

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2009-78202
(P2009-78202A)

(43) 公開日 平成21年4月16日(2009.4.16)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
BO1J 23/63 (2006.01)	BO1J 23/56 3O1A	4D048
BO1D 53/94 (2006.01)	BO1D 53/36 1O4A	4G066
BO1J 35/10 (2006.01)	BO1J 35/10 3O1F	4G169
BO1J 37/03 (2006.01)	BO1J 37/03 ZABB	5H027
HO1M 8/06 (2006.01)	HO1M 8/06 G	

審査請求 未請求 請求項の数 10 O L (全 18 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2007-247628 (P2007-247628)	(71) 出願人	000003137
(22) 出願日	平成19年9月25日 (2007.9.25)		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	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
		(74) 代理人	100115691
			弁理士 藤田 篤史

最終頁に続く

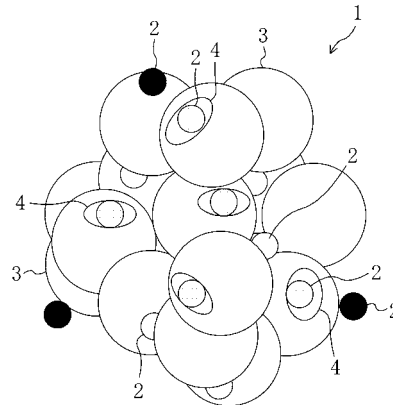
(54) 【発明の名称】 触媒金属担持酸素吸蔵材、同材の製造方法、及び同材を用いた触媒

(57) 【要約】

【課題】 CeZr系複合酸化物にPdが担持されてなる酸素吸蔵材に関し、Pd担持量を微量としながら、高温ガスに晒された後も、優れた酸素放出能及び高い触媒活性が得られるようにする。

【解決手段】 大半のPd粒子2をCeZr系複合酸化物粒子1の一次粒子3の表面凹陷部4、又は一次粒子間に担持する。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

C e Z r 系複合酸化物粒子に触媒金属として P d が担持されている触媒金属担持酸素吸蔵材であって、

上記 P d の大半が、上記 C e Z r 系複合酸化物粒子を構成する一次粒子表面の凹陷部に、又はその一次粒子間に配置されていることを特徴とする触媒金属担持酸素吸蔵材。

【請求項 2】

請求項 1 において、

上記 P d の担持量が 0 . 0 5 質量 % 以下であることを特徴とする触媒金属担持酸素吸蔵材。

10

【請求項 3】

P d が触媒金属として担持されてなる C e Z r 系複合酸化物の一次粒子が凝集して二次粒子を形成してなり、

上記 P d の担持量が 0 . 0 5 質量 % 以下であることを特徴とする触媒金属担持酸素吸蔵材。

【請求項 4】

請求項 1 又は請求項 3 において、

上記 P d の担持量が 0 . 0 1 質量 % 以下であることを特徴とする触媒金属担持酸素吸蔵材。

【請求項 5】

請求項 1 乃至請求項 4 のいずれか一において、

大気雰囲気において 1 0 0 0 の温度に 2 4 時間保持した後の細孔径分布のピークが 5 0 n m 以上 7 0 n m 以下の範囲にあり、ピーク細孔径での log 微分細孔容積が 0 . 1 5 c m ³ / g 以上であることを特徴とする触媒金属担持酸素吸蔵材。

20

【請求項 6】

請求項 1 乃至請求項 5 のいずれか一において、

1 0 0 以上 2 0 0 未満での酸素放出量が酸素原子として 2 . 0 × 1 0 ⁴ μ m o l / g 以上であることを特徴とする触媒金属担持酸素吸蔵材。

【請求項 7】

C e Z r 系複合酸化物粒子に触媒金属として P d が担持されている触媒金属担持酸素吸蔵材の製造方法であって、

C e イオン、Z r イオン及び P d イオンを含む酸性溶液にアンモニア水を添加混合する工程と、

得られた沈殿物の脱水処理を行なう工程と、

得られた脱水物を焼成することにより、触媒金属担持酸素吸蔵材を得る工程とを備え、

上記脱水工程において、上記触媒金属担持酸素吸蔵材の P d 担持量が 0 . 0 5 質量 % 以下となるように、上記 P d イオンに係る成分の一部を上澄み液と共に除去することを特徴とする触媒金属担持酸素吸蔵材の製造方法。

30

【請求項 8】

請求項 7 において、

上記脱水工程においては、上記触媒金属担持酸素吸蔵材の P d 担持量が 0 . 0 1 質量 % 以下となるように、上記 P d イオンに係る成分の一部を除去することを特徴とする触媒金属担持酸素吸蔵材の製造方法。

40

【請求項 9】

請求項 1 乃至請求項 6 のいずれか一に記載されている触媒金属担持酸素吸蔵材を含有するエンジン排ガス浄化用触媒。

【請求項 10】

請求項 1 乃至請求項 6 のいずれか一に記載されている触媒金属担持酸素吸蔵材を含有する燃料電池用 C O 選択酸化触媒。

50

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、触媒金属担持酸素吸蔵材、同材の製造方法、並びに同材を用いたエンジン排ガス浄化用触媒及び燃料電池用CO選択酸化触媒に関する。

【背景技術】

【0002】

エンジン排ガス浄化用触媒や燃料電池用CO選択酸化触媒として、Ceを含有する酸素吸蔵材にPtやPdを担持させた触媒を採用することは知られている。排ガス浄化用触媒の場合は、酸素吸蔵材に触媒金属を担持させることにより、その触媒金属が排気ガス中の酸素の酸素吸蔵材への吸蔵・放出を促進し、また、この酸素の吸蔵・放出を媒介することによって触媒金属がHC及びCOの酸化に適した酸化状態となり、さらにこのHC及びCOの酸化に伴ってNOxの還元浄化が進み易くなる。燃料電池用CO選択酸化触媒(COシフト触媒を含む。)の場合も、酸素吸蔵材の存在によって触媒金属が改質ガス中のCOの酸化に適した酸化状態になり、改質ガスのCO濃度低減に有利になる。

【0003】

ところで、PtやPdは希少金属であることから、その使用量を低減することが求められ、そのような触媒の開発が進められている。

【0004】

例えば、特許文献1には、Zr、Ce及び貴金属(Pt、Pd又はRh)からなる排ガス浄化触媒用の貴金属含有複合酸化物に関し、1050で24時間焼成後の全気孔容量を0.25cc/g以上とし、貴金属含有量を0.001~1%とすることが記載されている。また、これに先立ち、本出願人は、金属成分がCe、Zr、Nd及びRhからなる排ガス浄化用複合酸化物を開発している(特許文献2参照)。

【0005】

このような触媒金属を含有する複合酸化物は、金属成分の混合溶液に塩基性溶液を添加混合することにより、金属成分を水酸化物として共沈させ、得られた沈殿物を脱水、乾燥及び焼成することにより得られている。この場合、複合酸化物に含まれる微量の貴金属が、その酸素吸蔵・放出能を改善し、触媒性能を高める。

