

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4775954号
(P4775954)

(45) 発行日 平成23年9月21日(2011.9.21)

(24) 登録日 平成23年7月8日(2011.7.8)

(51) Int. Cl.		F I	
BO1J 23/58	(2006.01)	BO1J 23/58	ZABA
BO1J 23/63	(2006.01)	BO1J 23/56	SO1A
BO1J 23/89	(2006.01)	BO1J 23/89	A
BO1J 23/96	(2006.01)	BO1J 23/96	A
BO1J 38/12	(2006.01)	BO1J 38/12	A

請求項の数 9 (全 16 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2006-89177 (P2006-89177)	(73) 特許権者	000003609 株式会社豊田中央研究所
(22) 出願日	平成18年3月28日 (2006.3.28)		愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道4 1番地の1
(65) 公開番号	特開2007-260567 (P2007-260567A)	(73) 特許権者	000003207 トヨタ自動車株式会社
(43) 公開日	平成19年10月11日 (2007.10.11)		愛知県豊田市トヨタ町1番地
審査請求日	平成19年5月15日 (2007.5.15)	(74) 代理人	110001047 特許業務法人セントクレスト国際特許事務所
		(74) 代理人	100107191 弁理士 長濱 範明
		(72) 発明者	山本 敏生 愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道4 1番地の1 株式会社豊田中央研究所内 最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 排ガス浄化用触媒及びその再生方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

ジルコニアと希土類元素及び3A族元素からなる群から選択される少なくとも一つの元素との複合酸化物を含む担体と、前記担体に担持された貴金属と、前記担体に担持されたアルカリ土類金属元素、希土類元素及び3A族元素からなる群から選択される少なくとも一つの元素を含有する添加成分とを備える触媒であって、

前記貴金属の担持量が、前記触媒の質量に対して0.05～2質量%の範囲であり、且つ、

前記添加成分の担持量が、金属換算で前記貴金属の量に対するモル比(添加成分の量/貴金属の量)が0.5～1.0の範囲となる量であること、

10

を特徴とする排ガス浄化用触媒。

【請求項2】

前記担体に鉄が更に担持されており、前記鉄の担持量が、金属換算で前記貴金属の量に対するモル比(鉄の量/貴金属の量)が0.8～1.2の範囲となる量であることを特徴とする請求項1に記載の排ガス浄化用触媒。

【請求項3】

前記複合酸化物が、酸素1s軌道の結合エネルギーの値が531eV以下の値を示すものであることを特徴とする請求項1又は2に記載の排ガス浄化用触媒。

【請求項4】

前記複合酸化物が、ジルコニアと、ランタン、セリウム、ネオジウム、プラセオジウム、イ

20

ットリウム及びスカンジウムからなる群から選択される少なくとも一種の元素との複合酸化物であることを特徴とする請求項 1 ~ 3 のうちのいずれか一項に記載の排ガス浄化用触媒。

【請求項 5】

前記添加成分に含有される元素が、マグネシウム、カルシウム、ネオジム、プラセオジム、バリウム、ランタン、セリウム、イットリウム及びスカンジウムからなる群から選択される少なくとも一種の元素であることを特徴とする請求項 1 ~ 4 のうちのいずれか一項に記載の排ガス浄化用触媒。

【請求項 6】

請求項 1 ~ 5 のうちのいずれか一項に記載の排ガス浄化用触媒に対して、酸素を含む酸化雰囲気中にて加熱する酸化処理、及び還元処理を施すことを特徴とする排ガス浄化用触媒の再生方法。

10

【請求項 7】

前記酸化処理における温度が 500 ~ 1000 であることを特徴とする請求項 6 に記載の排ガス浄化用触媒の再生方法。

【請求項 8】

前記酸化雰囲気における酸素濃度が 1 体積 % 以上であることを特徴とする請求項 6 又は 7 に記載の排ガス浄化用触媒の再生方法。

【請求項 9】

前記排ガス浄化用触媒を内燃機関の排気系に装着した状態で、前記酸化処理及び前記還元処理を施すことを特徴とする請求項 6 ~ 8 のうちのいずれか一項に記載の排ガス浄化用触媒の再生方法。

20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、排ガス浄化用触媒並びにその再生方法に関する。

【背景技術】

【0002】

自動車エンジンからの排ガス中の炭化水素ガス (HC)、一酸化炭素 (CO) 及び窒素酸化物 (NO_x) 等の有害成分を除去するために、従来から排ガス浄化用触媒が用いられてきた。このような排ガス浄化用触媒としては、理論空燃比で燃焼された排ガス中の HC、CO 及び NO_x を同時に浄化する三元触媒が知られており、一般に、コーディエライト、金属箔等からなりハニカム形状に形成された基材 (担体基材) と、基材表面に形成された活性アルミナ粉末、シリカ粉末等からなる担体 (触媒担持層) と、この担体に担持された白金等の貴金属からなる触媒成分とから構成されている。

30

【0003】

例えば、特開平 5 - 317652 号公報 (特許文献 1) においては、多孔質体からなる担体に、アルカリ土類金属酸化物および白金を担持してなる排気ガス浄化用触媒が開示されている。

40

【0004】

また、特開平 6 - 99069 号公報 (特許文献 2) においては、担体基体と、該担体基体の表面に該担体基体容積 1 l あたりパラジウムを 1 ~ 20 g、アルミナを 50 ~ 250 g、酸化セリウムを 10 ~ 150 g、酸化バリウムを 8 ~ 50 g の各触媒成分を担持した触媒成分層と、からなる排気ガス浄化用触媒が開示されている。

【0005】

さらに、特開平 10 - 174866 号公報 (特許文献 3) においては、第 1 多孔質担体に少なくともパラジウムを担持してなる第 1 触媒層と、前記第 1 触媒層の表面に形成された第 2 多孔質担体に少なくともロジウムを担持した第 2 触媒層とを備え、前記第 1 触媒層における前記第 1 多孔質担体単位質量当たりの前記パラジウムの担持質量が前記第 2 触媒層

