

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5805603号  
(P5805603)

(45) 発行日 平成27年11月4日 (2015. 11. 4)

(24) 登録日 平成27年9月11日 (2015. 9. 11)

(51) Int. Cl.

F I

B O 1 J 23/68 (2006. 01)

B O 1 J 23/68 Z A B A

B O 1 D 53/86 (2006. 01)

B O 1 D 53/86 1 0 0

F O 1 N 3/10 (2006. 01)

B O 1 D 53/86 2 2 2

F O 1 N 3/10 A

請求項の数 5 (全 12 頁)

(21) 出願番号 特願2012-220739 (P2012-220739)  
 (22) 出願日 平成24年10月2日 (2012. 10. 2)  
 (65) 公開番号 特開2013-233541 (P2013-233541A)  
 (43) 公開日 平成25年11月21日 (2013. 11. 21)  
 審査請求日 平成26年9月9日 (2014. 9. 9)  
 (31) 優先権主張番号 特願2012-89141 (P2012-89141)  
 (32) 優先日 平成24年4月10日 (2012. 4. 10)  
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(73) 特許権者 000006183  
 三井金属鉱業株式会社  
 東京都品川区大崎1丁目11番1号  
 (73) 特許権者 000005326  
 本田技研工業株式会社  
 東京都港区南青山二丁目1番1号  
 (74) 代理人 100101236  
 弁理士 栗原 浩之  
 (72) 発明者 高木 啓充  
 埼玉県上尾市原市1333-2 三井金属  
 鉱業株式会社 総合研究所内  
 (72) 発明者 高橋 進  
 埼玉県上尾市原市1333-2 三井金属  
 鉱業株式会社 総合研究所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 排気ガス浄化用触媒

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

A サイトが Y を含み、B サイトが M n を含む、 $D y M n_2 O_5$  構造をとる結晶からなり、B サイトと A サイトの組成比 B / A が 2 より大きい複酸化物を含むことを特徴とする排気ガス浄化用触媒。

【請求項 2】

A g を含有していることを特徴とする請求項 1 に記載の排気ガス浄化用触媒。

【請求項 3】

A g の少なくとも一部が前記複酸化物の結晶に固溶している請求項 2 に記載の排気ガス浄化用触媒。

【請求項 4】

触媒支持体上に担持されている触媒層が前記複酸化物を含み、当該触媒層に、A g が担持されている請求項 1 から請求項 3 の何れか 1 項に記載の排気ガス浄化用触媒。

【請求項 5】

触媒支持体上に担持されている触媒層が前記複酸化物を含み、当該触媒層に、P t、A u、P d 及び R h から選択される少なくとも一種の元素が担持されている請求項 1 から請求項 4 の何れか 1 項に記載の排気ガス浄化用触媒。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は自動車等の内燃機関から排出される排気ガスを浄化するために使用される排気ガス浄化用触媒に関する。

【背景技術】

【0002】

自動車等の内燃機関から排出される排ガス中には、炭化水素、一酸化炭素、窒素酸化物等の有害成分が含まれている。

【0003】

また、ディーゼルエンジンから排出される排気ガスはパティキュレート（PM；粒子状物質）を含んでおり、これらの物質がそのまま大気中に放出されると大気汚染の原因になる。パティキュレートを取り除くための有効な手段として、ススを捕集するためのディーゼル・パティキュレート・フィルター（DPF）を用いたディーゼル排ガストラップシステムがある。

10

【0004】

一方、ディーゼル排ガスの効率的な浄化のために、ディーゼル酸化触媒（DOC）をエンジンのできるだけ近傍に設置し、エンジンの熱を利用してガス浄化反応を促進することが試みられている。しかしながら、エンジン室内のスペースには限度があるため、DOCは小型化する必要があり、温度による効率向上と小型化することによる絶対的反応面積減少とのトレードオフが生じるという問題がある。

【0005】

この解決策の一つとして、DPFにPM燃焼のみならず、ガス浄化性能の機能をも付加し、排ガス浄化システム全体でのパフォーマンスを向上することが考えられている。例えば、パティキュレートを燃焼浄化し、同時にNO<sub>x</sub>を還元浄化するパティキュレート酸化剤が提案されている（特許文献1参照）が、さらなる性能向上が求められている。

20

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献1】特開2003-334443号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

30

本発明は自動車等の内燃機関から排出される排気ガスのパティキュレートを燃焼浄化すると共にガス浄化性能にも優れた排気ガス浄化用触媒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】

本発明者らは上記の目的を達成するために種々の物質を用いて種々の実験を行った結果、AサイトがYを含み、BサイトがMnを含む、 $DyMn_2O_5$ 構造をとる結晶からなり、BサイトとAサイトの組成比B/Aが2より大きい複酸化物が、パティキュレートを燃焼浄化すると共にガス浄化性能にも優れていることを見出し、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、AサイトがYを含み、BサイトがMnを含む、 $DyMn_2O_5$ 構造をとる結晶からなり、BサイトとAサイトの組成比 $B/A > 2$ である複酸化物を含むことを特徴とする。

