

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4179215号
(P4179215)

(45) 発行日 平成20年11月12日(2008.11.12)

(24) 登録日 平成20年9月5日(2008.9.5)

(51) Int. Cl.	F I		
B O 1 J 23/63 (2006.01)	B O 1 J 23/56	3 O 1 A	
B O 1 J 37/03 (2006.01)	B O 1 J 37/03	Z	
C O 1 G 25/02 (2006.01)	C O 1 G 25/02		
F O 1 N 3/10 (2006.01)	F O 1 N 3/10	A	

請求項の数 8 (全 14 頁)

(21) 出願番号	特願2004-131433 (P2004-131433)	(73) 特許権者	000003207 トヨタ自動車株式会社
(22) 出願日	平成16年4月27日 (2004.4.27)		愛知県豊田市トヨタ町1番地
(65) 公開番号	特開2005-313024 (P2005-313024A)	(74) 代理人	100099759 弁理士 青木 篤
(43) 公開日	平成17年11月10日 (2005.11.10)	(74) 代理人	100077517 弁理士 石田 敬
審査請求日	平成17年5月10日 (2005.5.10)	(74) 代理人	100087413 弁理士 古賀 哲次
		(74) 代理人	100123593 弁理士 関根 宣夫
		(72) 発明者	三浦 真秀 愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 内燃機関の排ガス浄化用触媒

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

粒子状担体に貴金属が担持された触媒において、該粒子状担体がジルコニア (ZrO_2) を主成分とする中心部とセリア (CeO_2) を主成分とする外皮部から構成され、かつ該粒子状担体における CeO_2 含有量が $40\text{mol}\%$ 以上 $65\text{mol}\%$ 以下であることを特徴とする、内燃機関の排ガス浄化用触媒。

【請求項2】

等電点がアルカリ側にある酸性で安定なセリアゾル及びジルコニアゾルの一方のゾルと、等電点が酸性側にあるアルカリ性で安定なセリアゾル及びジルコニアゾルの他方のゾルを混合して混合ゾルを得、その後、第1段階として、前記混合ゾルの pH を、該中心部を構成するジルコニアゾルの等電点に近い pH に調整して、凝集を開始させた後に、第2段階として、前記混合ゾルの pH を、該外皮部を構成するセリアゾルの等電点に近い pH に再調整し、既に凝集を始めているジルコニアゾルを核にして、前記セリアゾルを凝集、沈降させ、これを乾燥、焼成することによって、前記粒子状担体が製造されていることを特徴とする、請求項1に記載の内燃機関の排ガス浄化用触媒。

【請求項3】

前記混合ゾルの pH 調整の際に、酸性側に調整するときには、等電点を越えてより小さい pH まで pH を調整し、かつアルカリ性に調整するときには、等電点を越えてより大きい pH まで pH を調整することによって、該粒子状担体が製造されている、請求項2に記載の内燃機関の排ガス浄化用触媒。

【請求項 4】

前記粒子状担体における CeO_2 含有量は $45\text{ mol}\%$ 以上 $55\text{ mol}\%$ 以下であることを特徴とする、請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の内燃機関の排ガス浄化用触媒。

【請求項 5】

前記外皮部に、アルカリ土類金属、Y 及び希土類元素より選択された一種以上の元素が添加されることを特徴とする、請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の内燃機関の排ガス浄化用触媒。

【請求項 6】

前記外皮部に添加される元素は、Y 及び Nd の少なくとも一種以上であることを特徴とする、請求項 5 に記載の内燃機関の排ガス浄化用触媒。

10

【請求項 7】

前記中心部に、アルカリ土類金属、Y 及び希土類元素より選択された一種以上の元素が添加されることを特徴とする、請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載の内燃機関の排ガス浄化用触媒。

【請求項 8】

前記中心部に添加される元素は、Y であることを特徴とする、請求項 7 に記載の内燃機関の排ガス浄化用触媒。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、内燃機関より排出される排ガスを浄化する触媒に関する。

20

【背景技術】

【0002】

自動車等の内燃機関より排出される排ガスのうち、CO (一酸化炭素)、HC (炭化水素) は燃料の不完全燃焼に起因して発生し、又、NO_x (窒素酸化物) は空気中の窒素の高温酸化により発生する。CO、HC、NO_x の3成分を同時に浄化する触媒を三元触媒と呼んでおり、具体的には比表面積の大きなアルミナ等の金属酸化物担体に、Pt、Rh、Pd 等の貴金属を高分散に担持させた構成を取っている。

【0003】

上記三元触媒によってCO及びHCは酸化されNO_xは還元されるが、三元触媒が十分に作用するためには酸化性物質と還元性物質の化学量論比が当量であることが重要である。即ち内燃機関における空気/燃料の混合比が最適になっていることが重要であり、この最適状態をストイキ (理論空燃比) と呼んでいる。排ガス組成中の酸化性物質と還元性物質の化学量論比が当量でない場合には、リーン (燃料に対して空気が過剰) 又は、リッチ (空気に対して燃料が過剰) と呼ばれる状態となり、この場合の排ガスの浄化には酸化性物質あるいは還元性物質の添加により化学量論比を当量に補正することが望ましい。

30

【0004】

そこで近年の内燃機関における排ガス浄化用触媒では、排ガス中に含まれる酸素を吸蔵及び放出することが可能なセリア (CeO_2) 等のOSC能 (酸素吸蔵能) を有した助触媒を併用する機会が多い。OSC能を有した助触媒により酸化性物質である酸素を、吸蔵又は放出することで酸化性物質と還元性物質の化学量論比を当量に調整し、排ガスを浄化している。