50

における前記第2多孔質担体単位質量当たりの前記ロジウムの担持質量より多い排ガス浄化用触媒が開示されている。

【0006】

しかしながら、特許文献1～3に記載のような排ガス浄化用触媒においては、高温（特に800以上）の排ガスに長時間晒されると、その担体に担持されている白金、ロジウム、パラジウム等の触媒活性をもつ貴金属粒子が凝集し、シンタリング（粒成長）が生じて比表面積が減少することから、触媒活性が低下するという問題があった。

【0007】

そのため、このような問題に対して、貴金属粒子に粒成長が発生した排ガス浄化用触媒を再生する方法が種々開発されてきている。例えば、特開平7-75737号公報（特許文献4）には、無機多孔質の母材に活性種として貴金属が担持されてなる排ガス浄化用触媒の再生方法であって、前記触媒にハロゲンを作用させて前記母材上で貴金属のハロゲン化物を生成させた後にそのハロゲン化物からハロゲンを脱離させる方法が開示されている。しかしながら、特許文献4に記載の方法のようにハロゲンを作用させて排ガス浄化用触媒を再生する方法においては、触媒を内燃機関の排気系に装着した状態で再生することは非常に困難であり、また、粒成長した貴金属を再分散させて触媒活性を再生させる再生処理に要する時間の短縮に限界があった。

【0008】

また、特開2000-202309号公報（特許文献5）には、アルカリ土類金属酸化物及び希土類酸化物から選ばれる少なくとも一種を含む担体と該担体に担持された白金とよりなる排ガス浄化用触媒に対して、酸化処理を行い、次いで還元処理を行う方法が開示されている。しかしながら、特許文献5に記載の方法であっても、粒成長した白金粒子を再分散させて触媒活性を再生させる再生処理に要する時間の短縮と温度の低減という点で必ずしも十分なものではなかった。

【特許文献1】特開平5-317652号公報

【特許文献2】特開平6-99069号公報

【特許文献3】特開平10-174866号公報

【特許文献4】特開平7-75737号公報

【特許文献5】特開2000-202309号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

本発明は、上記従来技術の有する課題に鑑みてなされたものであり、高温の排ガスに長時間晒されても貴金属の粒子の凝集を十分に抑制して貴金属の粒成長の発生を長期にわたって十分に抑制でき、これによって触媒活性の低下を十分に抑制できるとともに、使用に際して粒成長が発生したときに、貴金属を比較的低い温度領域であっても短時間で再分散させて触媒活性を容易に再生させることができ、しかも内燃機関の排気系に装着した状態であっても容易に再生させることが可能な排ガス浄化用触媒、並びにその排ガス浄化用触媒の再生方法を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0010】

本発明者らは、上記目的を達成すべく鋭意研究を重ねた結果、ジルコニアと希土類元素及び3A族元素からなる群から選択される少なくとも一つの元素との複合酸化物を含む担体と、かかる担体に担持された貴金属と、その担体の担持された特定の添加成分とを備える排ガス浄化用触媒によって、驚くべきことに、貴金属の粒成長の発生が長期にわたって十分に抑制され、触媒活性の低下を十分に抑制することが可能となることを見出し、更には、このような排ガス浄化用触媒に酸化処理及び還元処理を施すことで再生処理に要する時間の短縮と温度の低減とが図れ、触媒活性を効率よく再生させることが可能となることを見出し、本発明を完成するに至った。

10

20

30

40

50

【0011】

すなわち、本発明の排ガス浄化用触媒は、ジルコニアと希土類元素及び3A族元素からなる群から選択される少なくとも一つの元素との複合酸化物を含む担体と、前記担体に担持された貴金属と、前記担体に担持されたアルカリ土類金属元素、希土類元素及び3A族元素からなる群から選択される少なくとも一つの元素を含有する添加成分とを備える触媒であって、

前記貴金属の担持量が、前記触媒の質量に対して0.05～2質量%の範囲であり、且つ、

前記添加成分の担持量が、金属換算で前記貴金属の量に対するモル比（添加成分の量 / 貴金属の量）が0.5～1.0の範囲となる量であること、
を特徴とするものである。

10

【0012】

上記本発明の排ガス浄化用触媒においては、前記担体に鉄が更に担持されており、前記鉄の担持量が、金属換算で前記貴金属の量に対するモル比（鉄の量 / 貴金属の量）が0.8～1.2の範囲となる量であることが好ましい。

【0013】

また、上記本発明にかかる前記複合酸化物としては、酸素1s軌道の結合エネルギーの値が531eV以下の値を示すものであることが好ましい。

【0014】

また、上記本発明にかかる前記複合酸化物としては、ジルコニアと、ランタン、セリウム、ネオジウム、プラセオジウム、イットリウム及びスカンジウムからなる群から選択される少なくとも一種の元素との複合酸化物であることが好ましい。

20

【0015】

さらに、上記本発明にかかる前記添加成分に含有される元素としては、マグネシウム、カルシウム、ネオジウム、プラセオジウム、バリウム、ランタン、セリウム、イットリウム及びスカンジウムからなる群から選択される少なくとも一種の元素であることが好ましい。

【0016】

また、本発明の排ガス浄化用触媒の再生方法は、上記本発明の排ガス浄化用触媒に対して、酸素を含む酸化雰囲気中にて加熱する酸化処理、及び還元処理を施すことを特徴とする方法である。

30

【0017】

上記本発明の排ガス浄化用触媒の再生方法においては、前記酸化処理における温度が500～1000であることが好ましい。

【0018】

また、上記本発明の排ガス浄化用触媒の再生方法においては、前記酸化雰囲気における酸素濃度が1体積%以上であることが好ましい。

【0019】

さらに、上記本発明の排ガス浄化用触媒の再生方法においては、前記排ガス浄化用触媒を内燃機関の排気系に装着した状態で、前記酸化処理及び前記還元処理を施すことが好ましい。

40

【0020】

なお、本発明の排ガス浄化用触媒及びその再生方法によって上記目的が達成される理由は必ずしも定かではないが、本発明者らは以下のように推察する。すなわち、本発明の排ガス浄化用触媒においては、ジルコニア及び/又はアルミナと、アルカリ土類金属元素、希土類元素及び3A族元素からなる群から選択される少なくとも一つの元素との複合酸化物（好ましくは、酸素1s軌道の結合エネルギーの値が531eV以下の値を示す、酸素の電子密度が高い複合酸化物）が、貴金属に対して極めて強い相互作用を示す。そして、

