

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5023969号
(P5023969)

(45) 発行日 平成24年9月12日(2012.9.12)

(24) 登録日 平成24年6月29日(2012.6.29)

(51) Int.Cl.

F 1

B01J 23/63	(2006.01)	B01J 23/56	301A
B01J 37/03	(2006.01)	B01J 37/03	A
B01J 37/04	(2006.01)	B01J 37/03	B
B01D 53/94	(2006.01)	B01J 37/04	102
B01D 39/14	(2006.01)	B01D 53/36	104B

請求項の数 3 (全 25 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号

特願2007-281862 (P2007-281862)

(22) 出願日

平成19年10月30日(2007.10.30)

(65) 公開番号

特開2009-106856 (P2009-106856A)

(43) 公開日

平成21年5月21日(2009.5.21)

審査請求日

平成22年3月17日(2010.3.17)

(73) 特許権者 000003137

マツダ株式会社

広島県安芸郡府中町新地3番1号

(74) 代理人 110001427

特許業務法人前田特許事務所

(74) 代理人 100077931

弁理士 前田 弘

(74) 代理人 100110939

弁理士 竹内 宏

(74) 代理人 100110940

弁理士 嶋田 高久

(74) 代理人 100113262

弁理士 竹内 祐二

(74) 代理人 100115059

弁理士 今江 克実

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】排ガス成分浄化用触媒材及び同触媒材付パーティキュレートフィルタ

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

活性アルミナの一次粒子と、ZrとCe以外の希土類金属Mとを含むZr系複合酸化物の一次粒子とが互いに混ざり合って凝集してなる二次粒子の表面に、Ceと、Zrと、Nd及びPrのうちの少なくとも一種の希土類金属Rとを含有するCeZr系複合酸化物の一次粒子が分散して担持されており、

上記Zr系複合酸化物の一次粒子にはZrO₂が55mol%以上75mol%以下の割合で含まれ、

上記CeZr系複合酸化物の一次粒子にはCeO₂が20mol%以上45mol%以下の割合で含まれていることを特徴とする排ガス成分浄化用触媒材。

10

【請求項2】

エンジンから排出されるパーティキュレートを捕集するフィルタ本体の排ガス通路壁面に触媒層が形成されているパーティキュレートフィルタであって、

上記触媒層に請求項1に記載された排ガス成分浄化用触媒材が含まれていることを特徴とするパーティキュレートフィルタ。

【請求項3】

請求項2において、

上記排ガス成分浄化用触媒材には、触媒金属としてPtが担持されていることを特徴とするパーティキュレートフィルタ。

【発明の詳細な説明】

20

【技術分野】

【0001】

本発明は、排ガス成分浄化用触媒材及び同触媒材付パティキュレートフィルタに関する。

【背景技術】

【0002】

軽油を主成分とする燃料を用いるディーゼルエンジンや、ガソリンを主成分とする燃料を用いて希薄燃焼させるガソリンエンジンでは、その排ガス中に H C (炭化水素)、C O 及び N O X (窒素酸化物) の他にパティキュレート (パティキュレートマター PM ; 炭素粒子を含む浮遊粒子状物質) が含まれていることが知られている。そこで、このパティキュレートの大気中への排出を抑制するために、このパティキュレートを捕集するフィルタをエンジンの排ガス通路に配置することがなされている。しかし、このフィルタのパティキュレート堆積量が多くなると、エンジン出力や燃費の低下を招くことから、堆積したパティキュレートを適宜燃焼させてフィルタから除去する必要がある。

【0003】

上記パティキュレートの燃焼を効率的に行なわせる (パティキュレートが比較的低温で着火し、且つその燃焼を短時間で完了させる) ために、フィルタ本体の排ガス通路壁面に、触媒金属を担持したアルミナを含有する触媒層を形成することが行なわれている。この P t 搅持アルミナは H C 、 C O の浄化に有効であるだけでなく、パティキュレートの燃焼にも有効であるが、近年は更に効率的にパティキュレートを燃焼させるフィルタ用触媒材が開発されている。

【0004】

例えば特許文献 1 には、 P r 、 N d 及び L a から選ばれる希土類金属 R と C e と Z r との複合酸化物に P t 等の触媒金属を担持させた触媒材をフィルタに用いることが記載されている。この複合酸化物における上記 R の含有率は 2 mol % 以上 1 1 mol % 以下が好ましいとされている。このような複合酸化物は C e を含有するため酸素吸蔵放出能を有し、該複合酸化物が放出する酸素がパティキュレートの着火・燃焼を促進する。

【0005】

特許文献 2 には、 Y b 、 N d 及び S c から選ばれる希土類金属 R と Z r との複合酸化物 Z r R O 粒子 (R 含有率は最大 1 8 mol %) と、 S m 及び G d から選ばれる希土類金属 M と C e との複合酸化物 C e M O 粒子とを含有し、それら複合酸化物粒子に触媒金属を担持させた触媒材をフィルタに用いることが記載されている。上記 Z r R O 粒子は酸素イオン伝導性を有し、活性酸素を放出するが、その酸素放出メカニズムは特許文献 1 に示されるような C e Z r 系複合酸化物とは異なる。

【0006】

すなわち、 C e Z r 系複合酸化物は、高い酸素吸蔵能力を有し、 C e イオンの価数変化により活性な酸素を放出する。一方、 Z r R O 粒子は、酸素イオン伝導性、所謂、酸素ポンプ機能を有するものであって、当該粒子表面に酸素濃度の高い部分と低い部分とが存在するときに、酸素濃度の高い部分から低い部分へ酸素イオンを輸送して活性酸素として放出する。

【0007】

従って、上記 Z r R O 粒子の場合、その表面にパティキュレートを燃焼させる小さな火種ができ、その火種部位が酸素不足状態になると、別の酸素濃度が高い部分から酸素が輸送されてくるため、燃焼が継続されて当該火種から燃焼領域が周囲に広がり易くなる。

【0008】

また、特許文献 3 には、上述の如き酸素イオン伝導性を有する Z r R O とアルミナとを含み且つそれらに触媒貴金属を担持させてなる触媒材をフィルタに用いることが記載されている。

【0009】

また、特許文献 4 には排ガス成分浄化用触媒材の製法が記載されている。それは、硝

酸 A 1 水溶液と硝酸 L a 水溶液との混合液にアンモニア水を過剰に添加することにより、 A 1 と L a とを含む第 1 水酸化物を沈殿させ、次いで硝酸 Ce 水溶液と硝酸 Zr 水溶液との混合液を添加することにより、 Ce と Zr とを含む第 2 水酸化物を上記第 1 水酸化物の沈殿物上に析出させ、得られた沈殿物の濾過、乾燥及び焼成を行なうというものである。この製法によれば、 L a を含有する活性アルミナ粒子がコアとなり、その表面が全面にわたってシェル材としての Ce Zr 複合酸化物で覆われた触媒材が得られる。

【特許文献 1】特開 2006-326573 号公報

【特許文献 2】特開 2007-54713 号公報

【特許文献 3】特開 2007-83224 号公報

【特許文献 4】特開 2007-98200 号公報

10

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

上述の酸素吸蔵能を有する Ce Zr 系複合酸化物粒子や、酸素イオン伝導性を有する Zr 系複合酸化物粒子は、 HC や CO の酸化浄化を促進し、また、フィルタに堆積したパティキュレートの着火・燃焼を促進するものの、次の問題がある。

【0011】

すなわち、これら複合酸化物粒子は、 Ce 、 Zr 等の金属イオンを含む酸性溶液に塩基性溶液を添加混合し、得られた沈殿物を乾燥・焼成するという共沈法で得ることができる。この場合、沈殿物の焼成によって複合酸化物の一次粒子ができ、その一次粒子がさらに凝集・成長して二次粒子となっている。このような複合酸化物二次粒子は、高温の排気ガスに晒されると、さらに凝集・粒成長し、その表面積が小さくなる。そのことによって、粒子内部への排ガスの拡散が円滑に進まなくなり、さらには触媒金属が粒子内部に埋没し或いは凝集して、 HC 、 CO の浄化性能、並びにパティキュレート燃焼性能が低下する。

20

【0012】

また、酸素吸蔵能を有する Ce Zr 系複合酸化物粒子の場合は、主としてその粒子表面部分で酸素の吸蔵・放出が行なわれ、粒子内部は酸素の吸蔵・放出に殆ど関与しないところ、その粒径が大きくなると、酸素の吸蔵・放出に利用されない内部容積が大きくなり、それだけ酸素の吸蔵・放出効率が低下する。

30

【0013】

また、酸素イオン伝導性を有する Zr 系複合酸化物粒子の場合も、その粒径が大きくなると、酸素イオンが酸素濃度の高い粒子表面部から酸素濃度の低い粒子表面部まで粒子内部を伝導する距離が長くなり、また、粒子内部の酸素濃度勾配も小さくなるため、酸素イオン伝導性が低下し、粒子内部から供給される酸素が減少する。

【0014】

一方、特許文献 4 に記載されている触媒材の場合、シェル材となる Ce Zr 複合酸化物粒子の粒径は比較的小さいものになるが、コア材である活性アルミナ粒子の粒径も小さい(大きくても 0.1 μm 程度である。)。これは、 A 1 と L a とを含む水酸化物の沈殿粒子が活性アルミナ一次粒子の前駆体となるところ、その一次粒子前駆体である沈殿粒子上に Ce と Zr とを含む水酸化物 (Ce Zr 複合酸化物前駆体) が析出して該沈殿粒子を覆うため、活性アルミナの一次粒子同士の凝集が Ce Zr 複合酸化物によって妨げられるこことによる。