40

【0010】

ここで、 $DyMn_2O_5$ 構造をとる結晶からなり、BサイトとAサイトの組成比 $B/A > 2$ である複酸化物とは、Bサイトの元素のうち化学量論比である $B/A = 2$ を超えた部分である過剰分のBサイト元素が、少なくとも一部が結晶に固溶しているものをいう。なお、結晶内に固溶していることは、結晶の格子内に含有されとも解釈され、同義である。

【0011】

また、本発明の排気ガス浄化用触媒は、Agを含有しているのが好ましく、また、Ag

50

の少なくとも一部が前記複酸化物の結晶に固溶しているのが好ましい。

【0012】

また、触媒支持体上に担持されている触媒層が前記複酸化物を含み、当該触媒層に、Agが担持されているのが好ましい。

【0013】

さらに、触媒支持体上に担持されている触媒層が前記複酸化物を含み、当該触媒層に、Pt、Au、Pd及びRhから選択される少なくとも一種の元素が担持されているのが好ましい。

【発明の効果】

【0014】

本発明の排気ガス浄化用触媒はパティキュレートを燃焼浄化すると共にガス浄化性能にも優れているので、自動車等の内燃機関から排出される排気ガスを浄化するのに有効である。

【図面の簡単な説明】

【0015】

【図1】実施例1～4、7および比較例1の排気ガス浄化用触媒のXRDを示すチャートである。

【図2】実施例8～11および比較例1の排気ガス浄化用触媒のXRDを示すチャートである。

【図3】実施例12～16および実施例4の排気ガス浄化用触媒のXRDを示すチャートである。

【図4】比較例1～6の排気ガス浄化用触媒のXRDを示すチャートである。

【発明を実施するための形態】

【0016】

以下に、本発明の排気ガス浄化用触媒について説明する。

本発明の排気ガス浄化用触媒は、AサイトがYを含み、BサイトがMnを含む、 $DyMn_2O_5$ 構造をとる結晶からなり、BサイトとAサイトの組成比 $B/A > 2$ である複酸化物を含む。かかる複酸化物は、Bサイトの元素のうち化学量論比である $B/A = 2$ を超えた部分である過剰分のBサイト元素が前記結晶に固溶しているものである。

【0017】

ここで、 $DyMn_2O_5$ 構造をとる結晶からなる複酸化物とは、XRDパターンが、空間群Pbamに含まれる、マンガン酸ジスプロシウム構造( $DyMn_2O_5$ 構造、ICSD(Inorganic crystal structure database)参照)をとる結晶として同定されることをいう。また、 $DyMn_2O_5$ 構造をとる結晶からなる複酸化物は、一般式 $AB_2O_5$ として示される。

【0018】

そして、本発明の複酸化物は、AサイトがYを含み、BサイトがMnを含み、BサイトとAサイトの組成比 $B/A > 2$ と化学量論比からずれてBサイトが過剰となったものであり、過剰分のBサイト元素の少なくとも一部が前記結晶に固溶しているものである。

【0019】

ここで、過剰分のBサイト元素が前記結晶に固溶しているものとは、Bサイトの元素が化学量論比からずれて過剰となっているが、XRDパターンでは、 $DyMn_2O_5$ 構造のピークが観察され、且つAサイト元素と比較してイオン半径が小さいBサイト元素が固溶していることによって、XRDピークの2θにずれが見られるものをいう。このとき、Bサイトの元素を含み且つ $DyMn_2O_5$ に帰属できないピークが観測された場合も、 $DyMn_2O_5$ に帰属されるXRDピークの2θのずれが見られれば、過剰分のBサイトの元素の少なくとも一部が結晶の格子内に固溶しているとみなされる。

【0020】

なお、本発明の排気ガス浄化用触媒は、このようなBサイトが過剰となった複酸化物と共に、Bサイトを構成する元素の酸化物、例えば、酸化マンガンが共存していてもよく、

10

20

30

40

50

これも本発明に包含される。

【0021】

また、本発明の排気ガス浄化用触媒は、A gを含有してもよい。A gを含有するとは、前記複酸化物と共にA gが共存していることをいうが、A gの少なくとも一部が前記複酸化物の結晶に固溶していてもよい。

【0022】

ここで、A gの少なくとも一部が前記結晶に固溶しているとは、X R Dパターンにおける金属A gのピーク強度が、含有量の絶対値から推定される強度よりも明らかに小さいことを示す。