50

アルカリ土類金属元素、希土類元素及び3A族元素からなる群から選択される少なくとも一つの添加元素を含有してなる添加物が担体に担持されていることから、担体の塩基性が向上するため、担体が貴金属に対して更に強い相互作用を示すものとなる。そのため、本発明の排ガス浄化用触媒は、高温の排ガスに長時間晒されても貴金属粒子の粒成長が十分に抑制され、触媒活性の低下を十分に抑制することができる。

【0021】

さらに、本発明の排ガス浄化用触媒を長期間使用して粒成長が発生した場合には、粒成長した状態で担持されている貴金属粒子と担体との界面で強い相互作用が起こる。そのため、酸素を含む酸化雰囲気中にて加熱（好ましくは500～1000で加熱）することによって、貴金属は担体と複合酸化物及び金属酸化物を形成し、次第に担体表面上に拡がった状態で分散される。その結果、比較的短時間の酸化処理で担体上の貴金属が酸化物の状態で高分散担持された状態となり（再分散）、次いで還元処理を施すことによって酸化物状態の貴金属を金属状態に還元させることとなり、触媒活性が再生するものと本発明者らは推察する。

10

【0022】

また、前記担体に鉄（Fe）を更に担持させた場合においては、還元雰囲気下においてはFeが貴金属と合金化し、酸化雰囲気下においてはFeが酸化物として貴金属の表面に析出する。そのため、前記担体に鉄（Fe）が更に担持されることによって、使用に際して主にリーン雰囲気において貴金属の粒成長をより十分に抑制することができ、触媒活性の低下をより十分に抑制できる傾向にある。更に、貴金属の近傍にFeが存在することによって、貴金属の酸化及び還元が容易となることから排ガス浄化反応の活性がより向上するとともに、上記再生方法を採用して再生させた場合に、より再生速度を向上させることができ、しかも貴金属をより微細化して触媒活性を再生できる傾向にある。

20

【発明の効果】

【0023】

本発明によれば、高温の排ガスに長時間晒されても貴金属粒子の凝集を十分に抑制して貴金属の粒成長の発生を長期にわたって十分に抑制でき、これによって触媒活性の低下を十分に抑制できるとともに、使用して粒成長が発生したときに、貴金属を比較的低い温度領域であっても短時間で再分散させて触媒活性を容易に再生させることができ、しかも内燃機関の排気系に装着した状態であっても容易に再生させることが可能な排ガス浄化用触媒、並びにその排ガス浄化用触媒の再生方法を提供することが可能となる。

30

【発明を実施するための最良の形態】

【0024】

以下、本発明をその好適な実施形態に即して詳細に説明する。

【0025】

先ず、本発明の排ガス浄化用触媒について説明する。すなわち、本発明の排ガス浄化用触媒は、ジルコニア及び/又はアルミナと、アルカリ土類金属元素、希土類元素及び3A族元素からなる群から選択される少なくとも一つの元素との複合酸化物を含む担体と、前記担体に担持された貴金属と、前記担体に担持されたアルカリ土類金属元素、希土類元素及び3A族元素からなる群から選択される少なくとも一つの元素を含有する添加成分とを備える触媒であって、

40

前記貴金属の担持量が、前記触媒の質量に対して0.05～2質量%の範囲であり、且つ、

前記添加成分の担持量が、金属換算で前記貴金属の量に対するモル比（添加成分の量/貴金属の量）が0.5～20の範囲となる量であること、を特徴とするものである。

【0026】

本発明にかかる担体は、ジルコニア及び/又はアルミナと、アルカリ土類金属元素、希土類元素及び3A族元素からなる群から選択される少なくとも一つの元素との複合酸化物を含むものである。このようなアルカリ土類金属元素としては、マグネシウム（Mg）、

50

カルシウム (Ca)、ストロンチウム (Sr)、バリウム (Ba)、ラジウム (Ra) が挙げられ、中でも、貴金属及びその酸化物との相互作用が強く親和性が大きい傾向にあるという観点から Mg、Ca、Ba が好ましい。また、希土類元素及び 3A 族元素としては、スカンジウム (Sc)、イットリウム (Y)、ランタン (La)、セリウム (Ce)、プラセオジム (Pr)、ネオジム (Nd)、サマリウム (Sm)、テルビウム (Tb)、ジスプロシウム (Dy)、イッテルビウム (Yb)、ルテチウム (Lu) 等が挙げられ、中でも、貴金属及びその酸化物との相互作用が強く親和性が大きい傾向にあるという観点から La、Ce、Nd、Pr、Y、Sc が好ましく、La、Ce、Y がより好ましい。

【0027】

このような担体においては、上述のジルコニア及び / 又はアルミナと、アルカリ土類金属元素、希土類元素及び 3A 族元素からなる群から選択される少なくとも一つの元素とが複合酸化物を形成している必要がある。すなわち、ジルコニア及び / 又はアルミナと、アルカリ土類金属元素、希土類元素及び 3A 族元素からなる群から選択される少なくとも一つの元素とが単に共存している状態 (例えば、ジルコニア粒子及び / 又はアルミナ粒子と、アルカリ土類金属酸化物粒子、希土類酸化物粒子及び 3A 族酸化物粒子からなる群から選択される少なくとも一つの酸化物粒子とが均一分散している状態) では、再生処理を施した場合に担体上の貴金属を十分に再分散できず、触媒活性は十分に再生しない。

【0028】

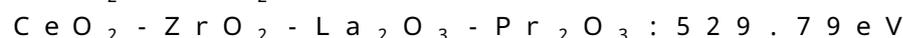
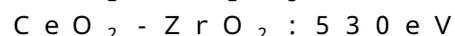
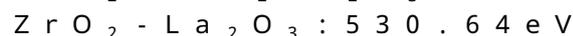
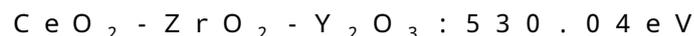
このような複合酸化物を構成するジルコニア及び / 又はアルミナと、アルカリ土類金属元素、希土類元素及び 3A 族元素からなる群から選択される少なくとも一つの元素との比率 (組成比) は特に制限されないが、複合酸化物中のジルコニア及び / 又はアルミナの比率が 5 ~ 90 質量% であることが好ましく、10 ~ 70 質量% であることがより好ましい。前記複合酸化物中のジルコニア及び / 又はアルミナの比率が上記下限未満の場合は比表面積が小さくなり、貴金属粒子の粒成長を十分に抑制することができないばかりか、後述する本発明の再生方法を採用して再生処理を施しても担体上の貴金属粒子は十分に小さくならない傾向にあり、他方、上記上限を超える場合も再生処理を施しても担体上の貴金属粒子は十分に小さくならない傾向にある。

