

(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2009-233580

(P2009-233580A)

(43) 公開日 平成21年10月15日(2009.10.15)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
B O 1 J 37/02 (2006.01)	B O 1 J 37/02 1 O 1 C	3 G O 9 1
B O 1 J 37/03 (2006.01)	B O 1 J 37/03 Z A B A	4 D O 4 8
B O 1 J 37/08 (2006.01)	B O 1 J 37/08	4 G 1 6 9
B O 1 J 23/63 (2006.01)	B O 1 J 23/56 3 O 1 A	
B O 1 D 53/94 (2006.01)	B O 1 D 53/36 1 O 4 A	

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 15 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2008-83214 (P2008-83214)
 (22) 出願日 平成20年3月27日 (2008.3.27)

(71) 出願人 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 100067828
 弁理士 小谷 悦司
 (74) 代理人 100115381
 弁理士 小谷 昌崇
 (74) 代理人 100099955
 弁理士 樋口 次郎
 (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

最終頁に続く

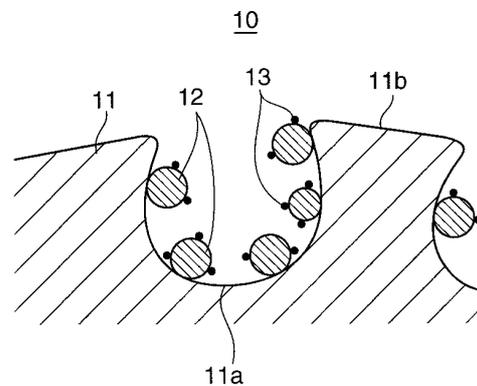
(54) 【発明の名称】 排気ガス浄化用触媒、及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 高温の排気ガスに晒されても、酸素吸蔵材であるCeZr系複合酸化物のシタリングを抑制し、長期間にわたって、触媒活性が低下しにくい排気ガス浄化用触媒、及びその製造方法を提供することを目的とする。

【解決手段】 エンジンの排気通路に配設される排気ガス浄化用触媒10であって、多孔質性のアルミナ粒子11と、酸素吸蔵性CeZr系複合酸化物12及び触媒貴金属13を含有する触媒材とを含有し、前記触媒材が、前記アルミナ粒子11の細孔11a内に担持されていることを特徴とする排気ガス浄化用触媒を用いる。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

エンジンの排気通路に配設される排気ガス浄化用触媒であって、
多孔質性のアルミナ粒子と、
酸素吸蔵性 C e Z r 系複合酸化物及び触媒貴金属を含む触媒材とを含有し、
前記触媒材が、前記アルミナ粒子の細孔内に担持されていることを特徴とする排気ガス
浄化用触媒。

【請求項 2】

前記触媒材が、多孔質性を有する請求項 1 に記載の排気ガス浄化用触媒。

【請求項 3】

C e、Z r、及び触媒貴金属を含有する酸性溶液で、多孔質性のアルミナ粒子を湿潤さ
せる湿潤工程と、

前記酸性溶液で湿潤された前記アルミナ粒子を、C e、Z r、及び前記触媒貴金属が析
出しない程度まで乾燥させる第 1 乾燥工程と、

前記乾燥させたアルミナ粒子に、塩基性溶液を添加することにより、C e、Z r、及び
触媒貴金属を含有する水酸化物を共沈させる共沈工程と、

前記共沈工程の後、前記アルミナ粒子を乾燥させる第 2 乾燥工程と、

前記第 2 乾燥工程の後、前記アルミナ粒子を焼成する焼成工程とを備えることを特徴と
する排気ガス浄化用触媒の製造方法。

【請求項 4】

前記酸性溶液が、水溶性の有機発泡剤をさらに含有する請求項 3 に記載の排気ガス浄化
用触媒の製造方法。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明は、エンジンから排出される排気ガスを浄化するための排気ガス浄化用触媒、及
びその製造方法に関する。

【背景技術】**【0002】**

エンジンから排出される排気ガスを浄化するための排気ガス浄化用触媒としては、例え
ば、三元触媒 (Three-Way Catalyst : T W C)、窒素酸化物トラップ (Lean NOx Trap :
L N T) 触媒、ディーゼル用酸化触媒 (Diesel Oxidation Catalyst : D O C)、及びパ
テキュレート酸化燃焼触媒等が挙げられる。

【0003】

このような排気ガス浄化用触媒には、酸素吸蔵放出能を有する酸素吸蔵 (Oxygen Stora
ge Capacity : O S C) 材が含有されていることが多い。三元触媒の代表的な構成として
は、例えば、触媒貴金属を担持した、アルミナ粒子等の耐熱性高比表面積粒子や酸素吸蔵
材粒子等を含有する触媒層をハニカム状担体に形成してなるものが挙げられる。このよう
な三元触媒は、排気ガス中の炭化水素 (H C) 及び一酸化炭素 (C O) を酸化し、また、
窒素酸化物 (N O x) を還元して、それらを水、二酸化炭素、及び窒素に変換することに
よって、排気ガスを浄化するものである。また、このような三元触媒において酸素吸蔵材
は、排気ガスの空燃比がリーンであるときには、排気ガス中の酸素を吸蔵して、N O x を
窒素に還元するために働く。また、排気ガスの空燃比がリッチであるときには、吸蔵され
ている酸素を放出して、排気ガス中の H C 成分及び C O をそれぞれ水及び二酸化炭素に酸
化するために働く。

【0004】

しかしながら、酸素吸蔵材を含有する排気ガス浄化用触媒は、高温の排気ガスに晒され
ていると、酸素吸蔵材がシンタリングして、酸素吸蔵材の比表面積が小さくなりやすく、
その結果、上記のような酸素吸蔵材によって排気ガスの浄化を高める作用を発揮しにくく
なるという問題があった。