【0023】

このような本発明の複酸化物は、例えば、以下のようにして製造することができる。

【0024】

製造方法の一例を、A サイトがY、B サイトがM nである複酸化物の製造を例にとって説明する。

【0025】

製造方法の一例としては、YとM nとを含む溶液に沈殿剤を添加して、YとM nとが原子比M n / Y > 2で含有される沈殿物を得て、これを乾燥、焼成することにより複酸化物Y M Oを得る方法を挙げることができる。ここで、化学量論比のY M n<sub>2</sub> O<sub>5</sub>の他、化学量論比からずれた組成のものも総称してY M Oと表記するものとする。

【0026】

また、複酸化物の製造をM n / Yの比を化学量論比で行い、その後に過剰分のM nを担持処理してもよい。

【0027】

A gの担持は、硝酸銀塩などを用いた蒸発乾固か金属A gを用いた乾式混合などの方法で実施してもよい。

【0028】

上記それぞれの製造方法で用いたY化合物を、L a化合物、S r化合物、C e化合物、B a化合物、C a化合物、S c化合物、H o化合物、E r化合物、T m化合物、Y b化合物、L u化合物及びB i化合物からなる群から選ばれた化合物の1種以上で、Y化合物のY原子を置き換えて上記の製造方法を実施することにより複酸化物(Y<sub>1-x</sub> A<sub>x</sub>) M n<sub>2+y</sub> O<sub>5</sub> (式中、AはL a、S r、C e、B a、C a、S c、H o、E r、T m、Y b、L u又はB iであり、1 > x > 0、y > 0である)を製造することができる。

【0029】

上記それぞれの製造方法で用いたM n化合物を、C o化合物、F e化合物、N i化合物、C r化合物、M g化合物、T i化合物、N b化合物、T a化合物、R u化合物及びC u化合物からなる群から選ばれた化合物の1種以上で、M n化合物のM n原子の半量以下の原子の量となるように置き換えて上記の製造方法を実施することにより複酸化物Y (M n<sub>1-z</sub> B<sub>z</sub>)<sub>2+y</sub> O<sub>5</sub> (式中、BはC o、F e、N i、C r、M g、T i、N b、T a、R u又はC uであり、y > 0、0.5 > z > 0である)を製造することができる。

【0030】

更に、上記の製造方法で用いたY化合物を、L a化合物、S r化合物、C e化合物、B a化合物、C a化合物、S c化合物、H o化合物、E r化合物、T m化合物、Y b化合物、L u化合物及びB i化合物からなる群から選ばれた化合物の1種以上で、Y化合物のY原子を置き換え、M n化合物を、C o化合物、F e化合物、N i化合物、C r化合物、M g化合物、T i化合物、N b化合物、T a化合物、R u化合物及びC u化合物からなる群から選ばれた化合物の1種以上で、M n化合物のM n原子の半量以下の原子の量となるように置き換えて上記の製造方法を実施することにより複酸化物(Y<sub>1-x</sub> A<sub>x</sub>) (M n<sub>1-z</sub> B<sub>z</sub>)<sub>2+y</sub> O<sub>5</sub> (式中、AはL a、S r、C e、B a、C a、S c、H o、E r、T m、Y b、L u又はB iであり、BはC o、F e、N i、C r、M g、T i、N b、T a、C u又はR uであり、1 > x > 0であり、y > 0であり、0.5 > z > 0である)を

10

20

30

40

50

製造することができる。

#### 【0031】

ここで、AサイトのYを置き換える原子として列挙したLa、Sr、Ce、Ba、Ca、Sc、Ho、Er、Tm、Yb、Lu又はBiは、Yを置き換え得るイオン半径を有したものであるが、この中でも特に、Yのイオン半径に対して±10%以内のイオン半径を有する、La、Ce、Ca、Sc、Ho、Er、Tm、Yb、Lu又はBiが安定的に置換できることから好ましい。

#### 【0032】

また、BサイトのMnを置き換える原子として列挙したCo、Fe、Ni、Cr、Mg、Ti、Nb、Ta、Cu又はRuは、Mnを置き換え得るイオン半径を有しているもの  
10  
であるが、この中でも特に、Mnのイオン半径に対して±10%以内のイオン半径を有する、Co、Fe、Ni、Cr、Mg、Ti又はCuが安定的に置換できることから好ましい。

#### 【0033】

一般式 $(Y_{1-x}A_x)(Mn_{1-z}B_z)_2 + yO_5$  (式中、AはLa、Sr、Ce、Ba、Ca、Sc、Ho、Er、Tm、Yb、Lu又はBiであり、BはCo、Fe、Ni、Cr、Mg、Ti、Nb、Ta、Ru又はCuであり、 $1 > x > 0$ であり、 $y > 0$ であり、 $0.5 > z > 0$ である)で示される複酸化物は上記の全ての複酸化物を包含する。  
20

