

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4030515号

(P4030515)

(45) 発行日 平成20年1月9日(2008.1.9)

(24) 登録日 平成19年10月26日(2007.10.26)

(51) Int. Cl.

F I

<b>BO1J 23/648</b>	<b>(2006.01)</b>	BO1J 23/64	1O2A
<b>BO1D 53/94</b>	<b>(2006.01)</b>	BO1D 53/36	1O2B
<b>BO1D 53/86</b>	<b>(2006.01)</b>	BO1D 53/36	ZAB
<b>FO1N 3/10</b>	<b>(2006.01)</b>	BO1D 53/36	1O4A
		FO1N 3/10	A

請求項の数 1 (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願2004-99642 (P2004-99642)  
 (22) 出願日 平成16年3月30日(2004.3.30)  
 (65) 公開番号 特開2005-279533 (P2005-279533A)  
 (43) 公開日 平成17年10月13日(2005.10.13)  
 審査請求日 平成17年1月27日(2005.1.27)

(73) 特許権者 000005326  
 本田技研工業株式会社  
 東京都港区南青山二丁目1番1号  
 (74) 代理人 100096884  
 弁理士 未成 幹生  
 (72) 発明者 松尾 雄一  
 埼玉県和光市中央1丁目4番1号 株式会  
 社本田技術研究所内  
 (72) 発明者 木口 一徳  
 埼玉県和光市中央1丁目4番1号 株式会  
 社本田技術研究所内  
 (72) 発明者 鈴木 紀彦  
 埼玉県和光市中央1丁目4番1号 株式会  
 社本田技術研究所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 排ガス浄化触媒

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

Pdが複合酸化物に担持されている排ガス浄化触媒において、  
 前記複合酸化物は、示性式が $MXO_3$  (M:アルカリ金属元素、X:5族元素)であり、  
 且つ結晶構造がペロプスカイト型構造であることを特徴とする排ガス浄化触媒。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、排ガス浄化触媒に係り、特に、自動車等の内燃機関から排出される排ガス中の窒素酸化物( $NO_x$ )、炭化水素(HC)及び一酸化炭素(CO)を同時に効率よく浄化、低減させる排ガス浄化触媒に関する。

【背景技術】

【0002】

排ガス(例えばCO、HC、NO)の浄化には、貴金属元素(Pt、Rh、Pd、Ir)が高性能を示すことが知られている。このため、排ガス浄化触媒には、上記貴金属元素を用いることが好適である。通常、これらの貴金属は、高比表面積担体である $Al_2O_3$ に担持されて用いられる。一方、様々な元素を組み合わせることができるペロプスカイト型構造などの複合酸化物は、極めて多様な性質を有する。このため、排ガス浄化触媒には、上記複合酸化物を用いることが好適である。さらに、複合酸化物に貴金属を担持すると、貴金属の性質が大きく変化することも知られている。このような見地から、複合酸化物

10

20

に貴金属を担持した排ガス浄化触媒では、さらに好適な排ガス浄化性能が得られる。

【0003】

このような排ガス浄化触媒は種々開発されており、例えば、貴金属の凝集による活性点の低下等によって貴金属が劣化することに鑑み、ペロブスカイト型構造の酸化物を担持用担体とすることで、貴金属の凝集速度を低下させる技術が開示されている（特許文献1参照）。また、貴金属がPdの場合にはNO還元反応の活性種であるPdOが還元されて低活性のPdに変化することに鑑み、Aサイト欠陥型であるペロブスカイト型構造の酸化物を用いることで、PdOの還元を抑制する技術が開示されている（特許文献2参照）。

【0004】

【特許文献1】特開平5-86259号公報（特許請求の範囲）

10

【特許文献2】特開2003-175337号公報（特許請求の範囲）

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

しかしながら、従来の自動車用排ガス浄化触媒には、自動車から排出されるCO、HC、及びNO<sub>x</sub>を効率的に浄化するために、多量の貴金属（Pt、Rh、Pd）が使用されている。このように、貴金属を多量に使用した場合には、触媒性能は向上するが、コストも同時に上昇する。従って、このような態様は必ずしも効率的なものとはいえない。従って、コストが割高とならない排ガス浄化触媒の開発が要請されていた。

【0006】

20

また、Pt、Rh、及びPd等の貴金属は、通常、高比表面積のAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>上に担持された状態で使用される。このため、これらの貴金属は、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>上に高分散状態に担持することができる。しかしながら、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>は安定化合物であるため、担持された貴金属に対して相互作用を及ぼさない。よって、単位貴金属量当たりの活性を向上させることができず、このため、長期間使用後又は高温曝露後には、高性能を維持することができない。従って、貴金属の効率的な活用、即ち、単位貴金属量当たりの活性を向上し、これにより、長期間使用後又は高温曝露後の高性能の維持、即ち、耐久性の向上を実現可能な担持用担体の開発が要請されていた。

