

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4547930号
(P4547930)

(45) 発行日 平成22年9月22日(2010.9.22)

(24) 登録日 平成22年7月16日(2010.7.16)

(51) Int. Cl.		F I	
BO1J	23/89	(2006.01)	BO1J 23/89 ZABA
BO1D	53/94	(2006.01)	BO1D 53/36 IO4A
BO1J	37/03	(2006.01)	BO1J 37/03 Z
FO1N	3/10	(2006.01)	FO1N 3/10 A
FO1N	3/28	(2006.01)	FO1N 3/28 O1A

請求項の数 5 (全 13 頁)

(21) 出願番号	特願2004-40091 (P2004-40091)	(73) 特許権者	000003997
(22) 出願日	平成16年2月17日(2004.2.17)		日産自動車株式会社
(65) 公開番号	特開2005-230616 (P2005-230616A)		神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地
(43) 公開日	平成17年9月2日(2005.9.2)	(74) 代理人	100083806
審査請求日	平成18年8月29日(2006.8.29)		弁理士 三好 秀和
		(74) 代理人	100100712
			弁理士 岩▲崎▼ 幸邦
		(74) 代理人	100100929
			弁理士 川又 澄雄
		(74) 代理人	100095500
			弁理士 伊藤 正和
		(74) 代理人	100101247
			弁理士 高橋 俊一
		(74) 代理人	100098327
			弁理士 高松 俊雄

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 触媒、触媒の調製方法及び排ガス浄化用触媒

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

逆ミセル法を用いて逆ミセルの内部にPt、Pd、Rh、Ir、Ru、Os及びAuの中から選択される少なくとも一種である触媒貴金属A又はMn、Fe、Co、Ni、Cu及びZnの中から選択される少なくとも一種である遷移金属Bのいずれか一方を析出させて析出物を多孔質体Cにより包接する工程と、

触媒成分が前記触媒貴金属Aと前記遷移金属Bの組み合わせになるように、前記逆ミセル中にて前記多孔質体C内部で析出した金属と異なる前記触媒貴金属A又は前記遷移金属Bのいずれか一方を、前記多孔質体C表面に析出させて、逆ミセル内で前記多孔質体Cの内部と外部とに前記触媒貴金属A及び前記遷移金属Bが存在する複合化合物とする工程と、

を有することを特徴とする触媒の調製方法。

【請求項2】

前記複合化合物は、前記触媒貴金属Aの化合物を逆ミセル内で析出した後、前記多孔質体Cの化合物を逆ミセル内で析出し、その後、前記遷移金属Bの化合物を逆ミセル内で析出して形成することを特徴とする請求項1記載の触媒の調製方法。

【請求項3】

前記複合化合物は、前記遷移金属Bの化合物を逆ミセル内で析出した後、前記多孔質体Cの化合物を逆ミセル内で析出し、その後、前記触媒貴金属Aの化合物を逆ミセル内で析出して形成することを特徴とする請求項1記載の触媒の調製方法。

【請求項4】

10

20

請求項 1 乃至請求項 3 のいずれか一項に記載の触媒の調製方法により調製された触媒。

【請求項 5】

請求項 4 に記載の触媒を含む触媒層を有する排ガス浄化用触媒。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、特に、自動車等に搭載される排ガス浄化触媒に適する触媒及び触媒の調製方法に関する。

【背景技術】

【0002】

自動車等に搭載される排ガス浄化触媒として、排ガス中に含まれる有害ガス（未燃焼炭化水素(HC)、一酸化炭素(CO)など)を貴金属で酸化し、無害な水やガスに変換して排ガスを浄化する三元触媒が知られている。三元触媒は、単位面積あたりの表面積（比表面積）の高い活性アルミナ(Al_2O_3)を担体とし、担体表面に白金(Pt)、ロジウム(Rh)、パラジウム(Pd)などの貴金属微粒子を担持している。

【0003】

近年、環境意識が高まり、自動車等から排出される排ガス規制がより一層強化されており、三元触媒の改良が各種進められている。例えば、低温でのCO浄化性能に優れた排ガス浄化用触媒として、 CeO_2 を担体とし、担体表面に白金(Pt)を担持した触媒が開発されており、エンジン始動から短時間で排ガスを浄化することができる。

【0004】

さらに、 O_2 を比較的多く含む酸化性雰囲気では酸素を吸収し、HC とCOとを多く含む還元性雰囲気では酸素を放出する酸素吸蔵能(OSC)を発揮する CeO_2-ZrO_2 を担体として使用し、触媒成分の近傍における排ガス成分の変動を緩和して、排ガス浄化の処理効率を高めた触媒が開発されている。

【0005】

例えば、 CeO_2-ZrO_2 等のジルコニウム複合酸化物にパラジウム(Pd)を担持して触媒とし、硫黄被毒やCO被毒を抑制すると共に、パラジウムのシントリングを抑制することで、触媒活性を高めた排ガス浄化用触媒が開示されている（例えば、特許文献1参照）。

