

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5101346号
(P5101346)

(45) 発行日 平成24年12月19日(2012.12.19)

(24) 登録日 平成24年10月5日(2012.10.5)

(51) Int.Cl.	F I	
BO1J 23/656 (2006.01)	BO1J 23/64	104A
BO1J 37/04 (2006.01)	BO1J 37/04	101
BO1D 53/94 (2006.01)	BO1D 53/36	104A
FO1N 3/10 (2006.01)	FO1N 3/10	ZABZ
FO1N 3/28 (2006.01)	FO1N 3/28	301P

請求項の数 1 (全 8 頁)

(21) 出願番号	特願2008-54199 (P2008-54199)	(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
(22) 出願日	平成20年3月5日(2008.3.5)	(73) 特許権者	504145342 国立大学法人九州大学 福岡県福岡市東区箱崎六丁目10番1号
(65) 公開番号	特開2009-208011 (P2009-208011A)	(74) 代理人	100106002 弁理士 正林 真之
(43) 公開日	平成21年9月17日(2009.9.17)	(74) 代理人	100120891 弁理士 林 一好
審査請求日	平成23年3月4日(2011.3.4)	(72) 発明者	古川 敦史 埼玉県和光市中央1-4-1 株式会社 本田技術研究所内
特許法第30条第1項適用 平成19年11月10日に日本化学会西日本大会実行委員会が発行した刊行物である「2007年 日本化学会西日本大会講演要旨集」にて発表。		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 排ガス浄化触媒及びその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

内燃機関から排出される排ガス中に含まれるHC、CO、及びNOxを浄化するために用いられる排ガス浄化触媒であって、

貴金属元素と、アルカリ金属元素、アルカリ土類金属元素、希土類元素、及び遷移金属元素よりなる群から選ばれる少なくとも1種の元素と、を含む複合酸化物粒子で構成され、

前記複合酸化物粒子は、フルオライト型、ペロブスカイト型、スピネル型、ルチル型、デラフォサイト型、マグネトプランバイト型、及びイルメナイト型よりなる群から選ばれる少なくとも1種の結晶構造を有し且つBサイト欠損型複合酸化物を含むものであるとともに、ボールミルを用いたメカノケミカル合成法により調製されることで、表面近傍に前記貴金属元素が固溶された状態で濃縮され、中心部から表面方向に前記貴金属元素の含有量が漸次増加する傾斜構造を有す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、内燃機関から排出される排ガス中に含まれるHC、CO、及びNOxを浄化するために用いられる排ガス浄化触媒及びその製造方法に関し、特に、優れた排ガス浄化性能を有する排ガス浄化触媒及びその製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

従来より、内燃機関から排出される排ガス中に含まれるHC（炭化水素）、CO（一酸化炭素）、及びNO_x（窒素酸化物）を同時に浄化できる排ガス浄化触媒として、Pt（白金）、Rh（ロジウム）、Pd（パラジウム）等の貴金属が、触媒活性成分として広く用いられている。

【0003】

例えば、Pdを必須成分とするペロブスカイト型構造の複合酸化物を含むように調製された排ガス浄化触媒が開示されている（例えば、特許文献1参照）。この排ガス浄化触媒によれば、Pdが有する高い触媒活性を長期に亘って維持でき、優れた排ガス浄化性能を実現できるとされている。

10

【特許文献1】特開2004-41866号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

しかしながら、近年の排ガス規制の強化に対応するためには、従来の排ガス浄化触媒が有する浄化性能では十分とは言えず、さらなる浄化性能の向上が望まれている。また、Pt、Rh、Pd等の貴金属は、非常に高価な材料であることから、少ない使用量で高い浄化活性が得られるような優れた浄化性能を有する排ガス浄化触媒が求められている。

【0005】

本発明は、以上のような課題に鑑みてなされたものであり、その目的は、従来の排ガス浄化触媒に比して優れた排ガス浄化性能を有する排ガス浄化触媒、及びその製造方法を提供することにある。

20

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意研究を重ねた。その結果、担体としての複合酸化物粒子に対して、その中心部から表面方向に貴金属元素の含有量が漸次増加するように貴金属を傾斜担持させることにより、従来の排ガス浄化触媒に比して優れた排ガス浄化性能を有する排ガス浄化触媒が見出され、本発明を完成するに至った。より具体的には、本発明は以下のようなものを提供する。