40

【0005】

上記した助触媒としての CeO_2 にはOSC能を有しているだけではなく、 CeO_2 上に担持された貴金属との親和性が強いため、貴金属のシタリング (粒成長) を抑制する効果を発現する。しかしながら他の金属酸化物と比較した場合、 CeO_2 は1000以上の高温雰囲気下において凝集により粗大化するため比表面積が減少し、この凝集に伴い CeO_2 上に担持されている貴金属が移動してシタリングされるため、 CeO_2 自身の耐熱性を改良する手法が必要となっている。

【0006】

50

この耐熱性を改良するために、特許文献1においては、 CeO_2 と耐熱性に優れたジルコニア(ZrO_2)を焼成することにより得られた複合酸化物に貴金属を担持することが提案されている。又、特許文献2においては、 CeO_2 と耐熱性に優れた ZrO_2 からなり、か焼により得られた混合酸化物に貴金属を担持することが提案されている。

【0007】

【特許文献1】特開平10-194742号公報

【特許文献2】特開平6-279027号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

特許文献1及び2で提案されている技術では、 CeO_2 の近傍に耐熱性に優れた ZrO_2 が存在するため粒子状担体自身の耐熱性を向上させることができるが、該粒子状担体表面に存在する物質を CeO_2 のみに制御することは困難である。そのため相当量の ZrO_2 が該粒子状担体表面に存在し、この ZrO_2 表面上に担持された貴金属は CeO_2 表面上に担持された貴金属と比較して親和性が弱いため凝集による粗大化が起こりやすく、シンタリングの抑制効果が十分でない。よって、高温での排ガス浄化性能が十分に向上しない。

【0009】

そこで本発明では、 ZrO_2 を主成分とした中心部に CeO_2 を主成分とした外皮部を配する粒子状担体に貴金属を担持することで、 ZrO_2 による耐熱性向上効果と CeO_2 上に担持された貴金属のシンタリング抑制効果を同時に得ることのできる排ガス浄化触媒を提供する。

【課題を解決するための手段】

【0010】

上記課題を解決するために、本発明では粒子状担体に貴金属が担持された触媒において、該粒子状担体がジルコニア(ZrO_2)を主成分とする中心部とセリア(CeO_2)を主成分とする外皮部から構成され、かつ該粒子状担体における CeO_2 含有量が40mol%以上65mol%以下であることを特徴とする排ガス浄化用触媒を提供する。

ここで本発明では、粒子状担体は、等電点がアルカリ側にある酸性で安定なセリアゾル及びジルコニアゾルの一方のゾルと、等電点が酸性側にあるアルカリ性で安定なセリアゾル及びジルコニアゾルの他方のゾルを混合して混合ゾルを得、その後、第1段階として、前記混合ゾルのpHを、該中心部を構成するジルコニアゾルの等電点に近いpHに調整して、凝集を開始させた後に、第2段階として、前記混合ゾルのpHを、該外皮部を構成するセリアゾルの等電点に近いpHに再調整し、既に凝集を始めているジルコニアゾルを核にして凝集、沈降させ、これを乾燥、焼成することによって製造されたものであってよい。
また、混合ゾルのpH調整の際には、酸性側に調整するときには、等電点を超えてより小さいpHまでpHを調整し、かつアルカリ性に調整するときには、等電点を超えてより大きいpHまでpHを調整することができる。

【0011】

更に本発明では、前記粒子状担体における CeO_2 含有量を45mol%以上55mol%以下に規定することを特徴とする、排ガス浄化用触媒を提供する。

【0012】

本発明においては、前記外皮部にアルカリ土類金属、Y及び希土類元素より選択された一種以上の元素が添加されることを特徴とする、排ガス浄化用触媒を提供する。

【0013】

本発明においては、前記外皮部に添加される元素はY及びNdの少なくとも一種以上であることを特徴とする、排ガス浄化用触媒を提供する。

【0014】

本発明においては、前記中心部にアルカリ土類金属、Y及び希土類元素より選択された一種以上の元素が添加されることを特徴とする、排ガス浄化用触媒を提供する。

10

20

30

40

50

【 0 0 1 5 】

本発明においては、前記中心部に添加される元素はYであることを特徴とする、排ガス浄化用触媒を提供する。

【 0 0 1 6 】

本発明の粒子状担体において、該粒子状担体を作製するためのCeO₂ゾルとZrO₂ゾルの原料となるCeO₂粉末及びZrO₂粉末の粒子径は可能な限り小さいものを使用し、得られる該粒子状担体の粒子径を小さくしておく。該粒子状担体を小さくすることで比表面積は大きくなる。又、該粒子状担体に担持する貴金属においても粒径を小さくして比表面積を大きくしておく。

【 発明の効果 】

10

【 0 0 1 7 】

本発明のZrO₂を主成分とする中心部とCeO₂を主成分とする外皮部よりなる粒子状担体において、CeO₂の含有量を40mol%以上65mol%以下に規定することで、初めてZrO₂による該中心部が適度に大きくかつCeO₂は該外皮部が該中心部全体を覆い適度な厚さで層を形成することが可能となる。その結果、ZrO₂による耐熱性向上と貴金属との親和力が強く凝集を抑制するCeO₂による貴金属のシタリング抑制の両効果が同時に一定レベル以上で発現される。

【 0 0 1 8 】

更に前記粒子状担体におけるCeO₂含有量を45mol%以上55mol%以下に規定することで、ZrO₂による耐熱性向上と、貴金属との親和力が強く凝集を抑制するCeO₂による貴金属のシタリング抑制の両効果がより高いレベルで同時に発現される。