【0006】

また、担体である CeO_2-ZrO_2 複合酸化物上に、Al、Ni及びFeから選択される少なくとも一種の金属の酸化物粒子と貴金属とを担持して触媒とし、貴金属の移動を酸化物粒子で規制することにより、貴金属の粒成長を抑制した排ガス浄化触媒が開示されている（例えば、特許文献2参照）。

【特許文献1】特開2003 - 144923号公報（第2頁）

【特許文献2】特開2003 - 126694号公報（第2頁、第1図）

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

しかしながら、従来の排ガス浄化用触媒は、硫黄被毒やCO被毒を抑制できるという利点を有するが、近年のエンジン性能の向上と高速走行の増加に伴い、著しく排ガス温度が上昇したため、使用時の排ガス浄化用触媒の温度が上昇する。このため、排ガス浄化触媒が高温環境下に長期に亘り晒されると、担持した貴金属粒子の粒成長によりシントリングが生じ、触媒性能の低下に伴い浄化性能が低下する可能性を有していた。

【0008】

また、従来の排ガス浄化用触媒は、アルコキッド法や共沈法等を用いて調製しているため、担体に微粒子状の貴金属や遷移金属を分散して担持することができなかった。このため、排ガス浄化用触媒に流入する排ガス中にCO成分が増大すると、COが貴金属や遷移金属の表面を覆い、CO被毒により活性サイトやCO選択酸化サイトが減少し、触媒性能の低下に伴い浄化性能も低下する可能性を有していた。

10

20

30

40

50

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明は、上記課題を解決するためになされたものであり、触媒活性を有する貴金属や遷移金属を微粒化する逆ミセル法を用いて、担体に貴金属及び遷移金属を分散して微粒として担持することにより、触媒性能を高めたものである。

【0010】

すなわち、本発明の触媒は、逆ミセル法を用いて逆ミセルの内部にPt、Pd、Rh、Ir、Ru、Os及びAuの中から選択される少なくとも一種である触媒貴金属A又はMn、Fe、Co、Ni、Cu及びZnの中から選択される少なくとも一種である遷移金属Bのいずれか一方を析出させて析出物を多孔質体Cにより包接する工程と、触媒成分が前記触媒貴金属Aと前記遷移金属Bの組み合わせになるように、前記逆ミセル中にて前記多孔質体C内部で析出した金属と異なる前記触媒貴金属A又は前記遷移金属Bのいずれか一方を、前記多孔質体C表面に析出させて、逆ミセル内で前記多孔質体Cの内部と外部とに前記触媒貴金属A及び前記遷移金属Bが存在する複合化合物とする工程と、を有する触媒の調製方法により調製されたことを要旨とする。

10

【0011】

また、本発明の排ガス浄化用触媒は、上記触媒を含む触媒層を有することを要旨とする。

【0012】

本発明の触媒の調製方法は、逆ミセル法を用いて逆ミセルの内部に触媒貴金属A又は遷移金属Bのいずれか一方を析出させて析出物を多孔質体Cにより包接する工程と、

20

触媒成分が貴金属Aと遷移金属Bの組み合わせになるように、前記逆ミセル中にて多孔質体C内部で析出した金属と異なる貴金属A又は遷移金属Bのいずれか一方を、前記多孔質体C表面に析出させて、逆ミセル内で多孔質体Cの内部と外部とに触媒貴金属A及び遷移金属Bが存在する複合化合物とする工程と、を有することを要旨とする。

【発明の効果】

【0013】

本発明の触媒によれば、担体表面に貴金属と遷移金属を分散して微粒として担持したため、貴金属のCO被毒及びシンタリングを抑制し、触媒活性の低下に伴う浄化性能の低下を防ぐことができる。

30

【0014】

本発明の排ガス浄化用触媒によれば、CO被毒を抑制すると共に、高温環境下での長期使用しても貴金属のシンタリングを抑制できるため、触媒の長寿命化を実現することができる。

【0015】

本発明の触媒の調製方法によれば、同一の逆ミセル内において貴金属と遷移金属を多孔質体で分離した触媒を調製したため、焼成後に多孔質体表面に貴金属と遷移金属とを分散して微粒として担持した触媒を得ることができる。

【発明を実施するための最良の形態】

40

【0016】

以下、本発明の実施の形態に係る触媒及び触媒の調製方法について、排ガス浄化用触媒として適用した例を挙げて、図1から図3までを用いて説明する。

【0017】

本発明の実施の形態に係る触媒は、同一の多孔質体C上に触媒貴金属Aと遷移金属Bとが、各々分散して且つ該Aと該Bがそれぞれ単独で微粒として担持されている。

【0018】

また、上記触媒において、触媒貴金属Aの粒径が1 nm～10nmであり、かつ、遷移金属Bの粒径が20nm以下であることが好ましい。触媒貴金属と遷移金属の粒径を上記範囲の微粒とすることにより、比表面積が高まり活性サイトやCO選択酸化サイトが増加する結果、触