【0007】

なお、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>に単位貴金属当たりの活性を向上させる効果がないのは、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>は表面が電氣的に非常に安定であるため、貴金属に対して電氣的に相互作用を及ぼさないからである。また、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の耐久性が低い理由は、以下のとおりである。即ち、貴金属、特にPd触媒の劣化形態には、Pdの凝集による活性点の減少に起因する活性低下と、活性の高い酸化状態にあるPdOの分解及び還元起因する活性低下とがある。上述したように、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>は非常に安定な表面を有するため、触媒使用時に貴金属の流動に伴う凝集性を抑制することができず、しかも表面のPdOの酸化状態を安定化させることもできない。従って、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を担持用担体として使用した場合には、活性の低下が著しく、このため排ガス浄化触媒の優れた耐久性を実現することができない。

30

【0008】

本発明は、以上に示す種々の事情に鑑みてなされたものであり、特に、コストを割高とすることなく、貴金属の効率的な活用による、単位貴金属量当たりの活性の向上を実現し、これにより耐久性を向上した排ガス浄化触媒を提供することを目的としている。

40

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明者等は、低コストで、単位貴金属当たりの活性の向上を実現し、これにより耐久性を向上し得る排ガス浄化触媒について、鋭意、研究を重ねた。その結果、示性式がM<sub>x</sub>O<sub>3</sub>（M：アルカリ金属元素、X：5族元素）であり、且つ結晶構造がペロブスカイト型構造である複合酸化物にPdを担持した場合には、コストを抑制することができるのみならず、触媒の活性向上を実現でき、これにより排ガス浄化触媒の耐久性の向上を図ることができるとの知見を得た。本発明は、このような知見に鑑みてなされたものである。

50

## 【0010】

即ち、本発明の排ガス浄化触媒は、Pdが複合酸化物に担持されており、上記複合酸化物は、示性式が $MXO_3$ （M：アルカリ金属元素、X：5族元素）であり、且つ結晶構造がペロブスカイト型構造であることを特徴としている。

## 【発明の効果】

## 【0011】

本発明によれば、示性式が $MXO_3$ （M：アルカリ金属元素、X：5族元素）の複合酸化物にPdを担持しているため、触媒使用初期から高温使用時（980）まで排ガス中のNO、CO、及びHC等の有毒ガスを効率よく浄化することができる。なお、上記有毒ガスの中でも、特に、CO及びHCの浄化性能を著しく良好なものとすることができる。以下に、本発明の各構成要素の限定理由を詳細に述べる。

10

## 【0012】

即ち、本発明の排ガス浄化触媒に使用される複合酸化物は、示性式が $MXO_3$ （M：アルカリ金属元素、X：5族元素）であり、その構成元素は、1価のアルカリ金属元素、5価の5族元素、及び酸素である。先ず、本発明の排ガス浄化触媒の構成要素として、X（5族元素）を用いた理由を以下に述べる。即ち、Xについては5価の状態が最も安定であるが、2価から5価までの幅広い価数をとることができ、このような元素には、例えば、Nb等が挙げられる。排ガス中には、 $O_2$ 及び $NO_x$ のような酸化剤や、CO、HC、及び $H_2$ 等のような還元剤が含まれているため、 $MNbO_3$ 中のNbが排ガスに曝された場合には、Nbが酸化又は還元されて、その価数が変化し、これにより酸素欠陥が生じる。この酸素欠陥を介して、格子酸素が移動可能となり、表面において酸素の吸収又は放出が可能となる。このような効果により、 $MNbO_3$ は、 $MNbO_3$ の表面に担持されているPdに対して、酸素を供給又は吸収する。Pdは、排ガス雰囲気下においてはPdOとして存在し、酸化又は還元を繰り返すことによって排ガスを浄化する。この際、担持用担体である $MNbO_3$ により、酸素の供給又は吸収を受けることにより、PdOの酸化還元サイクルが促進され、排ガス浄化活性が高められる。

20

## 【0013】

次に、本発明の排ガス浄化触媒の構成要素として、M（アルカリ金属元素）を用いた理由を以下に述べる。即ち、M（アルカリ金属元素）が塩基性を呈するのに対し、排ガス中の $NO_x$ は酸性を呈する。塩基性成分と酸性成分とは強い相互作用を及ぼすため、排ガス雰囲気中の $NO_x$ は $MXO_3$ 中のMに強く引き寄せられ、表面に濃縮される。従って、 $MXO_3$ に担持されている活性点であるPd近傍には $NO_x$ が濃縮された状態となり、 $NO_x$ の浄化反応が促進される。濃縮された $NO_x$ は反応性が高いため、 $NO_x$ 浄化反応が促進されるのみならず、CO及びHCの浄化反応をも促進する。