20

【 0 0 1 9 】

外皮部であるCeO₂へアルカリ土類金属、Y及び希土類元素より選択された一種以上の元素を添加することでCeO₂の格子歪が大きくなり、Ceイオンの3価から4価及び4価から3価への電子のやり取りが容易となる。Ceイオンの価数が変化する際にはCeO₂の格子サイズは大小に変化するため、酸素の吸蔵/放出特性が良くなりOSC能が向上した結果として触媒としての性能向上に寄与する。

【 0 0 2 0 】

ここで、外皮部であるCeO₂へ添加される元素はY及びNdの少なくとも一種以上であるときに、上記現象がより発現しやすくなる。

30

【 0 0 2 1 】

一方、中心部であるZrO₂にアルカリ土類金属、Y及び希土類元素より選択された一種以上の元素が添加されることで、理由が明確でないが耐熱性の向上に寄与している。

【 0 0 2 2 】

その際に、中心部であるZrO₂に添加される元素はYであるときに上記効果がより一層明確になる。

【 0 0 2 3 】

粒子状担体の比表面積を大きくすることは、同一重量で担持可能な貴金属量をより多くすることを可能とする。又、貴金属の比表面積を大きくすることは、同一重量で排気ガスと接触する面積をより大きくすることを可能とする。即ち、より少量の該粒子状担体と該貴金属の組み合わせで排ガス浄化性能の向上につなげることが可能である。

40

【 発明を実施するための最良の形態 】

【 0 0 2 4 】

本発明における最適な形態は図1に示すように、粒子状担体においてZrO₂より形成された中心部1に、外皮部2のCeO₂が該中心部1全体を適度な厚さで覆っており、この該粒子状担体に貴金属3(Pt)が担持されていることである。更に該粒子状担体の粒径は微小であることが好ましい。本構成の該粒子状担体に微小な貴金属3が担持されて成る排ガス浄化用触媒では、高温での耐久試験後においても優れた排ガス浄化性能を有することを確認した。尚、該粒子状担体を八ニカム基材にコートしたモノリス触媒においても同様の効果が得られる。

50

【0025】

本発明の粒子状担体の作製方法は、中心部を構成する成分を含む出発原料と外皮部を構成する成分を含む出発原料が異なる等電点を有していることが前提となり、凝集するタイミングをずらすことで該中心部と該外皮部の二層化状態のものが得られる。即ち酸性で安定なゾル（等電点はアルカリ側にある）とアルカリ性で安定なゾル（等電点は酸性側にある）を混合後、pHを酸性からアルカリ性の順、又はアルカリ性から酸性の順に2段階に分けて調整を行う。このpH調整には一般の酸性溶液及びアルカリ性溶液を用いることが可能である。酸性溶液としては硝酸、塩酸等が挙げられ、アルカリ性溶液としてはアンモニア水、水酸化ナトリウム等が挙げられる。これらの酸性溶液及びアルカリ性溶液を用い、第1段階として該中心部を構成する成分の等電点に近いpHに調整して凝集を開始させた後に、第2段階として該外皮部を構成する成分の等電点に近いpHに再調整し、既に凝集を始めている成分を核にして凝集、沈降させる。これを乾燥、焼成することにより該中心部と該外皮部からなる該粒子状担体を得られる。このとき各部位に元素を更に添加する場合は、添加したい部位と同じ液性で安定なゾル溶液を作製し、2種類のゾルに予め混合しておくことが好ましい。

10

【0026】

上記粒子状担体の中心部と外皮部をより明確に分けて二層化するには、pH調整の際に、酸性側に調整する場合は等電点を超えてより小さいpHまで、又、アルカリ性に調整する場合は等電点を超えてより大きいpHまで溶液を加えることが好ましい。このように互いの等電点を超えるまで溶液を加えることで、凝集を狙った成分を含んだゾルに対しては電気的中性な領域を通過するため確実に凝集が起こり、又、残りのゾルに対してはより安定な領域で存在することになるため、該中心部と該外皮部を構成する主成分の純度をより高くすることが可能となる。

20

【0027】

次に貴金属の担持は、粒子状担体を蒸留水に分散させ、貴金属溶液を添加、攪拌後に乾燥、焼成させることで可能である。ここで担持する貴金属としては、Pt、Pd、Rh、Ir、Auから選択される1種以上が好ましく、更にはPt、Pd、Rhの1種以上が好ましく、Ptが最適である。

【0028】

このようにして得られた排ガス浄化用触媒を1mm角のペレット状に成型し、耐久試験として表1に示した1000のリッチ雰囲気/リーン雰囲気ガスを60秒毎に交互に切り換えて5時間曝した。この耐久試験は、以下に記載する全実施例及び全比較例における評価前に共通に実施した。

30

【0029】

触媒性能の評価には表1のリッチ雰囲気/リーン雰囲気ガスを昇温させながら1Hzで交互に繰り返し流し、触媒通過後のガス中に含まれるC₃H₆の含有量が投入ガスの50%まで浄化により減少したときの温度を求めた(HC-T50)。又、OSC能(O₂mol%/CeO₂-1mol)については、CO(2%)/O₂(1%)を60秒で交互に切り換え、O₂流通時のCO₂発生量より算出した。

【0030】

更に比表面積はBET1点法、Pt粒径は-80のCOパルス吸着法により求めた。

40

【0031】

以下にCeO₂とZrO₂の最適含有量を検証する。尚以下で用いたCeO₂ゾル中のCeO₂粒子径及びZrO₂ゾル中のZrO₂粒子径は共に100nm以下であり、作製した粒子状担体の粒径は6μm以下である。又、担持されたPt粒子径は3nm以下であった。