50

媒性能を高めることができる。

【0019】

以下、触媒貴金属A、遷移金属B、多孔質体Cとして選択可能な種類を説明する。

【0020】

触媒貴金属Aは、Pt、Pd、Rh、Ir、Ru、Os及びAuの中から選択される少なくとも一種とすることが好ましく、また、遷移金属Bは、Mn、Fe、Co、Ni、Cu及びZnの中から選択される少なくとも一種とすることが好ましい。また、上記触媒において、多孔質体Cは、 Al_2O_3 、 CeO_2 、 ZrO_2 、 SiO_2 、 TiO_2 、シリカアルミナ、酸化バジウム及び酸化タングステンの中から選択される少なくとも一種とすることが好ましい。

【0021】

さらに、選択する触媒貴金属Aは1種類に限定されるものではなく、同一の逆ミセルの内部に、例えば、Pt塩とRh塩とを混合した溶液を用いて、多孔質体Cの内部又は外部にPt-Rhを存在させて触媒を調製することもできる。なお、製造する触媒の用途や種類に応じて、例示した種類の中で最適なものを選択することもできる。

【0022】

上記触媒において、さらに、Ce、Nd、Pr、La、Zr、Ba及びMgの中から選択される少なくとも一種の化合物を含むことが好ましい。触媒活性を高めるために、担体である多孔質体上に貴金属を分散する必要があるため、多孔質体には耐熱性が要求される。そこで、上記触媒に、Ce、Nd、Pr、La、Zr、Ba及びMgなどの元素を添加することにより、多孔質体の耐熱性を向上して貴金属の分散性を高めることができる。なお、触媒を調製した後に、Ce、Nd、Pr、La、Zr、Ba及びMgなどの元素を含浸しても良く、また、逆ミセルを調製する際に、上記元素を貴金属や遷移金属と同様に析出しても良い。

【0023】

また、上記触媒を含む触媒層を形成し、排ガス浄化用触媒とすることが好ましい。排ガス浄化用触媒は、触媒に流入する排気ガス中のCO成分が増大すると、COが貴金属成分表面を覆い三元触媒としての機能が低下してしまう。これに対して、本発明の実施の形態に係る触媒は、複合化合物粒表面で遷移金属Bと触媒貴金属Aとが別々に析出して所定の間隔を空けて両者を分散して担持したため、遷移金属Bが触媒貴金属Aのシンタリングを抑制し、また、排気ガス中のCOを選択的に酸化して触媒貴金属Aに吸着するCO（CO被毒）を低減する結果、触媒貴金属Aの触媒活性が高まり、触媒性能が向上したものと考えられる。なお、遷移金属Bの添加により、触媒貴金属AのCO被毒を抑制できる詳細な理由は不明であるが、遷移金属Bが酸化物を形成し、排気ガス中に存在するCOに酸素を供給する結果、触媒貴金属AのCO被毒を緩和して、触媒性能の低下を抑制することができると考える。排ガス浄化用触媒としての用途で触媒を使用する場合には、触媒貴金属AがPtの場合、遷移金属BにはCoが好ましいことが上記理由により分かっているが、貴金属（A）と遷移金属（B）の相乗効果はPtとCoの組み合わせに限らず、前記記載の貴金属・遷移金属元素群の組み合わせによっても得られる。

【0024】

次に、本発明の実施の形態に係る触媒の調製方法について説明する。

【0025】

本発明の実施の形態に係る触媒の調製方法は、逆ミセル法を用いて逆ミセルの内部に触媒貴金属A又は遷移金属Bのいずれか一方を析出させて析出物を多孔質体Cにより包接する工程と、この工程後に、触媒成分が触媒貴金属Aと遷移金属Bの組み合わせになるように、前記逆ミセル中にて多孔質体C内部で析出した金属と異なる触媒貴金属A又は遷移金属Bのいずれか一方を、前記多孔質体C表面に析出させて、逆ミセル内で多孔質体Cの内部と外部とに触媒貴金属A及び遷移金属Bが存在する複合化合物とする工程と、を有する。

【0026】

複合化合物は、触媒貴金属Aを多孔質体Cで包接し、包接した多孔質体Cの外殻に遷移金属Bを担持して複合化合物とした構成とするか、あるいは、遷移金属Bを多孔質体Cで包接し、包接した多孔質体Cの外殻に触媒貴金属Aを担持して複合化合物とした構成としている

10

20

30

40

50

。本構成の複合化合物を用いて、ろ過、乾燥後に焼成すると、多孔質体Cが触媒貴金属Aと遷移金属Bとの間に配置されるため、触媒貴金属Aと遷移金属Bとが多孔質体C上に別々に析出し、多孔質体C上に触媒貴金属Aと遷移金属Bとを所定の間隔を空けて分散して担持することができる。この結果、触媒貴金属AのCO被毒を緩和し、触媒性能の低下に伴う浄化性能の低下を防止することができる。

【0027】

なお、逆ミセルを調製する際、逆ミセルを形成する界面活性剤に対する逆ミセルに内包される水のモル比RW ($RW = [水(H_2O)] / [界面活性剤(surfactant)]$ 、以下、「RW」とする)を20以下とすることが好ましい。RWを20以下と規定することにより、触媒貴金属の粒子の粒径を5nm以下とし、微粒子化して触媒活性の低下を防止できるからである。これに対して、RWが20を超えると、逆ミセル内部に含まれる水の量が多すぎて逆ミセルが膨潤して、逆ミセルが不安定となり、この結果、触媒貴金属の微粒子化が阻害されるからである。