【0006】

また、特許文献3には、CeZr複合酸化物に酸化鉄及び貴金属(Pt、Pd又はRh)を担持させてなる触媒に関し、貴金属担持量を0.0004~1質量%とし、さらに酸化鉄100質量部に対して貴金属量を0.005~15質量部とすることが記載されている。これは、貴金属担持量を少なくする代わりに酸化鉄を比較的多量に担持させることにより、触媒性能の向上を図るものと認められる。

【特許文献1】特開2006-247635号公報

【特許文献2】特開2004-174490号公報

【特許文献1】特開2005-246177号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

しかし、貴金属含有複合酸化物の場合、貴金属が結晶内に含まれることによって、その酸素吸蔵・放出能は高まるものの、貴金属は主として複合酸化物粒子内にあるため、当該複合酸化物粒子表面での排気ガスと貴金属との接触については多くを期待することができず、高い触媒活性を望むことはできない。

【0008】

また、酸化鉄と貴金属とを併用する触媒の場合、複合酸化物に比較的多量に担持された酸化鉄のシンタリングによる活性低下の問題があり、そのシンタリングに貴金属が巻き込まれて活性が大きく低下することが懸念される。

【0009】

10

20

30

40

50

そこで、本発明は、CeZr系複合酸化物に触媒金属としてPdが担持されている酸素吸蔵材に関し、Pd担持量を微量としながら、優れた酸素吸蔵・放出能及び高い触媒活性を得ること、そして、高温ガスに晒された後も、優れた酸素吸蔵・放出能及び高い触媒活性が維持されるようにすることを課題とする。

【課題を解決するための手段】

【0010】

本発明者は、このような課題に対して、上記PdをCeZr系複合酸化物の一次粒子表面の凹陷部や一次粒子間に担持させるようにすれば、微量であっても、優れた酸素吸蔵・放出能及び高い触媒活性が得られ、且つ耐熱性が高くなることを見出し、本発明を完成した。

10

【0011】

請求項1に係る発明は、CeZr系複合酸化物粒子に触媒金属としてPdが担持されている触媒金属担持酸素吸蔵材であって、

上記Pdの大半が、上記CeZr系複合酸化物粒子を構成する一次粒子表面の凹陷部に、又はその一次粒子間に配置されていることを特徴とする。

【0012】

ここに、「一次粒子間に配置されている」とは、Pdが一次粒子間に挟まれていること、或いはPdが一次粒子間の空隙である細孔に配置されていることを意味する。

【0013】

上記一次粒子の表面には多数の凹陷部があるわけではなく、また、該凹陷部や一次粒子間に担持されるPd粒子はその粒径が極微小のものに限られる。すなわち、本発明において、Pdの大半（半分以上）がそのような一次粒子表面の凹陷部又はその一次粒子間に配置されているということは、当該触媒金属担持酸素吸蔵材のPd量自体は少ないが、そのPdは極微小の粒子となってCeZr系複合酸化物粒子に高分散状態に担持されていることを意味する。そして、個々のPd粒子径が小さいということは、PdがCeZr系複合酸化物と相俟って酸素の吸蔵・放出及び排ガス浄化等の触媒反応に効率良く働くことを意味する。

20

【0014】

また、上記一次粒子表面の凹陷部や一次粒子間では、CeZr系複合酸化物粒子（上記一次粒子が凝集してなる二次粒子）の他の部位、例えば一次粒子表面の凹陷していない部位に比べて、Pdの担持状態が安定になり易い。すなわち、Pdが移動凝集してシンタリング（粒成長）を生ずることが少なくなる。このため、当該触媒金属担持酸素吸蔵材が高温の排ガスに晒されたときの、酸素吸蔵・放出能及び触媒活性の低下が少ない。

30

【0015】

このように、本発明によれば、少ないPd担持量で優れた酸素吸蔵・放出能及び高い触媒活性が得られ、しかも、耐熱性が高いという効果が得られる。

【0016】

触媒金属担持酸素吸蔵材のPd担持量は、0.05質量%以下（請求項2）、さらには0.01質量%以下（請求項4）とすることができる。

【0017】

請求項3に係る発明は、Pdが触媒金属として担持されてなるCeZr系複合酸化物の一次粒子が凝集して二次粒子を形成してなり、

上記Pdの担持量が0.05質量%以下であることを特徴とする触媒金属担持酸素吸蔵材である。

40

【0018】

Pdを担持した一次粒子が凝集して二次粒子を形成しているということは、Pdの多くはCeZr系複合酸化物の一次粒子間に配置されている、すなわち、一次粒子間の空隙である細孔に配置されている、又は一次粒子間に挟まれていることを意味する。

【0019】

従って、上述の請求項1に係る発明の説明から明らかなように、本発明によれば、少

50

ないPd担持量で優れた酸素吸蔵・放出能及び高い触媒活性が得られ、しかも、耐熱性が高いという効果が得られる。

【0020】

上記Pd担持量は0.01質量%以下とすることができる(請求項4)。

【0021】

以上の各発明に係る触媒金属担持酸素吸蔵材は、後述するアンモニア共沈法によって得ることができるが、大気雰囲気において1000の温度に24時間保持した後の細孔径分布を調べたところ、そのピークは50nm以上70nm以下の範囲にあり、ピーク細孔径でのlog微分細孔容積が $0.15\text{ cm}^3/\text{g}$ 以上であった(請求項5)。一方、CeZr系複合酸化物粒子にPdを公知の蒸発乾固法によって微量担持させたところ、細孔径分布のピーク位置は本発明に係る酸素吸蔵材と略同じであったが、ピーク細孔径でのlog微分細孔容積は $0.10\text{ cm}^3/\text{g}$ 程度であり、本発明に係る酸素吸蔵材の方が細孔容積が大きかった。

10

【0022】

この細孔径分布のピーク特性が、酸素放出能、触媒活性及び耐熱性に対してどのように影響するのかは定かではないが、本発明では、孔径50nm以上70nm以下程度の微小細孔が多く、かかる微小細孔の内面に担持される触媒金属が多くなっていると認められる。そのため、触媒金属の分散性が良いことと、処理すべきガスの拡散性が良いことにより、触媒活性が高くなり、また、触媒金属のシンタリングも生じ難くなっている、ということができる。

20

【0023】

また、以上に述べた触媒金属担持酸素吸蔵材では、100以上200未満での酸素放出量が酸素原子として $2.0 \times 10^4\ \mu\text{mol}/\text{g}$ 以上であった(請求項6)。このことが、触媒の活性を高めることに寄与していると考えられる。

【0024】

請求項7に係る発明は、CeZr系複合酸化物粒子に触媒金属としてPdが担持されている触媒金属担持酸素吸蔵材の製造方法であって、

Ceイオン、Zrイオン及びPdイオンを含む酸性溶液にアンモニア水を添加混合する工程と、

得られた沈殿物の脱水処理を行なう工程と、

得られた脱水物を焼成することにより、触媒金属担持酸素吸蔵材を得る工程とを備え、

30

上記脱水工程において、上記触媒金属担持酸素吸蔵材のPd担持量が0.05質量%以下となるように、上記Pdイオンに係る成分の一部を上澄み液と共に除去することを特徴とする。