【0007】

請求項1記載の発明は、内燃機関から排出される排ガス中に含まれるHC、CO、及びNO_xを浄化するために用いられる排ガス浄化触媒であって、貴金属元素と、アルカリ金属元素、アルカリ土類金属元素、希土類元素、及び遷移金属元素よりなる群から選ばれる少なくとも1種の元素と、を含む複合酸化物粒子で構成され、前記複合酸化物粒子は、中心部から表面方向に前記貴金属元素の含有量が漸次増加する傾斜構造を有することを特徴とする。

30

【0008】

請求項2記載の発明は、請求項1記載の排ガス浄化触媒において、前記複合酸化物粒子は、フルオライト型、ペロブスカイト型、スピネル型、ルチル型、デラフォサイト型、マグネトプランバイト型、及びイルメナイト型よりなる群から選ばれる少なくとも1種の結晶構造を有することを特徴とする。

40

【0009】

請求項3記載の発明は、内燃機関から排出される排ガス中に含まれるHC、CO、及びNO_xを浄化するために用いられる排ガス浄化触媒の製造方法であって、Bサイト欠損型複合酸化物と貴金属酸化物とを混合し、ボールミルを用いたメカノケミカル反応を行う工程を有することを特徴とする。

【0010】

請求項4記載の発明は、請求項3記載の排ガス浄化触媒の製造方法において、前記Bサイト欠損型複合酸化物として、フルオライト型、ペロブスカイト型、スピネル型、ルチル型、デラフォサイト型、マグネトプランバイト型、及びイルメナイト型よりなる群から選

50

ばれる少なくとも1種の結晶構造を有する複合酸化物を用いることを特徴とする。

【発明の効果】

【0011】

本発明によれば、従来の排ガス浄化触媒に比して優れた排ガス浄化性能を有する排ガス浄化触媒、及びその製造方法を提供できる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0012】

以下、本発明の実施形態について詳細に説明する。

【0013】

<排ガス浄化触媒>

本実施形態に係る排ガス浄化触媒は、内燃機関から排出される排ガス中に含まれるHC、CO、及びNO_xを浄化するために用いられ、貴金属元素と、アルカリ金属元素、アルカリ土類金属元素、希土類元素、及び遷移金属元素よりなる群から選ばれる少なくとも1種の元素と、を含む複合酸化物粒子から構成される。

【0014】

本実施形態に係る排ガス浄化触媒を構成する複合酸化物粒子は、中心部から表面方向に貴金属元素の含有量が漸次増加する傾斜構造を有することを特徴とする。即ち、複合酸化物粒子の表面に貴金属を固溶させたものであり、複合酸化物粒子の内部よりも表面に多く貴金属が傾斜担持されている。このため、本実施形態に係る排ガス浄化触媒は、貴金属の活性点が複合酸化物粒子の内部に取り込まれて触媒活性の発揮が妨げられるということが無く、少ない貴金属量で高い活性を発揮できる。

【0015】

貴金属としては特に限定されず、Pt、Rh、Pd等の貴金属が用いられる。また、複合酸化物粒子としては、フルオライト型、ペロブスカイト型、スピネル型、ルチル型、デラフォサイト型、マグネトプランバイト型、及びイルメナイト型よりなる群から選ばれる少なくとも1種の結晶構造を有するものであることが好ましい。これらの結晶構造を有する複合酸化物は、耐熱性が良好であることから、高温雰囲気下に晒された場合であっても、排ガス浄化性能に変化が生じることがほとんどない。

【0016】

また、これらの結晶構造を有する複合酸化物には、Bサイト欠損型複合酸化物が含まれることから、欠損したBサイトに貴金属元素をドーブすることにより、貴金属を複合酸化物に担持させることができる。さらには、後述するメカノケミカル合成法によれば、複合酸化物全体ではなく、複合酸化物粒子の表面に多くの貴金属元素をドーブでき、本実施形態に係る排ガス浄化触媒を容易に得ることができる。なお、上述した通り、貴金属は複合酸化物粒子の表面に固溶された状態であることから、複合酸化物の結晶構造が変化することはなく、上記列挙した結晶構造が維持される。