#### 【0034】

本発明の複酸化物は、触媒支持体上に担持されている触媒層として用いるのが好ましい。  
30

#### 【0035】

ここで、触媒支持体は、例えば、セラミックス又は金属材料からなる。また、触媒支持体の形状は、特に限定されるものではないが、一般的にはハニカム形状、板、ペレット、DPF等の形状であり、好ましくはハニカム又はDPFである。また、このような触媒支持体の材質としては、例えば、アルミナ( $Al_2O_3$ )、ムライト( $3Al_2O_3 - 2SiO_2$ )、コーゼライト( $2MgO - 2Al_2O_3 - 5SiO_2$ )、チタン酸アルミニウム( $Al_2TiO_5$ )、炭化ケイ素( $SiC$ )等のセラミックスや、ステンレス等の金属材料を挙げることができる。  
40

#### 【0036】

また、Ag、Pt、Au、Pd、Rh、Cu及びMnからなる群から選択される少なくとも一種の元素を触媒層に担持することにより、パティキュレートの燃焼浄化性能とガス浄化性能がより向上する。また、担持された金属元素の量が金属元素+担体の合計質量基準で0.01~20%好ましくは0.1~10%とすることにより、排気ガス浄化性能が向上する。

#### 【0037】

また、Ag、Pt、Au、Pd、Rh、Cu及びMnからなる群から選択される少なくとも一種の元素を担持した触媒層を上記の触媒支持体の表面に設けることもできる。即ち、セラミックス又は金属材料からなる触媒支持体と、該触媒支持体上に担持されている複  
40  
酸化物と、該複酸化物に担持されているAg、Pt、Au、Pd、Rh、Cu及びMnからなる群から選択される少なくとも一種の元素とを有する構成のパティキュレートの燃焼浄化性能とガス浄化性能に優れた排気ガス浄化用触媒とすることもできる。

#### 【実施例】

#### 【0038】

以下に、実施例及び比較例に基づいて本発明を具体的に説明する。

#### 【0039】

##### 実施例1~7および比較例1

金属濃度が既知の、硝酸イットリウム溶液と、硝酸マンガン溶液をYとMnとがMn/Y = 2となるようにそれぞれ混合し、最終的に得られるYMOが50g/Lとなるように  
50

イオン交換水で濃度調整したものを原料液とした。2.5%  $\text{NH}_3$  水溶液 26.59 mL と、30% 過酸化水素水 11.33 mL とを混合した水溶液にイオン交換水を加えて 265.9 mL に調整し沈殿剤とした。その後原料液に沈殿剤を滴下し沈殿を生成し、得られた沈殿物をろ過し、洗浄した後、加熱して粉末を得た。

【0040】

硝酸銀 0.124 g に水 37.5 g を加え、攪拌して硝酸銀水溶液とし、さらに表 1 に示す過剰分 Mn が含有されるように硝酸マンガンを追加して水溶液とし、各水溶液に上記で得られた粉末を 1.5 g ずつ投入し、加熱して、実施例 1 ~ 7 および、比較例 1 の排気ガス浄化用触媒を得た。得られた排気ガス浄化用触媒の Ag 担持量は金属 Ag + 担体の合計質量基準で 5.57 質量%であった。

10

【0041】

ここで、過剰分の Mn (at%) は、 $Y : Mn = 1 : 2$  の場合のマンガンの量に対して過剰に含有されるマンガンの量であり、例えば、 $Y : Mn = 1 : 2.2$  の場合、Mn 過剰量は、10 at% となる。

【0042】

実施例 8 ~ 11

金属濃度が既知の、硝酸イットリウム溶液と、硝酸マンガン溶液とをそれぞれ調製し、Y と Mn とが表 1 に示す Mn 過剰の割合となるようにそれぞれ混合し、最終的に得られる YMO が 50 g/L となるようにイオン交換水で濃度調整したものを原料液とした。一方、2.5%  $\text{NH}_3$  水溶液 26.59 mL と、30% 過酸化水素水 11.33 mL とを混合した水溶液にイオン交換水を加えて 265.9 mL に調製し、沈殿剤とした。

20

【0043】

その後、原料溶液に沈殿剤を滴下し、沈殿を生成し、沈殿物をろ過し、洗浄した後、加熱して粉末を得た。

【0044】

硝酸銀 0.124 g にイオン交換水 37.5 g を加え、攪拌して硝酸銀水溶液としたものに、上記各粉末を 1.5 g 投入し、加熱して実施例 8 ~ 11 の排気ガス浄化用触媒を得た。得られた排気ガス浄化用触媒の Ag 担持量は金属 Ag + 担体の合計質量基準で 5.57 質量%であった。

【0045】

< XRD 測定 1 >

実施例 1 ~ 4、7 および比較例 1 の排気ガス浄化用触媒について大気中、700 °C で 30 時間の耐久処理を行った後の XRD パターンを図 1 に示す。また、各実施例 1 ~ 11 および比較例 1 の Ag (220) 面ピーク強度と、YMO (211) 面ピーク強度との比を表 1 に併せて示す。