【0025】

この製法によれば、上記アンモニア水の添加によってCeイオン及びZrイオンはCe及びZrの複合水酸化物粒子となり、それらが数個ないしは数十個という単位で凝集して沈殿するが、Pdは水酸化物としては沈殿しない。Pdは例えばアンミン錯体のような安定化合物を形成すると考えられる。そして、このようなPd化合物は上記CeZrの複合水酸化物粒子に付着して沈殿物側へ移行することになる。

40

【0026】

この場合、上記Pdイオンに係る成分の大部分(仕込まれたPdの大部分)は、上記脱水処理によって上澄み液と共に除去されるから、上記脱水物に残るPd成分の大半は、上記CeZr複合水酸化物粒子表面の窪んだ部分や該複合水酸化物粒子間のような上記脱水処理の影響を受けにくい部位に存在していると考えられる。そして、Ce及びZrの複合水酸化物粒子はその後の焼成により、CeZr系複合酸化物一次粒子となり、さらにこれが凝集して二次粒子となる。また、個々の複合水酸化物粒子表面の窪んだ部分は、CeZr系複合酸化物一次粒子の表面凹陷部となる。従って、上記脱水物の焼成により、PdはCeZr系複合酸化物一次粒子の表面凹陷部や、その一次粒子間(細孔を含む)に配置

50

された状態になる。

【0027】

このような触媒金属担持酸素吸蔵材では、Pdを担持した一次粒子が凝集して二次粒子を形成したものであるから、Pdの分散度が極めて高く、優れた酸素吸蔵・放出能と高い触媒活性が得られる。しかも、Pdは、上記一次粒子表面の凹陷部や、一次粒子間の空隙である細孔に担持され、或いは該一次粒子間に挟まれて存在するから、高温のガスに晒されても、シンタリングを生じ難い。すなわち、耐熱性が高いという効果が得られる。

【0028】

従って、本発明に係る製造方法により、Pdの大半が、CeZr系複合酸化物粒子を構成する一次粒子表面の凹陷部又はその一次粒子間に配置され、そのPd担持量が0.05質量%以下である触媒金属担持酸素吸蔵材が得られ、或いはPdが担持されてなるCeZr系複合酸化物の一次粒子が二次粒子を形成するように凝集してなり、Pd担持量が0.05質量%以下である触媒金属担持酸素吸蔵材が得られる。

10

【0029】

上記脱水工程では、得られた沈殿物を遠心分離器にかけて上澄み液を除いた後、これ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というように、水洗・脱水操作を必要回数繰り返すことができる。この水洗・脱水操作により、余剰アンモニア水が除去されるとともに、沈殿物に含まれるPdの一部が洗い流される。この場合、上記一次粒子の前駆体であるCeZr複合水酸化物粒子表面の窪んだ部分や該複合水酸化物粒子間は水洗力を受けにくいから、当該部位にPdが残っていくことになる。

20

【0030】

上記脱水工程においては、上記触媒金属担持酸素吸蔵材の触媒金属量が0.01質量%以下となるようにすることができる（請求項8）。

【0031】

また、以上に述べた触媒金属担持酸素吸蔵材は、エンジン排ガス浄化用触媒又は燃料電池用CO選択酸化触媒に利用することができる（請求項9，10）。

【発明の効果】

【0032】

以上のように、本発明によれば、Pdの大半が、CeZr系複合酸化物粒子を構成する一次粒子表面の凹陷部に、又はその一次粒子間に配置されているから、或いはPdが担持されてなるCeZr系複合酸化物の一次粒子が凝集して二次粒子を形成してなり、そのPd担持量が0.05質量%以下であるから、少ないPd担持量で優れた酸素吸蔵・放出能及び高い触媒活性が得られ、しかも、耐熱性が高いという効果が得られる。

30

【0033】

また、大気雰囲気において1000の温度に24時間保持した後の細孔径分布のピークが50nm以上70nm以下の範囲にあり、ピーク細孔径でのlog微分細孔容積が0.15cm³/g以上である触媒金属担持酸素吸蔵材によれば、触媒金属の分散性が良いことと、処理すべきガスの拡散性が良いことにより、少ないPd量で高い触媒活性が得られ、しかも、耐熱性が高いという効果が得られる。

【0034】

また、100以上200未満での酸素放出量が酸素原子として $2.0 \times 10^4 \mu\text{mol/g}$ 以上である触媒金属担持酸素吸蔵材によれば、少ないPd量で高い触媒活性を得る上で有利になる。

40

【0035】

また、本発明に係る製造方法によれば、Ce、Zr及びPdのイオンを含む溶液にアンモニア水を添加混合し、得られた沈殿物を脱水し、焼成することにより、Pd担持量が0.05質量%以下の触媒金属担持酸素吸蔵材を得るようにしたから、少ないPd担持量で優れた酸素吸蔵・放出能及び高い触媒活性が得られ、しかも、耐熱性が高いという効果が得られる。

【発明を実施するための最良の形態】

50

【0036】

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。

【0037】

< 触媒金属担持酸素吸蔵材の構成 >

図1は本発明に係る触媒金属担持酸素吸蔵材を模式的に示す図である。同図において、1はCeZr系複合酸化物粒子、2はPd粒子である。CeZr系複合酸化物粒子1は、多数の一次粒子3が凝集してなる二次粒子である。大半のPd粒子2は、一次粒子3の表面凹陥部4及び一次粒子間に配置(担持)され、その他の部位(一次粒子3の表面の凹陥していない部位等)に少量のPd粒子2が担持されている。上記一次粒子3の平均粒径は10nm以上30nm以下程度である。

10

【0038】

同図では、一次粒子3の表面凹陥部4に担持されているPd粒子2は交差斜線を付した丸で表し、一次粒子間に担持されているPd粒子2は片側斜線を付した丸で表し、一次粒子3の表面の凹陥していない部位に担持されているPd粒子2を黒丸で表している。上記一次粒子間に担持されているPd粒子2としては、図示の如く、一次粒子間に挟まれているPd粒子の他に、一次粒子間の空隙である細孔内面に担持されているPd粒子を含むが、後者については図示を省略している。

20

【0039】

< 触媒金属担持酸素吸蔵材の調製方法 >

本発明に係る触媒金属担持酸素吸蔵材は、アルカリ溶液としてアンモニア水を用いる共沈法を利用して得ることができる。

【0040】

- 原料溶液の調製 -

Ceイオン、Zrイオン及びPdイオンを含む酸性溶液を調製する。Ce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、Pd源としては硝酸パラジウム溶液を、それぞれ採用することができる。これらCe源、Zr源及びPd源各々の所定量と水とを混合して原料溶液とする。