40

【0015】

その結果、活性アルミナ粒子は、その表面が Ce Zr 複合酸化物粒子によって全面的に覆われた状態になり、触媒金属は Ce Zr 複合酸化物には担持されても、コアになっている活性アルミナ粒子には殆ど担持されなくなる。そのため、活性アルミナ粒子が触媒金属を高分散に担持させるサポート材として有効に活用されず、高い触媒活性を期待することができない。

【0016】

50

そこで、本発明は、活性アルミナと酸素吸蔵能を有する複合酸化物とを組み合わせてなる触媒材に関し、排ガス成分（H C、C O、パティキュレート等）の浄化性能の向上を図るとともに、その耐熱性の向上を図ることを課題とする。

【課題を解決するための手段】

【0017】

本発明は、上記課題を解決するために、活性アルミナを含有する二次粒子の表面にCe Zr系複合酸化物の一次粒子を分散担持させて排ガス成分浄化用触媒材とした。

【0018】

すなわち、本発明は、活性アルミナの一次粒子と、ZrとCe以外の希土類金属Mとを含むZr系複合酸化物の一次粒子とが互いに混ざり合って凝集してなる二次粒子の表面に、Ceと、Zrと、Nd及びPrのうちの少なくとも一種の希土類金属Rとを含有するCe Zr系複合酸化物の一次粒子が分散して担持されており、

上記Zr系複合酸化物の一次粒子にはZrO₂が55mol%以上75mol%以下の割合で含まれ、

上記Ce Zr系複合酸化物の一次粒子にはCeO₂が20mol%以上45mol%以下の割合で含まれていることを特徴とする排ガス成分浄化用触媒材である。

【0019】

上記Ce Zr系複合酸化物の一次粒子は、酸素吸蔵能を有するところ、活性アルミナ粒子と酸素イオン伝導性を有するZr系複合酸化物粒子を含む二次粒子の表面に分散して担持されているから、高温の排ガスに晒されても、上記Ce Zr系複合酸化物が二次粒子になっている場合とは違って、凝集して粒成長することが少なく、その酸素吸蔵能が大きく低下することが避けられる。

【0020】

しかも、上記Ce Zr系複合酸化物粒子は、小さな一次粒子の形で上記二次粒子に担持されているから、該複合酸化物が大きな二次粒子になっている場合よりも、比表面積が大きくなり、酸素の吸蔵・放出効率が高い。このCe Zr系複合酸化物粒子は、酸素過剰状態（リーン状態）と酸素不足状態（リッチ状態）とを繰り返す三元触媒に用いられる場合は、リーン状態では酸素を吸蔵し、リッチ状態では酸素を放出するとされているが、リーン状態でも粒子内部に酸素を取り込む一方で、粒子内部から活性な酸素を放出する働き「酸素交換反応（酸素置換反応）」を有する（本出願人による特開2007-190460号公報参照）。従って、酸素過剰のガス雰囲気においても、当該複合酸化物粒子がCeイオンの価数変化により活性な酸素を放出するため、H CやC Oの酸化促進、パティキュレートの燃焼促進に有利になる。

【0021】

加えて、本発明に係る触媒材に触媒金属を担持させると、その触媒金属は、上記Ce Zr系複合酸化物粒子に担持されるだけでなく、隣り合うCe Zr系複合酸化物粒子の間に覗く活性アルミナ粒子にも担持される。従って、比表面積の大きな活性アルミナ粒子が触媒金属を高分散に担持するサポート材として有効に働き、この活性アルミナ粒子に担持された触媒金属を利用して排ガス中のH C及びC Oの酸化、並びにN OのN O₂への酸化を図ることができる。しかも、かかる排ガス成分の酸化反応によって発生する熱が上記パティキュレートの燃焼を促進するとともに、上記N O₂はパティキュレートを効率良く燃焼させる酸化剤となる。また、上記複合酸化物粒子における酸素吸・放出の促進に触媒金属が有効に働くとともに、該複合酸化物粒子から放出される活性酸素が当該触媒金属によるH CやC Oの酸化、パティキュレートの燃焼に効率良く利用されることになる。

【0022】

上記Zr系複合酸化物の一次粒子にはZrO₂が55mol%以上75mol%以下の割合で含まれ、上記Ce Zr系複合酸化物の一次粒子にはCeO₂が20mol%以上45mol%以下の割合で含まれているから、低温でのH C浄化性やC O浄化性を向上させながら、高いパティキュレートの燃焼性を得ることができる。

【0023】

10

20

30

40

50

また、活性アルミナはその耐熱性を高めるために La_2O_3 を 3 ~ 6 質量 % 程度含有していくてもよい。

【0024】

上記 Zr 系複合酸化物粒子が含有する希土類金属 M としては、 Nd 、 La 、 Pr 、 Sm 、 Gd 、 Y 等を採用することができるが、なかでも、 La 及び Pr から選ばれる少なくとも一種と Nd とを組み合わせて採用することが排ガス浄化性及びパティキュレートの燃焼性を高める上で好ましい。

【0025】

上記排ガス成分浄化用触媒材をパティキュレートフィルタに利用する場合、エンジンから排出されるパティキュレートを捕集するフィルタ本体の排ガス通路壁面に触媒層を形成し、この触媒層に上記排ガス成分浄化用触媒材を含ませるようにすればよい。これにより、排ガス中の HC 、 CO の浄化を図りながら、フィルタ本体に堆積するパティキュレートを効率良く燃焼除去することができる。

【0026】

その場合、触媒金属としては Pt を採用することが好ましい。すなわち、活性アルミナ粒子に Pt を担持させると、排ガス中の NO の NO_2 への酸化に有利になり、この NO_2 を酸化剤としてパティキュレートを効率良く燃焼させることができる。

【発明の効果】

【0027】

以上のように本発明によれば、活性アルミナの一次粒子と、 Zr と Ce 以外の希土類金属 M とを含む Zr 系複合酸化物の一次粒子とが互いに混ざり合って凝集してなる二次粒子の表面に、 CeZr 系複合酸化物の一次粒子が分散して担持されており、 Zr 系複合酸化物の一次粒子には ZrO_2 が 55 mol% 以上 75 mol% 以下の割合で含まれ、 CeZr 系複合酸化物の一次粒子には CeO_2 が 20 mol% 以上 45 mol% 以下の割合で含まれているから、 CeZr 系複合酸化物粒子の酸素吸蔵放出性能が高くなるとともに、耐熱性が向上し、パティキュレートの燃焼促進、並びに HC 、 CO の酸化浄化の促進に有利になる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0028】

以下、本発明の実施形態を図面に基づいて説明する。尚、以下の好ましい実施形態の説明は、本質的に例示に過ぎず、本発明、その適用物或いはその用途を制限することを意図するものではない。

【0029】

図 1において、1 はエンジンの排ガス通路 11 に配置されたパティキュレートフィルタ（以下、単に「フィルタ」という。）である。フィルタ 1 よりも排ガス流の上流側の排ガス通路 11 には、活性アルミナ等のサポート材に Pt 、 Pd 等に代表される触媒金属を担持した酸化触媒（図示省略）を配置することができる。このような酸化触媒をフィルタ 1 の上流側に配置するときは、該酸化触媒によって排ガス中の HC 、 CO が酸化され、その酸化燃焼熱でフィルタ 1 に流入する排ガス温度が高められる。また、 NO が NO_2 に酸化され、該 NO_2 がフィルタ 1 にパティキュレートを燃焼させる酸化剤として供給されることになる。

【0030】

図 2 及び図 3 にフィルタ 1 を模式的に示すように、このフィルタ 1 は、ハニカム構造をなしており、互いに平行に延びる多数の排ガス通路 2、3 を備えている。すなわち、フィルタ 1 は、下流端が栓 4 により閉塞された排ガス流入路 2 と、上流端が栓 4 により閉塞された排ガス流出路 3 とが交互に設けられ、排ガス流入路 2 と排ガス流出路 3 とは薄肉の隔壁 5 を介して隔てられている。なお、図 2 においてハッチングを付した部分は排ガス流出路 3 の上流端の栓 4 を示している。

【0031】

フィルタ 1 は、上記隔壁 5 を含むフィルタ本体がコーチェライト、 SiC 、 Si_3N_4 、サイアロンのような無機多孔質材料から形成されており、排ガス流入路 2 内に流入し

10

20

30

40

50

た排ガスは図3において矢印で示したように周囲の隔壁5を通って隣接する排ガス流出路3内に流出する。すなわち、図4に示すように、隔壁5は排ガス流入路2と排ガス流出路3とを連通する微細な細孔(排ガス通路)6を有し、この細孔6を排ガスが通る。そして、パーティキュレートは、主に排ガス流入路2と細孔6の壁面に捕捉され堆積する。

【0032】

上記フィルタ1のフィルタ本体の上記排ガス通路(排ガス流入路2、排ガス流出路3及び細孔6)の壁面には触媒層7が形成されている。なお、排ガス流出路3の壁面に触媒層を形成することは必ずしも要しない。