10

20

30

40

50

【0005】

このことは、酸素吸蔵材として用いられる酸化セリウム (CeO_2) の耐熱性が低いことによると考えられる。このため、酸素吸蔵材として、セリウム (Ce) 以外の金属を添加して得られた複合酸化物を用いて、酸素吸蔵材の耐熱性を高めることが検討されている。具体的には、例えば、ジルコニウム (Zr) を添加して、 Ce と Zr とを固溶状態を含む CeZr 複合酸化物や、 Ce 以外の希土類金属、例えば、ネオジム (Nd) をさらに添加して、 Ce と Zr と Nd とを固溶状態を含む CeZrNd 複合酸化物等が挙げられる。

【0006】

しかしながら、このような複合酸化物であっても、耐熱性は充分ではなく、高温の排気ガスに長時間晒されていると、次第にシンタリングして比表面積が低下するので、排気ガスの浄化性能の低下を十分に抑制することはできなかった。

10

【0007】

そこで、排気ガス用浄化触媒として、耐熱性の高いアルミナと酸素吸蔵材である CeZr 系複合酸化物との複合材を用いることが考えられる。このような複合材の一例として、例えば、下記特許文献1には、 Ce 、 Zr 及び触媒貴金属等を含有する水溶液にアルミナ粉末を含浸させ、乾燥、焼成して得られる触媒が記載されている。また、下記特許文献2には、アルミニウム (Al)、 Ce 、 Zr 及び触媒貴金属等を含有する水溶液から水酸化物を共沈させ、この水酸化物を焼成することによって得られる触媒が記載されている。下記特許文献3には、ランタン (La) と Al とを含有する水溶液をアルミナ粉末の細孔中に浸み込ませて該細孔壁に固定し、乾燥、焼成する含浸法によって得られる触媒が記載されている。

20

【特許文献1】特開昭59-209646号公報

【特許文献2】特開平10-182155号公報

【特許文献3】特開2006-35153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によれば、 Ce 、 Zr 及び触媒貴金属等を含有する水溶液にアルミナ粉末を含浸させ、乾燥、焼成することによって、アルミナ、セリア (CeO_2)、ジルコニア (ZrO_2)、及び触媒貴金属等が担持された触媒が得られることが開示されている。しかしながら、この触媒は、酸素吸蔵材のシンタリングを抑制する効果が高くなく、耐熱性が高くはなかった。

30

【0009】

このことは、特許文献1に記載の方法で得られた触媒が、実際には、図3に示すような構成の触媒になるためであると考えられる。図3に示す排気ガス浄化用触媒20は、 Ce 、 Zr 及び触媒貴金属等を含有する水溶液を多孔質性のアルミナ粒子に含浸させ、共沈操作を行うことなく、そのまま乾燥、焼成することによって製造されたものである。極微細な CeO_2 粒子22と ZrO_2 粒子23とがアルミナ粒子21の細孔21a内や表面21b上に分散して担持されている触媒になると考えられる。すなわち、数十 μm の粒径を有するアルミナ粒子21に、 CeZr 系複合酸化物粒子ではなく、極微細な CeO_2 粒子22と ZrO_2 粒子23とが各々担持されている触媒になる。したがって、高温の排気ガスに晒されると、 CeO_2 粒子22同士、 ZrO_2 粒子23同士、 CeO_2 粒子22と ZrO_2 粒子23との各粒子間のシンタリングが発生しやすい。特に、アルミナ粒子21の比表面積が低い場合、細孔21aの領域が少なく、表面21bの領域が多くなるので、 CeO_2 粒子22や ZrO_2 粒子23がアルミナ粒子21の表面21b上を転動しやすく、シンタリングがより発生しやすい。また、 CeO_2 粒子22及び ZrO_2 粒子23の各粒子に触媒貴金属24がそれぞれ担持されているので、 CeO_2 粒子22及び ZrO_2 粒子23のシンタリングが発生する際、触媒貴金属24を取り込んで固溶され、触媒活性も低下することになる。

40

【0010】

50

また、特許文献2によれば、Al、Ce、Zr及び触媒貴金属を含有する水溶液から水酸化物を共沈させ、この水酸化物を焼成することによって、AlとCeとZrとが均一に分散した複合酸化物が得られることが開示されている。しかしながら、特許文献2に記載の方法で得られた触媒は、実際には、図4に示すような構成の触媒になると考えられる。図4に示す排気ガス浄化用触媒30は、AlはCe及びZrと固溶しないことから、触媒貴金属33が担持された、アルミナ粒子31、CeO₂粒子、ZrO₂粒子、及びCeZr複合酸化物粒子32等が略均一に混合されたものになると考えられる。すなわち、数十nmの一次粒径を有するアルミナ粒子31と同程度の一次粒径を有するCeZr複合酸化物粒子32等とがそれぞれ略均一に分散した形態の触媒になる。よって、アルミナ粒子31が立体障害となって、CeZr複合酸化物粒子32のシンタリングをある程度抑制できるが、その抑制効果は充分ではなく、また、CeZr複合酸化物粒子32が複数のアルミナ粒子によって閉じ込められた状態で存在することから、CeZr複合酸化物粒子32の酸素吸蔵性能を十分に発揮できないおそれがあった。

10

【0011】

特許文献3によれば、LaとAlとを含有する水溶液をアルミナ粒子の細孔中に浸み込ませて該細孔壁に固定し、乾燥、焼成する含浸法によって、アルミナ粒子の細孔内に選択的にLaとAlとを含む複合酸化物を担持した触媒が得られることが開示されている。