30

【0041】

- 沈殿の生成 -

上記原料溶液にアンモニア水を添加混合して沈殿物を生成する。すなわち、原料溶液を室温で約1時間攪拌した後、80程度にまで温度を上げ、これにアンモニア水(例えば濃度7%程度のもの)を添加すればよい。

【0042】

- 脱水 -

得られた沈殿物を遠心分離器にかけて上澄み液を除去し、脱水ケーキ(脱水物)とする。上澄み液の除去後、これ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(以下、単に「水洗」という。)を必要回数繰り返すことができる。当該脱水工程により、余剰アンモニア水が除去されるとともに、沈殿物に含まれるPdの一部が除去される。

40

【0043】

この脱水工程においては、次の焼成工程を経て得られる触媒金属担持酸素吸蔵材において触媒金属量が0.05質量%以下となるように、上記Pdの一部を除去する。

【0044】

- 乾燥・焼成 -

得られた脱水ケーキを乾燥させた後、焼成することにより、CeZr系複合酸化物粒子にPdが担持されてなる触媒金属担持酸素吸蔵材を得る。乾燥は、ケーキを100~250程度の温度に所定時間保持することによって行ない、焼成は、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。

50

【 0 0 4 5 】

< P d 担持位置の検討 >

本発明に係る触媒金属担持酸素吸蔵材に関し、P d が C e Z r 系複合酸化物粒子のどこに担持されているかを検討した。

【 0 0 4 6 】

- 沈殿物の検討 -

先に述べた触媒金属担持酸素吸蔵材の調製法では、アンモニア水を添加したときに沈殿物を生ずる。この場合、C e イオン及び Z r イオンが複合水酸化物粒子 (C e Z r 複合酸化物一次粒子の前駆体) となって沈殿することは周知である。これに対して、P d イオンは、アンモニア水を添加しても水酸化物となって沈殿することはない。すなわち、C e 、 Z r 及び P d のイオンを含む溶液にアンモニア水を添加して沈殿物を生成し、その上澄み液を分析すると、P d が検出された。従って、P d イオンはアンミン錯体のような安定な P d 化合物を生成し、該 P d 化合物が溶液に溶解していると考えられる。

10

【 0 0 4 7 】

また、上記沈殿物から分離した上澄み液中には、P d が仕込み量の 8 0 % 以上含まれていた。従って、上記 P d 化合物の一部が C e 及び Z r の複合水酸化物粒子に付着していると考えられる。

【 0 0 4 8 】

さらに、上記調製法において、上記水洗を繰り返したとき、各水洗廃液中に P d が検出された。従って、この数回の水洗後の沈殿物側に残っている P d 化合物の大半は当該沈殿物上の洗い流されにくい部位において上記複合水酸化物粒子に付着していると考えられる。

20

【 0 0 4 9 】

その流されにくい部位として第一に考えられる箇所は C e 及び Z r の複合水酸化物粒子間である。この複合水酸化物粒子は数個 ~ 数十個の単位で凝集して沈殿粒子となるが、そのような複合水酸化物粒子間に存在する P d 化合物は、水洗によっては沈殿粒子から脱落し難いと考えられる。

【 0 0 5 0 】

次に考えられる箇所について検討するに、図 2 は上記調製法で得られた P d 担持 C e Z r 系複合酸化物粒子の T E M (透過型電子顕微鏡) 写真である。同写真において、上部に写っている大きな塊から下方へ突出している小さな塊は一次粒子である。その一次粒子表面に白っぽく写った直径数 n m 程度の斑点が 4 カ所見られるが、これは凹陷部である。このような表面凹陷部は、上記複合水酸化物粒子表面の窪んだ部分から生じたものと考えられる。そうして、このような複合水酸化物粒子の窪んだ部分に付着している P d 化合物は、水洗によっては脱落し難いと考えられる。

30

【 0 0 5 1 】

- アンモニア水添加による生成物の T P O 試験 -

上記 C e 及び Z r の複合水酸化物粒子に P d 化合物が付着してなる沈殿物を乾燥・焼成したときに、P d が得られる C e Z r 系複合酸化物の結晶中に組み込まれるか否かを T P O (昇温酸化) 試験により調べた。以下、その説明をする。

40

【 0 0 5 2 】

活性アルミナ粉末に硝酸パラジウム溶液を加えて混合し、これにアンモニア水を添加して攪拌した後、加熱して液分を蒸発させた (蒸発乾固) 。得られた乾固物を 1 2 0 の温度に 1 0 時間保持することにより乾燥させ、これを粉碎し整粒して第 1 供試材とした。以下、これを「 P d - アンモニア乾固 / アルミナ」と呼ぶ。

【 0 0 5 3 】

活性アルミナ粉末に硝酸パラジウム溶液を添加せずに、他は上記「 P d - アンモニア乾固 / アルミナ」と同じ操作を行なって第 2 供試材とした。以下、これを「アンモニア乾固 / アルミナ」と呼ぶ。

【 0 0 5 4 】

50

硝酸セリウム(III)六水和物の水溶液にアンモニア水を添加して攪拌し、得られた沈殿物を遠心分離器にかけて上澄み液を除いた後、これ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、という水洗操作を3回繰り返した。得られたケーキを120の温度に10時間保持することにより乾燥させ、これを粉碎し整粒して第3供試材とした。以下、これを「Ce-アンモニア沈殿」と呼ぶ。

【0055】

硝酸セリウム(III)六水和物に代えて、オキシ硝酸ジルコニウム二水和物を採用し、他は「Ce-アンモニア沈殿」と同じ操作を行なって第4供試材とした。以下、これを「Zr-アンモニア沈殿」と呼ぶ。

【0056】

上記4種類の供試材各々について、 O_2 と H_2O との混合ガス(O_2 ; 20%)を100 cm^3 /分の流量で供給しながら、30~600まで20/分の速度で昇温させていき、発生する H_2O 量を測定(TPO質量分析計にて質量数18(H_2O)を測定)した。結果を図3に示す。

【0057】

同図によれば、「Ce-アンモニア沈殿」で生成するCe水酸化物、並びに「Zr-アンモニア沈殿」で生成するZr水酸化物は、100付近から分解が始まって H_2O を発生していることがわかる。

【0058】

これに対して、Pd溶液にアンモニア水を添加して生成するPd化合物の分解温度は、「Pd-アンモニア乾固/アルミナ」と「アンモニア乾固/アルミナ」との比較から知ることができる。この場合、「アンモニア乾固/アルミナ」は当該Pd化合物の分解温度をみるためのブランクテストである。この比較から、当該Pd化合物の分解温度は150~350であり、150以上にならないと分解が始まらないことがわかる。

【0059】

上記試験結果から、Ce及びZrの複合水酸化物粒子にPd化合物が付着してなる沈殿物を乾燥・焼成したとき、Ce及びZrの複合水酸化物が先に熱分解してCeZr系複合酸化物を生成し始め、しかる後にPd化合物が熱分解していくこと、従って、PdはCeZr系複合酸化物の結晶格子には取り込まれない、ということができる。