30

【0046】

この結果、実施例 1 ~ 4、7 および比較例 1 の排気ガス浄化用触媒は、 $\text{DyMn}_2\text{O}_5$  構造をとる複酸化物であると同定された。実施例 5、6 についての XRD は省略するが、同様に  $\text{DyMn}_2\text{O}_5$  構造をとる複酸化物であると同定された。

【0047】

また、実施例 1 ~ 4 では、過剰分の Mn に起因するピークが観察されず、且つ  $\text{DyMn}_2\text{O}_5$  構造に起因するピークが高角度側にシフトしていることから、過剰分の Mn はすべて結晶に固溶していることが確認された。組成比  $Mn / Y = 3.2$ 、 $Mn / Y = 3.6$  の実施例 5、6 および、組成比  $Mn / Y = 3.7$  の実施例 7 では、酸化マンガン ( $\text{Mn}_2\text{O}_3$ ) のピークが観察され、過剰分の Mn の一部が酸化マンガンとして複酸化物と共存することが確認されたが、 $\text{DyMn}_2\text{O}_5$  構造に起因するピークの高角度側へのシフトが残存していることから、少なくとも過剰分の一部の Mn は複酸化物の結晶に固溶していると考えられる。よって、この場合、複酸化物において  $Mn / Y$  は配合割合より多少小さくなっている。

40

【0048】

50

さらに、実施例 1 ~ 7 では、A g に帰属されるピークが同一量の A g 量である比較例 1 のピークに比較して小さくなっており、これから、A g の少なくとも一部が結晶に固溶していると判断される。

#### 【 0 0 4 9 】

また、実施例 8 ~ 1 1 と比較例 1 の排気ガス浄化用触媒について大気中、7 0 0 で 3 0 時間の耐久処理を行った後の X R D パターンを図 2 に示す。また、各実施例および比較例の A g ( 2 2 0 ) 面ピーク強度と、Y M O ( 2 1 1 ) 面ピーク強度との比を表 1 に併せて示す。

#### 【 0 0 5 0 】

この結果、実施例 8 ~ 1 1 の排気ガス浄化用触媒は、 $Y / Mn > 2$  であるが、 $DyMn_2O_5$  構造をとる複酸化物であると同定された。

10

#### 【 0 0 5 1 】

また、実施例 8 ~ 1 1 でも、過剰分の Mn に起因するピークが観察されず、且つ  $DyMn_2O_5$  構造に起因するピークが高角度側にシフトしていることから、過剰分の Mn は結晶に固溶していることが確認された。

#### 【 0 0 5 2 】

さらに、実施例 8 ~ 1 1 でも、A g に帰属されるピークが同一量の A g 量である比較例 1 のピークに比較して小さくなっており、これから、A g の少なくとも一部が複酸化物の結晶に固溶していると判断される。

#### 【 0 0 5 3 】

20

#### 実施例 1 2 ~ 2 0

硝酸イットリウム溶液と硝酸マンガン溶液と硝酸ランタン溶液を用いて、Y と La とが表 2 の a 欄に示す比となると共に  $(Y + La)$  と Mn とが表 2 の b 欄に示す比となるようにそれぞれ混合した以外は、実施例 1 と同様にして、 $(Y_{1-x}La_x)Mn_{2+y}O_5$  の複酸化物からなる実施例 1 2 ~ 2 0 の排気ガス浄化用触媒を得た。得られた排気ガス浄化用触媒の A g 担持量は金属 A g + 担体の合計質量基準で 5 . 5 7 質量%であった。

#### 【 0 0 5 4 】

#### 比較例 2 ~ 6

硝酸イットリウム溶液と硝酸マンガン溶液と硝酸ランタン溶液を用いて、Y と La とが実施例 1 2 ~ 1 6 と同様になると共に  $(Y + La)$  と Mn とが  $Mn / (Y + La) = 2$  となるようにそれぞれ混合し、硝酸銀水溶液を添加する工程では過剰分の Mn を添加しない以外は、実施例 1 2 ~ 1 6 と同様にして、 $(Y_{1-x}La_x)Mn_2O_5$  の複酸化物からなる比較例 2 ~ 6 の排気ガス浄化用触媒を得た。得られた排気ガス浄化用触媒の A g 担持量は金属 A g + 担体の合計質量基準で 5 . 5 7 質量%であった。

30

#### 【 0 0 5 5 】

#### < X R D 測定 2 >

実施例 1 2 ~ 1 6 および実施例 4 の排気ガス浄化用触媒について大気中、7 0 0 で 3 0 時間の耐久処理を行った後の X R D パターンを図 3 に示す。また、比較例 1 ~ 6 の排気ガス浄化用触媒について同様に測定した X R D パターンを図 4 に示す。