【0012】

この含浸法を、仮に、LaとAlとを含有する水溶液の代わりにCeとZrとを含有する水溶液を用いて行えば、アルミナ粒子の細孔内に選択的にCeとZrとを含むCeZr複合酸化物を担持した触媒が得られるとも考えられる。しかしながら、実際には、構成金属を含有する水溶液を共沈操作することなく、そのまま乾燥、焼成することによって得られているので、特許文献1と同様、CeZr複合酸化物粒子ではなく、極微細なCeO₂粒子とZrO₂粒子とが形成されるにすぎないと考えられる。よって、アルミナ粉末の細孔内に選択的に極微細なCeO₂粒子とZrO₂粒子とが担持されたものが形成されたとしても、CeO₂粒子とZrO₂粒子とがシンタリングしやすく、また、シンタリング時に触媒貴金属が取り込まれることによって発生する触媒活性の低下も抑制できない。

20

【0013】

本発明は、高温の排気ガスに晒されても、酸素吸蔵材であるCeZr系複合酸化物のシンタリングを抑制し、長期間にわたって、触媒活性が低下しにくい排気ガス浄化用触媒を提供することである。

30

【課題を解決するための手段】

【0014】

本発明の排気ガス浄化用触媒は、エンジンの排気通路に配設される排気ガス浄化用触媒であって、多孔質性のアルミナ粒子と、酸素吸蔵性CeZr系複合酸化物及び触媒貴金属を含む触媒材とを含有し、前記触媒材が、前記アルミナ粒子の細孔内に担持されていることを特徴とするものである。

【0015】

上記のような構成によれば、CeZr系複合酸化物は、CeO₂より耐熱性が高く、また、アルミナ粒子の細孔内に担持されているCeZr系複合酸化物、及び触媒貴金属を含む触媒材は、アルミナ粒子の表面に担持されている場合より転動しにくいので、酸素吸蔵材であるCeZr系複合酸化物のシンタリングの発生を抑制できる。そして、CeZr系複合酸化物のシンタリングの発生が抑制されるので、触媒材に含有されている触媒貴金属が、シンタリングしたCeZr系複合酸化物に取り込まれることが抑制される。また、触媒貴金属同士のシンタリングの発生も抑制される。

40

【0016】

以上より、本発明の排気ガス浄化用触媒は、酸素吸蔵材であるCeZr系複合酸化物のシンタリングを抑制できるので、排気ガスとCeZr系複合酸化物及び触媒貴金属とが接触しにくくなることを抑制できる。したがって、高温の排気ガスに長期間にわたって晒されても、触媒活性の低下を抑制できる。

50

【 0 0 1 7 】

また、前記触媒材が、多孔質性を有することが好ましい。触媒材が多孔質性を有することにより、触媒材の表面積が著しく大きくなり、それにより、触媒貴金属と排気ガスとの接触面積が大きくなるので、触媒活性をより高めることができる。

【 0 0 1 8 】

また、本発明の排気ガス浄化用触媒の製造方法は、Ce、Zr、及び触媒貴金属を含有する酸性溶液で、多孔質性のアルミナ粒子を湿潤させる湿潤工程と、前記酸性溶液で湿潤された前記アルミナ粒子を、Ce、Zr、及び前記触媒貴金属が析出しない程度まで乾燥させる第1乾燥工程と、前記乾燥させたアルミナ粒子に、塩基性溶液を添加することにより、Ce、Zr、及び触媒貴金属を含有する水酸化物を共沈させる共沈工程と、前記細孔内に前記水酸化物を含有するアルミナ粒子を焼成することにより、前記共沈工程の後、前記アルミナ粒子を乾燥させる第2乾燥工程と、前記第2乾燥工程の後、前記アルミナ粒子を焼成する焼成工程とを備えることを特徴とするものである。

10

【 0 0 1 9 】

上記のような構成によれば、多孔質性のアルミナ粒子と、酸素吸蔵放出能を有するCe Zr系複合酸化物及び触媒貴金属を含む触媒材とを含有し、前記触媒材が、前記アルミナ粒子の細孔内に担持されている触媒が得られる。このような触媒は、上述のように、高温の排気ガスに晒されても、長期間にわたって、酸素吸蔵材であるCe Zr系複合酸化物のシンタリングを抑制でき、触媒活性が低下しにくい。

【 0 0 2 0 】

本発明の製造方法に対して、例えば、従来の上記含浸法において、CeとZrと触媒貴金属とを含有する酸性溶液に多孔質性のアルミナ粒子を含浸させて、アルミナ粒子の細孔に前記酸性溶液を充填させた後に、塩基性溶液を添加する共沈操作を行っても、上記のような触媒は得られなかった。このことは、酸性溶液を細孔に充填させたアルミナ粒子に、そのまま塩基性溶液を添加しても、塩基性溶液が前記細孔内に浸入しにくく、前記細孔内で共沈が起こらないためであると考えられる。すなわち、得られた排気ガス浄化用触媒40は、図5に示すように、アルミナ粒子41の細孔41a内に、触媒貴金属44が担持された、極微細なCeO₂粒子42とZrO₂粒子43とが各々形成されることはあっても、アルミナ粒子41の細孔41a内に、触媒貴金属44が担持されたCe Zr系複合酸化物粒子は形成されないと考えられる。

20

30

【 0 0 2 1 】

以上より、本発明の製造方法によれば、CeとZrと触媒貴金属とを含有する酸性溶液でアルミナ粒子を湿潤させることによって、アルミナ粒子の細孔に前記酸性溶液を充填させた後に、前記細孔に充填された酸性溶液の溶媒を部分的に除去するように乾燥させる。このような半乾燥状態のアルミナ粒子に塩基性溶液を添加する共沈操作を行うので、細孔内で共沈が起こるものであると考えられる。