【0060】

- まとめ -

よって、Ce及びZrの複合水酸化物粒子にPd化合物が付着してなる沈殿物を乾燥・焼成したときは、そのPd化合物は、CeZr系複合酸化物粒子にPd酸化物となって担持されることになる。そうして、先に説明したように、Pd化合物の大半は、複合水酸化物粒子間及び該粒子表面の窪んだ部分に存在する考えられる。

【0061】

この場合、Ce及びZrの複合水酸化物粒子はCeZr系複合酸化物粒子の一次粒子となり、上記複合水酸化物粒子表面の窪んだ部分は当該一次粒子の表面凹陷部となり、複合水酸化物粒子間はその複合酸化物粒子の細孔に発展する。

【0062】

従って、得られた触媒金属担持酸素吸蔵材は、微小なPd粒子が担持されてなるCeZr系複合酸化物一次粒子が凝集してなる二次粒子であり、Pdの大半はCeZr系複合酸化物粒子を構成する一次粒子表面の凹陷部や、その一次粒子間に配置された状態になるということができる。

【0063】

< 触媒金属担持酸素吸蔵材の細孔特性 >

- 供試材の調製 -

上述の調製法により、水洗回数(0回~4回)が異なる5種類の共沈型供試材(触媒金属担持酸素吸蔵材)を調製した。

【0064】

10

20

30

40

50

すなわち、硝酸セリウム(III)六水和物、オキシ硝酸ジルコニウム二水和物及び硝酸パラジウム溶液各々の所定量と水とを混合して合計400mLとし、これを室温で約1時間攪拌した後、80℃まで昇温させ、7%アンモニア水1200mLを添加して混合した。得られた沈殿物を遠心分離器にかけて上澄み液を除いた後、これ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、という水洗操作を必要回数(0回~4回)繰り返し、得られたケーキの乾燥(200℃の温度に10時間保持)及び焼成(500℃の温度に10時間保持)を行なうことにより、5種類の供試材を得た。

【0065】

硝酸セリウム(III)六水和物及びオキシ硝酸ジルコニウム二水和物の仕込み量は、 $CeO_2 : ZrO_2 = 75 : 25$ (質量比)となるようにし、硝酸パラジウムの仕込み量は、仮に仕込んだPdの全量がCeZr系複合酸化物粒子に担持されたときには、Pd担持量が酸素吸蔵材の0.5質量%となる量とした。5種類の供試材のPd量の実測値(分析値)は表1の通りである。ここに、水洗回数0回の供試材は、上記沈殿物を遠心分離器にかけて上澄み液を除いただけのものであるが、そのPd量の実測値が0.05質量%であるから、仕込量の90質量%のPdが上澄み液と共に沈殿物から分離除去されたことになる。

10

【0066】

【表1】

水洗回数	Pd担持量(質量%)	
	仕込み値	実測値
0	0.5	0.0500
1	0.5	0.0085
2	0.5	0.0014
3	0.5	0.0012
4	0.5	0.001未満

20

30

【0067】

上記5種類の供試材各々のフレッシュ品(調製後に熱処理をしていないもの)と熱処理品(調製後に大気雰囲気において1000℃の温度に24時間保持)とについて、その細孔分布を島津製作所社製の細孔分布測定装置を用いて調べた。フレッシュ品の結果を図4に示し、熱処理品の結果を図5に示す。この両図、並びに後に説明する図6において、縦軸はlog微分細孔容積を示す。

【0068】

図4(フレッシュ品)をみると、細孔径分布のピークが8nm以上10nm以下の範囲にあり、水洗回数が多くなると、ピーク細孔径での細孔容積が大きくなる傾向が認められる。そのlog微分細孔容積は水洗回数1回以上では $0.2 \text{ cm}^3 / \text{g}$ 以上である。但し、水洗回数が3回以上では、細孔容積の増大が見られない。

40

【0069】

図5(熱処理品)をみると、細孔径分布のピークは50nm以上70nm以下の範囲にシフトしており、フレッシュ品と同じく、水洗回数が多くなるに従って、ピーク細孔径での細孔容積が大きくなっているが、水洗回数が3回以上では、細孔容積の増大が見られない。そのlog微分細孔容積は水洗回数2回以上では $0.15 \text{ cm}^3 / \text{g}$ 以上である。

【0070】

また、CeZr複合酸化物($CeO_2 : ZrO_2 = 75 : 25$ (質量比))に硝酸パラジウム溶液を用いた蒸発乾固によりPdを0.01質量%担持させた比較例供試材を調

50

製し、上記熱処理後の細孔分布を調べた。その結果を上記水洗回数3回の供試材の結果と共に図6に示す。蒸発乾固法を採用した場合、細孔径分布のピークは共沈法による場合と同じく、50nm以上70nm以下の範囲にあるが、ピーク細孔径でのlog微分細孔容積は $0.1\text{ cm}^3/\text{g}$ 程度であって小さい。

【0071】

フレッシュ品及び熱処理品各々における細孔径10nm以下及び100nm以下の全細孔容積（積算細孔容積）は表2, 3に示す通りである。

【0072】

【表2】

フレッシュ時		全細孔容積 (cm^3/g)					比較例 (Pdを0.01質量%乾固担持)
		実施例					
水洗回数		0	1	2	3	4	
細孔径	$\leq 100\text{nm}$	1.70	2.03	2.23	2.66	2.89	2.15
	$\leq 10\text{nm}$	0.99	1.41	1.55	1.75	1.87	1.48
10nm以下の比率		0.58	0.70	0.70	0.66	0.65	0.69

10

20

【0073】

【表3】

熱処理後		全細孔容積 (cm^3/g)					比較例 (Pdを0.01質量%乾固担持)
		実施例					
水洗回数		0	1	2	3	4	
細孔径	$\leq 100\text{nm}$	0.74	1.09	1.17	1.30	1.15	0.82
	$\leq 10\text{nm}$	0.05	0.08	0.08	0.10	0.09	0.05
10nm以下の比率		0.07	0.07	0.07	0.08	0.08	0.06
劣化率 (フレッシュ→熱処理)	$\leq 100\text{nm}$	56.3	46.1	47.4	50.9	60.2	61.8
	$\leq 10\text{nm}$	95.0	94.6	94.8	94.3	94.9	96.9

30

40

【0074】

表2, 3によれば、細孔径10nm以下及び100nm以下のいずれにおいても、水洗回数が多くなるに従って、細孔容積が増大する傾向が認められる（但し、熱処理品の場合、水洗回数4回では3回よりも細孔容積が小さくなっている。）。この増大傾向は、当該水洗処理が細孔の形成を促した結果である、ということができる。

【0075】

しかし、熱処理品の場合、水洗回数1回以上において、比較例よりも細孔容積が大きくなっており（細孔径10nm以下では全細孔容積が $0.08\text{ cm}^3/\text{g}$ 以上、100nm以下では全細孔容積が $1.00\text{ cm}^3/\text{g}$ 以上）、また、フレッシュ品 熱処理品の劣化率も実施例の方が比較例よりも小さい。