【実施例1】

【0032】

触媒としての構成は、Pt(1wt%)/外皮部CeO₂-中心部ZrO₂とし、粒子状担体の組成は、CeO₂:ZrO₂=60:40(mol%)とする。評価項目は比表面積

50

、Pt粒子径、HC-T50、OSC能とする。

【0033】

酸性安定CeO₂ゾル(等電点pH=8.5、CeO₂含有量15wt%)、アルカリ性安定ZrO₂ゾル(等電点pH=3.5、ZrO₂含有量10.2wt%)を、CeO₂:ZrO₂=60:40(mol%)になるように混合し、この混合ゾルにpH=3.0になるまでHNO₃水溶液を添加後、pH=11.0になるまでNH₃水溶液を添加した。その後120で24時間乾燥し、700で5時間焼成した。

【0034】

このようにして得られた粒子状担体を6倍の重量の蒸留水に分散し、Ptが重量にして1wt%となるようにジニトロジアミン白金水溶液(Pt4.4wt%)を添加し1時間攪拌後、120で24時間乾燥し、500で2時間焼成した。この製法で得られた触媒を1mm角のペレット状に成型して評価に用いた。

10

【実施例2】

【0035】

触媒としての構成は、Pt(1wt%)/外皮部CeO₂+Y₂O₃-中心部ZrO₂+Y₂O₃とし、粒子状担体の組成は、CeO₂:ZrO₂:Y₂O₃=45:52:3(mol%)とする。評価項目は比表面積、Pt粒子径、HC-T50とする。尚、Yは酸化物として添加する。

【0036】

酸性安定CeO₂ゾル(等電点pH=8.5、CeO₂含有量15wt%)、アルカリ性安定ZrO₂ゾル(等電点pH=3.5、ZrO₂含有量10.2wt%)、Y₂O₃ゾル(Y₂O₃含有量15wt%)を、CeO₂:ZrO₂:Y₂O₃=45:52:3(mol%)となるように混合し、この混合ゾルにpH=3.0になるまでHNO₃水溶液を添加後、pH=11.0になるまでNH₃水溶液を添加した。その後120で24時間乾燥し、700で5時間焼成した。

20

【0037】

このようにして得られた粒子状担体を6倍の重量の蒸留水に分散し、Ptが重量にして1wt%となるようにジニトロジアミン白金水溶液(Pt4.4wt%)を添加し1時間攪拌後、120で24時間乾燥し、500で2時間焼成した。この製法で得られた触媒を1mm角のペレット状に成型して評価に用いた。

30

【実施例3】

【0038】

触媒としての構成は、Pt(1wt%)/外皮部CeO₂+Y₂O₃-中心部ZrO₂+Y₂O₃とし、粒子状担体の組成は、CeO₂:ZrO₂:Y₂O₃=50:47:3(mol%)とする。評価項目は比表面積、Pt粒子径、HC-T50とする。尚、Yは酸化物として添加する。

【0039】

酸性安定CeO₂ゾル(等電点pH=8.5、CeO₂含有量15wt%)、アルカリ性安定ZrO₂ゾル(等電点pH=3.5、ZrO₂含有量10.2wt%)、Y₂O₃ゾル(Y₂O₃含有量15wt%)を、CeO₂:ZrO₂:Y₂O₃=50:47:3(mol%)になるように混合し、この混合ゾルにpH=3.0になるまでHNO₃水溶液を添加後、pH=11.0になるまでNH₃水溶液を添加した。その後120で24時間乾燥し、700で5時間焼成した。

40

【0040】

このようにして得られた粒子状担体を6倍の重量の蒸留水に分散し、Ptが重量にして1wt%となるようにジニトロジアミン白金水溶液(Pt4.4wt%)を添加し1時間攪拌後、120で24時間乾燥し、500で2時間焼成した。この製法で得られた触媒を1mm角のペレット状に成型して評価に用いた。

【実施例4】

【0041】

50

触媒としての構成は、Pt (1wt%) / 外皮部 CeO₂ + Y₂O₃ - 中心部 ZrO₂ + Y₂O₃ とし、粒子状担体の組成は、CeO₂ : ZrO₂ : Y₂O₃ = 55 : 42 : 3 (mol%) とする。評価項目は比表面積、Pt 粒子径、HC - T50 とする。尚、Y は酸化物として添加する。

【0042】

酸性安定 CeO₂ ゼル (等電点 pH = 8.5、CeO₂ 含有量 15wt%)、アルカリ性安定 ZrO₂ ゼル (等電点 pH = 3.5、ZrO₂ 含有量 10.2wt%)、Y₂O₃ ゼル (Y₂O₃ 含有量 15wt%) を、CeO₂ : ZrO₂ : Y₂O₃ = 55 : 42 : 3 (mol%) になるように混合し、この混合ゼルに pH = 3.0 になるまで HNO₃ 水溶液を添加後、pH = 11.0 になるまで NH₃ 水溶液を添加した。その後 120 で 24 時間乾燥し、700 で 5 時間焼成した。

10

【0043】

このようにして得られた粒子状担体を 6 倍の重量の蒸留水に分散し、Pt が重量にして 1wt% となるようにジニトロジアミン白金水溶液 (Pt 4.4wt%) を添加し 1 時間攪拌後、120 で 24 時間乾燥し、500 で 2 時間焼成した。この製法で得られた触媒を 1mm 角のペレット状に成型して評価に用いた。