【0017】

<製造方法>

本実施形態に係る排ガス浄化触媒の製造方法は、Bサイト欠損型複合酸化物と貴金属酸化物とを混合し、ボールミルを用いたメカノケミカル反応を行う工程を有することを特徴とする。本実施形態に係る排ガス浄化触媒の製造方法によれば、複合酸化物粒子の中心部から表面方向に貴金属元素の含有量が漸次増加する傾斜構造を有する排ガス浄化触媒が得られる。

【0018】

メカノケミカル反応とは、固体粒子を粉砕して微粒子化する過程において、微粒子化した固体粒子に、衝撃、せん断、ずり応力、摩擦等の機械的エネルギーを付与することにより生ずる反応をいう。メカノケミカル反応では、固体粒子に付与した機械的エネルギーの一部が固体粒子内に蓄積され、固体粒子の活性・反応性が高まる結果、周囲の物質と化学反応が行われる。

【0019】

10

20

30

40

50

ボールミルは、セラミック等の硬質のボールとともに、固体粒子を容器に入れて回転させることにより、固体粒子をすり潰して微細な粉末を得る装置である。本実施形態では、従来公知のボールミルが用いられる。

【0020】

本実施形態に係る排ガス浄化触媒の製造方法の一例を説明する。まず、蒸発乾固法により複合酸化物を調製する。蒸発乾固法としては特に限定されず、従来公知の蒸発乾固法が採用される。例えば、アルカリ金属元素、アルカリ土類金属元素、希土類元素、遷移金属元素等の金属塩を水に溶解させた後、蒸発乾固してから予備焼成、本焼成を順次行うことにより、複合酸化物が調製される。なお、予備焼成、本焼成の焼成条件も特に限定されない。

10

【0021】

次いで、調製した複合酸化物に、貴金属酸化物を添加して乳鉢で混合した後、ボールミルで攪拌する。攪拌時間は、30分以上であることが好ましい。攪拌後、得られた粉末を焼成することにより、本実施形態に係る排ガス浄化触媒が得られる。

【実施例】

【0022】

本発明を実施例に基づいてさらに詳細に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

【0023】

<実施例1>

La、Sr、Mnの金属酢酸塩を水に溶解させ、蒸発乾固(La:40mol%、Sr:10mol%、Mn:49.5mol%)させた後、350×2hrの予備焼成を行った。次いで、850×10hrの焼成を行い、 $La_{0.8}Sr_{0.2}Mn_{0.99}O_3$ のペロブスカイト型複合酸化物を調製した。

20

【0024】

上記のようにして調製した、 $La_{0.8}Sr_{0.2}Mn_{0.99}O_3$ のペロブスカイト型複合酸化物に対し、Rh元素換算で0.5mol%となるように Rh_2O_3 を加えて乳鉢で混合した。次いで、遊星型ボールミルで700rpm×5hr処理した後、さらに700×1hrの焼成を行い、排ガス浄化触媒を得た。

【0025】

<比較例1>

La、Sr、Mnの金属酢酸塩と、 Rh_2O_3 とを水に溶解させ、蒸発乾固(La:40mol%、Sr:10mol%、Mn:49.5mol%、Rh:0.5mol%)させた後、350×2hrの予備焼成を行った。次いで、850×10hrの焼成を行い、排ガス浄化触媒を得た。

30

【0026】

<比較例2>

比較例1で調製した複合酸化物を乳鉢で混合し、遊星型ボールミルで700rpm×5hr処理した。その後、さらに700×1hrの焼成を行い、排ガス浄化触媒を得た。

【0027】

<比較例3>

実施例1と同様にして、 $La_{0.8}Sr_{0.2}Mn_{0.99}O_3$ のペロブスカイト型複合酸化物を調製した。このペロブスカイト型複合酸化物に対して、Rh元素換算で0.5mol%となるように Rh_2O_3 を加えて乳鉢で混合した後、実施例1と異なりボールミル処理することなく、700×1hrの焼成を行い、排ガス浄化触媒を得た。

40

【0028】

<TPR測定評価>

実施例及び比較例で調製した各排ガス浄化触媒について、TPR(昇温還元法)測定を実施した。測定は、下記に示す手順に従って行った。測定の結果、得られたスペクトルを図1に示した。

50

[測定手順]

- (1) He 中で昇温させ、600 × 30 分間保持した。
 (2) Air 中で600 × 30 分間保持した後、35 まで降温させた。
 (3) He 中で5 分間保持した。
 (4) 5 % H₂ / N₂ 中で、5 / 分で600 まで昇温させた。

