記配合成分10重量部に対して2重量部以下である、触媒組成物をも含んでいる。

また、本発明は、一般式(2)



(式中、Aは、希土類元素およびアルカリ土類金属から選ばれる少なくとも1種の元素を示し、Bは、希土類元素および貴金属を除く遷移元素およびAlから選ばれる少なくとも1種の元素を示し、Nは、貴金属を示し、mは、 $0 < m < 0.5$ の数値範囲のNの原子割合を示す。)

で表されるペロブスカイト型複合酸化物を構成する元素のアルコキシドおよび／または有機金属塩を含む前駆体溶液を調製する工程、前記前駆体溶液と、一般式(1)



(式中、Rは、Ceを除く希土類元素を示し、xおよびyは、 $0.25 < x + y \leq 0.65$ の数値範囲において、xが、 $0.10 \leq x < 0.65$ の数値範囲のCeの原子割合を示し、yが、 $0 < y \leq 0.55$ の数値範囲のRの原子割合を示し、zは、酸素欠陥量を示す。)

10

20

30

40

50

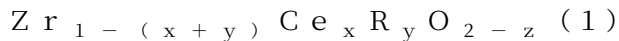
で表される耐熱性複合酸化物の粉末とを混合して沈殿物を調製する工程、前記沈殿物を熱処理する工程を備え、前記沈殿物を調製する工程におけるペロブスカイト型複合酸化物の混合割合が、ペロブスカイト型複合酸化物および耐熱性複合酸化物の総重量10重量部に対して2重量部以下である、触媒組成物の製造方法をも含んでいる。

【0018】

【発明の実施の形態】

本発明の排ガス浄化用触媒に用いられる耐熱性複合酸化物は、下記一般式(1)で表される。

【0019】



(式中、Rは、Ceを除く希土類元素を示し、xおよびyは、 $0.25 < x + y \leq 0.65$ の数値範囲において、xが、 $0.10 \leq x < 0.65$ の数値範囲のCeの原子割合を示し、yが、 $0 < y \leq 0.55$ の数値範囲のRの原子割合を示し、zは、酸素欠陥量を示す。)

一般式(1)において、Rで示されるCeを除く希土類元素としては、例えば、Sc(スカンジウム)、Y(イットリウム)、La(ランタン)、Pr(プラセオジウム)、Nd(ネオジウム)、Pm(プロメチウム)、Sm(サマリウム)、Eu(ユーロピウム)、Gd(ガドリニウム)、Tb(テルビウム)、Dy(ジスプロシウム)、Ho(ホルミウム)、Er(エルビウム)、Tm(ツリウム)、Yb(イッテルビウム)、Lu(ルテチウム)が挙げられる。好ましくは、Y、La、Pr、Ndが挙げられる。これらCeを除く希土類元素は、単独で用いてもよく、また、2種以上組み合わせて用いてもよい。好ましい組み合わせとしては、Ce、La以外の希土類元素とLaとの組み合わせ、例えば、LaおよびYの組み合わせ、LaおよびNdの組み合わせが挙げられる。

【0020】

また、xおよびyは、 $0.25 < x + y \leq 0.65$ の数値範囲、すなわち、Zrの原子割合が 0.35 以上 0.75 未満の数値範囲($0.35 \leq 1 - (x + y) < 0.75$)である。Zrの原子割合が 0.35 未満であると、耐熱性複合酸化物の比表面積が小さくなる。一方、Zrの原子割合が 0.75 以上になると、ペロブスカイト型複合酸化物を担持および/または混合して、 1000°C 程度の高温での酸化還元雰囲気下で耐久すると、立方晶のジルコニア相が分解して単斜晶のバディライト相を形成し、触媒性能の低下を引き起こすとともに粒成長により耐久後の比表面積が低下する。

【0021】

また、xは、yとの合計が上記の範囲において、 $0.10 \leq x < 0.65$ の数値範囲である。xすなわちCeの原子割合が 0.1 未満であると、結晶相が不安定となり自動車の排ガスのような高温酸化還元変動雰囲気中で分解し触媒性能が低下するという不具合がある。また、xすなわちCeの原子割合が 0.65 以上であると、耐熱性複合酸化物の比表面積が低くなり十分な触媒性能を発揮できないという不具合がある。

【0022】

また、yは、xとの合計が上記の範囲において、 $0 < y \leq 0.55$ の数値範囲、すなわち、Rが、耐熱性複合酸化物に 0.55 以下の原子割合で含まれている。yすなわちRの原子割合が 0.55 を超えると、ホタル石型の立方晶を安定に保つことが困難となり、相分離や他の複合酸化物相を生成するという不具合がある。

【0023】

また、一般式(1)で表される耐熱性複合酸化物においては、xおよびyは、 $0.25 < x + y \leq 0.5$ の数値範囲において、xが、 $0.20 \leq x \leq 0.49$ の数値範囲、yが、 $0.01 \leq y \leq 0.3$ の数値範囲であることが好ましい。

【0024】

また、zは酸素欠陥量を示し、これは、Zr、CeおよびRの酸化物が通常形成するホタル石型の結晶格子において、その結晶格子にできる空孔の割合を意味する。

【0025】

10

20

30

40

50

このような耐熱性複合酸化物は、特に制限されることなく、公知の方法を用いて製造することができる。

【0026】

例えば、酸化セリウム粉末に水を加えてスラリーとした後、このスラリーに、ジルコニウム塩およびCeを除く希土類元素（以下、単に希土類元素とする。）塩を所定の化学量論比で混合した水溶液を加えて、十分に攪拌した後、熱処理することにより、製造することができる。

【0027】

酸化セリウム粉末は、市販品でよいが、酸素ストレージ能を向上させるため、比表面積の大きいものが好ましい。この酸化セリウム粉末1重量部に約10～50重量部の水を加えてスラリーを調製する。

10

【0028】

また、ジルコニウム塩および希土類元素塩としては、例えば、硫酸塩、硝酸塩、塩酸塩、りん酸塩などの無機塩、例えば、酢酸塩、しゅう酸塩などの有機酸塩が挙げられる。好ましくは、硝酸塩が挙げられる。これらジルコニウム塩および希土類元素塩は、化学量論比で上記した所定の原子割合の範囲となる割合で、それぞれ1重量部に対し0.1～10重量部の水に溶解して混合水溶液とする。

【0029】

そして、この混合水溶液を、上記のスラリーに加えて十分に攪拌混合した後、熱処理する。この熱処理は、まず、真空乾燥機などを用いて減圧乾燥した後、好ましくは、50～200℃で1～48時間乾燥して乾燥物を得て、得られた乾燥物を、400～1000℃、好ましくは、650～1000℃で1～12時間、好ましくは、1～4時間焼成する。

20

【0030】

この焼成において、耐熱性複合酸化物の少なくとも一部が、固溶体となるようにして、耐熱性複合酸化物の耐熱性を向上させることが好ましい。

【0031】

ここで言う少なくとも一部が固溶体を形成しているとは、耐熱性複合酸化物の構成酸化物である ZrO_2 、 CeO_2 、 R_2O_3 の全量が単に混合されているだけではないことを言い、構成酸化物の ZrO_2 、 CeO_2 、 R_2O_3 の少なくとも一部分量ずつが $Zr-Ce-R-O$ 系固溶体を形成していることをさす。

30

【0032】

固溶体を形成するための好適な焼成条件は、耐熱性複合酸化物の組成およびその割合において適宜決定される。

【0033】

また、この耐熱性複合酸化物は、所定の化学量論比となるように、ジルコニウム、セリウムおよび希土類元素を含む塩の溶液を調製して、この溶液をアルカリ性水溶液または有機酸水溶液に加え、ジルコニウム、セリウムおよび希土類元素を含む塩を共沈させた後、この共沈物を熱処理することにより、製造することもできる。

【0034】

この場合、用いる塩としては、上記した例示の塩が挙げられる。また、アルカリ性水溶液としては、例えば、ナトリウム、カリウムなどのアルカリ金属塩や、アンモニア、炭酸アンモニウムなどの水溶液、その他、適宜公知の沈殿生成剤が挙げられる。なお、アルカリ水溶液を加える場合には、加えた後の溶液のpHが8～11程度となるように調製することが好ましい。また、有機酸の水溶液としては、例えば、シュウ酸やクエン酸などの水溶液が挙げられる。