【0033】

この参考形態の特徴は、上記触媒層7が、図5に模式的に示す触媒粒子(触媒材)を含有することである。すなわち、この触媒粒子は、活性アルミナの一次粒子(白丸の粒子; Al_2O_3)が凝集してなる二次粒子の表面に、Ceと、Zrと、Nd及びPrのうちの少なくとも一種の希土類金属Rとを含有するCeZr系複合酸化物の一次粒子(並行斜線を付した粒子; CeZrRO)が分散して担持されてなり、活性アルミナの一次粒子(Al_2O_3)及びCeZr系複合酸化物の一次粒子(CeZrRO)各々に触媒金属としてPt(黒丸で表している。)が担持されている。活性アルミナの一次粒子の平均粒径は1nm~100nm(1nm以上100nm以下)であり、その二次粒子の平均粒径は200nm~500nmであり、CeZr系複合酸化物の一次粒子の平均粒径は5nm~100nmである。

【0034】

<触媒材の調製法>

上記排ガス成分浄化用触媒材は、以下の方法によって調製することができる。

【0035】

-活性アルミナ粒子前駆体の生成-

A1イオン及びLaイオンを含む原料溶液を調製する。A1源としては硝酸アルミニウム九水和物を、La源としては硝酸ランタン六水和物を、それぞれ採用することができる。A1源及びLa源各々の所定量と水とを混合して原料溶液(酸性)とする。

【0036】

上記原料溶液に塩基性溶液を添加混合して、活性アルミナ一次粒子の前駆体であるA1及びLaの複合水酸化物の沈殿粒子を生成する。この場合、原料溶液を室温で約1時間攪拌した後、これに塩基性溶液として例えば濃度7%程度のアンモニア水を添加すればよい。苛性ソーダ水溶液など他の塩基性溶液を採用することもできる。

【0037】

-水洗・脱水-

上記活性アルミナ粒子前駆体の沈殿物を含む溶液を遠心分離器にかけて上澄み液を除去する。この上澄み液を除去した沈殿脱水物にさらにイオン交換水を加えて攪拌し再び遠心分離器にかける(脱水する)、という水洗・脱水操作を必要回数繰り返す。当該水洗・脱水操作により、余剰塩基性溶液が除去される。

【0038】

-乾燥・焼成-

上記沈殿脱水物を乾燥させた後、焼成し、粉碎する。乾燥は、例えば大気雰囲気において100~250程度の温度に所定時間保持することによって行なうことができる。焼成は、例えば大気雰囲気において400~600程度の温度に数時間保持することによって行なうことができる。これにより、 La_2O_3 を含有する活性アルミナの一次粒子が凝集してなる二次粒子の粉末が得られる。

【0039】

-CeZr系複合酸化物粒子前駆体の生成-

Ceイオン、Zrイオン、並びにNd及びPrのうちの少なくとも一種の希土類金属Rのイオンを含む酸性溶液に上記二次粒子の粉末を分散させてなる溶液を調製する。Ce

10

20

30

40

50

源としては硝酸セリウム(III)六水和物を、Zr源としてはオキシ硝酸ジルコニウム二水和物を、それぞれ採用することができる。R源、すなわち、Nd源としては硝酸ネオジムを、Pr源としては硝酸プラセオジムをそれぞれ採用することができる。これらCe源、Zr源、R源各々の所定量と上記二次粒子の粉末と水とを混合する。

【0040】

上記溶液に塩基性溶液を添加混合することにより、CeZr系複合酸化物一次粒子の前駆体であるCe、Zr及びRの複合水酸化物の沈殿を上記二次粒子の表面に析出させる。この場合、上記溶液を室温で約1時間攪拌した後、これに塩基性溶液として例えれば濃度7%程度のアンモニア水を添加すればよい。苛性ソーダ水溶液など他の塩基性溶液を採用することもできる。

10

【0041】

- 水洗・脱水 -

上記CeZr系複合酸化物粒子前駆体の沈殿が上記二次粒子表面に析出してなる溶液を遠心分離器にかけて上澄み液を除去する。この上澄み液を除去した後、さらにイオン交換水を加えて攪拌し再び遠心分離器にかける(脱水する)、という水洗・脱水操作を必要回数繰り返す。当該水洗・脱水操作により、余剰塩基性溶液が除去される。

【0042】

- 乾燥・焼成 -

上記CeZr系複合酸化物粒子前駆体の沈殿が表面に析出している二次粒子を乾燥させた後、焼成し、粉碎する。乾燥は、例えれば大気雰囲気において100~250程度の温度に所定時間保持することによって行なうことができる。焼成は、例えれば大気雰囲気において400~600程度の温度に数時間保持することによって行なうことができる。以上により、上記二次粒子表面にCeZr系複合酸化物の一次粒子が分散して担持されたサポート材粉末が得られる。

20

【0043】

- 触媒金属の担持 -

得られたサポート材粉末に触媒金属イオンを含有する触媒金属溶液を添加混合し、蒸発乾固させた後、粉碎する。これにより、図5に示す触媒粒子となる触媒材が得られる。触媒金属溶液としては、ジニトロジアミン白金硝酸溶液や硝酸パラジウム水溶液等の貴金属溶液を採用することができる。サポート材粉末に触媒金属溶液を含浸させ、乾燥・焼成するようにしてもよい。

30

【0044】

以下、上記CeZr系複合酸化物粒子、並びに触媒粒子の好ましい組成等について、パティキュレートとしてカーボンを採用したカーボン燃焼性能試験及び排ガス(HC, CO)浄化性能試験に基いて説明する。

【0045】

< CeZr系複合酸化物粒子について >

- 供試材の調製 -

CeZr系複合酸化物(CeZrRO)における希土類金属Rの種類及び配合比率を変えた種々の複合酸化物粉末を調製した。CeO₂とZrO₂のモル比は1:3とした。各複合酸化物粉末にジニトロジアミン白金硝酸溶液及びイオン交換水を混合して蒸発乾固を行ない、十分に乾燥させた後、500×2時間(大気中)で焼成することにより、Ptを担持させた各触媒材を調製した。但し、これら触媒材には活性アルミナは含まれていない。

40

【0046】

得られた各触媒材を、バインダー及びイオン交換水と混合してスラリーとし、SiC製フィルタ担体(フィルタ本体、容量; 25mL, セル壁厚; 12mil(304.8×10⁻³mm)、300cps(1平方インチ(635.16mm²)当たりのセル数; 300))にコーティングした後、乾燥させ、大気雰囲気において500の温度に2時間保持する焼成を行なうことにより、各供試材(触媒付パティキュレートフィルタ)を得

50

た。フィルタ 1 L 当たりの Ce Zr 系複合酸化物粉末の担持量は 50 g / L とし、Pt 担持量は 0.5 g / L にした。そして、各供試材に大気雰囲気において 800 の温度に 24 時間保持する熱エージング処理を行なった。

【0047】

次いで、フィルタ 1 L 当たり 10 g 相当量のカーボン（カーボンブラック）に 10 mL のイオン交換水を加え、スターラーを用いて 5 分間攪拌することにより、カーボンを水中に十分に分散させた。このカーボン分散液に各供試材の一端面を浸すと同時に、他端面よりアスピレータによる吸引を行なった。この吸引によって除去できない水分を、上記一端面からのエアブローにより除去し、次いで供試材を乾燥器に入れ 150 の温度に 2 時間保持して乾燥させた。これにより、カーボンを供試材フィルタの排ガス通路壁面に堆積させた。

【0048】

- カーボン燃焼性能試験 -

供試材を固定床模擬ガス流通反応装置に取り付け、模擬排ガス (O₂ ; 10 %, NO ; 300 ppm, H₂O ; 10 %, 残N₂) を空間速度 80000 / h で供試材に流し、且つ供試材入口ガス温度を 15 / 分の速度で上昇させていき、該温度が 590 に達した時点のカーボン燃焼速度を測定した。この場合、カーボン燃焼速度は、カーボンの燃焼によって生成する CO 及び CO₂ 量に基いて次式により算出した。

カーボン燃焼速度 (g/hr)

$$= \{ \text{ガス流速(L/hr)} \times [(\text{CO+CO}_2 \text{ 濃度(ppm)}) / (1 \times 10^6)] \} \times 12(\text{g/mol}) / 22.4(\text{L/mol})$$

【0049】

結果を図 6 に示す。図 6 の横軸は Ce Zr 系複合酸化物における希土類金属 R の酸化物 RO の比率 (mol%) を示す。

【0050】

同図によれば、Pr の場合はその酸化物としての比率が 0.3 mol% 以上 2 mol% 以下の少量であるときに比較的大きなカーボン燃焼速度が得られ、他の希土類金属 Nd、La 及び Y の場合は酸化物としての比率が 1 mol% 以上 7 mol% 以下ないしは 6 mol% において比較的大きなカーボン燃焼速度が得られることがわかる。また、当該 4 種類の希土類金属のなかでは、Nd 又は Pr を採用することがカーボン燃焼性の向上に最も有利であり、Nd₂O₃ 比率を 4 mol% にすること、Pr₂O₃ 比率を 1.4 mol% にすることが好ましいということができる。