【 0 0 2 2 】

また、前記酸性溶液が、水溶性の有機発泡剤をさらに含有することが好ましい。そうすることによって、第2乾燥工程で水溶性の有機発泡剤が発泡するので、共沈工程で得られた複合酸化物前駆体である水酸化物が多孔質性になる。よって、多孔質性を有する水酸化物を焼成することにより、触媒材が多孔質性を有する。このように触媒材が多孔質性になることによって、排気ガスと触媒貴金属との接触面積が大きく、触媒活性のより高まった触媒を容易に得られる。

40

【 発明の効果 】

【 0 0 2 3 】

本発明によれば、高温の排気ガスに晒されても、酸素吸蔵材であるCe Zr系複合酸化物のシンタリングを抑制し、長期間にわたって、触媒活性が低下しにくい排気ガス浄化用触媒、及びその製造方法を提供することができる。

【 発明を実施するための最良の形態 】

【 0 0 2 4 】

50

本発明の実施形態に係る排気ガス浄化用触媒について説明する。

【0025】

図1は、本発明の実施形態に係る排気ガス浄化用触媒10の模式的に示す拡大断面図である。本発明の実施形態に係る排気ガス浄化用触媒10は、図1に示すように、多孔質性のアルミナ粒子11と、セリウム(Ce)及びジルコニウム(Zr)を含み、酸素吸蔵放出能を有するCeZr系複合酸化物粒子12及び触媒貴金属13を含む触媒材とを含有し、前記触媒材が、前記アルミナ粒子11の細孔11a内に担持されている。すなわち、排気ガス浄化用触媒10は、CeO₂粒子より耐熱性の高いCeZr系複合酸化物粒子12を含む触媒材が、少なくともアルミナ粒子11の細孔11a内に、分散して担持されている。また、CeZr系複合酸化物粒子12を含む触媒材は、アルミナ粒子11の表面11b上に担持されていてもよいが、アルミナ粒子11の細孔11a内に選択的に担持されていることが好ましい。なお、排気ガス浄化用触媒10の細孔容積が、原料であるアルミナ粒子11の細孔容積より小さくなっていることから、アルミナ粒子11の細孔11a内に選択的に担持されていることがわかる。

10

【0026】

アルミナ粒子11の細孔11a内に、分散して担持されているCeZr系複合酸化物粒子12を含む触媒材は、アルミナ粒子11の表面11bに担持されている場合より転動しにくいので、酸素吸蔵材であるCeZr系複合酸化物粒子12のシンタリングの発生を抑制できる。そして、CeZr系複合酸化物粒子12のシンタリングの発生が抑制されるので、触媒貴金属13が、シンタリングしたCeZr系複合酸化物に取り込まれることが抑制される。また、触媒貴金属13も、CeZr系複合酸化物粒子12と同様、アルミナ粒子11の細孔11a内に担持されているので、触媒貴金属13同士のシンタリングの発生も抑制される。

20

【0027】

以上より、CeZr系複合酸化物粒子12のシンタリングを抑制でき、排気ガスとCeZr系複合酸化物粒子及び触媒貴金属とが接触しにくくなることが抑制される。したがって、本実施形態に係る排気ガス浄化用触媒10は、高温の排気ガスに晒されても、長期間にわたって、触媒活性の低下を抑制できる。

【0028】

前記アルミナ粒子11は、複数の細孔を有する粒子状のアルミナであれば、特に限定なく、具体的には、例えば、BET比表面積50~300m²/g、細孔容積0.5~2cm³/gのアルミナが好ましい。

30

【0029】

また、前記CeZr系複合酸化物粒子12としては、CeとZrとを含み、酸素吸蔵放出能を有するものであれば、特に限定なく、具体的には、例えば、金属としてCe及びZrのみを含むCeZr系複合酸化物からなる粒子や、Ceと、Zrと、Ceを除く希土類金属又はアルカリ土類金属とを含むCeZr系複合酸化物からなる粒子等が挙げられる。このCeZr系複合酸化物粒子に含まれる希土類金属としては、3価で安定な金属であることが好ましく、セリウム(Ce)を除く、スカンジウム(Sc)、イットリウム(Y)、ランタン(La)、プラセオジウム(Pr)、ネオジウム(Nd)、プロメチウム(Pm)、サマリウム(Sm)、ユウロピウム(Eu)、ガドリウム(Gd)、テルビウム(Tb)、ジスプロシウム(Dy)、ホルミウム(Ho)、エルビウム(Er)、ツリウム(Tm)、イッテルビウム(Yb)、ルテチウム(Lu)等が挙げられ、中でもLa、Pr及びNdから選択される少なくとも1種の金属であることが好ましい。また、このCeZr系複合酸化物粒子に含まれるアルカリ土類金属としては、マグネシウム(Mg)、カルシウム(Ca)、ストロンチウム(Sr)、バリウム(Ba)から選択される少なくとも1種の金属であることが好ましい。

40

【0030】

また、前記CeZr系複合酸化物粒子12としては、酸化物として換算した場合にCeO₂を5~95質量%含有し、ZrO₂を95~5質量%含有するものが好ましい。ここ

50

でのCeZr系複合酸化物粒子12としては、例えば、CeO₂含有率が75質量%で、ZrO₂含有率が25質量%である複合酸化物からなる粒子等が例示される。また、CeZr系複合酸化物粒子12とアルミナ粒子11との含有比が、質量比で5~70:95~30であることが好ましい。ここでのCeZr系複合酸化物粒子12とアルミナ粒子11との複合材としては、その含有比が、例えば、20:80のもの等が例示される。