40

【0035】

また、熱処理は、共沈物を濾過洗浄後、上記と同様に熱処理すればよい。

【0036】

また、この耐熱性複合酸化物は、所定の化学量論比となるように、ジルコニウム、セリウムおよび希土類元素の混合アルコキシド溶液を調製して、この混合アルコキシド溶液を

50

脱イオン水に加えて、共沈あるいは加水分解させた後、この共沈物あるいは加水分解生成物を熱処理することにより、製造することもできる。

【0037】

この場合、混合アルコキシド溶液の調製は、ジルコニウム、セリウムおよび希土類元素の各アルコラート体を、有機溶媒中で混合すればよい。各アルコラート体を形成するアルコキシドとしては、例えば、メトキシド、エトキシド、ノルマルプロポキシド、イソプロポキシド、ノルマルブトキシドなどアルコラート、例えば、メトキシエチレート、メトシキプロピレート、メトキシブチレート、エトキシエチレート、エトキシプロピレート、プロポキシエチレート、ブトキシエチレートなどのアルコキシアルコラートなどが挙げられる。

10

【0038】

また、有機溶媒としては、例えば、芳香族炭化水素類、脂肪族炭化水素類、アルコール類、ケトン類、エステル類などが挙げられる。好ましくは、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素類が挙げられる。

【0039】

また、熱処理は、共沈物あるいは加水分解生成物を濾過洗浄後、上記と同様に熱処理すればよい。

【0040】

そして、このようにして得られた耐熱性複合酸化物は、排ガス浄化用触媒として用いられるペロブスカイト型複合酸化物のサポート材（耐熱性補強材）として用いられる。

20

【0041】

なお、上記の耐熱性複合酸化物は、後述する配合成分を調製する際、BET比表面積が $30\text{ m}^2/\text{g}$ 以上、さらには、 $40\text{ m}^2/\text{g}$ 以上（例えば、 $40\sim 80\text{ m}^2/\text{g}$ ）であることが好ましい。BET比表面積が $30\text{ m}^2/\text{g}$ 未満であると、排ガス浄化用触媒として調製された場合に、良好な触媒性能が得られない場合がある。

【0042】

ペロブスカイト型複合酸化物は、一般式 ABO_3 で表されるペロブスカイト型構造を有する複合酸化物であって、下記一般式（2）で表される。

【0043】



30

（式中、Aは、希土類元素およびアルカリ土類金属から選ばれる少なくとも1種の元素を示し、Bは、希土類元素および貴金属を除く遷移元素およびAlから選ばれる少なくとも1種の元素を示し、Nは、貴金属を示し、mは、 $0 < m < 0.5$ の数値範囲のNの原子割合を示す。）

一般式（2）において、Aで示される希土類元素としては、例えば、上記した希土類元素（Ceを含む）などが挙げられる。また、Aで示されるアルカリ土類金属としては、例えば、Be（ベリリウム）、Mg（マグネシウム）、Ca（カルシウム）、Sr（ストロンチウム）、Ba（バリウム）、Ra（ラジウム）などが挙げられる。

【0044】

一般式（2）において、Bで示される希土類元素および貴金属を除く遷移元素としては、例えば、周期律表（IUPAC、1990年）において、原子番号22（Ti）～原子番号30（Zn）、原子番号40（Zr）～原子番号48（Cd）、および、原子番号72（Hf）～原子番号80（Hg）の各元素（貴金属を除く）が挙げられる。Bで示される希土類元素および貴金属を除く遷移元素およびAlとしては、好ましくは、Cr（クロム）、Mn（マンガン）、Fe（鉄）、Co（コバルト）、Ni（ニッケル）、Cu（銅）、Zn（亜鉛）およびAl（アルミニウム）が挙げられる。

40

【0045】

一般式（2）において、Nで示される貴金属としては、例えば、Ru（ルテニウム）、Rh（ロジウム）、Pd（パラジウム）、Ag（銀）、Os（オスミウム）、Ir（イリジウム）、Pt（白金）などが挙げられる。好ましくは、Rh、Pd、Ptが挙げられる

50

。

【0046】

mは、 $0 < m < 0.5$ の数値範囲であり、すなわち、Nの原子割合が0.5未満であり、Bの原子割合が0.5以上である。

【0047】

このようなペロブスカイト型複合酸化物は、特に制限されることなく、複合酸化物を調製するための適宜の方法、例えば、共沈法、クエン酸錯体法、アルコキシド法などによって、製造することができる。

【0048】

共沈法では、例えば、上記した各元素の塩を所定の化学量論比で含む混合塩水溶液を調製し、この混合塩水溶液に中和剤を加えて共沈させた後、得られた共沈物を乾燥後、熱処理する。

10

【0049】

各元素の塩としては、例えば、硫酸塩、硝酸塩、塩化物、りん酸塩などの無機塩、例えば、酢酸塩、しゅう酸塩などの有機酸塩などが挙げられる。また、混合塩水溶液は、例えば、各元素の塩を、所定の化学量論比となるような割合で水に加えて、攪拌混合することにより調製することができる。

【0050】

その後、この混合塩水溶液に、中和剤を加えて共沈させる。中和剤としては、例えば、アンモニア、例えば、トリエチルアミン、ピリジンなどのアミン類などの有機塩基、例えば、カセイソーダ、カセイカリ、炭酸カリ、炭酸アンモンなどの無機塩基が挙げられる。なお、中和剤は、その中和剤を加えた後の溶液のpHが6～10程度となるように加える。

20

【0051】

そして、得られた共沈物を、必要により水洗し、例えば、真空乾燥や通風乾燥などにより乾燥させた後、例えば、約500～1000℃、好ましくは、約600～950℃で熱処理することにより、ペロブスカイト型複合酸化物を製造することができる。

【0052】

また、クエン酸錯体法では、例えば、クエン酸と上記した各元素の塩とを、上記した各元素の塩が所定の化学量論比となるように含まれるクエン酸混合塩水溶液を調製し、このクエン酸混合塩水溶液を乾固させて、上記した各元素のクエン酸錯体を形成させた後、得られたクエン酸錯体を仮焼成後、熱処理する。

30

【0053】

各元素の塩としては、上記と同様の塩が挙げられ、また、クエン酸混合塩水溶液は、例えば、上記と同様に混合塩水溶液を調製して、その混合塩水溶液に、クエン酸の水溶液を加えることにより、調製することができる。

【0054】

その後、このクエン酸混合塩水溶液を乾固させて、上記した各元素のクエン酸錯体を形成させる。乾固は、形成されるクエン酸錯体が分解しない温度、例えば、室温～150℃程度で、速やかに水分を除去する。これによって、上記した各元素のクエン酸錯体を形成させることができる。

40

【0055】

そして、形成されたクエン酸錯体を仮焼成後、熱処理する。仮焼成は、例えば、真空または不活性雰囲気下において250℃以上で加熱すればよい。その後、例えば、約500～1000℃、好ましくは、約600～950℃で熱処理することにより、ペロブスカイト型複合酸化物を製造することができる。

【0056】

また、アルコキシド法では、例えば、貴金属を除く上記した各元素のアルコラート体を、所定の化学量論比で含む混合アルコキシド溶液を調製し、この混合アルコキシド溶液に、貴金属の塩を含む水溶液を加えて加水分解により沈殿させた後、得られた沈殿物を乾燥

50

後、熱処理する。

【0057】

アルコラート体を形成するアルコキシドとしては、上記したアルコラートやアルコシアルコラートなどが挙げられる。混合アルコキシド溶液は、上記と同様の方法により調製することができる。

【0058】

その後、この混合アルコキシド溶液に、所定の化学量論比で貴金属の塩を含む水溶液を加えて沈殿させる。貴金属の塩を含む水溶液としては、例えば、硝酸塩水溶液、塩化物水溶液、ヘキサアンミン塩化物水溶液、ジニトロジアンミン硝酸水溶液、ヘキサクロロ酸水和物、シアン化カリウム塩などが挙げられる。

10

【0059】

そして、得られた沈殿物を、例えば、真空乾燥や通風乾燥などにより乾燥させた後、例えば、約500～1000℃、好ましくは、約500～850℃で熱処理することにより、ペロブスカイト型複合酸化物を製造することができる。

【0060】

また、このようなアルコキシド法においては、例えば、上記した混合アルコキシド溶液に、貴金属の有機金属塩を含む溶液を混合して、均一混合溶液を調製し、これに水を加えて沈殿させた後、得られた沈殿物を乾燥後、熱処理することにより、調製することもできる。