10

【0028】

また、複合化合物は、触媒貴金属Aの化合物を逆ミセル内で析出した後、多孔質体Cの化合物を逆ミセル内で析出し、その後、遷移金属Bの化合物を逆ミセル内で析出して形成することが好ましい。このように触媒貴金属Aを多孔質体Cにより包接することにより、触媒貴金属の凝集を抑制することができる。

【0029】

さらに、上記調製方法において、複合化合物は、触媒貴金属Aの化合物を逆ミセル内で析出した後、多孔質体Cの化合物を逆ミセル内で析出し、その後、遷移金属Bの化合物を逆ミセル内で析出して形成することが好ましい。このように、触媒貴金属Aを多孔質体Cで包接することにより触媒貴金属Aの凝集を抑制することができ、この結果、高分散できるため活性サイトである貴金属のCO被毒を抑制することができる。

20

図1は、触媒の調製方法の概略的な工程を説明する図である。なお、図1は、触媒貴金属Aを多孔質体Cで包接し、包接した多孔質体Cの外殻に遷移金属Bを担持して複合化合物として、触媒を調製した例を示す。

【0030】

まず、有機溶媒中に界面活性剤と貴金属塩水溶液とを混合し、有機溶媒中に界面活性剤が集合して形成されたミセルを多数分散して、逆ミセル内部に貴金属塩を含む水溶液を含有したエマルジョンを調製する。エマルジョンを調製すると、図1(a)に示すように、直径数十nm程度の微細な逆ミセル1が界面活性剤2により球状に形成され、逆ミセル1内部の水相に貴金属前駆体である貴金属塩水溶液3が含有される。

30

【0031】

次に、エマルジョン中に還元剤水溶液4を混合し、逆ミセル1内部の貴金属塩を還元する。還元すると貴金属塩がメタル化して貴金属となり、図1(b)に示す逆ミセル1内部に貴金属5が含有される。

【0032】

その後、多孔質前駆体(アルミニウムイソプロポキシドなど)をシクロヘキサンに分散した混合溶液6を混合する。図1(c)に示すように、逆ミセル1内部のメタル化した貴金属5は、金属アルコキシドの加水分解物(水酸化アルミニウム)7により包接される。

40

【0033】

さらに、遷移金属Bの前駆体である遷移金属塩を含む水溶液8を混合する(図1(d))。

【0034】

その後、エマルジョン中に還元剤水溶液9を混合し、逆ミセル1内部の貴金属塩を還元する。還元すると、図1(e)に示すように、逆ミセル1内部のメタル化した貴金属5が、金属アルコキシドの加水分解物(水酸化アルミニウム)7により包接され、金属アルコキシドの加水分解物7の外殻にメタル化した遷移金属10が担持される。

【0035】

50

逆ミセル 1 内部で触媒貴金属A、金属アルコキシドの加水分解物 7、遷移金属Bの 3 層構造を形成しており、この逆ミセルを含む溶液中にアルコール 1 1 (例えば、 CH_3OH) を添加して逆ミセルを崩壊する。すると、図 1 (f) に示すように、貴金属 5 表面に金属アルコキシドの加水分解物 (水酸化アルミニウム) 7 が包接され、金属アルコキシドの加水分解物 7 の外殻に遷移金属 1 0 を担持した複合化合物 1 2 が得られる。

【 0 0 3 6 】

さらに、複合化合物 1 2 をろ過、乾燥後、焼成すると、図 1 (g) に示すように、担体 1 3 上に貴金属(A) 5 と遷移金属(B) 1 0 とを所定の間隔を空けて分散して担持した触媒粉末を得ることができる。

【 0 0 3 7 】

以下、上記触媒の調製方法において使用できる材料を説明する。

【 0 0 3 8 】

貴金属塩としては、ジニトロジアンミンPt(II)硝酸酸性水溶液、ヘキサクロロPt(IV)酸溶液、ヘキサアンミンPt(IV)テトラクロライド溶液、塩化Pd水溶液、硝酸パラジウム水溶液、ジニトロジアンミンPdジクロライド溶液、塩化ロジウム溶液、硝酸ロジウム溶液、塩化ルテニウム溶液、硝酸ルテニウム溶液、ヘキサクロロイリジウム酸水溶液等を使用することができる。

【 0 0 3 9 】

逆ミセル溶液の油相としては、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、シクロヘプタン、ヘプタノール、オクタノール、ドデシルアルコール、セチルアルコール、イソオクタン、*n*-ヘプタン、*n*-ヘキサン、*n*-デカン、ベンゼン、トルエン、キシレン等を使用することができる。また、これらの 2 種以上の混合溶液を用いても良く、例えば、貴金属を含む逆ミセルと金属を含む逆ミセルの油相として異なる溶液を用いて調製しても良い。