【0051】

<触媒粒子の好ましい組成等>

- 供試材の調製 -

上述の触媒材の調製法により、Ce Zr 系複合酸化物粒子中の CeO₂ 比率 (CeO₂ / Ce Zr RO の mol%)、並びに活性アルミナ二次粒子 (La₂O₃ 比率 ; 5 質量%) と Ce Zr 系複合酸化物粒子との合計量に占める該 Ce Zr 系複合酸化物粒子の割合 (以下、これを「Ce Zr RO 比率」という。) が相異なる参考例の各触媒材を調製した。Ce Zr RO 系複合酸化物粒子の希土類金属 R としては Nd を採用し、その Nd₂O₃ 比率は 4 mol% に固定した。また、触媒金属 Pt の担持には蒸発乾固法を採用した。

【0052】

また、比較例触媒材として、CeO₂ 比率が相異なる Ce Zr 系複合酸化物二次粒子 (Nd₂O₃ 比率 ; 4 mol%) を共沈法によって調製し、これを同じく共沈法で調製した La 含有活性アルミナ二次粒子 (La₂O₃ 比率 ; 5 mol%) と適宜の比率で物理的に混合して各種のサポート材粉末とし、これらに蒸発乾固法によって Pt を担持させた。なお、Ce Zr 系複合酸化物の二次粒子は、共沈法で一次粒子前駆体を得た後、これを上記活性アルミナ二次粒子表面に Ce Zr 系複合酸化物の一次粒子を分散して担持した場合と同じ条件で水洗、乾燥、焼成し、かかる後に粉碎することにより調製している。

【0053】

先に説明した供試材の調製法により、参考例及び比較例の各触媒材を SiC 製フィル

10

20

30

40

50

タ担体(容量; 25 mL, セル壁厚; 12 mil、セル数; 300 cpsi)にコーティングすることにより、各供試材(触媒付パティキュレートフィルタ)を得た。フィルタ1 L当たりの触媒材の担持量は50 g/Lとし、Pt担持量は1.0 g/Lにした。次いで、各供試材に大気雰囲気において800 °Cの温度に24時間保持する熱エージング処理を行なった。

【0054】

- カーボン燃焼性能の評価 -

上記参考例及び比較例の各供試材について、フィルタ1 L当たり10 gのカーボン(カーボンブラック)を排ガス通路壁面に堆積させた後、上述のカーボン燃焼性能試験により、温度590 °Cでのカーボン燃焼速度を測定した。参考例の結果を表1に、比較例の結果を表2に示す。

10

【0055】

以下では、表1及び表2の各参考例及び各比較例を、各CeO₂比率に与えた番号(数字)と、CeZrRO比率に与えた記号(アルファベット)との組み合わせで特定する(例えば、CeO₂比率が20 mol% (番号2)でありCeZrRO比率が50質量% (記号c)である参考例は「参考例2c」と称する。)。この点は後述の表4乃至表9も同じである。

【0056】

【表1】

20

参考例；カーボン燃焼速度 (g/hr, 590°C)						
		CeO ₂ /CeZrRO比率				
		No. 1	No. 2	No. 3	No. 4	No. 5
		10mol%	20mol%	45mol%	60mol%	80mol%
CeZrRO/ (CeZrRO +Al ₂ O ₃) 比率	a	25質量%		0.78	0.79	0.775
	b	35質量%	0.74	0.8	0.815	0.79
	c	50質量%		0.8	0.805	0.79
	d	75質量%		0.765	0.77	0.75
	e	90質量%		0.71	0.71	0.7

活性アルミナ二次粒子に複合酸化物CeZrRO一次粒子を担持。

30

【0057】

【表2】

		比較例；カーボン燃焼速度 (g/hr, 590°C)				
		CeO ₂ /CeZrR0比率				
		No. 1	No. 2	No. 3	No. 4	No. 5
		10mol%	20mol%	45mol%	60mol%	80mol%
CeZrR0/ (CeZrR0 +Al ₂ O ₃) 比率	a	25質量%			0.81	
	b	35質量%	0.75	0.77	0.795	0.785
	c	50質量%			0.785	
	d	75質量%			0.76	
	e	90質量%			0.7	

活性アルミナ二次粒子と複合酸化物CeZrR0二次粒子の混合。

【0058】

参考例(表1)と比較例(表2)を対比すると、CeO₂比率が20mol%、45mol%及び60mol%各々であるときは、例外はあるが(CeO₂比率が45mol%で且つCeZrR0比率が25質量%であるとき)、参考例の方が比較例よりもカーボン燃焼速度が大きくなっている。特に参考例3b(CeO₂比率=45mol%，CeZrR0比率=35質量%)においてカーボン燃焼速度が大きくなっている。

【0059】

この結果は、参考例の場合、CeZr系複合酸化物が粒径の小さな一次粒子の状態で活性アルミナ二次粒子表面に分散して担持されていることから、CeZr系複合酸化物の酸素吸蔵・放出量が増加していること、並びにCeZr系複合酸化物が熱によって凝集し難くなっている、すなわち、触媒材の耐熱性が高くなっていることによると考えられる。

【0060】

そこで、CeZrR0比率を35質量%に固定してCeO₂比率を変化させた参考例1b, 2b, 3b, 4b, 5b及び比較例1b, 2b, 3b, 4b, 5bのカーボン燃焼速度をグラフにした(図7)。また、CeO₂比率を45mol%に固定してCeZrR0比率を変化させた参考例3a～3e及び比較例3a～3eのカーボン燃焼速度をグラフにした(図8)。

【0061】

図7によれば、CeO₂比率が15mol%以上60mol%以下であるときのカーボン燃焼速度は参考例の方が比較例よりも大きく、CeO₂比率が15mol%であるときでも、参考例の方が比較例よりも大きい。従って、このCeO₂比率は15mol%以上60mol%以下であることが好ましいといつうことができる。より好ましいCeO₂比率は20mol%以上55mol%以下であり、さらには20mol%以上45mol%以下であることが好ましい。

【0062】

図8によれば、CeZrR0比率が35質量%以上90質量%以下でのカーボン燃焼速度は、参考例の方が比較例よりも大きく、また、CeZrR0比率が30質量%であるときも参考例の方が比較例よりも大きくなることが見込まれる。従って、このCeZrR0比率は30質量%以上90質量%以下であることが好ましいといつうことができる。より好ましいCeZrR0比率は35質量%以上75質量%以下であり、さらには35質量%以上50質量%以下であることが好ましい。

【0063】

- 排ガス浄化のライトオフ特性の評価 -

上記参考例及び比較例の各供試材について、上記カーボン燃焼性能試験の場合とは異なり、カーボンブラックを堆積させることなく、排ガス中のHC及びCOの浄化に関するライトオフ特性を調べた。すなわち、各供試材を模擬ガス流通反応装置にセットし、模擬排ガス(O₂ ; 10%, H₂O ; 10%, NO ; 100 ppm, C₃H₆ ; 200 ppm C, CO ; 400 ppm, 残N₂)を空間速度50000/hで供試材に流し、且つ供試材入口ガス温度を15/分の速度で上昇させていった。そして、供試材下流で検出されるガスの各成分(HC、CO)濃度が、供試材に流入するガスの各成分(HC、CO)濃度の半分になった時点(すなわち浄化率が50%になった時点)の供試材入口ガス温度T₅₀()を求めた。参考例の結果を表3に、比較例の結果を表4に示す。

【0064】

【表3】

参考例；ライトオフ温度T ₅₀ (°C)											
		CeO ₂ /CeZrRO比率									
		No. 1		No. 2		No. 3		No. 4		No. 5	
		10mol%		20mol%		45mol%		60mol%		80mol%	
		HC	CO	HC	CO	HC	CO	HC	CO	HC	CO
CeZrRO/(CeZrRO + Al ₂ O ₃) 比率	a	25質量%		209	193	208	190	215	202		
	b	35質量%	226	208	209	193	208	190	216	201	232
	c	50質量%		211	194	209	191	216	200		
	d	75質量%		216	199	214	198	221	204		
	e	90質量%		223	208	223	208	227	211		

活性アルミナ二次粒子に複合酸化物CeZrRO一次粒子を担持。

【0065】

10

20

30

【表4】

			比較例；ライトオフ温度T 50 (°C)									
			CeO ₂ /CeZrRO比率									
			No. 1		No. 2		No. 3		No. 4		No. 5	
			10mol%		20mol%		45mol%		60mol%		80mol%	
			HC	CO	HC	CO	HC	CO	HC	CO	HC	CO
CeZrRO/ (CeZrRO +Al ₂ O ₃) 比率	a	25質量%					210	193				
	b	35質量%	222	206	215	200	212	195	216	201	230	211
	c	50質量%					214	197				
	d	75質量%					219	203				
	e	90質量%					230	215				

活性アルミナ二次粒子と複合酸化物CeZrRO二次粒子の混合。

【0066】

表3及び表4によれば、CeO₂比率が45mol%であるときはいずれのCeZrRO比率においても、参考例のライトオフ温度が比較例よりも低くなっている。また、CeZrRO比率が35質量%であるときは、例外はあるが(CeO₂比率が小さいとき、及び大きいとき)、概ね参考例のライトオフ温度が比較例よりも低くなっている。この結果も、参考例では、比較例に比べて、酸素吸蔵・放出量が増加していること、並びに耐熱性が高くなっていることによると考えられる。