【0076】

< 触媒金属担持酸素吸蔵材の酸素放出能 >

表1の各実施例供試材、上記比較例供試材（蒸発乾固によるPd担持量；0.01質量%担持）、並びに比較例供試材（CeZr複合酸化物（ $\text{CeO}_2:\text{ZrO}_2=75:2$

50

5 (質量比)) , Pd無担持) の計7種類の供試材について、熱処理 (大気雰囲気において1000 の温度に24時間保持) 後の酸素放出能を、COを用いた昇温還元法 (CO-TPR) により調べた。

【0077】

すなわち、各供試材0.10gに、O₂ とN₂との混合ガス (O₂ ; 20%) を100mL/分の流速で供給しながら、昇温させて600 の温度に20分間保持した後、室温まで冷却する前処理 (酸素吸蔵処理) を行なった。しかる後、2%COガス (残 ; N₂) を100mL/分の流速で供給しながら、20 / 分の速度で昇温してゆき、CO₂ 放出の温度による変化を計測した。そのCO₂ 放出量は供試材の酸素放出量に対応する。

【0078】

結果を図7に示す。Pdを担持した実施例及び比較例 (蒸発乾固) の供試材は、Pd無担持の比較例供試材よりも、酸素放出量が多くなっている。このことは、Pdを担持した供試材の低温域での酸素放出にPdが関与していることを示す。

【0079】

また、実施例供試材はいずれも、特に、Pd担持量が0.01質量%よりも少ない4種の実施例においても、低温域 (220 以下) での酸素放出量が比較例供試材 (Pd担持量0.01質量%) よりも多くなっている。これから、本発明のように、アンモニア共沈法によってPdをCeZr系複合酸化物に微量担持すると、低温での酸素放出能が高くなることわかる。

【0080】

図8は上記7種類の供試材の酸素放出量を100 毎に区切って見たグラフである。実施例供試材では、100 以上200 未満の温度範囲において、酸素放出量が比較例供試材よりも顕著に高くなっていることがわかる。この100 以上200 未満の温度範囲での実施例供試材の酸素放出量は、酸素原子として $2.0 \times 10^4 \mu\text{mol/g}$ 以上である。

【0081】

図9A , 図9Bは実施例供試材及び比較例供試材 (蒸発乾固) の酸素放出機構のモデル図である。実施例供試材の場合 (図9A) は、比較例供試材 (図9B) に比べて、CeZr系複合酸化物粒子1に担持されているPd粒子2が微小であり、且つそれが高分散に担持されていると考えられる。つまり、実施例供試材の場合、Pd粒子2がCeZr系複合酸化物粒子1に接触している箇所が多い。このため、実施例供試材では、比較例供試材よりも、Pdが酸素吸蔵・放出を効率良く媒介することになり、上記低温域での活性酸素の放出量が多くなっていると考えられる。

【0082】

< 触媒金属担持酸素吸蔵材の排ガス浄化性能 >

表1に示す水洗回数 (0回 ~ 4回) が異なる5種類の実施例供試材、比較例供試材 (蒸発乾固によるPd担持量 ; 0.05質量%)、比較例供試材 (蒸発乾固によるPd担持量 ; 0.01質量%)、並びに比較例供試材 (Pd無担持) について、リグ評価用ハニカム触媒を作成し、それらの排ガス浄化性能 (ライトオフ温度T50及び高温浄化性能C400) を評価した。なお、比較例供試材 (Pd担持量 ; 0.05質量%) についてはライトオフ温度のみを測定した。

【0083】

すなわち、各供試材にバインダ及び水を合わせてスラリーを作り、このスラリーにハニカム担体を浸漬して引き上げ、余分に付着したスラリーを除去し、乾燥・焼成を行なうことにより、上記供試材を含有する触媒層がセル壁面に形成されたリグ評価用ハニカム触媒を作成した。ハニカム担体に付着させたスラリーの焼成条件は500 x 2時間 (大気中) とした。ハニカム担体1L当たりの供試材担持量は80g/Lとした。バインダとしてはZrバインダを採用し、バインダ量は8.9g/Lとした。ハニカム担体としては、セル壁厚さ4mil (1.016×10^{-3} mm)、1平方インチ (635.16 mm^2) 当たりのセル数400のものを採用した。

10

20

30

40

50

【 0 0 8 4 】

そうして、各八ニカム触媒について、熱エージング（大気雰囲気，1000 × 24 時間）を施した後、モデル排ガス流通反応装置にセットし、プリコンディショニングを行った後、T50及びC400を測定した。プリコンディショニングは、A/F = 14.7のモデル排気ガス（表4参照）を空間速度120000/hで触媒に流しながら、ガス温度を30 /分の速度で室温から上昇させていき、600 の温度にして20分間流す、というものである。

【 0 0 8 5 】

排ガス浄化性能評価用のモデル排ガスはA/F = 14.7 ± 0.9とした。すなわち、A/F = 14.7のメインストリームガスを定常的に流しつつ、所定量の変動用ガスを1Hzでパルス状に添加することにより、A/Fを±0.9の振幅で強制的に振動させた。A/F = 14.7、A/F = 13.8及びA/F = 15.6のときのガス組成を表4に示す。また、空間速度SVは60000/h、昇温速度は30 /分とした。

10

【 0 0 8 6 】

【表4】

A / F	13.8	14.7	15.6
C ₃ H ₆ (ppm)	541	555	548
CO (%)	2.35	0.60	0.59
NO (ppm)	975	1000	980
CO ₂ (%)	13.55	13.90	13.73
H ₂ (%)	0.85	0.20	0.20
O ₂ (%)	0.58	0.60	1.85
H ₂ O (%)	10	10	10

20

30

【 0 0 8 7 】

T50 () は、モデル排ガス温度の上昇により、触媒下流で検出されるガスの各成分（HC、CO及びNO_x）濃度が、触媒に流入するガスの各成分（HC、CO及びNO_x）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）の触媒入口ガス温度であって、触媒の低温浄化性能を表すものである。C400 () は、触媒入口ガス温度400 のときのガスの各成分（HC、CO及びNO_x）の浄化率であって、触媒の高温浄化性能を表すものである。T50の結果を図10に、C400の結果を図11に示す。

【 0 0 8 8 】

T50 (図10) 及びC400 (図11) をみると、水洗回数が異なる5種類の実施例触媒はいずれも、比較例触媒よりも排ガス浄化性能がよい。特徴的なことは、Pd担持量が0.01質量%以下の4種類の実施例触媒は、比較例触媒（蒸発乾固によるPd担持量；0.01質量%）よりもPd担持量が少ないにも拘わらず、T50に関しては40以上も低くなり、C400に関しては10%前後、若しくはそれ以上に高くなっている点である。各々のPd担持量が0.05質量%の実施例と比較例とを比較しても、T50は実施例の方が40以上も低くなっている。

40

【 0 0 8 9 】

この結果から、本発明のように、アンモニア共沈法によってPdをCeZr系複合酸化物に微量担持することが、Pd担持量を大きく減らしつつ、排ガス浄化性能の飛躍的な向上に有効であることがわかる。また、5種類の実施例供試材をみると、Pd担持量が少