〔比較例 1〕

【0044】

触媒としての構成は、Pt (1wt%) / ZrO₂ とし、粒子状担体は ZrO₂ 粉末のみとする。評価項目は比表面積、Pt 粒子径、HC - T50 とする。

20

【0045】

ZrO₂ 粉末を 6 倍の重量の蒸留水に分散し、Pt が重量にして 1wt% となるようにジニトロジアミン白金水溶液 (Pt 4.4wt%) を添加し 1 時間攪拌後、120 で 24 時間乾燥し、500 で 2 時間焼成した。この製法で得られた触媒を 1mm 角のペレット状に成型して評価に用いた。

〔比較例 2〕

【0046】

触媒としての構成は、Pt (1wt%) / 外皮部 CeO₂ + Y₂O₃ - 中心部 ZrO₂ + Y₂O₃ とし、粒子状担体の組成は、CeO₂ : ZrO₂ : Y₂O₃ = 25 : 72 : 3 (mol%) とする。評価項目は比表面積、Pt 粒子径、HC - T50 とする。尚、Y は酸化物として添加する。

30

【0047】

酸性安定 CeO₂ ゼル (等電点 pH = 8.5、CeO₂ 含有量 15wt%)、アルカリ性安定 ZrO₂ ゼル (等電点 pH = 3.5、ZrO₂ 含有量 10.2wt%)、Y₂O₃ ゼル (Y₂O₃ 含有量 15wt%) を、CeO₂ : ZrO₂ : Y₂O₃ = 25 : 72 : 3 (mol%) になるように混合し、この混合ゼルに pH = 3.0 になるまで HNO₃ 水溶液を添加後、pH = 11.0 になるまで NH₃ 水溶液を添加した。その後 120 で 24 時間乾燥し、700 で 5 時間焼成した。

【0048】

このようにして得られた粒子状担体を 6 倍の重量の蒸留水に分散し、Pt が重量にして 1wt% となるようにジニトロジアミン白金水溶液 (Pt 4.4wt%) を添加し 1 時間攪拌後、120 で 24 時間乾燥し、500 で 2 時間焼成した。この製法で得られた触媒を 1mm 角のペレット状に成型して評価に用いた。

40

〔比較例 3〕

【0049】

触媒としての構成は、Pt (1wt%) / 外皮部 CeO₂ + Y₂O₃ - 中心部 ZrO₂ + Y₂O₃ とし、粒子状担体の組成は、CeO₂ : ZrO₂ : Y₂O₃ = 75 : 22 : 3 (mol%) とする。評価項目は比表面積、Pt 粒子径、HC - T50 とする。尚、Y は酸化物として添加する。

【0050】

50

酸性安定 CeO_2 ゾル (等電点 $\text{pH} = 8.5$ 、 CeO_2 含有量 $15 \text{ wt}\%$)、アルカリ性安定 ZrO_2 ゾル (等電点 $\text{pH} = 3.5$ 、 ZrO_2 含有量 $10.2 \text{ wt}\%$)、 Y_2O_3 ゾル (Y_2O_3 含有量 $15 \text{ wt}\%$) を、 $\text{CeO}_2 : \text{ZrO}_2 : \text{Y}_2\text{O}_3 = 75 : 22 : 3$ ($\text{mol}\%$) になるように混合し、この混合ゾルに $\text{pH} = 3.0$ になるまで HNO_3 水溶液を添加後、 $\text{pH} = 11.0$ になるまで NH_3 水溶液を添加した。その後 120°C で 24 時間乾燥し、 700°C で 5 時間焼成した。

【0051】

このようにして得られた粒子状担体を 6 倍の重量の蒸留水に分散し、 Pt が重量にして $1 \text{ wt}\%$ となるようにジニトロジアミン白金水溶液 ($\text{Pt} 4.4 \text{ wt}\%$) を添加し 1 時間攪拌後、 120°C で 24 時間乾燥し、 500°C で 2 時間焼成した。この製法で得られた触媒を 1 mm 角のペレット状に成型して評価に用いた。

〔比較例 4〕

【0052】

触媒としての構成は、 Pt ($1 \text{ wt}\%$) / CeO_2 とし、粒子状担体は CeO_2 粉末のみとする。評価項目は比表面積、 Pt 粒子径、 HC-T50 とする。

【0053】

CeO_2 粉末を 6 倍の重量の蒸留水に分散し、 Pt が重量にして $1 \text{ wt}\%$ となるようにジニトロジアミン白金水溶液 ($\text{Pt} 4.4 \text{ wt}\%$) を添加し 1 時間攪拌後、 120°C で 24 時間乾燥し、 500°C で 2 時間焼成した。この製法で得られた触媒を 1 mm 角のペレット状に成型して評価に用いた。

【0054】

実施例 1 から 4 及び比較例 1 から 4 についての評価結果を表 2 及び図 2 から 4 に示す。表 2 には CeO_2 含有量による SSA (比表面積)、 Pt 粒子径そして触媒性能の目安となる HC-T50 をまとめた。又、図 2 には CeO_2 含有量と SSA の関係を、図 3 には CeO_2 含有量と Pt 粒子径の関係を、そして図 4 には CeO_2 含有量と HC-T50 の関係をまとめた。

【0055】

実施例 1 の粒子状担体は CeO_2 と ZrO_2 のみから構成され、又、実施例 2 から 4 及び比較例 1 から 4 の粒子状担体は CeO_2 と ZrO_2 から構成された外皮部と中心部の各々に Y_2O_3 を添加して検討した。よって実施例 1 と実施例 2 から 4 及び比較例 1 から 4 のデータを単純に比較することができないため、図 2 から 4 には実施例 1 の結果は記載しない。