【0061】

20

貴金属の有機金属塩としては、例えば、酢酸塩、プロピオン酸塩などから形成される貴金属のカルボン酸塩、例えば、2，4－ペンタンジオン、2，4－ヘキサジオン、2，2－ジメチル－3，5－ヘキサジオン、1－フェニル－1，3－ブタンジオン、1－トリフルオロメチル－1，3－ブタンジオン、ヘキサフルオロアセチルアセトン、1，3－ジフェニル－1，3－プロパンジオン、ジピバロイルメタン、メチルアセトアセテート、エチルアセトアセテート、ｔ－ブチルアセトアセテートなどのジケトン化合物から形成される貴金属のジケトン錯体などの、貴金属の金属キレート錯体が挙げられる。

【0062】

また、貴金属の有機金属塩を含む溶液は、例えば、貴金属の有機金属塩を、上記した化学量論比となるように有機溶媒に加えて、攪拌混合することにより調製することができる。

30

【0063】

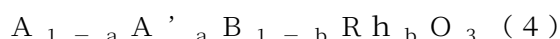
その後、このようにして調製された貴金属の有機金属塩を含む溶液を、上記した混合アルコキシド溶液に混合して、均一混合溶液を調製した後、この均一混合溶液に水を加えて沈殿させる。そして、得られた沈殿物を、例えば、真空乾燥や通風乾燥などにより乾燥させた後、例えば、約500～1000℃、好ましくは、約500～850℃で熱処理することにより、ペロブスカイト型複合酸化物を製造することができる。

【0064】

なお、貴金属がRhである場合には、下記一般式(4)で表されるペロブスカイト型複合酸化物が好ましく用いられる。

40

【0065】



(式中、Aは、La、Nd、Yから選ばれる少なくとも1種の元素を示し、A'は、Ceおよび/またはPrを示し、Bは、Fe、Mn、Alから選ばれる少なくとも1種の元素を示し、aは、 $0 \leq a < 0.5$ の数値範囲のA'の原子割合を示し、bは、 $0 < b \leq 0.8$ の数値範囲のRhの原子割合を示す。)

また、貴金属がPdである場合には、下記一般式(5)で表されるペロブスカイト型複合酸化物が好ましく用いられる。

【0066】



50

(式中、Aは、L a、N d、Yから選ばれる少なくとも1種の元素を示し、Bは、F e、M n、A lから選ばれる少なくとも1種の元素を示し、cは、 $0 < c < 0.5$ の数値範囲のP dの原子割合を示す。)

また、貴金属がP tである場合には、下記一般式(6)で表されるペロブスカイト型複合酸化物が好ましく用いられる。

【0067】



(式中、Aは、L a、N d、Yから選ばれる少なくとも1種の元素を示し、A'は、M g、C a、S r、B a、A gから選ばれる少なくとも1種の元素を示し、Bは、F e、M n、A lから選ばれる少なくとも1種の元素を示し、B'は、R h、R uから選ばれる少なくとも1種の元素を示し、dは、 $0 < d \leq 0.5$ の数値範囲のA'の原子割合を示し、eは、 $0 \leq e < 0.5$ の数値範囲のB'の原子割合を示し、fは、 $0 < f \leq 0.5$ の数値範囲のP tの原子割合を示す。)

そして、このようにして得られるペロブスカイト型複合酸化物と上記の耐熱性複合酸化物とを配合して、ペロブスカイト型複合酸化物を、上記の耐熱性複合酸化物に担持または混合させればよい。

【0068】

ペロブスカイト型複合酸化物と上記の耐熱性複合酸化物との配合割合は、特に制限されないが、例えば、ペロブスカイト型複合酸化物1重量部に対して、上記の耐熱性複合酸化物が、4~100重量部、好ましくは、4~10重量部である。上記の耐熱性複合酸化物がこれより少ないと、ペロブスカイト型複合酸化物の分散効果が不十分となり、粒成長を抑制できない場合がある。また、上記の耐熱性複合酸化物がこれより多いと、必要以上の耐熱性複合酸化物を含み、コスト面や生産面で不利となる場合がある。

【0069】

また、ペロブスカイト型複合酸化物を、上記の耐熱性複合酸化物に担持させるには、特に制限されず、例えば、ペロブスカイト型複合酸化物の製造途中において、上記の耐熱性複合酸化物を上記した配合割合で配合すればよい。

【0070】

より具体的には、例えば、ペロブスカイト型複合酸化物を共沈法によって製造する場合には、調製された混合塩水溶液に、上記の耐熱性複合酸化物の粉末を加えて、その後、上記と同様に、中和剤を加えて共沈させた後、得られた共沈物を乾燥後、熱処理すればよい。

【0071】

また、例えば、ペロブスカイト型複合酸化物をクエン酸錯体法によって製造する場合には、調製されたクエン酸混合塩水溶液に、上記の耐熱性複合酸化物の粉末を加えて、その後、上記と同様に、クエン酸混合塩水溶液を乾固させて、仮焼成後、熱処理すればよい。

【0072】

また、例えば、ペロブスカイト型複合酸化物をアルコキシド法によって製造する場合には、調製された混合アルコキシド溶液または均一混合溶液に、上記の耐熱性複合酸化物の粉末を加えて、加水分解により沈殿させた後、得られた沈殿物を乾燥後、熱処理すればよい。

【0073】

なお、上記した方法のうちでは、ペロブスカイト型複合酸化物をアルコキシド法によって製造する途中において、調製された混合アルコキシド溶液または均一混合溶液に、耐熱性複合酸化物の粉末を加えて、加水分解により沈殿させた後、得られた沈殿物を乾燥後、熱処理することにより、ペロブスカイト型複合酸化物を耐熱性複合酸化物に担持させる方法が好ましい。

【0074】

すなわち、この方法では、ペロブスカイト型複合酸化物を構成する上記した元素成分のアルコキシドを含む混合アルコキシド溶液、または、その混合アルコキシド溶液に上記し

た貴金属の有機金属塩を含む溶液が混合された均一混合溶液を前駆体溶液として調製し、次いで、この前駆体溶液を、耐熱性複合酸化物の粉末と混合して沈殿させ、得られた沈殿物を、上記と同様の条件で熱処理する。

【0075】

より具体的には、例えば、混合アルコキシド溶液を耐熱性複合酸化物の粉末と混合する場合には、まず、耐熱性複合酸化物の粉末を、必要により溶液として調製し、この溶液に混合アルコキシド溶液を加えた後、さらに、貴金属の塩を含む水溶液を加えて沈殿させた後、得られた沈殿物を乾燥後、熱処理する。

【0076】

また、均一混合溶液を耐熱性複合酸化物の粉末と混合する場合には、まず、耐熱性複合酸化物の粉末を、必要により溶液として調製し、この溶液に均一混合溶液を加えた後、これに水を加えて加水分解により沈殿させた後、得られた沈殿物を乾燥後、熱処理する。

【0077】

このような方法によれば、耐熱性複合酸化物に対してペロブスカイト型複合酸化物を十分に分散させた状態で担持させることができ、触媒活性の向上を図ることができる。なお、均一混合溶液を耐熱性複合酸化物の粉末と混合すれば、混合アルコキシド溶液を耐熱性複合酸化物の粉末と混合するよりも、耐熱性複合酸化物に対してペロブスカイト型複合酸化物を、より一層、十分に分散させた状態で担持させることができ、触媒活性の向上を顕著に図ることができる。

【0078】

また、この方法では、ペロブスカイト型複合酸化物を構成する上記した元素成分を混合塩水溶液として調製する場合に比べて、熱処理における吹きこぼれを防止することができるので、工業的に効率よく製造することができる。また、この方法では、熱処理において、硝酸などの有害な副生物を生じず、安全性および衛生性に優れ、さらには、熱処理温度を抑制しつつ、ペロブスカイト型複合酸化物の確実な結晶構造を形成させることができ、比表面積の低下を防止することができる。

【0079】

なお、このような本発明の排ガス浄化用触媒の製造方法は、耐熱性複合酸化物およびペロブスカイト型複合酸化物の組成などについては、ペロブスカイト型複合酸化物として、上記した一般式(2)で表されるペロブスカイト型複合酸化物が、耐熱性複合酸化物として、上記した一般式(1)で表される耐熱性複合酸化物が、用いられる。