【0067】

CeZrRO比率を35質量%に固定してCeO₂比率を変化させた参考例1b, 2b, 3b, 4b, 5b及び比較例1b, 2b, 3b, 4b, 5bのライトオフ温度のグラフを図9に示し、CeO₂比率を45mol%に固定してCeZrRO比率を変化させた参考例3a~3e及び比較例3a~3eのライトオフ温度のグラフを図10に示す。

【0068】

図9によれば、HC及びCOのいずれのライトオフ温度に関しても、CeO₂比率が15mol%以上60mol%以下では、参考例は比較例と同一か、又は比較例よりも低くなることがわかり、特に20mol%以上45mol%以下において、ライトオフ温度が低くなることがわかる。

【0069】

図10によれば、CeZrRO比率が25質量%以上90質量%以下のライトオフ温度は、参考例の方が比較例よりも低くなっている。CeZrRO比率が20質量%であるときも、参考例の方が比較例よりも低くなることが見込まれる。特に25質量%以上75質量%以下において、参考例はライトオフ温度が低く触媒の低温活性が高いことがわかる。

【0070】

[実施形態]

この実施形態は、CeZr系複合酸化物粒子を担持させる二次粒子が、活性アルミナの一次粒子とZr系複合酸化物の一次粒子とによって形成されていることを特徴とし、触媒粒子の他の構造的特徴は参考形態と同じである。この場合、活性アルミナの一次粒子と酸素イオン伝導性を有するZr系複合酸化物の一次粒子とが互いに混ざり合って凝集し二次粒子を形成している。触媒金属は、CeZr系複合酸化物の一次粒子及び活性アルミナ

の一次粒子に担持されている他、Zr系複合酸化物の一次粒子にも担持されている。Zr系複合酸化物の一次粒子の平均粒径は5nm～50nmである。

【0071】

Zr系複合酸化物粒子はZrとCe以外の希土類金属Mとを含む。この希土類金属Mとしては、Nd、La、Pr、Sm、Gd、Y等を採用することができるが、なかでも、La及びPrから選ばれる少なくとも一種とNdとを組み合わせて採用することができる。キュレートの燃焼性を高める上で好ましい。以下では、Zr系複合酸化物粒子が、Zr及びNdを含有し、さらにCe及びNd以外の希土類金属Mを含有するケース(ZrNdMO)について説明する。

【0072】

<触媒材の調製法>

本実施形態の排ガス成分浄化用触媒材は、以下の方法によって調製することができる。

【0073】

-活性アルミナ粒子前駆体の調製-

参考形態の<触媒材の調製法>で説明した方法によって、活性アルミナ粒子前駆体の沈殿を生成させた溶液を得る。

【0074】

-Zr系複合酸化物粒子前駆体の調製-

Zrイオン、Ndイオン、並びにCe及びNd以外の希土類金属Mのイオンを含む原料溶液を調製する。Zr源としてはオキシ硝酸ジルコニアム二水和物を、Nd源としては硝酸ネオジムをそれぞれ採用することができる。希土類金属M源としては、La、Pr、Y等の硝酸塩を採用することができる。これらZr源、Nd源及びM源各々の所定量と水とを混合して原料溶液(酸性)とする。

【0075】

上記原料溶液に塩基性溶液を添加混合して、Zr系複合酸化物一次粒子の前駆体であるZr、Nd及びMの複合水酸化物の沈殿粒子を生成する。この場合、原料溶液を室温で約1時間攪拌した後、これに塩基性溶液として例えば濃度7%程度のアンモニア水を添加すればよい。苛性ソーダ水溶液など他の塩基性溶液を採用することもできる。

【0076】

-活性アルミナ粒子前駆体とZr系複合酸化物粒子前駆体の混合-

上記各工程で得られた活性アルミナ粒子前駆体とZr系複合酸化物粒子前駆体とを混合する。すなわち、上記活性アルミナ粒子前駆体の沈殿物を含有する溶液とZr系複合酸化物粒子前駆体の沈殿物を含有する溶液とを混合する。その際、各溶液のpHは互いに同一になるように調整しておく。

【0077】

-水洗・脱水-

上記活性アルミナ粒子前駆体及びZr系複合酸化物粒子前駆体の沈殿物を含む混合溶液を遠心分離器にかけて上澄み液を除去する。この上澄み液を除去した沈殿脱水物にさらにイオン交換水を加えて攪拌し再び遠心分離器にかける(脱水する)、という水洗・脱水操作を必要回数繰り返す。当該水洗・脱水操作により、余剰塩基性溶液が除去される。

【0078】

-乾燥・焼成-

上記沈殿脱水物を乾燥させた後、焼成し、粉碎する。乾燥は、例えば大気雰囲気において100～250程度の温度に所定時間保持することによって行なうことができる。また、焼成は、例えば大気雰囲気において400～600程度の温度に数時間保持することによって行なうことができる。これにより、活性アルミナの一次粒子とZr系複合酸化物の一次粒子とが互いに混ざり合って凝集した二次粒子の粉末が得られる。

【0079】

-CeZr系複合酸化物粒子の担持-

10

20

30

40

50

参考形態の場合と同様に、Ceイオン、Zrイオン、並びにNd及びPrのうちの少なくとも一方の希土類金属Rのイオンを含む酸性溶液に上記二次粒子の粉末を分散させてなる原料溶液を調製し、これに塩基性溶液を添加混合することにより、CeZr系複合酸化物粒子前駆体の沈殿を上記二次粒子の表面に析出させる。そして、水洗・脱水の工程及び乾燥・焼成の工程を順に行うことにより、上記二次粒子表面にCeZr系複合酸化物の一次粒子が分散して担持されたサポート材粉末が得られる。

【0080】

- 触媒金属の担持 -

得られたサポート材粉末に触媒金属イオンを含有する触媒金属溶液を添加混合し、蒸発乾固させた後、粉碎する。これにより、本実施形態に係る触媒材が得られる。触媒金属溶液としては、ジニトロジアミン白金硝酸溶液や硝酸パラジウム水溶液等の貴金属溶液を採用することができる。サポート材粉末に触媒金属溶液を含浸させ、乾燥・焼成するようにもよい。

【0081】

以下、上記Zr系複合酸化物粒子、並びに触媒粒子の好ましい組成等について、カーボン燃焼性能試験及び排ガス浄化性能試験に基いて説明する。

【0082】

< Zr系複合酸化物粒子について >

- 供試材の調製 -

Zr系複合酸化物の好ましい組成を策定するために、Ndを含有し、且つ他の希土類金属MとしてLa、Pr及びY各々を採用し、且つNd₂O₃及びMの酸化物の配合比率が異なる各種の複合酸化物粉末を調製した。各複合酸化物粉末にジニトロジアミン白金硝酸溶液及びイオン交換水を混合して蒸発乾固を行ない、十分に乾燥させた後、500 × 2時間(大気中)で焼成することにより、Ptを担持させた各触媒材を調製した。但し、これら触媒材には活性アルミナは含まれていない。

【0083】

得られた各触媒材をバインダー及びイオン交換水と混合してスラリーとし、SiC製フィルタ担体(容量；25mL、セル壁厚；16mil、セル数；178cpsi)にコートィングした後、乾燥させ、大気雰囲気において500の温度に2時間保持する焼成を行なうことにより、各供試材(触媒付パティキュレートフィルタ)を得た。フィルタ1L当たりのZr系複合酸化物粉末の担持量は50g/Lとし、Pt担持量は0.5g/Lにした。そして、各供試材に大気雰囲気において800の温度に24時間保持する熱エージング処理を行なった。

【0084】

次いで、フィルタ1L当たり10gのカーボン(カーボンブラック)を排ガス通路壁面に堆積させた後、上述のカーボン燃焼性能試験により、温度590でのカーボン燃焼速度を測定するとともに、CO発生量を求めた。結果を表5に示す。

【0085】

10

20

30

【表5】

供試材番号	Nd酸化物 (mol%)	M酸化物 (mol%)	Mの種類	合計 (mol%)	カーボン燃焼速度 at 590°C (g/hr)	CO発生量 (ppm)
1	12.0	0.0	—	12.0	0.70	—
2	20.0	0.0	—	20.0	0.71	—
3	0.0	12.0	La	12.0	0.68	—
4	0.0	12.0	Pr	12.0	0.69	—
5	6.0	6.0	La	12.0	0.72	—
6	6.0	12.0	La	18.0	0.72	—
7	12.0	3.0	La	15.0	0.74	—
8	12.0	6.0	La	18.0	0.79	—
9	12.0	12.0	La	24.0	0.75	—
10	18.0	6.0	La	24.0	0.78	—
11	18.0	12.0	La	30.0	0.77	—
12	6.0	6.0	Pr	12.0	0.71	—
13	6.0	12.0	Pr	18.0	0.77	—
14	12.0	3.0	Pr	15.0	0.72	—
15	12.0	6.0	Pr	18.0	0.74	—
16	12.0	12.0	Pr	24.0	0.82	4
17	12.0	18.0	Pr	30.0	0.87	5
18	12.0	La;3.0,Pr;12.0	La, Pr	27.0	0.87	5
19	12.0	La;3.0,Pr;18.0	La, Pr	33.0	1.10	8
20	18.0	12.0	Pr	30.0	0.91	8
21	6.0	6.0	Y	12.0	0.72	—
22	12.0	3.0	Y	15.0	0.73	—
23	12.0	6.0	Y	18.0	0.74	—
24	12.0	12.0	Y	24.0	0.77	—
25	18.0	12.0	Y	30.0	0.80	—