30

## 【0014】

さらに、本発明の排ガス浄化触媒の結晶構造をペロブスカイト型構造とした理由を以下に述べる。即ち、ペロブスカイト型構造の $MXO_3$ は、熱的に非常に安定なため、1000程度の高温に曝された後でも、構造破壊することなく、比表面積の低下も少ない。従って、 $MXO_3$ の結晶構造をペロブスカイト型構造とすることで、比表面積の低下に伴う、Pdの埋没や凝集を抑制することができる。

40

## 【0015】

以上に示すように、本発明の排ガス浄化触媒では、X（5族元素）によるPdO酸化還元促進効果、M（アルカリ金属元素）による $NO_x$ 濃縮効果、及びペロブスカイト型構造による耐久性の維持効果の組み合わせにより、従来に比して、排ガス浄化触媒の反応時の活性を格段に向上させることができる。即ち、本発明の排ガス浄化触媒は、貴金属の効率的な活用による、単位貴金属量当たりの活性の向上を実現し、これにより耐久性を向上することができる。なお、この効果は、1000程度の高温耐久後においても得られる。

## 【実施例1】

## 【0016】

以下、本発明を実施例により、さらに具体的に説明する。

50

## [担持用担体複合酸化物の作製]

## &lt;製造例1&gt;

所定量の $K_2CO_3$ と $Nb_2O_5$ とを乳鉢で湿式混合した。これをアルミナ坩堝に移し、マッフル炉にて $5/min$ で $800$ まで昇温し、 $800$ で $10$ 時間熱処理を施した。これにより、 $KNbO_3$ で示される組成の複合酸化物を作製した。

【0017】

## &lt;製造例2&gt;

製造例1と同様の方法で $NaNbO_3$ で示される組成の複合酸化物を作製した。

【0018】

## &lt;製造例3&gt;

製造例1と同様の方法で $KTaO_3$ で示される組成の複合酸化物を作製した。

【0019】

## &lt;製造例4&gt;

市販の $Al_2O_3$ （住友化学製 AF115）を用意した。

【0020】

## &lt;製造例5&gt;

製造例1と同様の方法で $LiNbO_3$ で示される組成の複合酸化物又は酸化物を作製した。

【0021】

## [貴金属の担持]

次に、上記製造例1～5の各複合酸化物について、個別に以下の処理を施した。即ち、所定量の硝酸パラジウムニ水和物をイオン交換水に溶解させ、硝酸パラジウム水溶液を作製した。硝酸パラジウム水溶液と、所定量の各複合酸化物（ $KNbO_3$ 、 $NaNbO_3$ 、 $KTaO_3$ 、 $Al_2O_3$ 、及び $LiNbO_3$ ）の粉末とをナス型フラスコに入れ、ナス型フラスコをロータリーエバポレータで減圧しながら、 $60$ の湯浴中で蒸発乾固させた。その後、マッフル炉にて $2.5/min$ で $250$ まで昇温し、さらに $5/min$ で $750$ まで昇温して、 $750$ で $3$ 時間保持した。これにより、 $PdO$ を上記各複合酸化物又は酸化物に含浸担持した製造例1～5の触媒粉末を得た。

【0022】

以上に示す製造例1～5の触媒粉末について、これらの結晶系の違いを調査した。図1は、これらの触媒粉末についての、結晶構造をXRDにより調査した結果である。図1によれば、各XRDパターンのピークの位置及び大きさにより、ペロブスカイト型構造の製造例1～3の各触媒については全て同種類の結晶系を示すことが判る。これに対し、ペロブスカイト型構造でない製造例4, 5の各触媒については、製造例1～3の触媒と異種の結晶系を示すことが判る。

【0023】

## [活性評価]

次に、得られた触媒粉末について、初期及び耐久処理後の活性評価を実施した。評価は、自動車のモデル排ガスを触媒に流通させ、 $A/F$ （空燃比）=  $14.6$ 相当、 $SV$ （空間速度）=  $50000h^{-1}$ にて行った。耐久処理は、 $A/F = 14.6$ 相当のモデル排ガスにより $980$ の耐久温度で $20$ 時間行った。これらの結果を表1, 2に示す。即ち、表1には、触媒の耐久処理前の、 $CO$ 、 $HC$ 、及び $NO$ の $50\%$ 浄化温度と $400$ での浄化率とを示す。また、表2には、触媒の耐久処理後の、 $CO$ 、 $HC$ 、及び $NO$ の $50\%$ 浄化温度と $400$ での浄化率とを示す。