【0080】

また、ペロブスカイト型複合酸化物を、上記の耐熱性複合酸化物に混合させるには、特に制限されず、物理的に混合すればよく、例えば、上記により得られたペロブスカイト型複合酸化物の粉末と上記の耐熱性複合酸化物の粉末とを、乾式混合または湿式混合すればよい。

【0081】

なお、このようにして担持または混合されるペロブスカイト型複合酸化物および上記の耐熱性複合酸化物の配合成分において、その目的および用途によっては、さらに、この配合成分に貴金属を担持させてもよい。

【0082】

なお、このような上記の耐熱性複合酸化物に対するペロブスカイト型複合酸化物の担持または混合は、上記したように、適宜の方法を用いることができるが、これらの方法においては、ペロブスカイト型複合酸化物を担持または混合する前に、上記の耐熱性複合酸化物を、固溶体を形成させることができるように、上記したように予め400～1000℃で焼成しておくことが好ましい。このように熱処理しておくことで、上記の耐熱性複合酸化物の比表面積を安定化させることができ、ペロブスカイト型複合酸化物を担持または混合した場合の触媒性能を向上させることができる。

【0083】

そして、このようにして得られる本発明の配合成分を含む排ガス浄化用触媒は、上記の

10

20

30

40

50

耐熱性複合酸化物が、ペロブスカイト型複合酸化物に担持または混合されている配合成分を含有しているので、1000℃程度の高温での酸化還元雰囲気下の耐久においても、単斜晶のパディライト相の形成が抑制され、粒成長により耐久後の比表面積が低下するというのを防止することができる。

【0084】

そのため、本発明の排ガス浄化用触媒は、例えば、酸化還元雰囲気において、1000℃で5時間耐久しても、その後のBET比表面積が $10\text{ m}^2/\text{g}$ を下回ることがなく、つまり、高温での酸化還元雰囲気下の耐久においても、比表面積の減少が少なく、触媒性能の低下が有効に防止されるので、貴金属の触媒活性を、長期にわたって高いレベルで維持することができ、優れた排ガス浄化性能を実現することができる。

10

【0085】

その結果、本発明の排ガス浄化用触媒は、空間速度が高い使用環境下において、短い接触時間でも有効な排ガス浄化性能を発現するため、自動車用の排ガス浄化用触媒として、好適に用いることができる。

【0086】

【実施例】

以下に、実施例および比較例を挙げて本発明をさらに具体的に説明するが、本発明は、これら実施例および比較例に何ら限定されるものではない。

【0087】

実施例1 ($\text{LaFe}_{0.95}\text{Pd}_{0.05}\text{O}_3/\text{Zr}_{0.7}\text{Ce}_{0.25}\text{La}_{0.02}\text{Y}_{0.03}\text{Oxide}$ (2:8) の製造) 20

1) 耐熱性複合酸化物の製造

ジルコニウムエトキシエチレート 31.3 g (0.070 モル)

セリウムエトキシエチレート 10.2 g (0.025 モル)

ランタンエトキシエチレート 0.8 g (0.002 モル)

イットリウムエトキシエチレート 1.1 g (0.003 モル)

上記の成分を、トルエン200 mLに溶解して混合アルコキシド溶液を調製した。次いで、この混合アルコキシド溶液を、脱イオン水600 mL中に約10分間かけて滴下し、混合アルコキシドを加水分解した。加水分解された溶液から、トルエンおよび脱イオン水を留去・蒸発乾固して、前駆体を調製した。その後、この前駆体を、60℃で24時間通風乾燥した後に、電気炉にて800℃で1時間熱処理（焼成）することにより、 $\text{Zr}_{0.7}\text{Ce}_{0.25}\text{La}_{0.02}\text{Y}_{0.03}\text{Oxide}$ からなる耐熱性複合酸化物を得た。

30

【0088】

2) ペロブスカイト型複合酸化物の担持

ランタンエトキシエチレート 40.6 g (0.100 モル)

鉄エトキシエチレート 30.7 g (0.095 モル)

上記成分を、500 mLの丸底フラスコに加え、さらにトルエン200 mLを加えて攪拌溶解させることにより、混合アルコキシド溶液を調製した。

【0089】

さらに、パラジウムアセチルアセトナート1.52 g (0.005 モル) をトルエン100 mLに溶解して、この溶液を、さらに丸底フラスコの混合アルコキシド溶液に加えて、 LaFePd を含む均一混合溶液を調製した。

40

【0090】

次いで、上記により得た $\text{Zr}_{0.7}\text{Ce}_{0.25}\text{La}_{0.02}\text{Y}_{0.03}\text{Oxide}$ からなる耐熱性複合酸化物の粉末に、トルエン200 mLを加え、それに、さらに LaFePd を含む均一混合溶液を加えて攪拌混合した後、脱イオン水200 mLを約15分かけて滴下した。そうすると、加水分解により褐色の粘稠沈殿が生成した。

【0091】

その後、室温下で2時間攪拌した後、減圧下でトルエンおよび水分を留去することにより、耐熱性複合酸化物中に分散する、 LaFePd を含むペロブスカイト型複合酸化物の

50

前躯体を得た。次いで、これをシャーレに移し、60℃にて24時間通風乾燥後、大気中、電気炉を用いて800℃で1時間熱処理することによって、 $\text{La}_{1.00}\text{Fe}_{0.95}\text{Pd}_{0.05}\text{O}_3$ からなるペロブスカイト型複合酸化物が担持される $\text{Zr}_{0.7}\text{Ce}_{0.25}\text{La}_{0.02}\text{Y}_{0.03}\text{Oxide}$ からなる耐熱性複合酸化物の粉末（配合成分）を得た。

【0092】

なお、この粉末は、ペロブスカイト型複合酸化物と耐熱性複合酸化物とが、重量比で2：8の割合となるように調製した。

【0093】

実施例2 ($\text{LaFe}_{0.57}\text{Mn}_{0.38}\text{Pd}_{0.05}\text{O}_3$ / $\text{Zr}_{0.71}\text{Ce}_{0.25}\text{La}_{0.02}\text{Nd}_{0.02}\text{Oxide}$ (1：9) の製造) 10

1) 耐熱性複合酸化物の製造

ジルコニウムエトキシエチレート 31.8g (0.071モル)

セリウムエトキシエチレート 10.2g (0.025モル)

ランタンエトキシエチレート 0.8g (0.002モル)

ネオジウムエトキシエチレート 0.8g (0.002モル)

上記の成分を用いて、実施例1と同様の操作により、 $\text{Zr}_{0.71}\text{Ce}_{0.25}\text{La}_{0.02}\text{Nd}_{0.02}\text{Oxide}$ からなる耐熱性複合酸化物を得た。

【0094】

2) ペロブスカイト型複合酸化物の担持 20

ランタンエトキシエチレート 40.6g (0.10モル)

鉄エトキシエチレート 18.4g (0.057モル)

マンガンエトキシエチレート 8.9g (0.038モル)

上記の成分を用いて、実施例1と同様の操作により、混合アルコキシド溶液を調製した。

【0095】

さらに、パラジウムアセチルアセトナート 1.52g (0.005モル) を用いて、実施例1と同様の操作により、 $\text{LaFe}_{0.57}\text{Mn}_{0.38}\text{Pd}_{0.05}\text{O}_3$ からなるペロブスカイト型複合酸化物が担持される $\text{Zr}_{0.71}\text{Ce}_{0.25}\text{La}_{0.02}\text{Nd}_{0.02}\text{Oxide}$ からなる耐熱性複合酸化物の粉末（配合成分）を得た。 30

【0096】

なお、この粉末は、ペロブスカイト型複合酸化物と耐熱性複合酸化物とが、重量比で1：9の割合となるように調製した。

【0097】

比較例3 ($\text{LaFe}_{0.54}\text{Mn}_{0.36}\text{Pd}_{0.1}\text{O}_3$ / $\text{Zr}_{0.71}\text{Ce}_{0.25}\text{Nd}_{0.04}\text{Oxide}$ (3：7) の製造)

1) 耐熱性複合酸化物の製造

ジルコニウムエトキシエチレート 31.8g (0.071モル)

セリウムエトキシエチレート 10.2g (0.025モル)