【0086】

Ndを含まない供試材3, 4よりも、La、Pr又はYとNdとを組み合わせた供試材5, 12, 21の方がカーボン燃焼速度が大であるから、Ndを必須とすることが好ましいということができる。但し、供試材1, 2のように希土類金属としてNdのみを用いたケースでは、Nd量が多くなっても、カーボン燃焼速度は大きくならないから、La、Pr又はYとNdとを組み合わせることが好適であるということができる。

10

20

30

40

50

【0087】

希土類金属Mの比率が少ないケース（供試材7, 14, 22或いは供試材8, 15, 23）では、La、Pr又はYを比較すると、希土類金属MとしてLaを用いた方がカーボン燃焼速度を大きくする上で有利であるということができる。一方、希土類金属Mの比率が多いケース（供試材6, 13、或いは供試材11, 20, 25）では、La、Pr又はYを比較すると、希土類金属MとしてPrを用いた方がカーボン燃焼速度を大きくする上で有利であるということができる。

【0088】

例外はあるが、基本的にはNd及びM両酸化物の合計量の比率を大きくすると、カーボン燃焼速度が大きくなる。しかし、供試材16～20からわかるように、当該合計量を大きくしてカーボン燃焼速度を大きくすると、カーボンの不完全燃焼によるCO発生量が増大する傾向がある。従って、パティキュレートの燃焼性を高める上では上記合計量の比率を大きくすることが好ましいが、CO発生量の増大を抑制するために、当該合計量の比率は45mol%未満にすること（当該ZrNd系複合酸化物粒子のZrO₂比率を55mol%以上にすること）、さらには40mol%未満にすること（ZrO₂比率を60mol%以上にすること）が好ましい。また、供試材16～20をみると、希土類金属Mの酸化物M₂O₃の比率が大きくなると、CO発生量が増大する傾向がみられるから、該M₂O₃比率は20mol%以下が好ましい。

【0089】

一方、上記合計量の比率10mol%以上とすることができますが、20mol%を超えると概ね、大きなカーボン燃焼速度が得られることから、パティキュレートの燃焼性を高める上では上記合計量の比率を20mol%以上にすることが好ましいということができる。特に、Nd又はPrの比率を大きくして上記合計量の比率を20mol%以上にすることが好ましい。

【0090】

図11は希土類金属MとしてPr又はLaを用いたZr系複合酸化物（Ndを含有する。）を先のケースとはセル壁厚及びセル数が異なるSiC製フィルタ担体にコーティングしてなる供試材について、590でのカーボン燃焼速度を先と同じ条件で測定した結果を示す。但し、Nd₂O₃比率は、表1から6mol%以上18mol%以下で良好な結果を示すことがわかるから、12mol%に固定した。フィルタ本体は、容量が25mL、セル壁厚が12mil、セル数が300cpsiである。また、先のケースと同じく、フィルタ1L当たりのZrNd系複合酸化物粉末の担持量は50g/Lとし、Pt担持量は0.5g/Lとし、各供試材には大気雰囲気において800の温度に24時間保持する熱エンジニアリング処理を行なった。

【0091】

同図によれば、希土類金属MとしてPrを採用し、Pr₂O₃比率を6mol%以上にすることがカーボン燃焼速度を大きくする上で好ましいことがわかる。また、希土類金属MとしてLaを採用する場合、La₂O₃比率が6mol%でカーボン燃焼速度がピークになり、La₂O₃比率が20mol%に近づくと、La無添加と大差がなくなることから、該La₂O₃比率は20mol%以下が好ましい。

【0092】

<CeZr系複合酸化物のCeO₂比率及びZr系複合酸化物のZrO₂比率>
-供試材の調製-

上記触媒材の調製法により、活性アルミナとNdを含有するZr系複合酸化物とCeZr系複合酸化物との比率をAl₂O₃ : ZrNdMO : CeZrRO = 66 : 22 : 12（質量比）に固定し、CeZr系複合酸化物のCeO₂比率及びZr系複合酸化物のZrO₂比率が異なる複数種の実施例触媒材及び参照例触媒を調製した。これら触媒材は、サポート材粉末にPtが担持されてなり、そのサポート材は二次粒子表面にCeZr系複合酸化物の一次粒子が分散して担持されたものであり、その二次粒子は活性アルミナ粒子とZr系複合酸化物粒子とが混ざり合って形成されている。

10

20

30

40

50

【0093】

一方、比較例として、同じく、 $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{ZrNdMO : CeZrRO} = 66 : 22 : 12$ に固定し、CeZr系複合酸化物の CeO_2 比率及びZr系複合酸化物の ZrO_2 比率が異なる複数種の比較例触媒材を調製した。この触媒材は、活性アルミナ二次粒子とCeZr系複合酸化物二次粒子とZr系複合酸化物二次粒子とを物理的に混合してなるサポート材粉末にPtを担持させたものである。

【0094】

上記実施例、参照例及び比較例の各触媒材を、SiC製フィルタ担体（フィルタ本体、容量；25mL、セル壁厚；12mil、セル数；300cpsi）担持させることにより、実施例及び比較例の各供試材（触媒付パティキュレートフィルタ）を得た。実施例、参照例及び比較例のいずれも、フィルタ1L当たりの触媒材担持量は50g/Lとし、Pt担持量は1.0g/Lとし、活性アルミナは La_2O_3 比率が5mol%となるようにし、CeZr系複合酸化物は希土類金属RとしてNdを採用し、その Nd_2O_3 比率は4mol%となるようにし、Ndを含有するZr系複合酸化物は希土類金属MとしてPrを採用し、その Pr_2O_3 比率は12mol%となるようにした。

【0095】

- カーボン燃焼性能の評価 -

実施例、参照例及び比較例の各供試材に上述の熱エージング処理及びカーボン堆積処理を行なった後、上述のカーボン燃焼性能試験により、温度590°でのカーボン燃焼速度を測定した。実施例及び参照例の結果を表6に示し、比較例の結果を表7に示す。

【0096】

【表6】

実施例及び <u>参照例</u> ；カーボン燃焼速度 (g/hr, 590°C)						
		ZrO ₂ /ZrNdMO比率				
		No. 1	No. 2	No. 3	No. 4	
		55mol%	75mol%	80mol%	90mol%	
CeO ₂ /CeZrRO 比率	a	10mol%	1.01	0.97	0.85	
	b	20mol%	1.17	1.1	0.89	0.81
	c	45mol%	1.13	1.11	0.91	0.81
	d	60mol%	0.96	0.93		
	e	80mol%	0.88	0.86		

活性アルミナ一次粒子と複合酸化物ZrNdMO一次粒子とより
なる二次粒子に複合酸化物CeZrRO一次粒子を担持。

【0097】

【表7】

		比較例；カーボン燃焼速度 (g/hr, 590°C)			
		ZrO ₂ /ZrNdMO比率			
		No. 1	No. 2	No. 3	No. 4
		55mol%	75mol%	80mol%	90mol%
CeO ₂ /CeZrRO 比率	a	10mol%	1.05	1.02	
	b	20mol%	1.08	1.05	0.92
	c	45mol%	1.06	0.99	
	d	60mol%	0.96		
	e	80mol%	0.94		
活性アルミナ二次粒子と複合酸化物ZrNdMO二次粒子と複合酸化物CeZrRO二次粒子との混合。					

10

20

【0098】

この実施形態の場合、質量比「Al₂O₃ : ZrNdMO : CeZrRO = 66 : 22 : 12」であるから、CeZrRO / (Al₂O₃ + CeZrRO) の質量比は 15 質量% となる。一方、表1に示す参考形態の参考例のうち CeZrRO 比率が最も小さいのは 25 質量% である。従って、単純比較はできないが、参考形態の場合、CeZrRO 比率 35 質量% をピークとしてその比率が小さくなると、カーボン燃焼速度が小さくなる傾向が見られ、ピークの 35 質量% でも、カーボン燃焼速度の最大値は参考例 3b の 0.815 g / hr である。これに対して、実施形態の実施例及び参照例（表6）場合は、ZrO₂ 比率が 90 mol% の場合を除いて、他の各実施例及び参照例はいずれもカーボン燃焼速度が参考形態の場合よりも大きくなっている。これは、実施形態の二次粒子に含まれる酸素イオン伝導性を有する Zr 系複合酸化物一次粒子の効果である。

30

【0099】

そして、実施例及び参照例（表6）と比較例（表7）とを比較すると、CeZr 系複合酸化物の CeO₂ 比率が 20 mol% 以上 45 mol% 以下であり且つ ZrNd 系複合酸化物の ZrO₂ 比率が 55 mol% 以上 75 mol% 以下である実施例は比較例よりも良い結果を示している。上記 CeO₂ 比率及び ZrO₂ 比率の範囲において、活性アルミナ粒子と ZrNd 系複合酸化物粒子とが混ざり合った二次粒子と、CeZr 系複合酸化物の一次粒子との組み合わせがカーボン燃焼速度の増大に有効となる点は特異的な現象であるということができる。

40

【0100】

- 排ガス浄化のライトオフ特性の評価 -

上記実施例、参照例及び比較例の各供試材に上述の熱エージング処理を行なった後、カーボン堆積処理を行うことなく、上述のライトオフ性能評価試験により、HC 及び CO の浄化に関するライトオフ温度を測定した。実施例及び参照例の結果を表8に示し、比較例の結果を表9に示す。