【0029】

また、前記複合酸化物は、酸素 1s 軌道の結合エネルギーの値が 531 eV 以下の値を示すものであることが好ましく、531 ~ 529 eV の値を示すものであることが特に好ましい。前記結合エネルギーの値が 531 eV を超えている複合酸化物を用いた場合は、貴金属と担体との相互作用が十分に強くならず、再生処理の際に酸化処理を施しても担体上の貴金属が十分に再分散しない傾向にある。他方、前記結合エネルギーの値が 529 eV 未満の複合酸化物を用いた場合は、貴金属と担体との相互作用が強くなり過ぎて、再生処理の際に還元処理を施しても担体上の貴金属が活性な状態に戻りにくくなる傾向にある。

【0030】

このような条件を満たす前記複合酸化物としては、例えば以下のもの：



が挙げられる。

【0031】

また、前記担体は、上述の複合酸化物を含むものであればよく、他の成分としてアルミナ、ゼオライト、ジルコニア等が更に含まれていてもよい。その場合、本発明にかかる担体における前記複合酸化物の比率が 50 質量% 以上であることが好ましい。

【0032】

さらに、このような担体の形状としては特に制限されないが、比表面積を向上させてより高い触媒活性が得られることから、粉体状であることが好ましい。また、このような担

10

20

30

40

50

体の比表面積は特に制限されないが、 $1\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であることが好ましい。なお、このような比表面積は吸着等温線からBET等温吸着式を用いてBET比表面積として算出することができる。

【0033】

また、担体が粉体状のものである場合においては、前記担体の粒度（二次粒子径）は特に制限されず、 $5\sim 200\ \mu\text{m}$ であることが好ましい。粒子径が前記下限未満では、担体の微細化にコストがかかるとともに、その扱いが困難となる傾向にあり、他方、前記上限を超えると後述するような基材上に本発明の排ガス浄化用触媒のコート層を安定に形成させることが困難となる傾向にある。

【0034】

なお、本発明にかかる前記担体の製造方法は、特に制限されず、例えば以下のような方法によって得ることができる。すなわち、上述の複合酸化物の原料となる諸金属の塩（例えば、硝酸塩）と、更に必要に応じて界面活性剤（例えば、ノニオン系界面活性剤）とを含有する水溶液から、アンモニアの存在下で上記複合酸化物の共沈殿物を生成せしめ、得られた共沈殿物を濾過、洗浄した後に乾燥し、更に焼成することによって前記複合酸化物からなる担体を得ることができる。

【0035】

また、本発明の排ガス浄化用触媒においては、前記担体に貴金属が担持されている。このような貴金属としては、白金、ロジウム、パラジウム、オスミウム、イリジウム、金等が挙げられるが、得られる排ガス浄化用触媒がより高い触媒活性を示すという観点からは、白金、ロジウム、パラジウムが好ましく、再生の観点から、白金、パラジウムが好ましい。

【0036】

また、本発明の排ガス浄化用触媒において、貴金属の担持量は、前記触媒の質量に対して $0.05\sim 2$ 質量%（より好ましくは $0.1\sim 0.5$ 質量%）の範囲である。前記貴金属の担持量が前記下限未満では、貴金属により得られる触媒活性が不十分となる傾向にあり、他方、上記上限を超えると、コストが高騰するとともに粒成長を起こし易くなる傾向にある。

【0037】

また、本発明の排ガス浄化用触媒において、前記貴金属はより細粒化された粒子の状態ですべて担体に担持されることが好ましい。このような貴金属の粒子径としては $3\ \text{nm}$ 以下であることがより好ましく、 $2\ \text{nm}$ 以下であることがより好ましい。前記貴金属の粒子径が前記上限を超えると高度な触媒活性が得ることが困難になる傾向にある。

【0038】

なお、前記担体に前記貴金属を担持させる方法としては特に制限されず、例えば、貴金属の塩（例えば、ジニトロジアミン塩）や錯体（例えば、テトラアンミン錯体）を含有する水溶液を前記担体に接触させた後に乾燥し、更に焼成する方法を採用することができる。

【0039】

また、本発明の排ガス浄化用触媒においては、前記担体に、アルカリ土類金属元素、希土類元素及び3A族元素からなる群から選択される少なくとも一つの元素を含有する添加成分が担持されている。本発明においては、前記担持成分を担体に担持せしめることにより、担体の塩基性を向上させ、担体とその担体に担持された貴金属との間に極めて強い相互作用を付与することができ、これによって貴金属の粒成長の発生を十分に抑制して触媒活性の低下を十分に抑制することが可能となる。また、上述のように担体と貴金属との間に極めて強い相互作用が働くことから、使用して粒成長が発生した場合に後述の本発明の排ガス浄化用触媒の再生方法を採用して再生処理を施すことで、短時間で貴金属を再分散させて触媒活性を再生させることができる。

【0040】

また、このような添加成分に含有される元素としては、担体の塩基性をより向上させて

10

20

30

40

50

粒成長の発生をより十分に抑制できるとともに、粒成長が発生した場合においても触媒活性をより容易に再生させることができるという観点から、マグネシウム、カルシウム、ネオジウム、プラセオジウム、バリウム、ランタン、セリウム、イットリウム及びスカンジウムからなる群から選択される少なくとも一種の元素が好ましく、ネオジウム、バリウム、イットリウム及びスカンジウムが更に好ましい。また、前記添加成分としては上記元素を含有するものであればよく、例えば、上記元素自体、上記元素の酸化物、上記元素の塩（炭酸塩、硝酸塩、硫酸塩）及びそれらの混合物等が挙げられる。