【 0 0 4 0 】

逆ミセル溶液の界面活性剤としては、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、ラウリン酸マグネシウム、カプリン酸亜鉛、ミリスチン酸亜鉛、ナトリウムフェニルステアレート、アルミニウムジカプリレート、テトライソアミルアンモニウムチオシアネート、*n*-オクタデシルトリ*n*-ブチルアンモニウム蟻酸塩、*n*-アミルトリ*n*-ブチルアンモニウムヨウ化物、ナトリウムビス(2-エチルヘキシル)琥珀酸塩、ナトリウムジノニルナフタレンスルホネート、カルシウムセチルサルフェート、ドデシルアミノレイン酸塩、ドデシルアミノプロピオン酸塩、セチルトリメチルアンモニウムブロマイド、ステアリルトリメチルアンモニウムブロマイド、セチルトリメチルアンモニウムクロライド、ステアリルトリメチルアンモニウムクロライド、ドデシルトリメチルアンモニウムブロマイド、オクタデシルトリメチルアンモニウムブロマイド、ドデシルトリメチルアンモニウムクロライド、オクタデシルトリメチルアンモニウムクロライド、ジドデシルジメチルアンモニウムブロマイド、ジテトラデシルジメチルアンモニウムブロマイド、ジドデシルジメチルアンモニウムクロライド、ジテトラデシルジメチルアンモニウムクロライド、(2-オクチルオキシ-1-オクチルオキシメチル)ポリオキシエチレンエチルエーテル等を使用することができる。また、これらの 2 種以上の混合溶液を用いても良く、例えば、貴金属を含む逆ミセルと金属を含む逆ミセルの界面活性剤を異なる溶液を用いて調製しても良い。

【 0 0 4 1 】

還元剤としては、ヒドラジン、ホウ素化水素ナトリウム、チオ硫酸ナトリウム、クエン酸、クエン酸ナトリウム、L-アスコルビン酸、水素化ホウ素ナトリウム、ギ酸、ホルムアルデヒド、メタノール、エタノール、エチレン、ビタミンB等を使用することができる。また、これらの 2 種以上の混合溶液を用いても良い。

【 0 0 4 2 】

以下、実施例及び比較例を用いてさらに具体的に説明する。

【実施例】

【 0 0 4 3 】

10

20

30

40

50

実施例 1 (図 2)

溶媒であるシクロヘキサン5Lに界面活性剤としてポリエチレングリコール-モノ4-ノニルフェニルエーテル (NP5) 330gを添加した後 (工程20)、さらに、触媒貴金属Aとしてイオン交換水39.9mlで希釈した8.46%ジニトロジアミン白金溶液0.59 gを混合し (工程21)、2時間攪拌してPtイオンを含む逆ミセル溶液を調製した。

【 0 0 4 4 】

次に、水素化ホウ素ナトリウム0.0294 gを3回に分けて添加し (工程22)、Ptイオンをメタル化して逆ミセル溶液内にPtメタルを含む溶液を得た。

【 0 0 4 5 】

多孔質体Cとしてアルミニウムイソプロポキシド20gをシクロヘキサン20mlに分散した後、これを逆ミセル溶液内にPtメタルを含む溶液に滴下し (工程23)、逆ミセル内でPtメタルを水酸化アルミニウムで包接した溶液とした。

10

【 0 0 4 6 】

逆ミセル内でPtメタルを水酸化アルミニウムで包接した溶液中に、遷移金属Bとして硝酸コバルト1.3gをイオン交換水26.54mlに分散した溶液を添加し (工程24)、2時間攪拌した。

【 0 0 4 7 】

次に、ヒドラジン0.67gを溶液中に滴下し (工程25)、コバルトをメタル化して逆ミセル溶液内でPt/Al(OH)₃/Co構造を形成した (工程26)。

【 0 0 4 8 】

逆ミセル溶液内でPt/Al(OH)₃/Co構造を形成した溶液中に、メタノール500mlを添加して逆ミセルを崩壊し、ろ過、乾燥後、400 の空気雰囲気中で焼成し、Al₂O₃ 1gに対してPt1 wt%、Co5wt%を各々担持した触媒粉末を得た。

20

【 0 0 4 9 】

実施例 2 (図 3)

溶媒であるシクロヘキサン5Lに界面活性剤としてポリエチレングリコール-モノ4-ノニルフェニルエーテル (NP5) 330gを添加した後 (工程30)、さらに、遷移金属Bとして硝酸コバルト1.3gをイオン交換水26.54mlに分散した溶液を添加し (工程31)、2時間攪拌して、コバルトイオンを含む逆ミセル溶液を調製した。

【 0 0 5 0 】

次に、ヒドラジン0.67gを溶液中に滴下して (工程32)、コバルトをメタル化して逆ミセル溶液内にCoメタルを含む溶液とした。

30

【 0 0 5 1 】

多孔質体Cとしてアルミニウムイソプロポキシド20gをシクロヘキサン20mlに分散した後、これを逆ミセル内にCoメタルを含む溶液に滴下し (工程33)、逆ミセル内でCoメタルを水酸化アルミニウムで包接した溶液とした。

【 0 0 5 2 】

逆ミセル内でCoメタルを水酸化アルミニウムで包接した溶液中に、触媒貴金属Aとしてイオン交換水39.9mlで希釈した8.46%ジニトロジアミン白金溶液0.59 gを混合した (工程34)。