【0031】

前記触媒貴金属13は、炭化水素(HC)及び一酸化炭素(CO)を酸化させるとともに、窒素酸化物(NO_x)を還元するものである。具体的には、例えば、白金(Pt)、パラジウム(Pd)、及びロジウム(Rh)等から選択される少なくとも1種が例示される。触媒貴金属13の担持量は、CeZr系複合酸化物粒子12とアルミナ粒子11との合計質量に対して、0.03~5質量%であることが好ましい。ここでの触媒貴金属13の担持量としては、例えば、0.5質量%が例示される。また、前記触媒貴金属13は、粒子状であっても、粉末状であってもよいが、その粒子径が、0.1~30nmであることが好ましい。

10

【0032】

次に、本実施形態に係る排気ガス浄化用触媒の製造方法について説明する。図2は、本実施形態に係る排気ガス浄化用触媒の製造方法を示す工程図である。

【0033】

まず、Ce、Zr及び触媒貴金属を含む酸性溶液を調製する(ステップS1)。具体的には、例えば、各金属の硝酸塩の水溶液を混合して調製することができる。また、必要に応じて、有機発泡剤(テンプレート材)や、Nd等の他の金属の硝酸塩等を含有していてもよい。

20

【0034】

前記有機発泡剤としては、加熱することによって発泡し、後で行う焼成工程で焼失可能な水溶性の有機発泡剤であれば、特に限定なく使用でき、例えば、クエン酸等の有機多塩基酸や、ソルビタン酸モノステアレート、及びアルキルトリメチルアンモニウム等の非イオン性界面活性剤等が挙げられる。

【0035】

酸性溶液の各成分の含有量は、上記CeZr系複合酸化物粒子のCeO₂含有率やZrO₂含有率、触媒貴金属の担持量に対応する量である。また、前記有機発泡剤を含有させる場合、その含有量としては、酸性溶液に対して、5~50質量%であることが好ましい。

30

【0036】

次に、活性アルミナ粉末と前記酸性溶液とを混合する(ステップ2)。そうすることによって、活性アルミナ粉末の細孔に酸性溶液が充填される。

【0037】

酸性溶液の添加量は、酸性溶液で活性アルミナ粉末を湿潤状態にできる量であることが好ましく、具体的には、活性アルミナ粉末の細孔容積等によっても異なるが、例えば、前記活性アルミナ粉末100gに対して、40mL以上600mL以下であることが好ましく、200mL以上500mL以下であることがより好ましい。より具体的には、例えば、活性アルミナ粉末24gに対して、100mLの酸性溶液を混合する。なお、湿潤状態とは、湿気を帯びた状態で、活性アルミナ粉末の表面が酸性溶液で濡れた状態のことをいう。酸性溶液の量が少なすぎると、活性アルミナ粉末全体の細孔に酸性溶液を均一に充填することができない傾向があり、また、多すぎると、後述の第1乾燥工程で、乾燥させる時間が長くなる等の工程が困難になる傾向がある。

40

【0038】

なお、ステップS1及びステップS2は、湿潤工程に相当する。

【0039】

次に、前記酸性溶液で湿潤された前記活性アルミナ粉末を、Ce、Zr、及び前記触媒貴金属が析出しない程度まで乾燥させる第1乾燥工程を行う(ステップS3)。具体的に

50

は、例えば、活性アルミナ粉末の細孔内に充填されている酸性溶液の溶媒を部分的に乾燥させる半乾燥状態である。前記乾燥は、湿潤状態の活性アルミナ粉末の細孔に充填された酸性溶液の溶媒を10質量%以上80質量%以下となるまで乾燥させることが好ましく、20質量%以上50質量%以下となるまで乾燥させることがより好ましい。このように乾燥させた状態を半乾燥状態という。前記乾燥度合が低すぎると、後述の共沈工程において、塩基性溶液が、活性アルミナ粉末の細孔内に浸入しにくい傾向があり、また、高すぎると、Ce、Zr、及び前記触媒貴金属が析出してしまうおそれがあり、共沈が好適に行えない傾向がある。また、酸性溶液の溶媒の乾燥量は、湿潤状態の活性アルミナ粉末の質量と第1乾燥工程後の活性アルミナ粉末の質量の差分を、湿潤工程で使用した酸性溶液の溶媒量で除することによって算出できる。

10

【0040】

次に、前記乾燥させた活性アルミナ粉末に塩基性溶液を添加して混合する共沈工程を行う(ステップS4)。この工程は、複合酸化物前駆体を、特に活性アルミナ粉末の細孔内に調製する工程である。具体的には、例えば、半乾燥状態の活性アルミナ粉末に、過剰のアンモニア水を添加して混合するアンモニア共沈法により、前記細孔内に、前記酸性溶液に含有される各構成金属を含有する水酸化物を複合酸化物前駆体として共沈させる。

【0041】

前記アンモニア水としては、例えば、アンモニア濃度0.6~6質量%のアンモニア水が挙げられる。また、その使用量としては、例えば、原料の活性アルミナ粉末100gに対して、300mL以上3000mL以下であることが好ましく、500mL以上1500mL以下であることがより好ましい。より具体的には、例えば、原料の活性アルミナ粉末24gに対して、アンモニア濃度28質量%のアンモニア水25mLとイオン交換水175mLとの混合液を混合する。

20

【0042】

そして、上記共沈させた活性アルミナ粉末を沈殿分離して、水洗し、乾燥させる(ステップS5)。具体的には、上記共沈させた活性アルミナ粉末を含む液を一昼夜放置し、その上澄み液を除去して得られたケーキを遠心分離器にかけ、その後、水洗する。そして、上記水洗したケーキを加熱して乾燥させる。そのときの乾燥条件は、焼成温度より低い温度で、十分に乾燥できればよいが、例えば、100~200で、1~20時間程度が好ましい。この乾燥は、活性アルミナ粉末から溶媒を完全に除去する乾燥であり、第2乾燥工程に相当する。