【0041】

また、このような添加成分の担持量は、金属換算で前記貴金属の量に対するモル比（添加成分の量 / 貴金属の量）が $0.5 \sim 20$ （より好ましくは $1 \sim 10$ ）の範囲となる量である。このようなモル比が前記下限未満では、添加成分の担持量が十分でないため担体の塩基性を十分に向上させることができず、貴金属の粒成長を十分に抑制する効果が得られなくなり、他方、前記上限を超えると担体の比表面積を低下させ、貴金属の分散性が低下する。

10

【0042】

さらに、このような添加成分の担持量としては、前記担体 1 g あたり前記添加成分が $1.28 \times 10^{-6} \sim 1.28 \times 10^{-3} \text{ mol}$ となる量であることが好ましく、 $5.13 \times 10^{-6} \sim 2.56 \times 10^{-4} \text{ mol}$ となる量であることがより好ましい。

【0043】

また、このような添加成分は、その担持量が少量であるため前記担体の外表面に担持させる量を確実に制御することが好ましく、更にコスト面でも担持量が少ないことが好ましいという観点から、前記担体の外表面近傍に高い密度で担持されていることが好ましい。このような状態としては、前記担体が粉体状のものである場合には、前記添加成分の 80% 以上が前記担体の外表面から前記担体の中心までの間において前記担体の外表面から 30% の領域に担持されていることが好ましい。

20

【0044】

また、前記担体に添加成分を担持させる方法としては特に制限されず、例えば、上記元素の塩（例えば、炭酸塩、硝酸塩、クエン酸塩、酢酸塩、硫酸塩）や錯体を含有する水溶液を前記担体に接触させた後に乾燥し、更に焼成する方法を採用することができる。また、必要に応じて前記担体を予め熱処理して安定化させた後に、前記添加物を担持させてもよい。なお、本発明において、前記担体に前記添加成分と前記貴金属とを担持させる順序は特に制限されない。

30

【0045】

また、本発明の排ガス浄化用触媒においては、前記担体に鉄が更に担持されていることが好ましい。このようにして Fe を担持させることで、還元雰囲気下においては Fe が貴金属と合金化し、他方、酸化雰囲気下においては Fe が酸化物として貴金属の表面に析出することから、貴金属の粒成長をより十分に抑制することができ、触媒活性の低下をより十分に抑制できる傾向にあり、更には、後述する本発明の排ガス浄化用触媒の再生方法を採用した再生処理を施した際に、活性点である貴金属をより微細化して触媒活性を再生することが可能となる傾向にある。

40

【0046】

このような鉄の担持量としては、金属換算で前記貴金属の量に対するモル比（鉄の量 / 貴金属の量）が $0.8 \sim 12$ （より好ましくは $1 \sim 10$ ）の範囲となる量であることが好ましい。このようなモル比が前記下限未満では、鉄の担持量が少なく貴金属の粒成長を抑制する効果が十分に得られなくなる傾向にあり、前記上限を超えると、過剰に担持された鉄が担体の比表面積を低下させ、更には貴金属の表面を覆ってしまうため触媒活性が低下する傾向にある。

【0047】

さらに、このような鉄の担持量としては、前記担体 1 g あたり前記鉄が 1.28×10

50

$10^{-6} \sim 5.13 \times 10^{-4}$ molとなる量であることが好ましく、 $5.13 \times 10^{-6} \sim 1.28 \times 10^{-4}$ molとなる量であることがより好ましい。

【0048】

また、本発明の排ガス浄化用触媒において、前記担体に担持されている前記鉄の担持状態は特に制限されないが、前記鉄が前記貴金属のより近傍に担持されていることが好ましい。前記鉄を前記貴金属のより近傍に担持させることで、貴金属の粒成長を抑制する効果がより向上する傾向にあり、後述する本発明の排ガス浄化用触媒の再生方法を採用した再生処理を施した際に、活性点である貴金属をより速く再分散させることができる傾向にある。

【0049】

また、このような鉄を担持させる方法としては特に制限されず、例えば、鉄の塩（例えば、炭酸塩、硝酸塩、クエン酸塩、酢酸塩、硫酸塩）や錯体を含有する水溶液を前記担体に接触させた後に乾燥し、更に焼成する方法を採用することができる。なお、このような鉄の担持は前記貴金属と同時に行ってもよく、例えば、貴金属の塩の水溶液と鉄の塩の水溶液の混合液を前記担体に接触させた後に乾燥し、更に焼成する方法を採用することができる。

【0050】

また、本発明の排ガス浄化用触媒の形態は特に制限されず、八ニカム形状のモノリス触媒、ペレット形状のペレット触媒等の形態とすることができる。ここで用いられる基材も特に制限されず、得られる触媒の用途等に応じて適宜選択されるが、DPF基材、モノリス状基材、ペレット状基材、プレート状基材等が好適に採用される。また、このような基材の材質も特に制限されないが、コーディエライト、炭化ケイ素、ムライト等のセラミックスからなる基材や、クロム及びアルミニウムを含むステンレススチール等の金属からなる基材が好適に採用される。さらに、このような触媒を製造する方法も特に制限されず、例えば、モノリス触媒を製造する場合は、コーディエライトや金属箔から形成された八ニカム形状の基材に、上述の担体の粉末からなるコート層を形成し、それに貴金属を担持せしめる方法が好適に採用される。また、上述の担体の粉末に予め貴金属を担持せしめた後、その貴金属担持粉末を用いて前記基材にコート層を形成する方法で製造してもよい。

【0051】

さらに、このような本発明の排ガス浄化用触媒は長期間使用して担体に担持されている貴金属に粒成長が発生した場合には、後述の本発明の排ガス浄化用触媒の再生方法を施すことで貴金属を再分散させ、触媒活性を十分に再生させることが可能である。そして、このような再生処理を施した後の担体に担持されている貴金属の粒子径としては、高い触媒活性を得るという観点から、3 nm以下（より好ましくは2 nm以下）であることが好ましい。

【0052】

以上、本発明の排ガス浄化用触媒について説明したが、以下において、本発明の排ガス浄化用触媒の再生方法について説明する。

【0053】

本発明の排ガス浄化用触媒の再生方法は、上記本発明の排ガス浄化用触媒に対して、酸素を含む酸化雰囲気中にて加熱する酸化処理、及び還元処理を施すことを特徴とする方法である。