#### 【 0 0 5 6 】

40

この結果、Mn 過剰の実施例 1 2 ~ 1 6 について  $DyMn_2O_5$  構造に起因するピークが確認された。実施例 1 7 ~ 2 0 についても同様な結果が確認された。

#### 【 0 0 5 7 】

また、Mn が過剰ではない比較例 2 ~ 6 については、 $DyMn_2O_5$  構造に起因するピークが同一 La 置換量の実施例 1 2 ~ 1 6 と比較して小さくなることが確認され、アモルファス成分が増加することがわかった。これは、Mn 過剰でないと、 $DyMn_2O_5$  構造の結晶に成長し難くなることを示している。

#### 【 0 0 5 8 】

さらに、実施例 1 2 ~ 1 6 の  $DyMn_2O_5$  構造に起因するピークは、高角度側へのシフトが残存していることが確認された。このことから、少なくとも過剰分の一部の Mn は

50

複酸化物の結晶に固溶していると考えられる。よって、この場合、複酸化物において  $Mn / (Y + La)$  は表 2 の配合割合の表記より多少小さくなっている。また、実施例 17 ~ 20 についても同様な結果が確認された。

【0059】

さらに、実施例 12 ~ 20 では、Ag に帰属されるピークが同一の Ag 担持量であり、かつ同一の La 置換量である比較例 2 ~ 6 のピークと比較して小さくなっており、これから、Ag の少なくとも一部が結晶に固溶していると判断される。

【0060】

< 固定床模擬ガス浄化性能評価試験 1 >

実施例 1 ~ 20 および比較例 1、5、6 の排気ガス浄化用触媒について大気中、700 で 30 時間の耐久処理を行った後の排気ガス浄化用触媒の触媒活性を以下のようにして評価した。

【0061】

まず、固定床流通型反応装置を用い、反応管に触媒粉を 0.1 g セットし、下記表 3 の組成から成る模擬排気ガスを 1 L / min で流通させ、500 まで昇温後 10 分間保持し、前処理を行った。その後、一旦冷却後、100 ~ 500 まで 10 / min で昇温し、100 ~ 500 における出口ガス成分を CO / HC / NO 分析計を用いて測定した。得られた浄化性能評価結果より、CO 及び HC の 50 % 浄化率に到達する温度 (T50) 及び 400 における NO の浄化率を求めた。その結果は表 1 および表 2 に示す通りであった。なお、浄化された NO のほとんどは NO<sub>2</sub> に転化していることがわかった。

【0062】

表 1 および表 2 には、700 で 30 時間の耐久処理後の比表面積 (BET 法で測定) をあわせて示す。

【0063】

この結果、Mn が過剰となっている実施例 1 ~ 11 の排気ガス浄化用触媒は、比較例 1 と比較して触媒活性が向上していることがわかった。また、Mn が 50 at % 過剰までは過剰量が多いほど触媒活性が向上するが、60 at %、80 at %、85 at % 過剰の実施例 5、6、7 では、実施例 4 より触媒活性が低下しており、Mn の過剰量は、2 ~ 85 at %、好ましくは、5 ~ 50 at % がよいことがわかった。

【0064】

また、A サイトの Y の一部を La で置換した実施例 12 ~ 20 に関しても、同一 La 置換量である比較例 2 ~ 比較例 6 と比較して触媒活性が向上していることがわかった。代表例として実施例 15、16 と比較例 5、6 の値を表 2 に示す。

【0065】

< スス燃焼性評価試験 >

実施例 1 ~ 20 の排気ガス浄化用触媒のパティキュレート燃焼性は従来使われている Pt 担持アルミナよりも優れていた。

【0066】

10

20

30



【表 1】

	Mn 過剰量 (at%)	Mn/Y (mol/mol)	ピーク 強度比 (Ag (220) /YMO (211))	T 5 0 H C (℃)	T 5 0 C O (℃)	4 0 0℃の N O 浄化率 (%)	比表面積 (m <sup>2</sup> /g)
実施例1	5	2.10	0.100	295	246	35.6	30.9
実施例2	10	2.20	0.064	298	245	36.9	30.6
実施例3	17	2.33	0.052	291	239	39.8	28.2
実施例4	33	2.66	0.031	283	221	44.5	28.2
実施例5	60	3.20	0.029	299	251	35.4	25.3
実施例6	80	3.60	0.039	297	235	33.3	—
実施例7	85	3.70	0.033	304	236	33.9	19.7
実施例8	5	2.10	0.095	305	255	35.3	37.5
実施例9	10	2.20	0.075	292	244	40.6	41.0
実施例10	33	2.66	0.054	289	247	32.7	34.7
実施例11	50	3.00	0.046	290	252	37.1	34.4
比較例1	0	2.00	0.107	308	244	32.8	39.7