40

【 0 0 5 3 】

次に、水素化ホウ素ナトリウム0.0294 gを3回に分けて添加し (工程35)、Ptイオンをメタル化し、逆ミセル溶液内でCo/Al(OH)₃/Pt構造を形成した (工程36)。

【 0 0 5 4 】

逆ミセル溶液内でCo/Al(OH)₃/Pt構造を形成した溶液にメタノール500mlを添加し、逆ミセルを崩壊し、ろ過、乾燥後、400 の空気雰囲気中で焼成し、Al₂O₃ 1 g に対して、Pt1 wt%、Co5wt%を各々担持した触媒粉末を得た。

【 0 0 5 5 】

実施例 3

溶媒であるシクロヘキサン5Lに界面活性剤としてポリエチレングリコール-モノ4-ノニ

50

ルフェニルエーテル (NP5) 330gを添加した後、さらに、触媒貴金属Aとしてイオン交換水 39.9mlで希釈した8.46%ジニトロジアミン白金溶液0.59gを混合し、2時間攪拌してPtイオンを含む逆ミセル溶液を調製した。

【0056】

次に、水素化ホウ素ナトリウム0.0294gを3回に分けて添加し、Ptイオンをメタル化して逆ミセル溶液内にPtメタルを含む溶液を得た。

【0057】

多孔質体Cとしてアルミニウムイソプロポキシド20gをシクロヘキサン20mlに分散した後、これを逆ミセル溶液内にPtメタルを含む溶液に滴下し、逆ミセル内でPtメタルを水酸化アルミニウムで包接した溶液とした。

10

【0058】

逆ミセル内でPtメタルを水酸化アルミニウムで包接した溶液中に、遷移金属Bとして硝酸鉄1.9gをイオン交換水26.3mlに分散した溶液を添加し、2時間攪拌した。

【0059】

次に、ヒドラジン0.71gを溶液中に滴下し、鉄をメタル化して逆ミセル溶液内でPt/Al(OH)₃/Fe構造を形成した。

【0060】

逆ミセル溶液内でPt/Al(OH)₃/Fe構造を形成した溶液中に、メタノール500mlを添加して逆ミセルを崩壊し、ろ過、乾燥後、400℃の空気雰囲気中で焼成し、Al₂O₃1gに対してPt1wt%、Fe5wt%を各々担持した触媒粉末を得た。

20

【0061】

実施例4

溶媒であるシクロヘキサン5Lに界面活性剤としてポリエチレングリコール-モノ4-ノニルフェニルエーテル (NP5) 330gを添加した後、さらに、遷移金属Bとして硝酸鉄1.9gをイオン交換水26.3mlに分散した溶液を添加し、2時間攪拌した後、鉄イオンを含む逆ミセル溶液を調製した。

【0062】

次に、鉄イオンを含む逆ミセル溶液中にヒドラジン0.71gを滴下し、鉄をメタル化して逆ミセル溶液内にFeメタルを含む溶液を得た。

【0063】

30

多孔質体Cとしてアルミニウムイソプロポキシド20gをシクロヘキサン20mlに分散した後、これを逆ミセル溶液内にFeメタルを含む溶液に滴下し、逆ミセル内でFeメタルを水酸化アルミニウムで包接した溶液とした。

【0064】

逆ミセル内でFeメタルを水酸化アルミニウムで包接した溶液中に、触媒貴金属Aとしてイオン交換水39.9mlで希釈した8.46%ジニトロジアミン白金溶液0.59gを混合した。

【0065】

次に、水素化ホウ素ナトリウム0.0294gを3回に分けて添加し、Ptイオンをメタル化して逆ミセル溶液内でFe/Al(OH)₃/Pt構造を形成した。

【0066】

40

逆ミセル溶液内でFe/Al(OH)₃/Pt構造を形成した溶液中に、メタノール500mlを添加して逆ミセルを崩壊し、ろ過、乾燥後、400℃の空気雰囲気中で焼成し、Al₂O₃1gに対して、Pt1wt%、Fe5wt%を各々担持した触媒粉末を得た。

【0067】

実施例5

溶媒であるシクロヘキサン5Lに界面活性剤としてポリエチレングリコール-モノ4-ノニルフェニルエーテル (NP5) 330gを添加した後、さらに、触媒貴金属Aとしてイオン交換水 39.9mlで希釈した8.46%ジニトロジアミン白金溶液0.59gを混合し、2時間攪拌してPtイオンを含む逆ミセル溶液を調製した。

【0068】

50

次に、水素化ホウ素ナトリウム0.0294 gを3回に分けて添加し、Ptイオンをメタル化して逆ミセル溶液内にPtメタルを含む溶液を得た。

【0069】

多孔質体Cとしてアルミニウムイソプロポキシド20gをシクロヘキサン20mlに分散した後、これを逆ミセル溶液内にPtメタルを含む溶液に滴下し、逆ミセル内でPtメタルを水酸化アルミニウムで包接した溶液とした。

【0070】

逆ミセル内でPtメタルを水酸化アルミニウムで包接した溶液中に、遷移金属Bとして硝酸コバルト1.3gをイオン交換水26.54mlに分散した溶液を添加し、2時間撹拌した。