【0054】

本発明にかかる酸化処理が行われる酸化雰囲気としては、酸素が少しでも含まれていればそれに相当するモル数の貴金属を酸化することができるが、酸素の濃度が1体積%以上であることが好ましく、1~20体積%であることがより好ましい。酸素の濃度が前記下限未満では、担体上の貴金属の再分散が十分に進行しない傾向にあり、他方、酸素の濃度は高ければ高いほど酸化という観点からは良いが、空気中の酸素濃度を超える20体積%超とするためには酸素ポンプ等の特別な装置が必要となりコストが高騰する傾向にある。また、本発明にかかる酸化雰囲気中の酸素以外のガスとしては、還元性ガスを含まないこ

10

20

30

40

50

とが好ましく、窒素ガス又は不活性ガスを用いることが好ましい。

【0055】

本発明にかかる酸化処理における加熱温度は、担持されている貴金属が酸化される温度であればよいが、500～1000の範囲の温度とすることが好ましい。酸化処理温度が500未満では、担体上の貴金属が再分散する速度が極端に遅くなって十分に進行しない傾向にあり、他方、1000を超えると担体自体の熱収縮が起こり易くなり、触媒活性が低下する傾向にある。

【0056】

また、本発明にかかる酸化処理に要する時間は、酸化処理温度等に応じて適宜選択され、温度が低ければ長時間必要となり、温度が高ければ短時間でよい傾向にある。酸化処理温度が500～1000であれば、酸化処理一工程あたりの時間は2秒～1時間程度であることが好ましい。酸化処理時間が2秒未満では担体上の貴金属の再分散が十分に進行しない傾向にあり、他方、1時間を超えると貴金属の再分散作用が飽和する傾向にある。

【0057】

本発明にかかる酸化処理は、排ガス浄化用触媒を排気系から取り出して所定の処理装置内で行ってもよいが、内燃機関の排気系に装着した状態で実施することが好ましい。それによって酸化処理工数を大きく低減することができ、しかも酸化処理後に排ガスを流通させることによって貴金属の酸化物を還元させることが可能となる。このように排気系に排ガス浄化用触媒を装着した状態で酸化処理する場合、例えば触媒の上流側に設けられた空気弁から空気を多量に導入したり、混合気の空燃比(A/F)を高くしたり、その逆に燃料の供給量を大幅に減らしたりして、混合気の空燃比(A/F)を高くすることによって実施することができる。また、加熱手段としては、特定の加熱装置によって触媒を加熱してもよいし、触媒上における反応熱を利用して加熱してもよい。

【0058】

上記のように排気系に装着した状態で酸化処理を実行すれば、触媒性能の劣化の程度に対応してリアルタイムで酸化処理を施すことも可能となる。例えば、自動車の運転時間や走行距離に応じて定期的に酸化処理を行ってもよいし、触媒の下流にNO_xセンサーやCOセンサーを設けて触媒性能を検出し、その値が基準値を超えた場合に酸化処理を行うようにしてもよい。

【0059】

本発明にかかる還元処理は、水素、一酸化炭素等の還元性ガスが存在する雰囲気下で前記触媒を加熱することによって実施することができる。よって、エンジン排気は全体としてストイキ雰囲気であっても還元性ガスを含むことから、貴金属を十分に還元処理できる。さらに、還元処理においては、還元性ガスが少しでも含まれていればよいが、還元性ガスの濃度が0.1体積%以上であることが好ましい。還元性ガスの濃度が前記下限未満では、担体上の貴金属が活性な状態に戻りにくくなる傾向にある。また、本発明にかかる還元性雰囲気中の還元性ガス以外のガスとしては、酸化性ガスを含まないことが好ましく、窒素ガス又は不活性ガスを用いることが好ましい。

【0060】

本発明にかかる還元処理における加熱温度は、前記酸化処理により酸化された貴金属の酸化物が還元される温度であればよいが、200以上であることが好ましく、400～1000の範囲の温度とすることが好ましい。還元処理温度が200未満では、担体上の貴金属の酸化物が十分に還元されない傾向にあり、他方、前記上限を超えると担体自体の熱収縮が起こり易くなり、触媒活性が低下する傾向にある。

【0061】

また、本発明にかかる還元処理に要する時間は、還元処理温度等に応じて適宜選択され、温度が低ければ長時間必要となり、温度が高ければ短時間でよい傾向にある。還元処理温度が200以上であれば、還元処理一工程あたりの時間は2秒～5分程度であることが好ましい。還元処理時間が前記下限未満では担体上の貴金属の酸化物が十分に還元されない傾向にあり、他方、前記上限を超えると貴金属の酸化物の還元作用が飽和してしまう

10

20

30

40

50

傾向にある。

【0062】

本発明にかかる還元処理も、排ガス浄化用触媒を排気系から取り出して所定の処理装置内で行ってもよいが、内燃機関の排気系に装着した状態で実施することが好ましい。それによって還元処理工数を大きく低減することができ、しかも前記酸化処理後に単に排ガスを流通させることによって貴金属の酸化物を還元させることが可能となる。このように排気系に排ガス浄化用触媒を装着した状態で還元処理する場合、例えば、自動車の排ガス浄化用触媒の場合には、化学量論的に等量比にあるストイキ雰囲気或いは酸素が不足するリッチ雰囲気の排ガスを排ガス浄化用触媒に接触させることによって実施することが好ましい。これにより排ガス浄化用触媒を排気系に装着したまま酸化処理と還元処理を施すこと

10

【0063】

なお、前記酸化処理と前記還元処理とがそれぞれ一工程の場合は酸化処理の後に還元処理が施されるが、本発明の再生方法においては前記酸化処理と前記還元処理とを交互に繰り返してもよく、その場合は酸化処理が先であっても還元処理が先であってもよい。また、前記酸化処理と前記還元処理とを交互に繰り返す場合、前者の処理の合計時間と後者の処理の合計時間はいずれも特に制限されない。

20

【0064】

そして、このような本発明の再生処理を施すことで、粒成長した貴金属の粒子径を3 nm以下（より好ましくは2 nm以下）に微細化させることが可能となる。このような再生処理を施して前記担体に担持されている前記粒子径に貴金属粒子を微細化させることで、触媒活性をより十分に再生させることが可能となる。