ネオジウムエトキシエチレート 1.6g (0.004モル) 40

上記の成分を用いて、実施例1と同様の操作により、 $\text{Zr}_{0.71}\text{Ce}_{0.25}\text{Nd}_{0.04}\text{Oxide}$ からなる耐熱性複合酸化物を得た。

【0098】

2) ペロブスカイト型複合酸化物の担持

ランタンエトキシエチレート 40.6g (0.10モル)

鉄エトキシエチレート 17.5g (0.054モル)

マンガンエトキシエチレート 8.4g (0.036モル)

上記の成分を用いて、実施例1と同様の操作により、混合アルコキシド溶液を調製した。

【0099】

さらに、パラジウムアセチルアセトナート 3.05 g (0.010 モル) を用いて、実施例 1 と同様の操作により、 $\text{La}_{0.54}\text{Fe}_{0.36}\text{Pd}_{0.1}\text{O}_3$ からなるペロブスカイト型複合酸化物が担持される $\text{Zr}_{0.71}\text{Ce}_{0.25}\text{Nd}_{0.04}\text{Oxide}$ からなる耐熱性複合酸化物の粉末 (配合成分) を得た。

【0100】

なお、この粉末は、ペロブスカイト型複合酸化物と耐熱性複合酸化物とが、重量比で 3 : 7 の割合となるように調製した。

【0101】

比較例 4 ($\text{La}_{0.9}\text{Nd}_{0.1}\text{Fe}_{0.57}\text{Mn}_{0.38}\text{Pd}_{0.05}\text{O}_3 / \text{Zr}_{0.7}\text{Ce}_{0.25}\text{Nd}_{0.02}\text{Y}_{0.03}\text{Oxide}$ (3 : 7) の製造)

10

1) 耐熱性複合酸化物の製造

ジルコニウムエトキシエチレート 31.3 g (0.070 モル)

セリウムエトキシエチレート 10.2 g (0.025 モル)

ネオジムエトキシエチレート 0.8 g (0.002 モル)

イットリウムエトキシエチレート 1.1 g (0.003 モル)

上記の成分を用いて、実施例 1 と同様の操作により、 $\text{Zr}_{0.7}\text{Ce}_{0.25}\text{Nd}_{0.02}\text{Y}_{0.03}\text{Oxide}$ からなる耐熱性複合酸化物を得た。

【0102】

2) ペロブスカイト型複合酸化物の担持

ランタンエトキシエチレート 36.6 g (0.090 モル)

20

ネオジムエトキシエチレート 4.1 g (0.010 モル)

鉄エトキシエチレート 18.4 g (0.057 モル)

マンガンエトキシエチレート 8.9 g (0.038 モル)

上記の成分を用いて、実施例 1 と同様の操作により、混合アルコキシド溶液を調製した。

【0103】

さらに、パラジウムアセチルアセトナート 1.52 g (0.005 モル) を用いて、実施例 1 と同様の操作により、 $\text{La}_{0.9}\text{Nd}_{0.1}\text{Fe}_{0.57}\text{Mn}_{0.38}\text{Pd}_{0.05}\text{O}_3$ からなるペロブスカイト型複合酸化物が担持される $\text{Zr}_{0.7}\text{Ce}_{0.25}\text{Nd}_{0.02}\text{Y}_{0.03}\text{Oxide}$ からなる耐熱性複合酸化物の粉末 (配合成分) を得た。

30

【0104】

なお、この粉末は、ペロブスカイト型複合酸化物と耐熱性複合酸化物とが、重量比で 3 : 7 の割合となるように調製した。

【0105】

実施例 3 ($\text{La}_{0.9}\text{Ce}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{Pt}_{0.1}\text{O}_3 / \text{Zr}_{0.71}\text{Ce}_{0.25}\text{Pr}_{0.01}\text{Nd}_{0.03}\text{Oxide}$ (2 : 8) の製造)

1) 耐熱性複合酸化物の製造

ジルコニウムエトキシエチレート 31.8 g (0.071 モル)

セリウムエトキシエチレート 10.2 g (0.025 モル)

プラセオジムエトキシエチレート 0.4 g (0.001 モル)

40

ネオジムエトキシエチレート 1.2 g (0.003 モル)

上記の成分を用いて、実施例 1 と同様の操作により、 $\text{Zr}_{0.71}\text{Ce}_{0.25}\text{Pr}_{0.01}\text{Nd}_{0.03}\text{Oxide}$ からなる耐熱性複合酸化物を得た。

【0106】

2) ペロブスカイト型複合酸化物の担持

ランタンエトキシエチレート 36.6 g (0.090 モル)

セリウムエトキシエチレート 4.1 g (0.010 モル)

鉄エトキシエチレート 29.1 g (0.090 モル)

上記の成分を用いて、実施例 1 と同様の操作により、混合アルコキシド溶液を調製した。

50

【0107】

さらに、白金アセチルアセトナート 3.93 g (0.010 モル) を用いて、実施例 1 と同様の操作により、 $\text{La}_{0.9}\text{Ce}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{Pt}_{0.1}\text{O}_3$ からなるペロブスカイト型複合酸化物が担持される $\text{Zr}_{0.71}\text{Ce}_{0.25}\text{Pr}_{0.01}\text{Nd}_{0.03}\text{Oxide}$ からなる耐熱性複合酸化物の粉末 (配合成分) を得た。

【0108】

なお、この粉末は、ペロブスカイト型複合酸化物と耐熱性複合酸化物とが、重量比で 2 : 8 の割合となるように調製した。

【0109】

実施例 4 ($\text{LaFe}_{0.95}\text{Pd}_{0.05}\text{O}_3 / \text{Zr}_{0.65}\text{Ce}_{0.3}\text{La}_{0.02}\text{Y}_{0.03}\text{Oxide}$ (2 : 8) の製造) 10

1) 耐熱性複合酸化物の製造

オキシ塩化ジルコニウム 20.9 g (0.065 モル)

硝酸セリウム 13.0 g (0.030 モル)

硝酸ランタン 0.9 g (0.002 モル)

硝酸イットリウム 1.1 g (0.003 モル)

上記の成分を、脱イオン水 100 mL に溶解して混合水溶液を調製した。炭酸ナトリウム 25.0 g を脱イオン水 200 g に溶解して調製したアルカリ性水溶液に、上記の混合水溶液を徐々に滴下して共沈物を得た。この共沈物を十分に水洗して濾過した後、 80°C で真空乾燥し、十分に乾燥させた。その後、 650°C で 3 時間熱処理 (仮焼) することにより、セリウムとランタンが固溶した $\text{Zr}_{0.65}\text{Ce}_{0.3}\text{La}_{0.02}\text{Y}_{0.03}\text{Oxide}$ からなる耐熱性複合酸化物を得た。 20

【0110】

2) ペロブスカイト型複合酸化物の担持

ランタンエトキシエチレート 40.6 g (0.100 モル)

鉄エトキシエチレート 30.7 g (0.095 モル)

上記の成分を用いて、実施例 1 と同様の操作により、混合アルコキシド溶液を調製した。

【0111】

さらに、パラジウムアセチルアセトナート 1.52 g (0.005 モル) を用いて、実施例 1 と同様の操作により、 $\text{LaFe}_{0.95}\text{Pd}_{0.05}\text{O}_3$ からなるペロブスカイト型複合酸化物が担持される $\text{Zr}_{0.65}\text{Ce}_{0.3}\text{La}_{0.02}\text{Y}_{0.03}\text{Oxide}$ からなる耐熱性複合酸化物の粉末 (配合成分) を得た。 30

【0112】

なお、この粉末は、ペロブスカイト型複合酸化物と耐熱性複合酸化物とが、重量比で 2 : 8 の割合となるように調製した。

【0113】

比較例 5 ($\text{LaFe}_{0.9}\text{Pd}_{0.1}\text{O}_3 / \text{Zr}_{0.6}\text{Ce}_{0.3}\text{La}_{0.05}\text{Y}_{0.05}\text{Oxide}$ (5 : 5) の製造)

1) 耐熱性複合酸化物の製造 40

オキシ塩化ジルコニウム 19.3 g (0.060 モル)

硝酸セリウム 13.0 g (0.030 モル)

硝酸ランタン 2.2 g (0.005 モル)

硝酸イットリウム 1.9 g (0.005 モル)

上記の成分を用いて、実施例 4 と同様の操作により、 $\text{Zr}_{0.6}\text{Ce}_{0.3}\text{La}_{0.05}\text{Y}_{0.05}\text{Oxide}$ からなる耐熱性複合酸化物を得た。