【0056】

表 2 に示した結果より、実施例 1 では Y_2O_3 の添加なしでも比較例より HC-T50 が低くなっていることが確認できるが、 Y_2O_3 を添加することで比表面積はより大きく、 Pt 粒子径はより小さく、そして HC-T50 はより低くなり、すべての評価項目において向上していることが分かる。又、図 3 及び 4 より、粒子状担体における CeO_2 の含有量が $40 \text{ mol}\%$ 以上 $65 \text{ mol}\%$ のとき、 ZrO_2 による耐熱性向上と、 CeO_2 による貴金属のシタリング抑制の両効果が同時に一定レベル以上で発現され、更に CeO_2 による OSC 能も寄与することから、排ガス浄化用触媒として優れた特性が得られることが分かる。その中でも図 4 から分かるように、 Y_2O_3 が $3 \text{ mol}\%$ 添加された粒子状担体において CeO_2 含有量が $45 \text{ mol}\%$ 以上 $55 \text{ mol}\%$ 以下のときに HC-T50 が最も低くなり、触媒として優れている。

【0057】

以下に添加元素による効果を検証する。尚以下で用いた CeO_2 ゾル中の CeO_2 粒子径及び ZrO_2 ゾル中の ZrO_2 粒子径は共に 100 nm 以下であり、作製した粒子状担体の粒径は $5 \mu\text{m}$ 以下である。又、担持された Pt 粒子径は 3 nm 以下であった。

【実施例 5】

【0058】

触媒としての構成は、 Pt ($1 \text{ wt}\%$) / 外皮部 $\text{CeO}_2 + \text{Nd}_2\text{O}_3 + \text{Y}_2\text{O}_3$ - 中心

10

20

30

40

50

部 $ZrO_2 + Y_2O_3$ とし、該粒子状担体の組成は、 $CeO_2 : ZrO_2 : Y_2O_3 : Nd_2O_3 = 58 : 38 : 2 : 2$ (mol%) とする。調査項目は比表面積、Pt 粒子径、HC-T50、OSC 能とする。尚、Y 及び Nd は酸化物として添加する。

【0059】

酸性安定 CeO_2 ゾル (等電点 $pH = 8.5$ 、 CeO_2 含有量 15wt%)、アルカリ性安定 $Y_2O_3 - ZrO_2$ 複合ゾル (Y_2O_3 含有量 5wt%、複合ゾル含有量 10.2wt%)、硝酸ネオジウムを、 $CeO_2 : ZrO_2 : Y_2O_3 : Nd_2O_3 = 58 : 38 : 2 : 2$ (mol%) になるように混合し、この混合ゾルに $pH = 3.0$ になるまで HNO_3 水溶液を添加後、 $pH = 11.0$ になるまで NH_3 水溶液を添加した。その後 120 で 24 時間乾燥し、700 で 5 時間焼成した。

10

【0060】

このようにして得られた粒子状担体を 6 倍の重量の蒸留水に分散し、Pt が重量にして 1wt% となるようにジニトロジアミン白金水溶液 (Pt 4.4wt%) を添加し 1 時間攪拌後、120 で 24 時間乾燥し、500 で 2 時間焼成した。この製法で得られた触媒を 1mm 角のペレット状に成型して評価に用いた。

【実施例 6】

【0061】

触媒としての構成は、Pt (1wt%) / 外皮部 $CeO_2 + Y_2O_3$ - 中心部 $CeO_2 + ZrO_2 + Y_2O_3$ とし、該粒子状担体の組成は、 $CeO_2 : ZrO_2 : Y_2O_3 = 58 : 38 : 4$ (mol%) とする。調査項目は比表面積、Pt 粒子径、HC-T50、OSC 能とする。尚、Y は酸化物として添加する。

20

【0062】

酸性安定 CeO_2 ゾル (等電点 $pH = 8.5$ 、 CeO_2 含有量 15wt%)、アルカリ性安定 $Y_2O_3 - ZrO_2$ 複合ゾル (Y_2O_3 含有量 5wt%、複合ゾル含有量 10.2wt%)、 Y_2O_3 ゾル (Y_2O_3 含有量 15wt%) を、 $CeO_2 : ZrO_2 : Y_2O_3 = 58 : 38 : 4$ (mol%) になるように混合し、この混合ゾルに $pH = 3.0$ になるまで HNO_3 水溶液を添加後、 $pH = 11.0$ になるまで NH_3 水溶液を添加した。その後 120 で 24 時間乾燥し、700 で 5 時間焼成した。

【0063】

このようにして得られた粒子状担体を 6 倍の重量の蒸留水に分散し、Pt が重量にして 1wt% となるようにジニトロジアミン白金水溶液 (Pt 4.4wt%) を添加し 1 時間攪拌後、120 で 24 時間乾燥し、500 で 2 時間焼成した。この製法で得られた触媒を 1mm 角のペレット状に成型して評価に用いた。

30

〔比較例 5〕

【0064】

触媒としての構成は、Pt (1wt%) / $CeO_2 + ZrO_2 + Nd_2O_3$ とし、粒子状担体の組成は、 $CeO_2 : ZrO_2 : Nd_2O_3 = 58 : 38 : 4$ (mol%) とする。調査項目は比表面積、Pt 粒子径、HC-T50、OSC 能とする。尚、Nd は酸化物として添加する。