10

20

【 0 0 6 7 】

【表 2】

	(a) YMOにおけるAサイト置 換量 $x = L a / (Y + L a)$ (mol/mol)	(b) Mn/ (Y + L a) (mol/mol)	ピーク 強度比 (Ag (220) /YMO (211))	T 5 0 H C (℃)	T 5 0 C O (℃)	4 0 0℃の N O 浄化率 (%)	比表面積 (m <sup>2</sup> /g)
実施例12	0.05	2.66	0.079	297	224	38.2	32.2
実施例13	0.2	2.66	0.115	302	216	34.3	34.0
実施例14	0.5	2.66	0.150	295	225	33.3	35.3
実施例15	0.6	2.66	0.092	295	232	28.3	33.1
実施例16	0.8	2.66	0.135	283	268	34.5	32.1
実施例17	0.2	3.20	0.050	290	259	40.3	25.3
実施例18	0.5	3.20	0.058	293	276	33.6	—
実施例19	0.2	3.60	0.054	289	260	40.0	—
実施例20	0.5	3.60	0.064	295	276	28.0	—
比較例 5	0.6	2.00	1.959	314	250	26.6	50.0
比較例 6	0.8	2.00	2.030	319	255	23.4	42.9

30

40

【 0 0 6 8 】

【表 3】

CO	O <sub>2</sub>	NO	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	N <sub>2</sub>
1000ppm	6vol%	200ppm	500ppmC	10vol%	7vol%	残余

【 0 0 6 9 】

50

## 実施例 2 1、2 2

A g の担持量を A g + 担体の合計質量基準で 0 質量 %、2 質量 % とした以外は、実施例 4 と同様にして実施例 2 1、2 2 の排気ガス浄化用触媒を得た。

## 【0070】

## &lt; 固定床模擬ガス浄化性能評価試験 2 &gt;

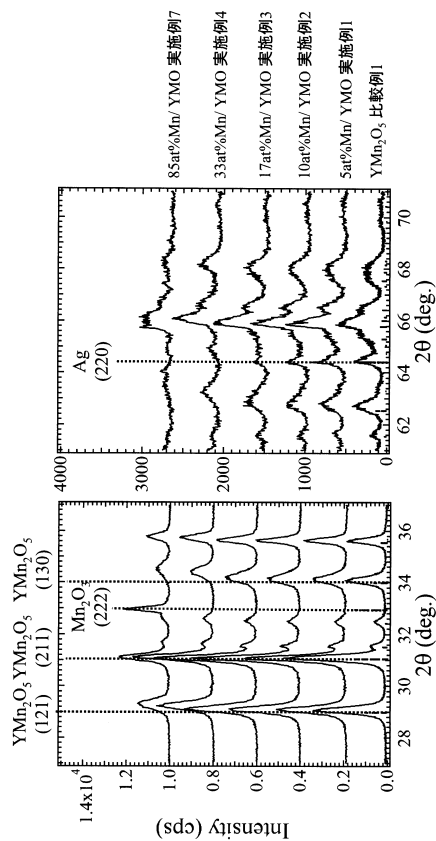
実施例 2 1、2 2 の排気ガス浄化用触媒について大気中、700 で 30 時間の耐久処理を行った後、排気ガス浄化用触媒の触媒活性を固定床模擬ガス浄化性能評価試験で評価した。結果を表 4 に示す。この結果から、A g の担持により、排ガス浄化性能が向上することがわかった。また、A g の担持量は、A g + 担体の合計質量基準で 1 ~ 20 質量 %、好ましくは 1 ~ 10 質量 % とするのがよいこともわかっている。

## 【0071】

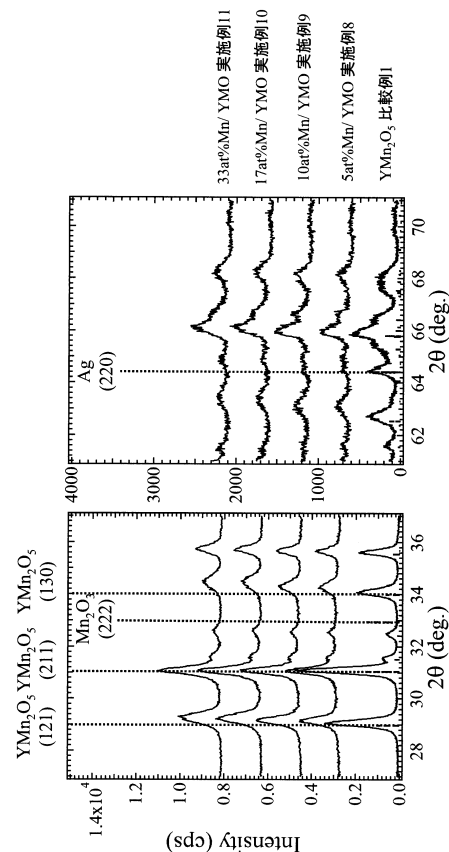
## 【表 4】

	A g 担持量 (質量%)	Mn/Y (mol/mol)	T 50 HC (℃)	T 50 CO (℃)	400℃の NO 浄化率 (%)	比表面積 (m <sup>2</sup> /g)
実施例 2 1	0	2.66	318	288	46.3	40.0
実施例 2 2	2	2.66	288	220	42.8	27.8
実施例 4	5.57	2.66	283	221	44.5	28.2
比較例 1	5.57	0	308	244	32.8	39.7