【0071】

次に、ヒドラジン0.67gを溶液中に滴下し、コバルトをメタル化して逆ミセル溶液内でPt/Al(OH)₃/Co構造を形成した。

【0072】

逆ミセル溶液内でPt/Al(OH)₃/Co構造を形成した溶液中に、メタノール500mlを添加して逆ミセルを崩壊し、ろ過、乾燥後、400 の空気雰囲気中で焼成し、Al₂O₃ 1gに対して、Pt1wt%、Co5wt%を各々担持した触媒粉末を得た。

【0073】

さらに、得られた触媒粉末に酢酸Ceを酸化物計算で10wt%となるように含浸し、120 で一昼夜乾燥した後、400 で1時間焼成した。

【0074】

実施例 6

溶媒シクロヘキサン5Lに界面活性剤としてポリエチレングリコール-モノ4-ニルフェニルエーテル (NP5) 330gを添加した後、遷移金属Bとして硝酸コバルト1.3gをイオン交換水26.54mlに分散した溶液を添加し、2時間撹拌した後、コバルトイオンを含む逆ミセル溶液を調製した。

【0075】

次に、ヒドラジン0.67gを溶液中に滴下し、コバルトをメタル化して逆ミセル溶液内にCoメタルを含む溶液を得た。

【0076】

多孔質体Cとしてアルミニウムイソプロポキシド20gをシクロヘキサン20mlに分散した後、これを逆ミセル溶液内にCoメタルを含む溶液に滴下し、逆ミセル内でCoメタルを水酸化アルミニウムで包接した溶液を得た。

【0077】

逆ミセル内でCoメタルを水酸化アルミニウムで包接した溶液中に、触媒貴金属Aとしてイオン交換水39.9mlで希釈した8.46%ジニトロジアミン白金溶液0.59 gを混合した。

【0078】

次に、水素化ホウ素ナトリウム0.0294 gを3回に分けて添加し、Ptイオンをメタル化して逆ミセル溶液内にCo/Al(OH)₃/Pt構造を形成した。

【0079】

逆ミセル溶液内にCo/Al(OH)₃/Pt構造を形成した溶液にメタノール500mlを添加して逆ミセルを崩壊し、ろ過、乾燥後、400 の空気雰囲気中で焼成し、Al₂O₃ 1gに対しPt1wt%、Co5wt%を各々担持した触媒粉末を得た。

【0080】

さらに、得られた触媒粉末に酢酸Ceを酸化物計算で10wt%となるように含浸し、120 で一昼夜乾燥した後、400 で1時間焼成した。

【0081】

比較例 1

比表面積200m²/gのアルミナ100 gにジニトロジアミンPtを1.0wt%となるように担持し、120 で一昼夜乾燥した後、400 で1時間焼成した。

【0082】

10

20

30

40

50

上記粉末に硝酸Coを5wt%となるように担持し、120 で一昼夜乾燥し、400 で1時間焼成した。

【0083】

比較例2

比表面積 200m²/gのアルミナ100gにジニトロジアミンPtを1.0wt%となるように担持し、120 で一昼夜乾燥して、400 で1時間焼成した。

【0084】

上記粉末に硝酸Feを5wt%となるように担持し、120 で一昼夜乾燥して、400 で1時間焼成した。

【0085】

比較例3

比表面積200m²/gのアルミナ100gにジニトロジアミンPtを1.0wt%となるように担持し、120 で一昼夜乾燥し、400 で1時間焼成した。

【0086】

上記粉末に硝酸Coを5wt%となるように担持し、120 で一昼夜乾燥して、400 で1時間焼成した。

【0087】

さらに、得られた触媒粉末に、酢酸Ceを酸化物計算で10wt%となるように含浸し、120 で一昼夜乾燥した後、400 で1時間焼成した。

【0088】

上述した実施例1～実施例6及び比較例1～比較例3の調製方法を用いて作製した各触媒粉末を用いて、アルミナ製磁性ポット内に、各々触媒粉末500g、ペーマイト50g、1570gの10%硝酸含有水溶液を投入し、アルミナボールと共に振とう粉碎し、触媒スラリを得た。更に、各触媒スラリをコージェライト製のハニカム担体(900セル/2.5ミル)に投入し、空気流にて余剰スラリを除去した後、120 で乾燥し、400 空気気流中で焼成し、実施例1～実施例6及び比較例1～比較例3の各触媒を作製した。

【0089】

作製した各触媒について、以下に示す触媒耐久試験を行い、その後、触媒性能を評価した。触媒耐久試験は、日産自動車(株)社製のV型6気筒エンジンを使用して、無鉛ガソリンを燃料とした。耐久試験にはテストピース用にハニカム担体への排ガス流量を調節可能な治具を用い、排ガス浄化触媒として、実施例1～実施例6及び比較例1～比較例3の各触媒を用いて、触媒の入口温度を700 となるよう触媒位置を調節し、50時間エンジンを稼働した。その後、耐久後の触媒を切断し、触媒容量40ccとして50%の転化率の温度()を測定した。なお、50%転化率温度の測定条件は、酸素量と還元剤量とが等しいストイキの組成とし、表1に示す成分を有する反応ガスを使用し、反応ガス流量40L/分とした。