【0024】

10

20

30

40

【表 1】

製造No.	示性式	50%浄化温度 (°C)			400°Cでの浄化率 (%)		
		H C	C O	N O	H C	C O	N O
製造例 1	Pd/KNbO <sub>3</sub>	304	265	232	92.6	96.5	98.6
製造例 2	Pd/NaNbO <sub>3</sub>	335	320	248	90.4	94.0	98.8
製造例 3	Pd/KTaO <sub>3</sub>	318	302	231	91.8	95.8	96.2
製造例 4	Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	355	337	344	86.9	89.9	91.2
製造例 5	Pd/LiNbO <sub>3</sub>	360	353	239	84.4	87.5	92.4

10

【0025】

【表 2】

製造No.	示性式	50%浄化温度 (°C)			400°Cでの浄化率 (%)		
		H C	C O	N O	H C	C O	N O
製造例 1	Pd/KNbO <sub>3</sub>	366	335	310	79.4	90.1	94.3
製造例 2	Pd/NaNbO <sub>3</sub>	380	364	377	64.6	73.4	62.2
製造例 3	Pd/KTaO <sub>3</sub>	368	335	345	75.2	86.6	82.8
製造例 4	Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	386	370	311	55.2	69.8	70.2
製造例 5	Pd/LiNbO <sub>3</sub>	411	412	437	31.8	41.1	24.5

20

【0026】

表 1, 2 によれば、製造例 1 ~ 3 の排ガス浄化触媒は、耐久処理前後にかかわらず、優れた 50% 浄化温度及び 400 °C での浄化率を示す。この理由は、以下のとおりである。即ち、製造例 1 ~ 3 の排ガス浄化触媒は、KNbO<sub>3</sub>、NaNbO<sub>3</sub> 又は KTaO<sub>3</sub> 上に Pd を担持したものである。このため、5 族元素による PdO 酸化還元促進効果、アルカリ金属元素による NO<sub>x</sub> 濃縮効果、及びペロブスカイト型構造による耐久性の維持効果が全て良好に発揮されており、貴金属の効率的な活用による、単位貴金属量当たりの活性の向上を実現している。

30

【0027】

これに対し、製造例 4, 5 の排ガス浄化触媒が耐久処理前後にかかわらず、優れた 50% 浄化温度及び 400 °C での浄化率を得ることができない理由は、以下のとおりである。即ち、製造例 4 において、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> は安定化合物であり、担持された貴金属に対して相互作用を及ぼすことがないため、Pd そのものの活性は向上しない。結晶構造がイルメナイト構造である比較例 5 の排ガス浄化触媒は、結晶系が製造 1 ~ 3 とは異種であるため、構成する原子間の電子の存在状態がペロブスカイト型構造の製造 1 ~ 3 ほど不安定にならない。

【産業上の利用可能性】

40

【0028】

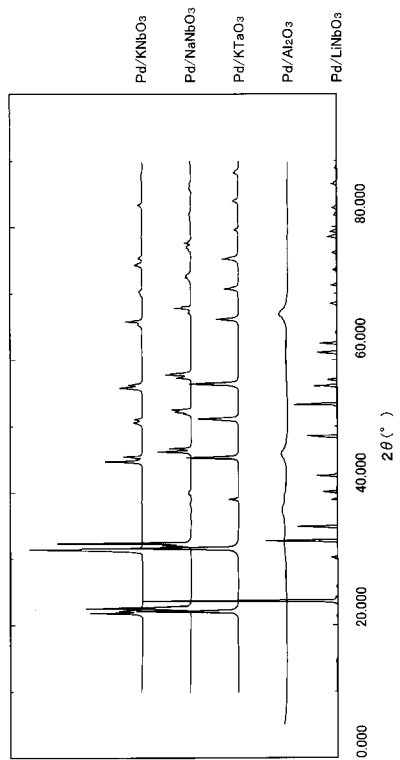
本発明の排ガス浄化触媒は、近年、排ガス中の窒素酸化物 (NO<sub>x</sub>)、炭化水素 (HC) 及び一酸化炭素 (CO) を同時に効率よく浄化、低減させることが要求される、自動車等の内燃機関に適用することができる。

【図面の簡単な説明】

【0029】

【図 1】本発明の代表例としての Pd/KNbO<sub>3</sub>、Pd/NaNbO<sub>3</sub> 及び Pd/KTaO<sub>3</sub> と、従来の Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 及び Pd/LiNbO<sub>3</sub> について、結晶構造を XRD により調査した結果を示す。

【 図 1 】



---

フロントページの続き

(72)発明者 古川 敦史

埼玉県和光市中央1丁目4番1号 株式会社本田技術研究所内

審査官 繁田 えい子

(56)参考文献 特開2001-198463(JP,A)

特開2001-269578(JP,A)

特開平8-155303(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B01J 21/00-37/36

B01D 53/86

CA(STN)