【0114】

2) ペロブスカイト型複合酸化物の製造

硝酸ランタン 43.3 g (0.100 モル)

硝酸鉄 36.4 g (0.090 モル)

硝酸パラジウム水溶液（Pd分4.399質量%）23.4g（Pd換算で1.03g、0.01モル相当）

上記の成分を、純水100mLに溶解して、均一に混合することにより混合塩水溶液を調製した。次いで、クエン酸50.4g（0.24モル）を純水に溶解して、この溶液を、上記の混合塩水溶液に加えてクエン酸混合塩水溶液を調製した。

【0115】

次いで、このクエン酸混合塩水溶液を、ロータリーエバポレータで真空引きしながら60～80℃の湯浴中にて蒸発乾固させ、3時間程度で溶液が飴状になった時点で湯浴の温度をゆっくりと昇温させ、最終的に250℃で1時間真空乾燥することにより、クエン酸錯体を得た。

10

【0116】

その後、このクエン酸錯体を大気中で300℃で3時間焼成し、乳鉢で解砕した後、再び、大気中で700℃で3時間焼成することにより、 $\text{LaFe}_{0.9}\text{Pd}_{0.1}\text{O}_3$ からなるペロブスカイト型複合酸化物を得た。

【0117】

3) 耐熱性複合酸化物とペロブスカイト型複合酸化物の混合

上記の $\text{Zr}_{0.6}\text{Ce}_{0.3}\text{La}_{0.05}\text{Y}_{0.05}\text{Oxide}$ からなる耐熱性複合酸化物と、上記の $\text{LaFe}_{0.9}\text{Pd}_{0.1}\text{O}_3$ からなるペロブスカイト型複合酸化物とを、重量比が5:5の割合となるように、乳鉢で混合することにより、 $\text{LaFe}_{0.9}\text{Pd}_{0.1}\text{O}_3$ からなるペロブスカイト型複合酸化物が、 $\text{Zr}_{0.6}\text{Ce}_{0.3}\text{La}_{0.05}\text{Y}_{0.05}\text{Oxide}$ からなる耐熱性複合酸化物に混合されている粉末（配合成分）を得た。

20

【0118】

比較例6（ $\text{LaFe}_{0.95}\text{Rh}_{0.05}\text{O}_3$ ／ $\text{Zr}_{0.5}\text{Ce}_{0.4}\text{La}_{0.05}\text{Y}_{0.05}\text{Oxide}$ （4:6）の製造）

1) 耐熱性複合酸化物の製造

オキシ塩化ジルコニウム 16.1g（0.050モル）

硝酸セリウム 17.4g（0.040モル）

硝酸ランタン 2.2g（0.005モル）

硝酸イットリウム 1.9g（0.005モル）

30

上記の成分を用いて、実施例4と同様の操作により、 $\text{Zr}_{0.5}\text{Ce}_{0.4}\text{La}_{0.05}\text{Y}_{0.05}\text{Oxide}$ からなる耐熱性複合酸化物を得た。

【0119】

2) ペロブスカイト型複合酸化物の担持

ランタンエトキシエチレート 40.6g（0.100モル）

鉄エトキシエチレート 30.7g（0.095モル）

上記の成分を用いて、実施例1と同様の操作により、混合アルコキシド溶液を調製した。

【0120】

さらに、ロジウムアセチルアセトナート1.52g（0.005モル）を用いて、実施例1と同様の操作により、 $\text{LaFe}_{0.95}\text{Rh}_{0.05}\text{O}_3$ からなるペロブスカイト型複合酸化物が担持される $\text{Zr}_{0.5}\text{Ce}_{0.4}\text{La}_{0.05}\text{Y}_{0.05}\text{Oxide}$ からなる耐熱性複合酸化物の粉末（配合成分）を得た。

40

【0121】

なお、この粉末は、ペロブスカイト型複合酸化物と耐熱性複合酸化物とが、重量比で4:6の割合となるように調製した。

【0122】

実施例5（ $\text{LaFe}_{0.95}\text{Pd}_{0.05}\text{O}_3$ ／ $\text{Zr}_{0.4}\text{Ce}_{0.5}\text{La}_{0.05}\text{Y}_{0.05}\text{Oxide}$ （2:8）の製造）

1) 耐熱性複合酸化物の製造

50

オキシ塩化ジルコニウム 12.9 g (0.040 モル)

硝酸セリウム 21.7 g (0.050 モル)

硝酸ランタン 2.2 g (0.005 モル)

硝酸イットリウム 1.9 g (0.005 モル)

上記の成分を用いて、実施例4と同様の操作により、 $Zr_{0.4}Ce_{0.5}La_{0.05}Y_{0.05}Oxide$ からなる耐熱性複合酸化物を得た。

【0123】

2) ペロブスカイト型複合酸化物の担持

硝酸ランタン 43.3 g (0.100 モル)

硝酸鉄 38.4 g (0.095 モル)

硝酸パラジウム水溶液 (Pd 分 4.399 質量%) 12.1 g (Pd 換算で 0.53 g、0.005 モル相当)

上記の成分を、純水 200 mL に溶解して、均一に混合することにより混合塩水溶液を調製した。次いで、上記の、 $Zr_{0.4}Ce_{0.5}La_{0.05}Y_{0.05}Oxide$ からなる耐熱性複合酸化物の粉末に、トルエン 200 mL を加え、さらに LaFePd を含む混合塩水溶液を加えて攪拌混合した後、この溶液に、中和剤として炭酸アンモニウム水溶液を pH が 10 になるまで滴下して共沈させ、十分に攪拌後濾過水洗した。得られた共沈物を 120 °C で 12 時間乾燥後、大気中で 700 °C で 3 時間焼成することにより、 $LaFe_{0.95}Pd_{0.05}O_3$ からなるペロブスカイト型複合酸化物が担持される $Zr_{0.4}Ce_{0.5}La_{0.05}Y_{0.05}Oxide$ からなる耐熱性複合酸化物の粉末 (配合成分) を得た。

【0124】

比較例 1 ($LaFe_{0.57}Mn_{0.38}Pd_{0.05}O_3 / Zr_{0.76}Ce_{0.18}La_{0.02}Nd_{0.04}Oxide$ (1:9) の製造)

1) 耐熱性複合酸化物の製造

ジルコニウムエトキシエチレート 34.0 g (0.076 モル)

セリウムエトキシエチレート 7.3 g (0.018 モル)

ランタンエトキシエチレート 0.8 g (0.002 モル)

ネオジムエトキシエチレート 1.6 g (0.004 モル)

上記の成分を用いて、実施例 1 と同様の操作により、 $Zr_{0.76}Ce_{0.18}La_{0.02}Nd_{0.04}Oxide$ からなる耐熱性複合酸化物を得た。

【0125】

2) ペロブスカイト型複合酸化物の担持

ランタンエトキシエチレート 40.6 g (0.100 モル)

鉄エトキシエチレート 18.4 g (0.057 モル)

マンガンエトキシエチレート 8.9 g (0.038 モル)

上記の成分を用いて、実施例 1 と同様の操作により、混合アルコキシド溶液を調製した。

【0126】

さらに、パラジウムアセチルアセトナート 1.52 g (0.005 モル) を用いて、実施例 1 と同様の操作により、 $LaFe_{0.57}Mn_{0.38}Pd_{0.05}O_3$ からなるペロブスカイト型複合酸化物が担持される $Zr_{0.76}Ce_{0.18}La_{0.02}Nd_{0.04}Oxide$ からなる耐熱性複合酸化物の粉末 (配合成分) を得た。

【0127】

なお、この粉末は、ペロブスカイト型複合酸化物と耐熱性複合酸化物とが、重量比で 1:9 の割合となるように調製した。

【0128】

比較例 2 ($LaFe_{0.95}Pd_{0.05}O_3 / Zr_{0.1}Ce_{0.8}Y_{0.1}Oxide$ (2:8) の製造)

1) 耐熱性複合酸化物の製造

10

20

30

40

50

ジルコニウムエトキシエチレート 4.5 g (0.01 モル)

セリウムエトキシエチレート 32.6 g (0.08 モル)

イットリウムエトキシエチレート 3.6 g (0.01 モル)