30

【0043】

次に、得られたケーキを焼成する焼成工程を行う(ステップS6)。焼成条件としては、例えば、400~600で、1~20時間程度が好ましい。具体的には、例えば、乾燥したケーキを大気雰囲気において、例えば、500の温度に10時間保持することにより行う。

【0044】

なお、ここで使用した酸性溶液に、前記有機発泡剤を含有させた場合、第2乾燥工程で加熱乾燥される際、発泡して、複合酸化物前駆体である水酸化物が発泡状態となる。そして、焼成工程において、残存した有機発泡剤や発泡後の有機化合物が焼成時に焼失、飛散する。その過程で平均細孔径1~100nmの細孔(空洞部)が多数形成される。よって、得られた触媒材が多孔質性を有する。

40

【0045】

以上より、本発明の排気ガス浄化用触媒は、触媒貴金属が担持されたCeZr系複合酸化物粒子が、アルミナ粒子の細孔内に優先的に担持されている。したがって、CeZr系複合酸化物粒子のシンタリングを抑制できるので、排気ガスとCeZr系複合酸化物粒子及び触媒貴金属とが接触しにくくなることを抑制できる。そして、高温の排気ガスに晒されても、長期間にわたって、触媒活性の低下を抑制できる。

【実施例】**【0046】**

50

以下に、本発明の実施形態である排気ガス浄化用触媒の実施例について説明するが、本発明は実施例に何ら限定されるものではない。

【0047】

(実施例1)

実施例1に係る排気ガス浄化用触媒は、以下のように製造した。

【0048】

まず、Ce、Zr及び触媒貴金属であるPdの各金属の硝酸塩の水溶液を混合して、Ce、Zr及びPdを含む酸性溶液を調製した。次に、活性アルミナ粉末24gに対して、前記酸性溶液100mlを混合した。そうすることによって、湿潤状態の活性アルミナ粉末となった。なお、ここで使用した活性アルミナ粉末のBET比表面積は $200\text{ m}^2/\text{g}$ であり、細孔容積は $1.2\text{ cm}^3/\text{g}$ であり、平均細孔径は24nmであった。

10

【0049】

なお、酸性溶液の各成分や活性アルミナ粉末の量は、製造するCeZr系複合酸化物粒子の CeO_2 含有率が75質量%となり、 ZrO_2 含有率が25質量%となり、また、アルミナとCeZr系複合酸化物粒子との質量比が、80:20となり、さらに、アルミナとCeZr系複合酸化物粒子との合計質量に対して、Pd担持量が0.5質量%となるように調整した量である。

【0050】

次に、酸性溶液で湿潤させた活性アルミナ粉末を室温で24時間乾燥させた。そうすることによって、半乾燥状態の活性アルミナ粉末が得られた。ここでの半乾燥状態とは、湿潤状態の活性アルミナ粉末に含まれる酸性溶媒の溶媒が約50質量%になるまで低減する乾燥させた状態である。すなわち、ここでの乾燥は、活性アルミナ粉末の質量が、酸性溶液で湿潤させた活性アルミナ粉末の質量から、使用した酸性溶液の溶媒の約半分に相当する質量分減少されるまでの乾燥である。

20

【0051】

次に、半乾燥状態の活性アルミナ粉末に、アンモニア濃度28質量%のアンモニア水25mlとイオン交換水175mlとの混合液を混合させて共沈させた。

【0052】

そして、上記共沈させた活性アルミナ粉末を、一昼夜放置し、その上澄み液を除去して得られたケーキを遠心分離器にかけ、その後、水洗した。そして、上記水洗したケーキを150℃で、10時間程度加熱して乾燥させた。そうすることによって、活性アルミナ粉末から溶媒が完全に除去された。

30

【0053】

次に、得られたケーキを、大気雰囲気において、500℃の温度に10時間保持することによって、焼成した。

【0054】

以上の工程によって、実施例1に係る排気ガス浄化用触媒が得られた。

【0055】

(実施例2)

実施例2に係る排気ガス浄化用触媒は、酸性溶液に、テンプレート材としてクエン酸を、酸性溶液に対して、20質量%含有させたこと以外、実施例1と同様にして、製造した。

40

【0056】

(比較例1)

比較例1に係る排気ガス浄化用触媒は、以下のように製造した。

【0057】

CeZr複合酸化物粉末(CeO_2 含有率:75質量%、 ZrO_2 含有率:25質量%)とアルミナ粉末(BET比表面積: $200\text{ m}^2/\text{g}$ 、細孔容積: $1.2\text{ cm}^3/\text{g}$ 、平均細孔径24nm)とを、質量比20:80で混合した。そして、その混合物に、Pd担持量が前記混合物に対して0.5質量%となるように、Pdを蒸発乾固担持させた。

50

【0058】

以上の工程によって、比較例1に係る排気ガス浄化用触媒が得られた。

【0059】

(比較例2)

比較例2に係る排気ガス浄化用触媒は、以下のように製造した。

【0060】

まず、Ce、Zr及び触媒貴金属であるPdの各金属の硝酸塩の水溶液を混合して、Ce、Zr及びPdを含む酸性溶液を調製した。次に、活性アルミナ粉末24gに対して、前記酸性溶液100mlを混合した。そうすることによって、湿潤状態の活性アルミナ粉末となった。なお、酸性溶液の各成分や活性アルミナ粉末の量は、実施例1と同様のもの