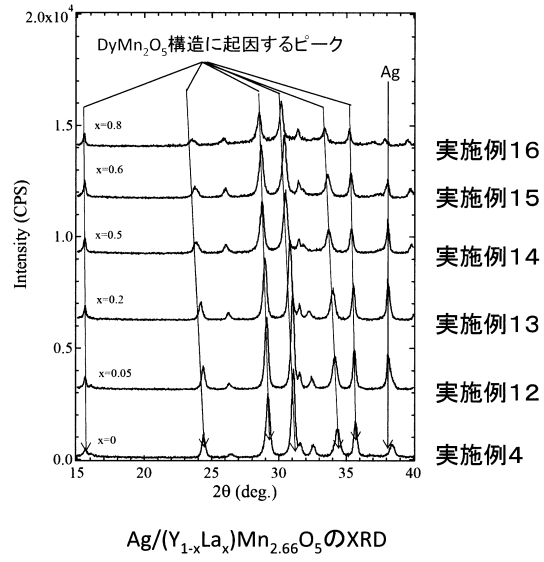
## 【図 1】



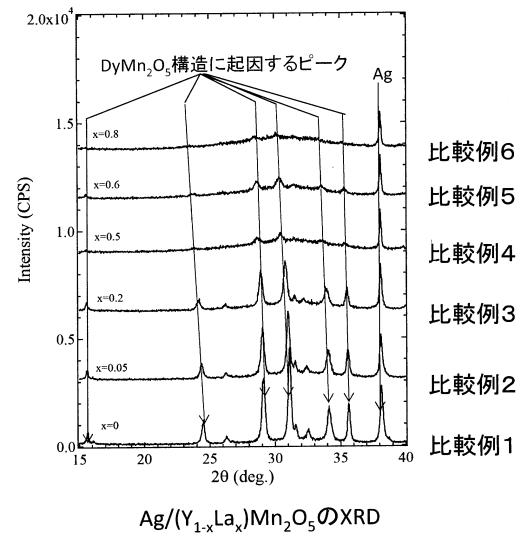
## 【図 2】



【図 3】



【図 4】



## フロントページの続き

- (72)発明者 渡邊 彦睦  
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
- (72)発明者 杉岡 晶子  
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
- (72)発明者 阿部 晃  
埼玉県上尾市上尾下 1 0 1 3 - 1 三井金属鉱業株式会社 触媒事業部内
- (72)発明者 古川 孝裕  
埼玉県上尾市上尾下 1 0 1 3 - 1 三井金属鉱業株式会社 触媒事業部内
- (72)発明者 石崎 啓太  
埼玉県和光市中央 1 丁目 4 番 1 号 株式会社本田技術研究所内
- (72)発明者 大矢 直樹  
埼玉県和光市中央 1 丁目 4 番 1 号 株式会社本田技術研究所内
- (72)発明者 中 貴弘  
埼玉県和光市中央 1 丁目 4 番 1 号 株式会社本田技術研究所内

審査官 山口 俊樹

- (56)参考文献 特表 2 0 0 4 - 5 3 0 8 3 7 ( J P , A )  
特開 2 0 1 1 - 0 1 6 6 8 4 ( J P , A )  
特開 2 0 1 0 - 2 8 4 5 8 3 ( J P , A )  
特開 2 0 1 1 - 1 8 9 3 0 6 ( J P , A )  
国際公開第 2 0 1 2 / 0 9 3 5 9 9 ( W O , A 1 )  
K. EGUCHI et al. , Selective removal of NO by absorption in mixed oxide catalysts , Catalysis Today , 1 9 9 6 年 , 27 , 297-305.

- (58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)  
B 0 1 J 2 1 / 0 0 - 3 8 / 7 4  
B 0 1 D 5 3 / 7 3 , 8 6 - 9 0 , 9 4 - 9 6  
F 0 1 N 3 / 0 0 - 3 / 3 8 , 9 / 0 0  
J S T P l u s ( J D r e a m I I I )  
J S T 7 5 8 0 ( J D r e a m I I I )  
J S T C h i n a ( J D r e a m I I I )  
C A p l u s ( S T N )  
R E G I S T R Y ( S T N )