50

なくなるに従って、T50が上昇し、またC400が低下する傾向が見られるものの、水洗回数が多くなってくると、すなわち、Pd担持量が零に近づくと、T50の上昇傾向及びC400の低下傾向が共に鈍り、一定の排ガス浄化性能に落ち着いている。但し、その排ガス浄化性能は比較例触媒よりも格段に良い。

【0090】

このことは、アンモニア共沈法によってPdをCeZr系複合酸化物に担持させると、極微量のPdがCeZr系複合酸化物粒子上のシンタリングし難い特定の場所（一次粒子表面の凹陷部、一次粒子間）に高分散状態で配置されることを示唆している。

【0091】

なお、上記実施形態では触媒金属担持酸素吸蔵材を排ガス浄化用触媒に用いたが、本発明に係る触媒金属担持酸素吸蔵材を燃料電池用CO選択酸化触媒に利用すると、非常に少ないPd担持量で優れた酸素放出能及び高い触媒活性が得られ、改質ガスのCO濃度低減に有利になる。

10

【図面の簡単な説明】

【0092】

【図1】本発明に係る触媒金属担持酸素吸蔵材を模式的に示す斜視図である。

【図2】本発明に係る触媒金属担持酸素吸蔵材のTEM写真である。

【図3】各種供試材の昇温酸化試験によるH₂O発生量を示すグラフ図である。

【図4】水洗回数（Pd担持量）が異なる5種類の触媒金属担持酸素吸蔵材（フレッシュ品）の細孔分布を示すグラフ図である。

20

【図5】水洗回数（Pd担持量）が異なる5種類の触媒金属担持酸素吸蔵材（熱処理品）の細孔分布を示すグラフ図である。

【図6】本発明に係る触媒金属担持酸素吸蔵材及び比較例各々の熱処理後の細孔分布を示すグラフ図である。

【図7】各種供試材の酸素放出特性を示すグラフ図である。

【図8】各種供試材の酸素放出量を示すグラフ図である。

【図9】実施例及び比較例の酸素放出機構のモデル図である。

【図10】実施例触媒及び比較例触媒のライトオフ温度を示すグラフ図である。

【図11】実施例触媒及び比較例触媒の排ガス高温浄化率を示すグラフ図である。

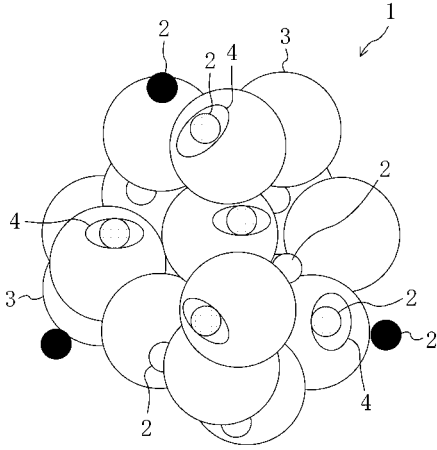
30

【符号の説明】

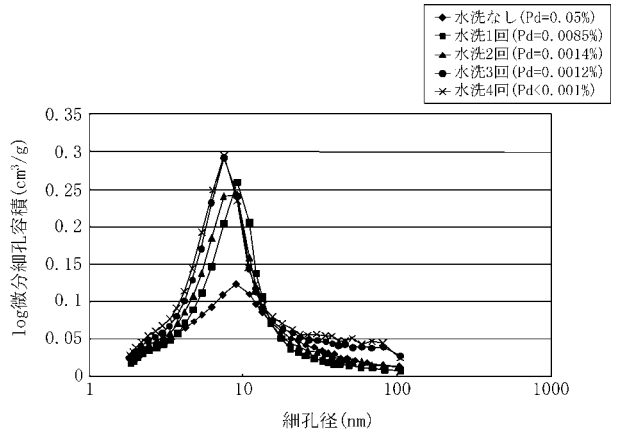
【0093】

- 1 CeZr系複合酸化物粒子
- 2 Pd粒子
- 3 一次粒子
- 4 表面凹陷部

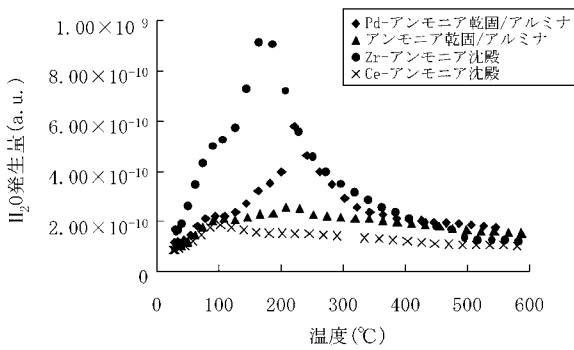
【 図 1 】



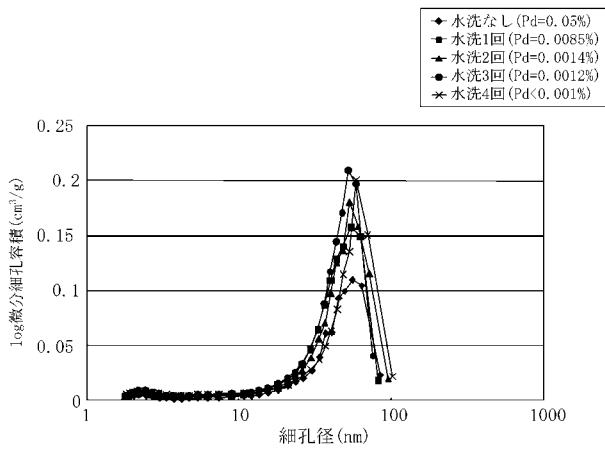
【 図 4 】



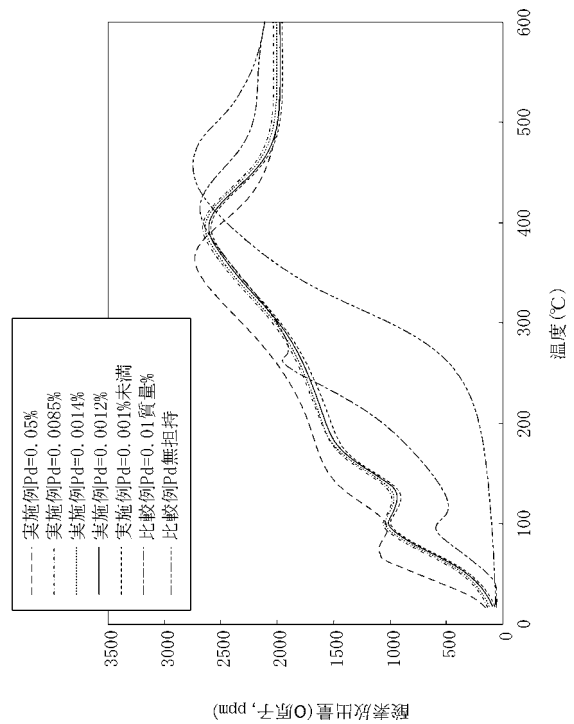