【 0 0 2 9 】

図 1 に示されるように、ボールミル処理を施していない比較例 3 の場合には、水素消費量から Rh₂O₃ が還元されて還元ピークが 200 以下に見られるが、実施例 1 のスペクトルにおいて Rh₂O₃ の還元ピークは認められず、Rh はペロブスカイト型複合酸化物中に固溶していると考えられた。また、Mn の還元ピークが比較例では 400 前後に見られたところ、実施例 1 では 300 以下の低温側にシフトしていた。これは、Rh により Mn イオンの還元が促進されたためであると考えられた (スピルオーバー効果)。即ち、実施例 1 では、ペロブスカイト型複合酸化物の粒子に Rh がドーブされ、且つ複合酸化物粒子の表面近傍に Rh が濃縮されていると考えられた。

10

【 0 0 3 0 】

< X 線回折測定評価 >

実施例及び比較例で調製した各排ガス浄化触媒について、下記に示す測定条件に従って X 線回折測定を実施した。測定の結果、得られたスペクトルを図 2 に示した。

[測定条件]

装置 : Ri g a k u 社製「 R I N T 2 0 0 0 」

20

X 線 : Cu - K

2θ : 10° ~ 80°

スキャン速度 : 2° / 分

【 0 0 3 1 】

図 2 に示されるように、ベースとなる複合酸化物 (La_{0.8} Sr_{0.2} MnO₃) の X 線回折スペクトルでは、La_{0.8} Sr_{0.2} MnO₃ のピークのみ見られ、Rh₂O₃ のピークが見られないことから、実施例 1、比較例 1 及び 2 いずれも、Rh がペロブスカイト型複合酸化物中にドーブされていることが示唆された。

【 0 0 3 2 】

< B E T 比表面積測定評価 >

30

実施例及び比較例で調製した各排ガス浄化触媒について、下記に示す測定条件に従って B E T 比表面積測定を実施した。測定の結果、得られた結晶子径、比表面積を表 1 に示した。

[測定条件]

装置 : ユアサイオニクス (株) 製「 N O V A 2 0 0 0 」

吸着ガス : N₂

【 0 0 3 3 】

【 表 1 】

	実施例1	比較例1	比較例2
結晶子径 / nm	23. 8	35. 2	24. 5
比表面積 / m ² g ⁻¹	4. 4	30	3. 1

40

【 0 0 3 4 】

表 1 に示されるように、結晶子径及び比表面積いずれにおいても、比較例に比して実施例 1 が優れている因子は認められなかった。このことから、浄化性能の向上は、複合酸化物粒子の内部から表面方向に Rh の含有量が増加するように傾斜担持されたことによる効果であると考えられた。

【 0 0 3 5 】

< 浄化性能評価 >

実施例及び比較例で調製された各排ガス浄化触媒について、図 3 に示すような浄化性能

50

評価装置 10 を作製し、これを用いて浄化性能の評価を行った。

【0036】

具体的には、以下のような条件による CO - O₂ 反応及び NO - CO 反応により、CO 及び NO に対する浄化性能を評価した。

【0037】

[CO - O₂ 反応]

CO (0.49 質量%) - O₂ (0.255 質量%) - He (バランスガス) の反応ガスを、実施例及び比較例で調製された各排ガス浄化触媒 (0.04 g) に流通 (W/F = 0.012 g · s / mL) させた。

【0038】

[NO - CO 反応]

NO (0.52 質量%) - CO (0.49 質量%) - He (バランスガス) の反応ガスを、実施例及び比較例で調製された各排ガス浄化触媒 (0.04 g) に流通 (W/F = 0.012 g · s / mL) させた。

【0039】

ボールミル合成法 (実施例 1) と、従来手法である蒸発乾固法 (比較例 1)、蒸発乾固法を行った後ボールミルで混合しさらに熱処理を行った場合 (比較例 2) とについて、昇温テストによる CO 転化率 (図 4 参照) 及び NO 転化率 (図 5 参照) の比較を行った。蒸発乾固法 (比較例 1) と蒸発乾固 + ボールミル (比較例 2) とでは、浄化特性にほとんど差異が見られなかったのに対し、ボールミル合成法 (実施例 1) では大幅な浄化特性の向上が確認された。