【0101】

【表 8】

			実施例及び参考例；ライトオフ温度T 5 0 (°C)							
			ZrO ₂ /ZrNdMO比率							
			No. 1		No. 2		No. 3		No. 4	
			55mol%		75mol%		80mol%		90mol%	
CeO ₂ /CeZrRO 比率	a	10mol%	HC	CO	HC	CO	HC	CO	HC	CO
	b	20mol%	205	192	209	195	220	207	222	210
	c	45mol%	204	191	208	193	218	205	221	209
	d	60mol%	212	200	217	203				
	e	80mol%	218	204	222	209				

活性アルミナ一次粒子と複合酸化物ZrNdMO一次粒子とよりなる二次粒子に複合酸化物CeZrRO一次粒子を担持。

【0102】

【表 9】

			比較例；ライトオフ温度T 5 0 (°C)							
			ZrO ₂ /ZrNdMO比率							
			No. 1		No. 2		No. 3		No. 4	
			55mol%		75mol%		80mol%		90mol%	
CeO ₂ /CeZrRO 比率	a	10mol%	208	194	213	201				
	b	20mol%	208	194	210	196	215	202		
	c	45mol%	209	195	211	197				
	d	60mol%	210	196	215	201				
	e	80mol%	212	199	218	206				

活性アルミナ二次粒子と複合酸化物ZrNdMO二次粒子と複合酸化物CeZrRO二次粒子との混合。

【0103】

実施形態の実施例及び参考例（表8）と参考形態の参考例（表3）とを見比べると、排ガス浄化のライトオフ性能には大差が見られないが、実施形態の実施例及び参考例（表8）と比較例（表9）とを比較すると、この場合も、CeZr系複合酸化物のCeO₂比率が20mol%以上45mol%以下であり且つZrNd系複合酸化物のZrO₂比率が55

10

20

30

40

50

mol%以上75mol%以下である実施例は比較例よりも良い結果を示している。上記CeO₂比率及びZrO₂比率の範囲において、活性アルミナ粒子とZrNd系複合酸化物粒子とが混ざり合った二次粒子と、CeZr系複合酸化物の一次粒子との組み合わせがライトオフ性の向上に有効となる点は特異的な現象であるといふことができる。

【0104】

以上から、二次粒子を活性アルミナ一次粒子とZr系複合酸化物一次粒子とで形成する場合、CeZr系複合酸化物のCeO₂比率を20mol%以上45mol%以下とし、ZrNd系複合酸化物のZrO₂比率を55mol%以上75mol%以下とすることが好ましい、といふことができる。

【0105】

<活性アルミナ：CeZr系複合酸化物：ZrNd系複合酸化物の比率>

-供試材の調製-

上記触媒材の調製法により、活性アルミナとZrNd系複合酸化物とCeZr系複合酸化物との比率(Al₂O₃：ZrNdMO：CeZrROの質量比)が異なる4種類の実施例触媒材を調製した。この実施例触媒材は、サポート材粉末にPtが担持されてなり、そのサポート材は二次粒子表面にCeZr系複合酸化物の一次粒子が分散して担持されたものであり、その二次粒子は活性アルミナ粒子とZr系複合酸化物粒子とが混ざり合って形成されている。

【0106】

一方、比較例として、同じく活性アルミナとZrNd系複合酸化物とCeZr系複合酸化物との比率が異なる4種類の触媒材を調製した。この触媒材は、活性アルミナ二次粒子とCeZr系複合酸化物二次粒子とZrNd系複合酸化物二次粒子とを物理的に混合してなるサポート材粉末にPtを担持させたものである。

【0107】

実施例及び比較例各々の4種類の触媒材の各成分比率は図12の三角図表に示すとおりである。なお、図12の三角図表の中心点(33：33：33)の数値「33」は、厳密には「33+1/3」であるが、便宜上「33」と表記している。

【0108】

上記実施例及び比較例の各触媒材を、SiC製フィルタ担体(フィルタ本体、容量：25mL、セル壁厚：12mil、セル数：300cps)担持させることにより、実施例及び比較例の各供試材(触媒付パティキュレートフィルタ)を得た。実施例及び比較例のいずれも、フィルタ1L当たりの触媒材担持量は50g/Lとし、Pt担持量は1.0g/Lとし、活性アルミナはLa₂O₃比率が5mol%となるようにし、CeZr系複合酸化物は、CeO₂：ZrO₂：Nd₂O₃ = 20：76：4(モル比)となるようにし、ZrNd系複合酸化物は、ZrO₂：Nd₂O₃：Pr₂O₃ = 55：33：12(モル比)となるようにした。

【0109】

-カーボン燃焼性能の評価-

実施例及び比較例の各供試材に上述の熱エージング処理及びカーボン堆積処理を行なった後、上述のカーボン燃焼性能試験により、温度590°でのカーボン燃焼速度を測定した。結果を表10及び図13に示す。

【0110】

10

20

30

40

【表10】

Al ₂ O ₃ :ZrNdMO:CeZrRO (質量比)	カーボン燃焼速度(g/hr)	
	実施例	比較例
66:22:12	1.17	1.08
22:66:12	1.03	0.92
22:12:66	0.93	0.85
33:33:33	1.12	0.92

10

【0111】

表10及び図13によれば、いずれの混合比においても実施例の方が比較例よりもカーボン燃焼速度が大きくなっている。また、実施例のカーボン燃焼速度は、Al₂O₃:ZrNdMO:CeZrROの比が(66:22:12)であるときに最も大きくなっている。

【0112】

- 排ガス浄化のライトオフ特性の評価 -

20

上記実施例及び比較例の各供試材に上述の熱エージング処理を行なった後、カーボン堆積処理を行うことなく、上述のライトオフ性能評価試験により、HC及びCOの浄化に関するライトオフ温度を測定した。HC浄化のライトオフ温度を表11及び図14に示し、CO浄化のライトオフ温度を表11及び図15に示す。

【0113】

【表11】

Al ₂ O ₃ :ZrNdMO:CeZrRO (質量比)	ライトオフ温度T50 (°C)			
	HC浄化		CO浄化	
	実施例	比較例	実施例	比較例
66:22:12	203	208	189	194
22:66:12	214	217	204	207
22:12:66	214	224	203	211
33:33:33	206	211	194	199

30

【0114】

40

表11及び図14, 15によれば、いずれの混合比においても実施例の方が比較例よりもライトオフ温度が低くなっている。また、実施例のライトオフ温度は、Al₂O₃:ZrNdMO:CeZrROの比が(66:22:12)であるときに最も低くなっている。

【0115】

上記実施形態は本発明に係る触媒材をパティキュレートフィルタに採用しているが、当該触媒材は、HC、CO及びNO_xの浄化を目的とし、パティキュレートの捕集を目的としない排ガス浄化用触媒にも利用することができる。

【図面の簡単な説明】

【0116】

50

【図1】パティキュレートフィルタをエンジンの排ガス通路に配置した状態を示す図である。

【図2】パティキュレートフィルタを模式的に示す正面図である。

【図3】パティキュレートフィルタを模式的に示す縦断面図である。

【図4】パティキュレートフィルタの排気ガス流入路と排気ガス流出路とを隔てる壁を模式的に示す拡大断面図である。

【図5】参考例に係る触媒粒子を模式的に示す図である。

【図6】CeZr系複合酸化物における希土類金属R酸化物の比率とカーボン燃焼速度との関係を示すグラフ図である。

【図7】参考例及び比較例のCeZr系複合酸化物のCeO₂比率とカーボン燃焼速度との関係を示すグラフ図である。

【図8】参考例及び比較例のCeZrRO比率とカーボン燃焼速度との関係を示すグラフ図である。

【図9】参考例及び比較例のCeZr系複合酸化物のCeO₂比率とライトオフ温度との関係を示すグラフ図である。

【図10】参考例及び比較例のCeZrRO比率とライトオフ温度との関係を示すグラフ図である。

【図11】Zr系複合酸化物における希土類金属M酸化物の比率とカーボン燃焼速度との関係を示すグラフ図である。

【図12】活性アルミナ(Al₂O₃)、Zr系複合酸化物(ZrNdMO)及びCe系複合酸化物(CeZrRO)の質量比を示す三角図表である。

【図13】実施例及び比較例の活性アルミナ、Zr系複合酸化物及びCe系複合酸化物の質量比とHC净化のライトオフ温度との関係を示すグラフ図である。

【図14】実施例及び比較例の活性アルミナ、Zr系複合酸化物及びCe系複合酸化物の質量比とCO净化のライトオフ温度との関係を示すグラフ図である。

【符号の説明】

【0117】

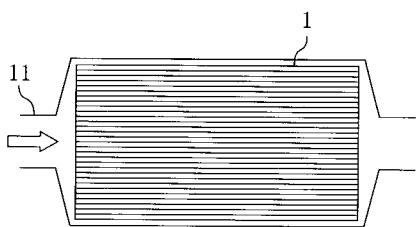
- 1 パティキュレートフィルタ
- 2 排ガス流入路(排ガス通路)
- 3 排ガス流出路(排ガス通路)
- 4 栓
- 5 隔壁
- 6 細孔通路(排ガス通路)
- 7 触媒層