10

【0061】

次に、酸性溶液を混合させた活性アルミナ粉末を150℃で8時間乾燥させた。そうすることによって、溶媒が完全に乾燥された活性アルミナ粉末が得られた。そして乾燥させた活性アルミナ粉末を、大気雰囲気において、500℃の温度に10時間保持することによって、焼成した。

【0062】

以上の工程によって、比較例2に係る排気ガス浄化用触媒が得られた。

【0063】

実施例1, 2及び比較例1, 2に係る排気ガス浄化用触媒は、以下のようにして、ライトオフ性能と高温浄化性能を評価した。これらの結果を表2に示す。また、実施例1, 2及び比較例1, 2に係る排気ガス浄化用触媒のBET比表面積、細孔容積、平均細孔径も、以下のようにして測定し、これらの結果も合わせて表2に示す。

20

【0064】

[ライトオフ性能]

セル壁4mil、セル数400cps(1平方インチあたりのセル数が400)のコーゼライト製のハニカム担体に、上記各実施例及び比較例に係る排気ガス浄化用触媒を、バインダ原料である硝酸ジルコニルとともにウォッシュコートし、乾燥して、焼成した。その際、排気ガス浄化用触媒を、担体1リットルあたり80g/L、バインダ原料である硝酸ジルコニルを、担体1リットルあたり8g/Lとなるようにした。そして、直径25.4mm、長さ50mmの円柱状の評価用触媒として切り出した。

30

【0065】

次に、この評価用触媒に、大気雰囲気、1000℃で24時間、エージング処理を施した。そして、エージング処理を施した評価用触媒を、モデルガス流通触媒評価装置にセットし、A/F=14.7のモデル排気ガスを空間速度が120,000/hとなるように触媒に流通させるとともに、30%/分の割合で昇温させ、600℃で20分間保持するプリコンディショニングを行った。なお、A/F=14.7のモデル排気ガスの組成は、表1に示す組成である。

【0066】

そして、プリコンディショニングを行った後に、一旦、冷却させて、再び、モデル排気ガスを空間速度が60,000/hとなるように触媒に流通させるとともに、30%/分の割合で昇温させ、触媒の出口部直後におけるHC、CO及びNOx濃度が50%となった時点での触媒の入口側のモデル排気ガスの温度(ライトオフ温度T50)を測定した。なお、このときのモデル排気ガスは、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。なお、A/F=13.8、A/F=14.7、A/F=15.6のモデル排気ガスの組成は、表1に示す組成である。また、ライトオフ温度T50は、触媒活性及び排気ガス浄化性能を評価するための指標であり、ライトオフ温度T50が低いものほど低温時における触媒活性及び排気ガス浄化性能が高いということになる。

40

50

【 0 0 6 7 】

【 表 1 】

	A/F		
	13.8	14.7	15.6
C ₃ H ₆ (ppm)	541	555	548
CO(%)	2.35	0.6	0.59
NO(ppm)	975	1000	980
CO ₂ (%)	13.55	13.9	13.73
H ₂ (%)	0.85	0.2	0.2
O ₂ (%)	0.58	0.6	1.85
H ₂ O(%)	10	10	10

10

【 0 0 6 8 】

[高温浄化性能]

上記ライトオフ温度 T 5 0 を測定する際、触媒の入口部の温度が 4 0 0 になったときの浄化率である高温浄化率 C 4 0 0 (%) を測定した。

20

【 0 0 6 9 】

[B E T 比表面積]

上記エージング処理前の、実施例 1 , 2 及び比較例 1 , 2 に係る排気ガス浄化用触媒の B E T 比表面積 (m ² / g) を、B E T 法によって測定した。具体的には、(株)島津製作所製の B E T 比表面積測定装置を用い、N₂ 吸着法によって求めた。

【 0 0 7 0 】

[細孔容積及び平均細孔径]

上記エージング処理前の、実施例 1 , 2 及び比較例 1 , 2 に係る排気ガス浄化用触媒の細孔容積 (c m ³ / g) 及び平均細孔径 (n m) を測定した。具体的には、(株)島津製作所製の細孔容積測定装置を用い、定容法による窒素ガス吸着法によって求めた。

30

【 0 0 7 1 】

なお、ここで測定した細孔容積及び平均細孔径が、原料である活性アルミナ粉末の細孔容積より小さくなっていれば、活性アルミナ粉末の細孔内に、C e Z r 系複合酸化物粒子が担持されていることがわかる。

【 0 0 7 2 】

【 表 2 】

	ライトオフ温度T50(°C)			高温浄化率C400(%)			BET比表面積 (m ² /g)	細孔容積 (cm ³ /g)	平均細孔径 (nm)
	HC	CO	NOx	HC	CO	NOx			
実施例1	299	315	324	97.1	79.5	66.7	171.8	0.97	21.6
実施例2	293	309	317	98.0	80.2	67.3	178.6	0.96	21.3
比較例1	334	361	381	88.2	60.3	52.3	151.0	1.08	27.0
比較例2	318	331	343	95.6	74.8	64.8	158.4	0.94	22.5

10

20

30

40

【 0 0 7 3 】

表2に示すように、CeとZrとPdとを含有する酸性溶液で、多孔質性の活性アルミナ粉末を湿潤させ、そして、前記細孔に充填された酸性溶液の溶媒を、前記活性アルミナが半乾燥状態になるまで乾燥させた後に、共沈操作を行って得られた実施例1, 2は、CeZr複合酸化物粉末とアルミナ粉末とを混合させ、Pdを蒸発乾固担持させた比較例1や原料のアルミナ粉末と比較して、細孔容積が小さくなっており、また、平均細孔径も小さくなっていることがわかる。このことから、実施例1, 2の触媒は、アルミナの細孔内