上記の成分を用いて、実施例 1 と同様の操作により、 $Zr_{0.1}Ce_{0.8}Y_{0.1}O_{xide}$ からなる耐熱性複合酸化物を得た。

【0129】

2) ペロブスカイト型複合酸化物の担持

ランタンエトキシエチレート 40.6 g (0.100 モル)

鉄エトキシエチレート 30.7 g (0.095 モル)

上記の成分を用いて、実施例 1 と同様の操作により、混合アルコキシド溶液を調製した。
。 10

【0130】

さらに、パラジウムアセチルアセトナート 1.52 g (0.005 モル) を用いて、実施例 1 と同様の操作により、 $LaFe_{0.95}Pd_{0.05}O_3$ からなるペロブスカイト型複合酸化物が担持される $Zr_{0.1}Ce_{0.8}Y_{0.1}O_{xide}$ からなる耐熱性複合酸化物の粉末（配合成分）を得た。

【0131】

なお、この粉末は、ペロブスカイト型複合酸化物と耐熱性複合酸化物とが、重量比で 2 : 8 の割合となるように調製した。

【0132】

評価

1) 高温耐久処理

上記により得られた各実施例および各比較例の配合成分を、次の条件で高温耐久処理した。すなわち、この高温耐久処理では、雰囲気温度を 1000 °C に設定し、不活性雰囲気 5 分、酸化雰囲気 10 分、不活性雰囲気 5 分、還元雰囲気 10 分の計 30 分を 1 サイクルとして、このサイクルを 10 サイクル、合計 5 時間繰り返した。なお、各雰囲気は、高温水蒸気を含む下記の組成のガスを、 $300 \text{ dm}^3 / \text{hr}$ の流量で供給することによって達成され、また、雰囲気温度は高温水蒸気によって 1000 °C に維持した。

【0133】

不活性雰囲気ガス組成：8 % CO_2 、10 % H_2O 、Balance N_2

酸化雰囲気ガス組成：1 % O_2 、8 % CO_2 、10 % H_2O 、Balance N_2

還元雰囲気ガス組成：0.5 % H_2 、1.5 % CO 、8 % CO_2 、10 % H_2O 、Balance N_2

2) 比表面積の測定

各実施例および各比較例の調製の途中において得られた耐熱性複合酸化物単独の比表面積と、最終的に得られた配合成分の比表面積と、高温耐久処理後の比表面積とを測定した。なお、比表面積の測定は、BET 法に従った。その結果を表 1 に示す。

【0134】

【表 1】

20

30

表 1

実施例・比較例	組成	耐熱性複合酸化物 比表面積 (m^2/g)	配合成分比表面積 (m^2/g)	
			高温耐久処理前	高温耐久処理後
実施例 1	$\text{LaFe}_{0.95}\text{Pd}_{0.05}\text{O}_3/\text{Zr}_{0.7}\text{Ce}_{0.25}\text{La}_{0.02}\text{Y}_{0.03}\text{Oxide (2:8)}$	62.7	50.1	42.3
実施例 2	$\text{LaFe}_{0.57}\text{Mn}_{0.38}\text{Pd}_{0.05}\text{O}_3/\text{Zr}_{0.71}\text{Ce}_{0.25}\text{La}_{0.02}\text{Nd}_{0.02}\text{Oxide (1:9)}$	61.0	53.8	43.2
実施例 3	$\text{La}_{0.9}\text{Ce}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{Pt}_{0.1}\text{O}_3/\text{Zr}_{0.71}\text{Ce}_{0.25}\text{Pr}_{0.01}\text{Nd}_{0.03}\text{Oxide (2:8)}$	53.7	42.9	34.1
実施例 4	$\text{LaFe}_{0.95}\text{Pd}_{0.05}\text{O}_3/\text{Zr}_{0.65}\text{Ce}_{0.3}\text{La}_{0.02}\text{Y}_{0.03}\text{Oxide (2:8)}$	60.3	52.4	41.5
実施例 5	$\text{LaFe}_{0.95}\text{Pd}_{0.05}\text{O}_3/\text{Zr}_{0.4}\text{Ce}_{0.5}\text{La}_{0.05}\text{Y}_{0.05}\text{Oxide (2:8)}$	55.2	40.2	29.7
比較例 1	$\text{LaFe}_{0.57}\text{Mn}_{0.38}\text{Pd}_{0.05}\text{O}_3/\text{Zr}_{0.76}\text{Ce}_{0.18}\text{La}_{0.02}\text{Nd}_{0.04}\text{Oxide (1:9)}$	70.8	61.1	5.6
比較例 2	$\text{LaFe}_{0.95}\text{Pd}_{0.05}\text{O}_3/\text{Zr}_{0.1}\text{Ce}_{0.8}\text{Y}_{0.1}\text{Oxide (2:8)}$	24.0	15.2	3.9
比較例 3	$\text{LaFe}_{0.54}\text{Mn}_{0.36}\text{Pd}_{0.1}\text{O}_3/\text{Zr}_{0.71}\text{Ce}_{0.25}\text{Nd}_{0.04}\text{Oxide (3:7)}$	49.2	34.4	25.6
比較例 4	$\text{La}_{0.9}\text{Nd}_{0.1}\text{Fe}_{0.57}\text{Mn}_{0.38}\text{Pd}_{0.05}\text{O}_3/\text{Zr}_{0.7}\text{Ce}_{0.25}\text{Nd}_{0.02}\text{Y}_{0.02}\text{Oxide (3:7)}$	51.2	35.9	28.7
比較例 5	$\text{LaFe}_{0.9}\text{Pd}_{0.1}\text{O}_3/\text{Zr}_{0.6}\text{Ce}_{0.3}\text{La}_{0.05}\text{Y}_{0.05}\text{Oxide (5:5)}$	48.3	28.7	20.6
比較例 6	$\text{LaFe}_{0.95}\text{Rh}_{0.05}\text{O}_3/\text{Zr}_{0.5}\text{Ce}_{0.4}\text{La}_{0.05}\text{Y}_{0.05}\text{Oxide (4:6)}$	38.3	25.2	16.0

10

20

30

40

各実施例および各比較例で得られた配合成分を高温耐久処理した後に、X線回折測定した。得られた回折パターンを図1～図10に示す。

【0135】

なお、各回折パターンにおいて、アサインされるピークの記号は下記の通りである。

【0136】

○：ペロブスカイト型複合酸化物由来のピーク

△：耐熱性複合酸化物由来のピーク

×：バディライト相由来のピーク

【発明の効果】

上記の耐熱性複合酸化物は、排ガス浄化用触媒として用いられるペロブスカイト型複合酸化物のサポート材（耐熱性補強材）として好適に用いることができる。

10

【0137】

そして、上記の耐熱性複合酸化物が、ペロブスカイト型複合酸化物に担持または混合されている配合成分を含有する本発明の排ガス浄化用触媒は、1000℃程度の高温での酸化還元雰囲気下の耐久においても、バディライト相の形成が抑制され、粒成長により耐久後の比表面積が低下するということが防止される。そのため、高温での酸化還元雰囲気下の耐久においても、比表面積の減少が少なく、触媒性能の低下が有効に防止されるので、貴金属の触媒活性を、長期にわたって高いレベルで維持することができ、優れた排ガス浄化性能を実現することができる。

【0138】

20

また、本発明の排ガス浄化用触媒の製造方法によれば、耐熱性複合酸化物に対してペロブスカイト型複合酸化物を十分に分散させた状態で担持させることができ、触媒活性の向上を図ることができる。また、この方法では、熱処理における吹きこぼれを防止することができるので、工業的に効率よく製造することができる。さらに、この方法では、熱処理において、硝酸などの有害な副生物を生じず、安全性および衛生性に優れ、さらには、熱処理温度を抑制しつつ、ペロブスカイト型複合酸化物の確実な結晶構造を形成させることができ、比表面積の低下を防止することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例1の高温耐久処理後の回折パターンである。