【実施例】

【0065】

以下、実施例及び比較例に基づいて本発明をより具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

【0066】

（実施例1）

硝酸セリウム水溶液（ CeO_2 として28質量%含む）233g、オキシ硝酸ジルコニウム水溶液（ ZrO_2 として18質量%含む）152g、硝酸イットリウム14g及びノニオン系界面活性剤（ライオン社製、商品名：レオコン）10gを含有する混合水溶液2000gに25質量%濃度のアンモニア水200gを添加し、室温で10分間攪拌して共沈殿物を得た。次いで、得られた共沈殿物を濾過・洗浄した後に110℃で乾燥し、さらに1000℃で5時間大気中にて焼成してセリウム-ジルコニウム-イットリウム複合酸化物（ $\text{CeO}_2 - \text{ZrO}_2 - \text{Y}_2\text{O}_3$ ）からなる担体を得た。なお、得られた複合酸化物（CZY）の組成比は、68質量% CeO_2 、28質量% ZrO_2 、4質量% Y_2O_3 であった。

30

40

【0067】

次に、得られた担体100gをイオン交換水中に攪拌し、そこに硝酸バリウムを3.38g加えて混合溶液を得た。そして、得られた混合溶液を加熱し、蒸発乾固させた後に110℃の温度条件で乾燥させ、更に大気中にて500℃の温度条件で5時間焼成し、担体にバリウムを含有する添加成分を担持せしめ、添加成分担持担体を得た。

【0068】

次いで、得られた添加成分担持担体をジニトロジアミン白金の硝酸水溶液（白金濃度：4質量%）に浸漬し、濾過及び洗浄した後に、110℃の温度条件で乾燥し、更に大気中にて500℃の温度条件で3時間焼成して、前記担体にPtとBaを含有する添加成分とが担持された粉末状の本発明の排ガス浄化用触媒を得た。このようにして得られた粉末状

50

の本発明の排ガス浄化用触媒は冷間等方圧加圧法（CIP法）を採用して 1 t/cm^2 の圧力で圧粉成形した後、 $0.5\sim 1\text{ mm}$ の大きさに粉碎し、ペレット状の触媒とした。なお、得られた排ガス浄化用触媒におけるPtの担持量は $0.5\text{ 質量}\%$ であり、添加成分中のBaの担持量は前記担体 1 g あたり 0.000128 mol であり、Ptの量と添加成分中のBaの量のモル比（Ba/Pt）は5であった。

【0069】

（実施例2）

硝酸バリウムの代わりに硝酸ネオジム六水和物 5.62 g を加えた以外は実施例1と同様にしてペレット状の本発明の排ガス浄化用触媒を得た。なお、得られた排ガス浄化用触媒におけるPt及びNdの担持量を表2に示す。

10

【0070】

（実施例3）

硝酸バリウムの添加量を 0.677 g に変更した以外は実施例1と同様にしてペレット状の本発明の排ガス浄化用触媒を得た。なお、得られた排ガス浄化用触媒におけるPt及びBaの担持量を表2に示す。

【0071】

（実施例4）

硝酸バリウムの添加量を 1.35 g に変更した以外は実施例1と同様にしてペレット状の本発明の排ガス浄化用触媒を得た。なお、得られた排ガス浄化用触媒におけるPt及びBaの担持量を表2に示す。

20

【0072】

（実施例5）

硝酸バリウムの添加量を 6.77 g に変更した以外は実施例1と同様にしてペレット状の本発明の排ガス浄化用触媒を得た。なお、得られた排ガス浄化用触媒におけるPt及びBaの担持量を表2に示す。

【0073】

（実施例6）

硝酸バリウムの添加量を 0.677 g に変更し、混合溶液中に更に硝酸鉄を 1.05 g を加えた以外は実施例1と同様にしてペレット状の本発明の排ガス浄化用触媒を得た。なお、得られた排ガス浄化用触媒におけるPt、Ba及びFeの担持量を表2に示す。

30

【0074】

（実施例7）

硝酸バリウムと硝酸鉄の混合溶液に更にジニトロジアミン白金の硝酸水溶液の添加量を加えて、PtとBaとFeを同時に担持せしめた以外は実施例6と同様にしてペレット状の本発明の排ガス浄化用触媒を得た。なお、得られた排ガス浄化用触媒におけるPt、Ba及びFeの担持量を表2に示す。

【0075】

（実施例8）

担体を得る際の焼成温度の条件を 1000 から 700 に変更した以外は実施例4と同様にしてペレット状の本発明の排ガス浄化用触媒を得た。なお、得られた排ガス浄化用触媒におけるPt及びBaの担持量を表2に示す。

40

【0076】

（比較例1）

実施例1で用いた担体と同様の担体を用いて、比較のための排ガス浄化用触媒を製造した。すなわち、前記担体 100 g をジニトロジアミン白金の硝酸水溶液（白金濃度： $4\text{ 質量}\%$ ）に浸漬し、濾過、洗浄した後に 110 の温度条件で乾燥し、更に 500 の温度条件で3時間大気中にて焼成して、担体にPtが担持された粉末状の比較のための排ガス浄化用触媒を得た。得られた触媒における白金担持量は $0.5\text{ 質量}\%$ であった。また、このようにして得られた比較のための排ガス浄化用触媒は、冷間等方圧加圧法（CIP法）

50

を採用して $1 \text{ t} / \text{cm}^2$ の圧力で圧粉成形した後、 $0.5 \sim 1 \text{ mm}$ の大きさに粉碎し、ペレット状の触媒とした。なお、得られた排ガス浄化用触媒における Pt の担持量を表 2 に示す。

【0077】

(比較例 2)

担体として市販の Al_2O_3 粉末 (グレース社製) を用いた以外は比較例 1 と同様にして比較のためのペレット状の排ガス浄化用触媒を得た。なお、得られた排ガス浄化用触媒における Pt の担持量を表 2 に示す。