【図面の簡単な説明】

【0040】

【図 1】実施例及び比較例の TPR 測定結果を示す図である。

【図 2】実施例及び比較例の X 線回折スペクトル図である。

【図 3】浄化性能評価装置の概略構成図である。

【図 4】実施例及び比較例の CO 転化率を示す図である。

【図 5】実施例及び比較例の NO 転化率を示す図である。

【符号の説明】

【0041】

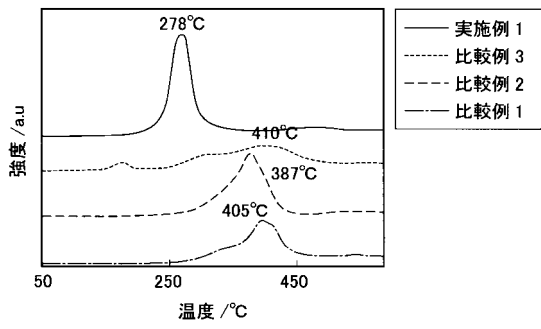
- 1 圧力調整弁
- 2 停止弁
- 3 流量調整弁
- 4 流量計
- 5 改質器
- 6 電気炉
- 7 ガスサンプラー
- 8 ガスクロマトグラフィー
- 10 浄化性能評価装置

10

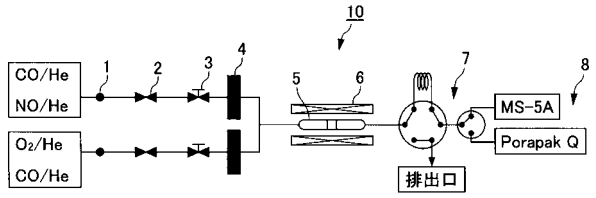
20

30

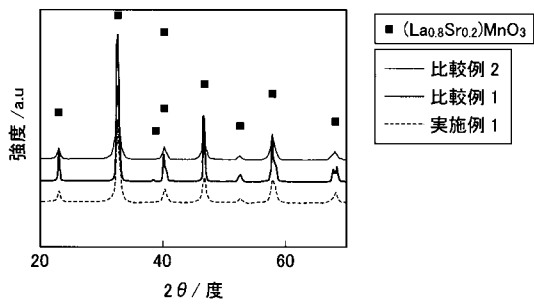
【 図 1 】



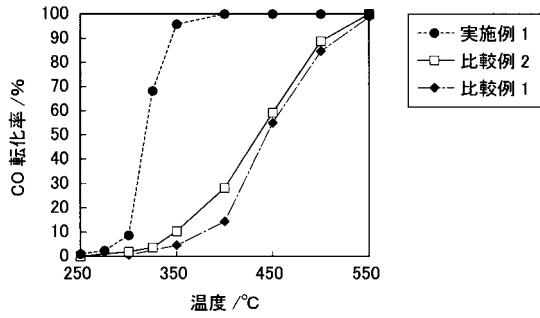
【 図 3 】



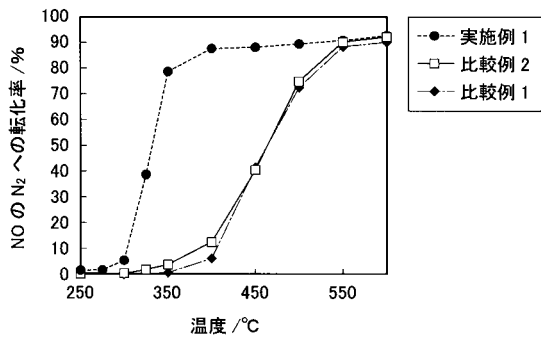
【 図 2 】



【 図 4 】



【 図 5 】



フロントページの続き

- (72)発明者 森 武史
埼玉県和光市中央1-4-1 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1-4-1 株式会社本田技術研究所内
- (72)発明者 寺岡 靖剛
福岡県福岡市東区箱崎六丁目10番1号 国立大学法人九州大学内

審査官 田澤 俊樹

- (56)参考文献 特開2005-279533(JP,A)
特開2006-068665(JP,A)
特開2003-334457(JP,A)
特開昭61-093836(JP,A)
苅田玲子 他, "Pd担持La_xSr_{2-x}MnO₄触媒の調製とNO-CO反応活性", 第94回触媒討論会討論会A予稿集, 2004年 9月27日, p.355

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B01J 21/00 - 38/74
B01D 53/86, 53/94
F01N 3/00 - 3/38
JSTPlus(JDreamII)
JST7580(JDreamII)