10

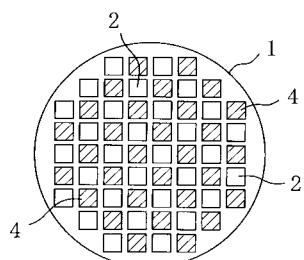
20

30

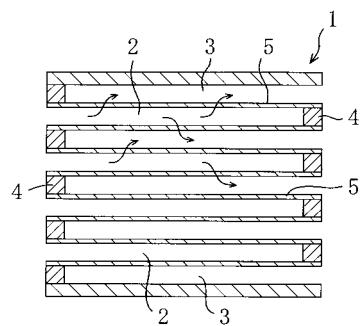
【図1】



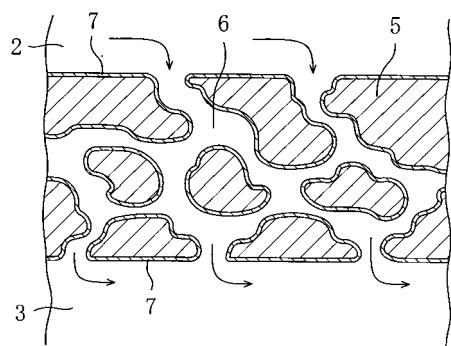
【図2】



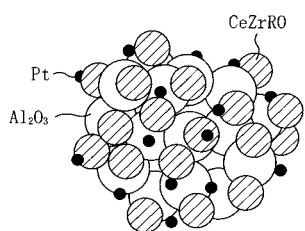
【図3】



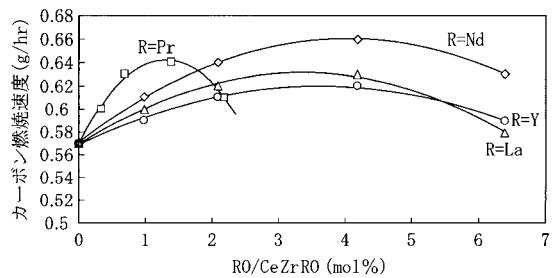
【図4】



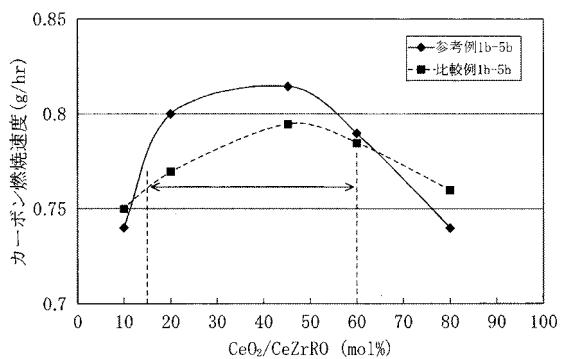
【図5】



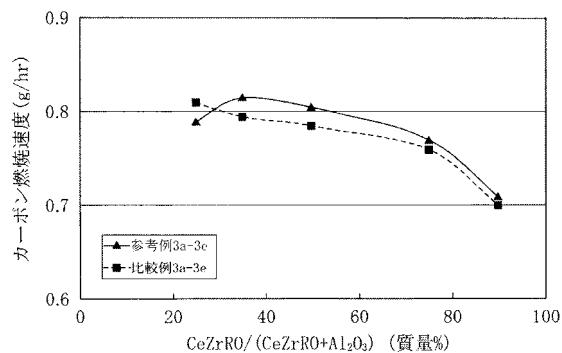
【図6】



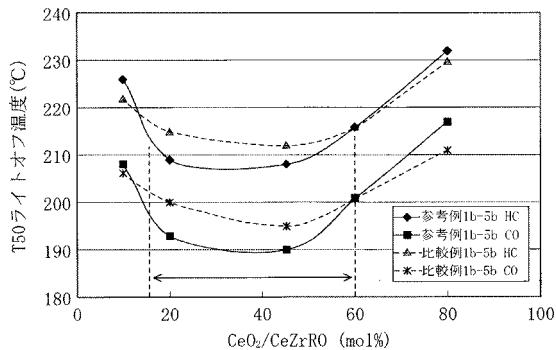
【図7】



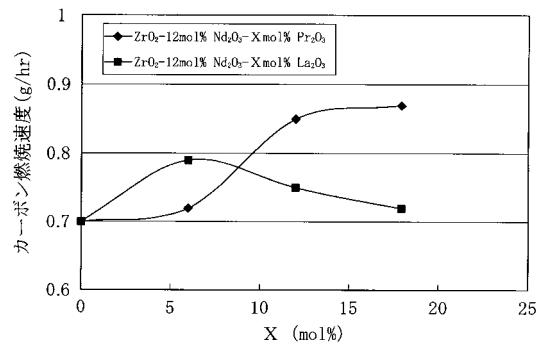
【図8】



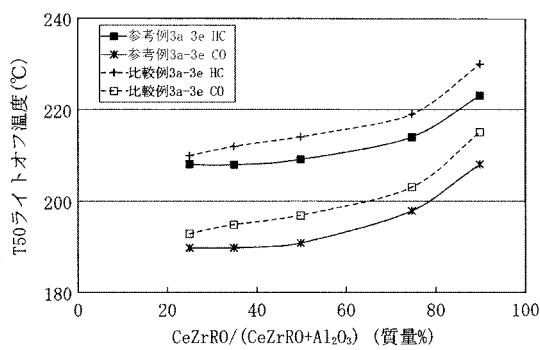
【図9】



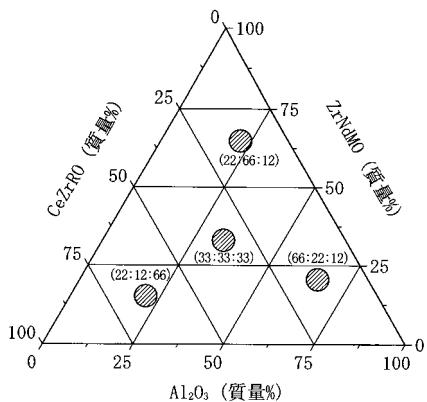
【図11】



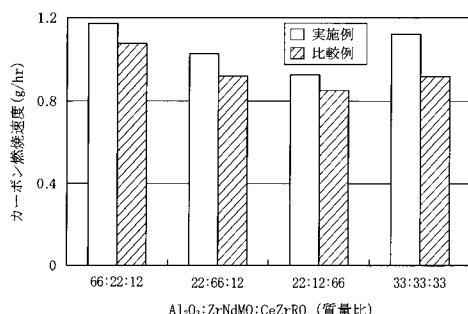
【図10】



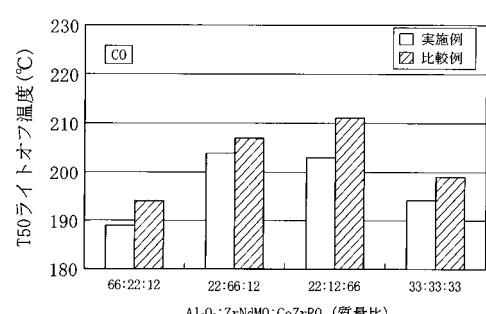
【図12】



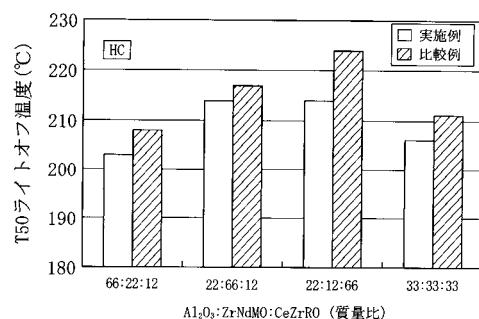
【図13】



【図15】



【図14】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.	F I
B 0 1 D 39/20 (2006.01)	B 0 1 D 39/14 B
F 0 1 N 3/023 (2006.01)	B 0 1 D 39/20 D
F 0 1 N 3/035 (2006.01)	F 0 1 N 3/02 3 2 1 A
F 0 1 N 3/10 (2006.01)	F 0 1 N 3/10 A

(74)代理人 100115691
弁理士 藤田 篤史

(74)代理人 100117581
弁理士 二宮 克也

(74)代理人 100117710
弁理士 原田 智雄

(74)代理人 100121728
弁理士 井関 勝守

(74)代理人 100124671
弁理士 関 啓

(74)代理人 100131060
弁理士 杉浦 靖也

(72)発明者 山田 啓司
広島県安芸郡府中町新地3番1号 マツダ株式会社内

(72)発明者 鈴木 研二
広島県安芸郡府中町新地3番1号 マツダ株式会社内

(72)発明者 原田 浩一郎
広島県安芸郡府中町新地3番1号 マツダ株式会社内

(72)発明者 岡本 謙治
広島県安芸郡府中町新地3番1号 マツダ株式会社内

(72)発明者 高見 明秀
広島県安芸郡府中町新地3番1号 マツダ株式会社内

審査官 後藤 政博

(56)参考文献 特開2002-331238 (JP, A)
特開2007-083224 (JP, A)
特開2006-326573 (JP, A)
特開2006-036556 (JP, A)
特開2007-098200 (JP, A)
特開2009-090238 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B 0 1 J	2 1 / 0 0	-	3 8 / 7 4
B 0 1 D	5 3 / 8 6		
B 0 1 D	5 3 / 8 8		
B 0 1 D	5 3 / 9 4		