【図2】実施例2の高温耐久処理後の回折パターンである。

30

【図3】比較例3の高温耐久処理後の回折パターンである。

【図4】比較例4の高温耐久処理後の回折パターンである。

【図5】実施例3の高温耐久処理後の回折パターンである。

【図6】実施例4の高温耐久処理後の回折パターンである。

【図7】比較例5の高温耐久処理後の回折パターンである。

【図8】比較例6の高温耐久処理後の回折パターンである。

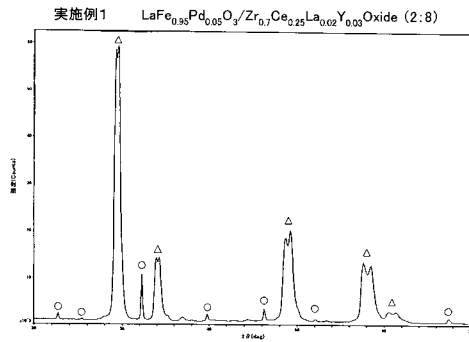
【図9】実施例5の高温耐久処理後の回折パターンである。

【図10】比較例1の高温耐久処理後の回折パターンである。

【図11】比較例2の高温耐久処理後の回折パターンである。

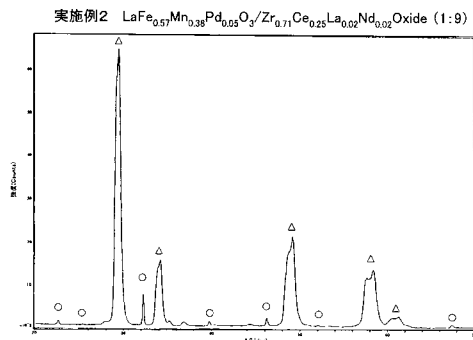
【図 1】

図 1



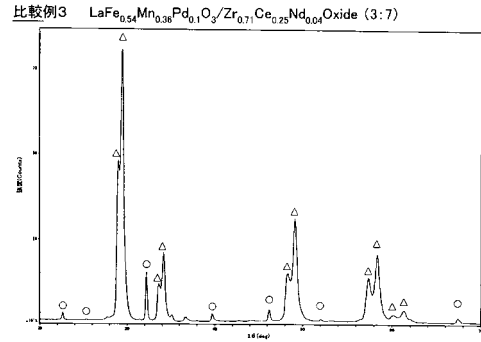
【図 2】

図 2



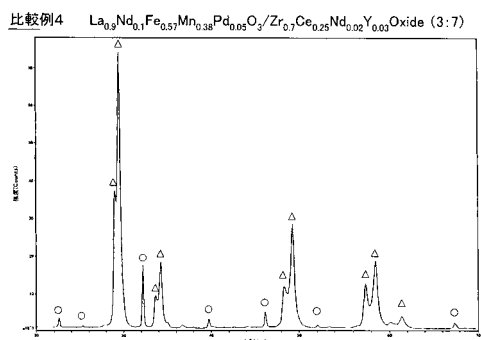
【図 3】

図 3



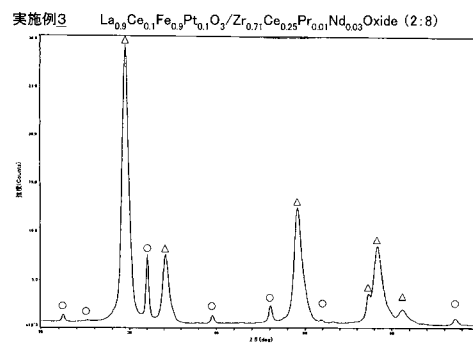
【図 4】

図 4



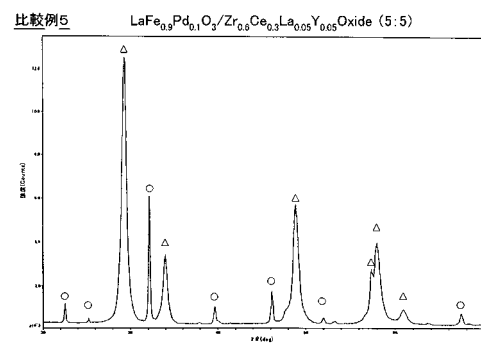
【図 5】

図 5



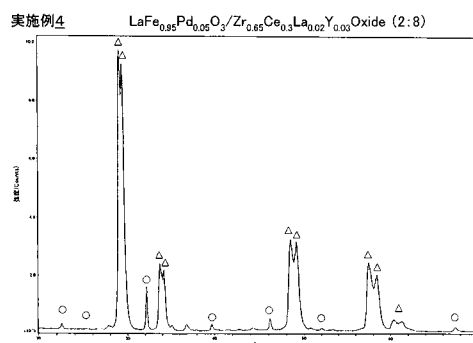
【図 7】

図 7



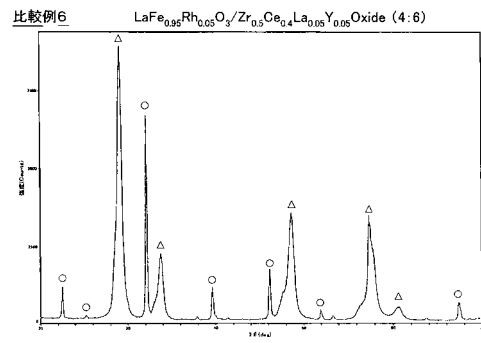
【図 6】

図 6



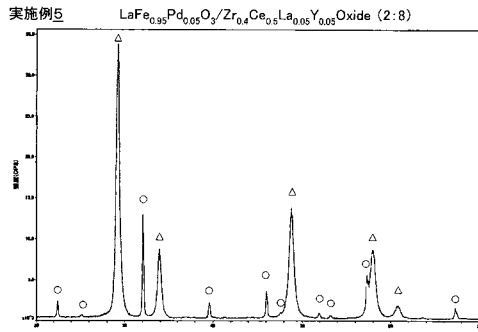
【図 8】

図 8



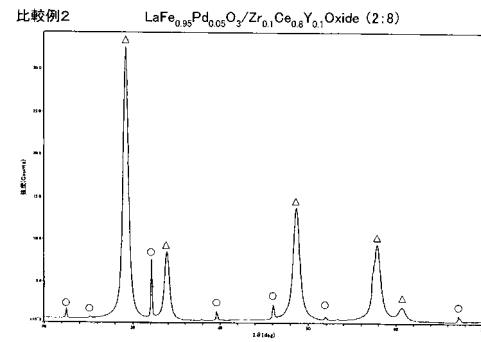
【図 9】

図 9



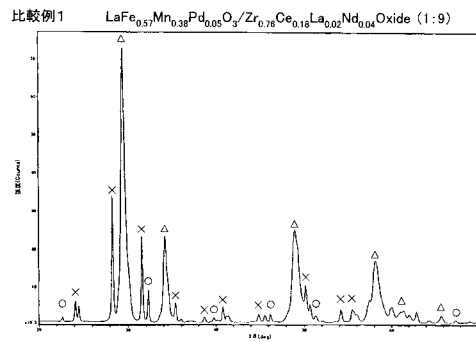
【図 11】

図 11



【図 10】

図 10



フロントページの続き

- (72)発明者 谷口 昌司
滋賀県蒲生郡竜王町大字山之上 3 0 0 0 番地 ダイハツ工業株式会社 滋賀テクニカルセンター内
- (72)発明者 丹 功
滋賀県蒲生郡竜王町大字山之上 3 0 0 0 番地 ダイハツ工業株式会社 滋賀テクニカルセンター内
- (72)発明者 梶田 伸彦
滋賀県蒲生郡竜王町大字山之上 3 0 0 0 番地 ダイハツ工業株式会社 滋賀テクニカルセンター内
- (72)発明者 上西 真里
滋賀県蒲生郡竜王町大字山之上 3 0 0 0 番地 ダイハツ工業株式会社 滋賀テクニカルセンター内
- (72)発明者 金子 公良
神奈川県厚木市戸田 2 1 6 5 番地 北興化学工業株式会社化成成品研究所内
- (72)発明者 御立 千秋
神奈川県厚木市戸田 2 1 6 5 番地 北興化学工業株式会社化成成品研究所内

審査官 後藤 政博

- (56)参考文献 特開 2 0 0 0 - 3 1 9 0 1 9 (J P , A)
特開平 0 8 - 2 2 4 4 4 6 (J P , A)
特開平 0 7 - 0 8 0 3 1 0 (J P , A)
特開 2 0 0 3 - 0 7 1 2 4 9 (J P , A)
特開平 0 9 - 2 6 2 4 7 4 (J P , A)
特開 2 0 0 1 - 3 4 8 2 2 3 (J P , A)
特開平 0 8 - 0 3 8 8 9 8 (J P , A)
特開平 0 7 - 0 9 6 1 7 2 (J P , A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., D B 名)
B01J 21/00 - 38/74
C01G 25/00