【 図 3 】



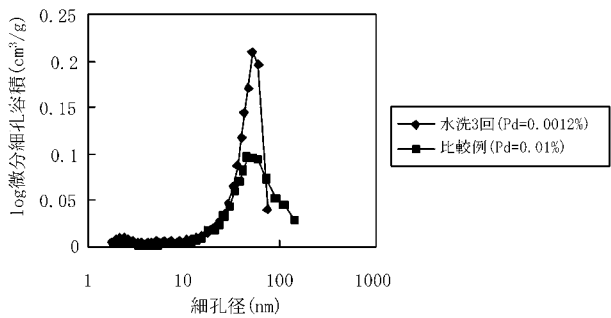
【 図 5 】



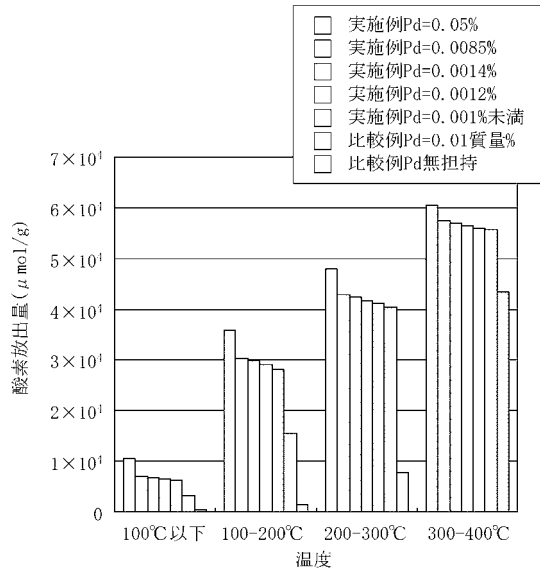
【 図 7 】



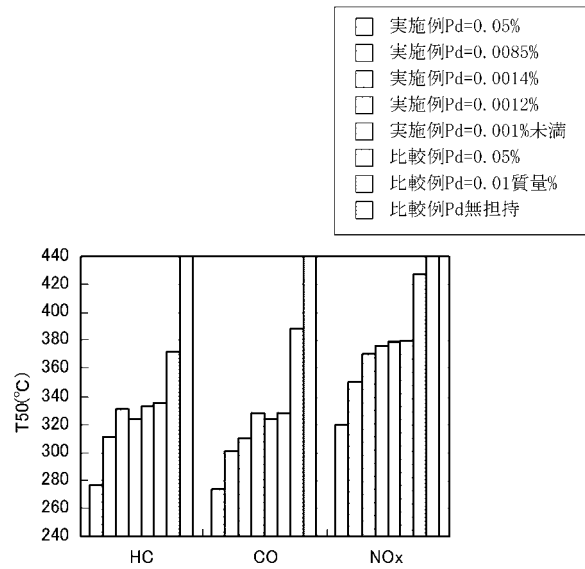
【 図 6 】



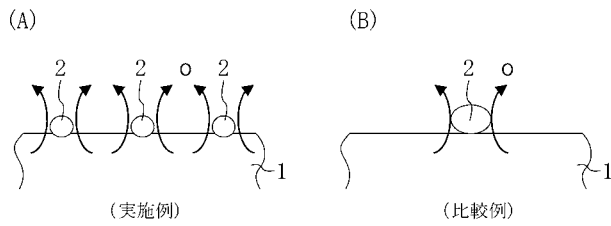
【 図 8 】



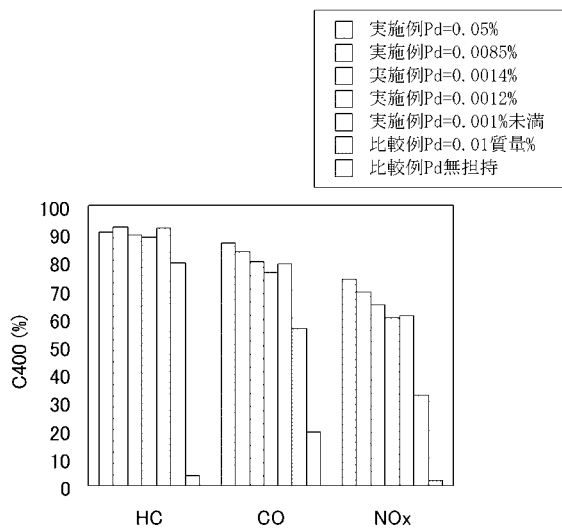
【 図 10 】



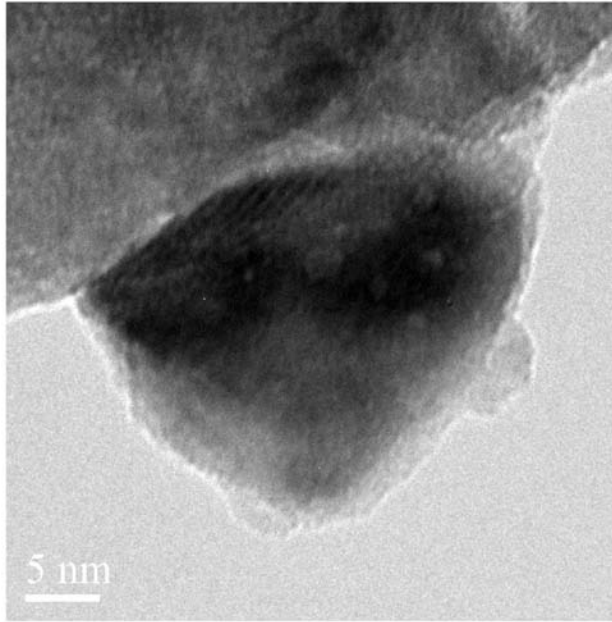
【 図 9 】



【 図 11 】



【 図 2 】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I		テーマコード(参考)
B 0 1 J 20/06 (2006.01)		B 0 1 D 53/36	1 0 2 B	
		B 0 1 J 20/06	B	

(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 養島 浩二

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 三好 誠治

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 岩国 秀治

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

(72)発明者 住田 弘祐

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 高山 修

広島県安芸郡府中町新地3番1号 マツダ株式会社内

Fターム(参考) 4D048 AA06 AA13 AA18 AB05 BA08X BA19X BA31X BA42X BB02 BB17
EA044G066 AA02B AA12B AA12C AA23B AA23C AA52D AA53A BA09 BA20 BA24
CA37 DA02 DA04 EA07 FA05 FA22 FA374G169 AA03 AA08 AA12 BB02A BB02B BB06A BB06B BC43A BC43B BC51A
BC51B BC72A BC72B CA03 CA09 CC32 EA18 EC06X EC06Y EC07XEC07Y EC08X EC08Y EC18X EC18Y FA01 FA02 FB08 FB27 FC03
FC08

5H027 BA01 BA17