【0078】

<耐久試験>

実施例 1 ~ 8 及び比較例 1 ~ 2 で得られたペレット状の触媒をそれぞれ用いて耐久試験を行った。すなわち、反応容器に触媒を仕込み、反応容器中に触媒 3 g あたりの流量が $500 \text{ cc} / \text{分}$ となるようにして表 1 に示すリッチガスとリーンガスとを 5 分おきに交互に流入させて 950°C の温度条件で 5 時間処理することによって担体上の貴金属を粒成長させた (耐久試験)。このような耐久試験後の貴金属の平均粒子径を求め、得られた結果を表 2 に示す。なお、貴金属の平均粒子径は、特開 2004 - 340637 号公報に記載されている CO 化学吸着法によって求めた。

【0079】

【表 1】

	CO	O ₂	CO ₂	N ₂
リッチガス [単位: 容量%]	5	0	10	balance
リーンガス [単位: 容量%]	0	5	10	balance

【0080】

<白金再分散試験>

(実施例 9)

前記耐久試験後の実施例 1 ~ 8 で得られた各排ガス浄化用触媒に対して、20 容量%の O₂ と 80 容量%の N₂ とからなる酸化雰囲気中において 750°C で 30 分間酸化処理 (再分散処理) を施し、貴金属の再分散を試みた。このような再分散処理後の各排ガス浄化用触媒の貴金属粒子の平均粒子径を表 2 に示す。なお、貴金属の平均粒子径は、特開 2004 - 340637 号公報に記載されている CO 化学吸着法によって求めた。このような再分散処理及び CO 化学吸着法の還元前処理をもって、各排ガス浄化用触媒に対する酸化処理と還元処理を実現し、これを再生処理とした。

【0081】

(比較例 3)

前記耐久試験後の比較例 1 ~ 2 で得られた排ガス浄化用触媒を用いた以外は実施例 9 と同様の方法を採用して貴金属の再分散を試みた。このような再分散処理後の排ガス浄化用触媒の貴金属の平均粒子径を表 2 に示す。

【0082】

10

20

30

40

【 表 2 】

	担体	貴金属		添加元素		添加分量/貴金属量 (mol比: 金属換算)	耐久試験後の貴金属粒子径 (nm)	再生処理後の貴金属粒子径 (nm)
		貴金属種	担持量 (質量%)	元素種	添加量 (mol/担体 1g)			
実施例 1	CZY	Pt	0.5	Ba	0.000128	5	2.85	1.96
実施例 2	CZY	Pt	0.5	Nd	0.000128	5	3.61	1.65
実施例 3	CZY	Pt	0.5	Ba	0.000256	1	2.31	1.76
実施例 4	CZY	Pt	0.5	Ba	0.000513	2	1.93	1.74
実施例 5	CZY	Pt	0.5	Ba	0.00256	10	3.56	2.13
実施例 6	CZY	Pt	0.5	Ba Fe	それぞれ 0.000256	それぞれ 1	2.02	1.83
実施例 7	CZY	Pt (Ba及びFeと 同時に担持)	0.5	Ba Fe	それぞれ 0.000256	それぞれ 1	1.62	1.49
実施例 8	CZY	Pt	0.5	Ba	0.000513	2	1.91	1.75
比較例 1	CZY	Pt	0.5	—	—	—	3.93	3.62
比較例 2	Al ₂ O ₃	Pt	0.5	—	—	—	9.79	10.1

【 0 0 8 3 】

表 2 に示す結果からも明らかなように、本発明の排ガス浄化用触媒（実施例 1 ~ 9）においては、貴金属の粒成長がより十分に抑制されることが確認された。また、本発明の再生方法により本発明の排ガス浄化用触媒（実施例 1 ~ 9）は貴金属が十分に微細化されることが確認され、これにより触媒活性の再生を容易に行えることが確認された。

【 産業上の利用可能性 】

10

20

30

40

50

【 0 0 8 4 】

以上説明したように、本発明によれば、高温の排ガスに長時間晒されても貴金属粒子の凝集を十分に抑制して貴金属の粒成長の発生を長期にわたって十分に抑制でき、これによって触媒活性の低下を十分に抑制できるとともに、使用して粒成長が発生したときに、貴金属を比較的低い温度領域であっても短時間で再分散させて触媒活性を容易に再生させることができ、しかも内燃機関の排気系に装着した状態であっても容易に再生させることが可能な排ガス浄化用触媒、並びにその排ガス浄化用触媒の再生方法を提供することが可能となる。

【 0 0 8 5 】

したがって、本発明は、自動車エンジンから排出される排ガス中のHC、CO、NOx等の有害成分を除去するための排ガス浄化用触媒を長時間にわたって触媒活性の劣化を招くことなく使用するための技術として非常に有用である。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I	
B 0 1 D 53/94	(2006.01)	B 0 1 D 53/36	1 0 4 A
B 0 1 D 53/96	(2006.01)	B 0 1 D 53/36	1 0 2 B
F 0 1 N 3/10	(2006.01)	B 0 1 D 53/36	1 0 2 E
F 0 1 N 3/20	(2006.01)	F 0 1 N 3/10	A
		F 0 1 N 3/20	B

- (72)発明者 長井 康貴
愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道4 1番地の1 株式会社豊田中央研究所内
- (72)発明者 田辺 稔貴
愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道4 1番地の1 株式会社豊田中央研究所内
- (72)発明者 畑中 美穂
愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道4 1番地の1 株式会社豊田中央研究所内
- (72)発明者 堂前 和彦
愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道4 1番地の1 株式会社豊田中央研究所内
- (72)発明者 高木 信之
愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内
- (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
- (72)発明者 池田 靖夫
ベルギー国バー - 1 9 3 0 ザベンテム トヨタモーターヨーロッパ テクニカルセンター内

審査官 磯部 香

- (56)参考文献 特開2006 - 055748 (JP, A)
特開2003 - 220336 (JP, A)
特開2006 - 346587 (JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
- | | |
|---------|-----------|
| B 0 1 J | 2 3 / 5 8 |
| B 0 1 D | 5 3 / 9 4 |
| B 0 1 D | 5 3 / 9 6 |
| B 0 1 J | 2 3 / 6 3 |
| B 0 1 J | 2 3 / 8 9 |
| B 0 1 J | 2 3 / 9 6 |
| B 0 1 J | 3 8 / 1 2 |
| F 0 1 N | 3 / 1 0 |
| F 0 1 N | 3 / 2 0 |