50

にCeZr複合酸化物が選択的に担持されていることがわかる。

【0074】

また、CeZr系複合酸化物が、活性アルミナの細孔内に、分散して担持されており、かつ、触媒貴金属がそのCeZr系複合酸化物に担持されている実施例1, 2は、触媒貴金属やCeZr系複合酸化物の担持される場所を特に制御していない比較例1と比較して、ライトオフ温度T50が低く、また、高温浄化率C400が高いことがわかる。

【0075】

また、CeとZrとPdとを含有する酸性溶液に、活性アルミナを含浸させた後、共沈操作を行うことなく、乾燥、焼成して得られた比較例2は、実施例1, 2と同様、細孔容積が小さくなっており、また、平均細孔径も小さくなっていることから、アルミナの細孔内に酸化物が選択的に担持されていることがわかる。しかし、共沈操作を行っていないことから、この酸化物は、CeZr系複合酸化物ではなく、CeO₂粒子やZrO₂粒子であると考えられる。

【0076】

また、実施例1, 2の触媒は、このようなCeO₂粒子やZrO₂粒子がアルミナの細孔内に担持されている比較例2よりも、ライトオフ温度T50が低く、また、高温浄化率C400が高いことがわかる。

【0077】

このことから、アルミナの細孔内に、分散して担持されるのは、CeO₂粒子やZrO₂粒子ではなく、CeO₂粒子より耐熱性の高いCeZr系複合酸化物粒子であることが必要である。

【0078】

以上のことから、CeO₂粒子より耐熱性の高いCeZr系複合酸化物が、アルミナの細孔内に、分散して担持されており、かつ、触媒貴金属がCeZr系複合酸化物粒子に担持されている触媒は、高温の排気ガスに長時間晒されても、触媒活性が低下しにくい排気ガス浄化用触媒であることがわかる。

【図面の簡単な説明】

【0079】

【図1】本発明の実施形態に係る排気ガス浄化用触媒10の模式的に示す拡大断面図である。

【図2】本実施形態に係る排気ガス浄化用触媒の製造方法を示す工程図である。

【図3】従来の排気ガス浄化用触媒の模式的に示す拡大断面図である。

【図4】従来の排気ガス浄化用触媒の模式的に示す拡大断面図である。

【図5】従来の排気ガス浄化用触媒の模式的に示す拡大断面図である。

【符号の説明】

【0080】

- 10, 20, 30, 40 排気ガス浄化用触媒
- 11, 21, 31, 41 アルミナ粒子
- 12, 32 CeZr系複合酸化物粒子
- 13, 24, 33, 44 触媒貴金属
- 22, 42 CeO₂粒子
- 23, 43 ZrO₂粒子

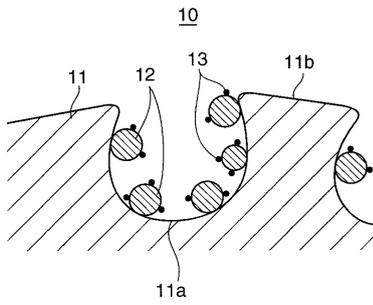
10

20

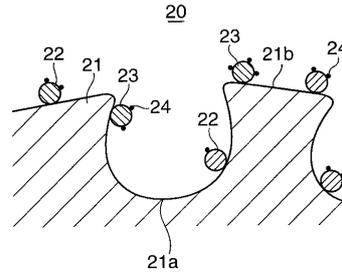
30

40

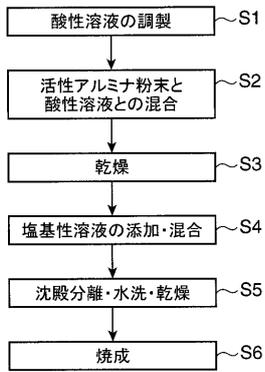
【 図 1 】



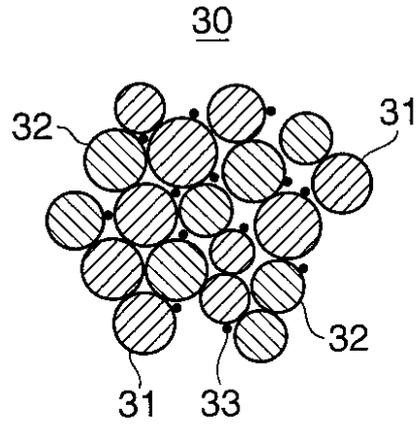
【 図 3 】



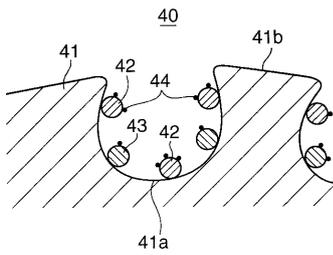
【 図 2 】



【 図 4 】



【 図 5 】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I		テーマコード(参考)
F 0 1 N	3/10	(2006.01)	F 0 1 N 3/10	A
			F 0 1 N 3/10	Z

(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

Fターム(参考) 3G091 AB01 AB02 AB03 AB06 AB13 BA07 GA16 GB05W GB10W GB10X
GB17X

4D048 AA06 AA13 AA18 AB05 AB07 BA03X BA08X BA19X BA30Y BA31X
BA32Y BA33Y BA34Y BA41X BA42X BB02 EA04

4G169 AA03 AA08 AA09 BA01A BA01B BA21C BA42C BA47C BB05C BB06A
BB06B BC32A BC32C BC33A BC33C BC43A BC43B BC43C BC51A BC51B
BC51C BC69A BC69C BC72B CA02 CA03 CA09 DA06 EA08 EA18
FA02 FB09 FB15 FB18 FB30 FB57 FC02 FC03 FC04