【0065】

蒸留水に硝酸セリウム、オキシ硝酸ジルコニウム、硝酸ネオジウムを、 $Ce : Zr : Nd = 58 : 38 : 4$ (mol%) になるように混合し、攪拌、溶解し、 $pH = 9.0$ となるまで NH_3 水溶液を添加した。その後 120 で 24 時間乾燥し、700 で 5 時間焼成した。

40

【0066】

このようにして得られた粒子状担体を 6 倍の重量の蒸留水に分散し、Pt が重量にして 1wt% となるようにジニトロジアミン白金水溶液 (Pt 4.4wt%) を添加し 1 時間攪拌後、120 で 24 時間乾燥し、500 で 2 時間焼成した。この製法で得られた触媒を 1mm 角のペレット状に成型して評価に用いた。

〔比較例 6〕

50

【0067】

触媒としての構成は、Pt (1wt%) / CeO₂ + ZrO₂ + Y₂O₃とし、粒子状担体の組成は、CeO₂ : ZrO₂ : Y₂O₃ = 58 : 38 : 4 (mol%)とする。調査項目は比表面積、Pt粒子径、HC-T50、OSC能とする。尚、Yは酸化物として添加する。

【0068】

蒸留水に硝酸セリウム、オキシ硝酸ジルコニウム、硝酸イットリウムを、Ce : Zr : Y = 58 : 38 : 4 (mol%)になるように混合し、攪拌、溶解し、pH = 9.0となるまでNH₃水溶液を添加した。その後120℃で24時間乾燥し、700℃で5時間焼成した。

10

【0069】

このようにして得られた粒子状担体を6倍の重量の蒸留水に分散し、Ptが重量にして1wt%となるようにジニトロジアミン白金水溶液 (Pt 4.4wt%) を添加し1時間攪拌後、120℃で24時間乾燥し、500℃で2時間焼成した。この製法で得られた触媒を1mm角のペレット状に成型して評価に用いた。

【0070】

表3及び図5から8を用いて実施例1と実施例5、6及び比較例5、6との結果について以下にまとめる。表3には外皮部と中心部よりなる粒子状担体の各部位に元素を添加した場合と複合酸化物担体に元素を添加した場合のSSA (比表面積)、Pt粒子径、OSC能そして触媒性能の目安となるHC-T50をまとめた。又、図5には担体構成と添加元素によるSSAの違いを、図6には担体構成と添加元素によるPt粒子径の違いを、図7には担体構成と添加元素によるOSC能の違いを、そして図8には担体構成と添加元素によるHC-T50の違いをまとめた。

20

【0071】

まず実施例5及び6と実施例1についてまとめる。実施例6の粒子状担体は、実施例1の粒子状担体の外皮部と中心部にY₂O₃を添加した構成である。実施例6は、実施例1と比較してPtのシンタリングが更に抑制されてPt粒子径は10nm以下とより小さく、又、OSC能もより向上した結果、触媒性能を示すHC-T50もより低い温度となっている。又、実施例5では該粒子状担体の該外皮部と該中心部にY₂O₃を添加し該外皮部には更にNd₂O₃を添加している。Nd₂O₃を添加した結果、実施例5は実施例6よりPt粒子径が更に小さくなりOSC能もより向上し、触媒性能を示すHC-T50もより低い温度となっている。以上より、排ガス浄化用触媒の担体においては外皮部にはY₂O₃とNd₂O₃が添加されおり、かつ中心部にはY₂O₃が添加されている方が触媒性能はより優れていることが分かる。YとNd以外では、Mg、Ca、Sr、Baのアルカリ土類金属及びLa、Pr、Sm、Eu、Gdの希土類元素の添加によっても同様な効果が得られる。

30

【0072】

次に実施例5及び6と比較例5及び6についてまとめる。OSC能では差が確認できないが、実施例5及び6では粒子状担体の外皮部の主成分がCeO₂であるためPtのシンタリングがより抑制されてPt粒子径は10nm以下と小さい。結果として触媒性能を示すHC-T50はより低い温度となり、排ガス浄化用触媒の担体としては複数の酸化物が一体となったものより、外皮部と中心部の構成をとっている方が高温特性は優れていることが分かる。

40

【0073】

【表 1】

表1 ガス成分

	N ₂ (%)	CO ₂ (%)	NO (ppm)	CO (%)	C ₃ H ₆ (ppmC)*1	H ₂ (%)	O ₂ (%)	H ₂ O (%)
リッチガス	bal.	10	2200	2.80	2500	0.27	0.77	10
リーンガス	bal.	10	2200	0.81	2500	0.00	1.70	10

*1:炭素の量のみの濃度

【 0 0 7 4 】

【表 2】

10

表2 CeO₂とZrO₂の最適含有量の検討結果

	CeO ₂ 量 (mol%)	SSA*1 (m ² /g)	Pt粒子径 (nm)	HC-T50 (°C)
実施例1	60	18	15	287
実施例2	45	26	9	255
実施例3	50	25	9	256
実施例4	55	23	8	258
比較例1	0	28	53	301
比較例2	25	25	46	297
比較例3	75	12	17	289
比較例4	100	9	21	291

*1: BET1点法により求めた比表面積

注) 実施例1のみY₂O₃の添加をしておらず組成が異なることから図2から4には記載しない

20

【 0 0 7 5 】

【表 3】

表3 添加元素による効果の検討結果

	組成	SSA*1 (m ² /g)	Pt粒子径 (nm)	OSC (O ₂ mol/Cemol)	HC-T50 (°C)
実施例5	外皮 (Ce,Nd,Y)O _x - 中心部 (Zr,Y)O _x	27	7	1.2	251
実施例6	外皮 (Ce,Y)O _x - 中心部 (Zr,Y)O _x	28	9	1.0	255
参考(実施例1)	外皮 CeO ₂ - 中心部 ZrO ₂	18	15	0.5	287
比較例5	(Ce,Zr,Nd)O _x	25	17	1.2	281
比較例6	(Ce,Zr,Y)O _x	27	16	1.2	283

*1: BET1点法により求めた比表面積

30

【図面の簡単な説明】

【 0 0 7 6 】

【図 1】本発明の担体形状と貴金属の担持状態を示す概略図である。

【図 2】CeO₂量による比表面積の変化を示す図である。

40

【図 3】CeO₂量によるPt粒子径の変化を示す図である。【図 4】CeO₂量による触媒性能(HC-T50)を示す図である。

【図 5】添加元素による比表面積の変化を示す図である。

【図 6】添加元素によるPt粒子径の変化を示す図である。

【図 7】添加元素による触媒性能(OSC能)を示す図である。

【図 8】添加元素による触媒性能(HC-T50)を示す図である。

【符号の説明】

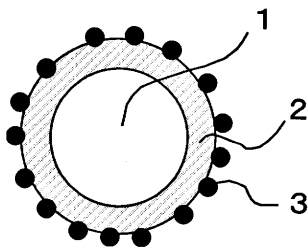
【 0 0 7 7 】

- 1 粒子状担体中心部
- 2 粒子状担体外皮部

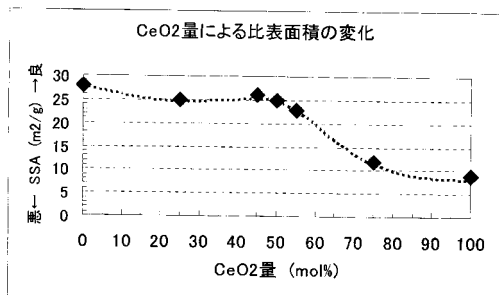
50

3 貴金属

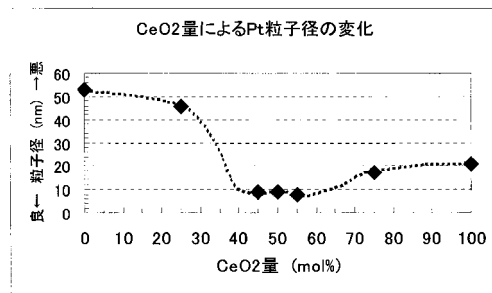
【図1】



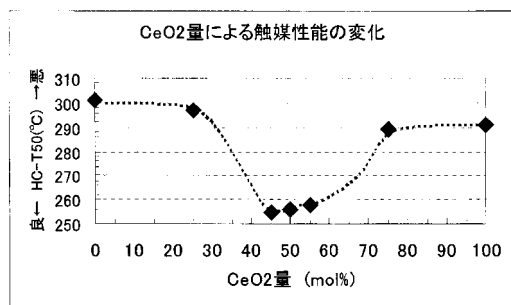
【図2】



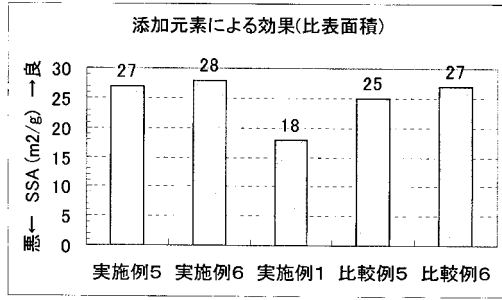
【図3】



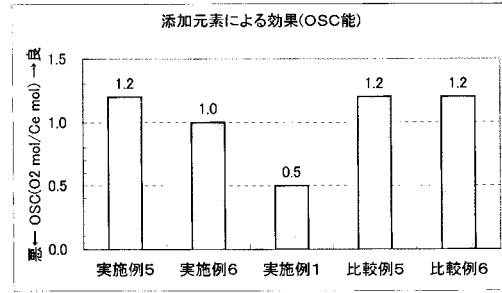
【図4】



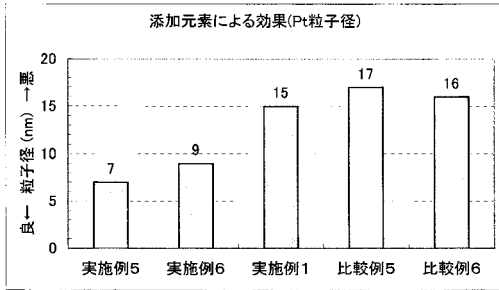
【 図 5 】



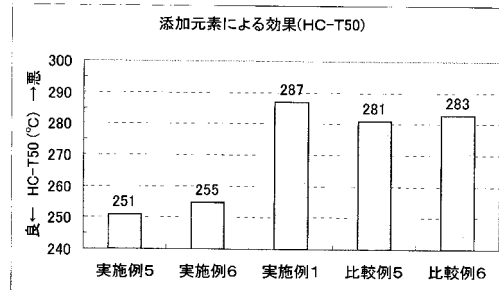
【 図 7 】



【 図 6 】



【 図 8 】



フロントページの続き

審査官 後藤 政博

- (56)参考文献 特開2004-074138(JP,A)
特開2004-141833(JP,A)
特開2003-277060(JP,A)
特公昭60-050721(JP,B2)
特開2002-110261(JP,A)
特開2001-348223(JP,A)
特開平10-194742(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B01J 21/00 - 38/74
C01G 25/02
C01F 17/00