【表1】

反応ガス成分	
組成	濃度
NO	1000ppm
CO	0.60%
H ₂	0.20%
O ₂	0.60%
CO ₂	13.90%
C ₃ H ₆	1665ppm
H ₂ O	10
N ₂	残部

【0090】

50%の転化率温度()の測定結果を表2に示す。

10

20

30

40

【表 2】

	構造(*)	貴金属A		遷移金属B		後工程 添加元素	多孔質酸化物 (多孔質体C)の 前駆体	ハニカムへの コート量 [g/L]	50%転化率温度(°C) 700°C×30Hr耐久後		
		担持濃度 [%]	種類	担持濃度 [%]	種類				HC	CO	NOx
実施例1	A/C/B	1.00	Pt	5.0	Co	-	Alゾゾゾゾゾ	100	279	222	261
実施例2	B/C/A	1.00	Pt	5.0	Co	-	Alゾゾゾゾゾ	100	282	216	265
実施例3	A/C/B	1.00	Pt	5.0	Fe	-	Alゾゾゾゾゾ	100	291	226	271
実施例4	B/C/A	1.00	Pt	5.0	Fe	-	Alゾゾゾゾゾ	100	299	230	275
実施例5	A/C/B	1.00	Pt	5.0	Co	Ce	Alゾゾゾゾゾ	100	272	209	256
実施例6	B/C/A	1.00	Pt	5.0	Co	Ce	Alゾゾゾゾゾ	100	277	203	259
比較例1	含浸	3.00	Pt	5.0	Co	-	酸化アルミニウム	100	297	257	284
比較例2	含浸	3.00	Pt	5.0	Fe	-	酸化アルミニウム	100	315	261	288
比較例3	含浸	3.00	Pt	5.0	Co	Ce	酸化アルミニウム	100	292	243	267

(*)構造欄の表記は、内殻金属／多孔質体／外殻金属の順を示す。

【0091】

表2の測定結果から、各比較例に比べて各実施例の50%転化率温度が低下しており、触媒耐久後も各実施例の触媒活性が高いことが判明した。また、各実施例を比較すると、後工程においてCeを添加した実施例5と実施例6の触媒は、いずれも他の実施例に比べて触媒耐久後の50%転化率温度が低く、触媒活性が高いことが判明した。さらに、実施例1～実施例4の各触媒を比較すると、逆ミセル溶液内に、遷移金属B/多孔質体C/貴金属Aの構造を形成して触媒を調製すると(実施例2及び実施例4)、この逆の貴金属A/多孔質体C/遷移金属Bの構造を形成して触媒を調製した場合(実施例1及び実施例3)に比べて、僅かに触媒耐久後の50%転化率温度が低く、触媒活性が高いことが判明した。

【図面の簡単な説明】

【0092】

【図1】本発明の実施の形態に係る触媒の調製方法を説明する工程図である。

【図2】実施例1における触媒の調製方法のフローを示す図である。

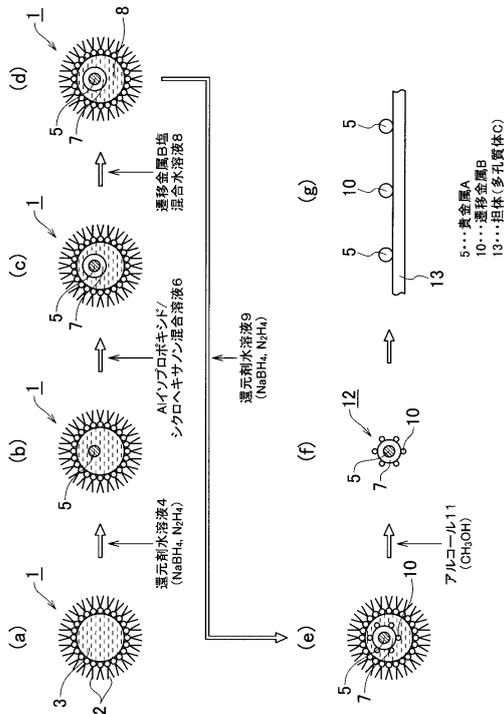
【図3】実施例2における触媒の調製方法のフローを示す図である。

【符号の説明】

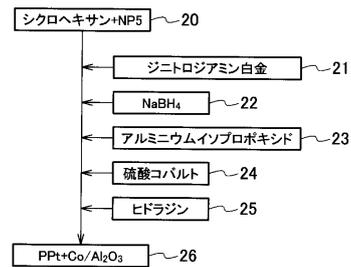
【0093】

- 1 ... 逆ミセル,
- 2 ... 界面活性剤,
- 3 ... 貴金属塩水溶液,
- 4 ... 還元剤水溶液,
- 5 ... 貴金属,
- 6 ... 多孔質体をシクロヘキサンに分散した混合溶液,
- 7 ... 金属アルコキシドの加水分解物,
- 8 ... 遷移金属塩を含む水溶液,
- 9 ... 還元剤水溶液,
- 10 ... 遷移金属,
- 11 ... アルコール,
- 12 ... 複合化合物,
- 13 ... 担体,

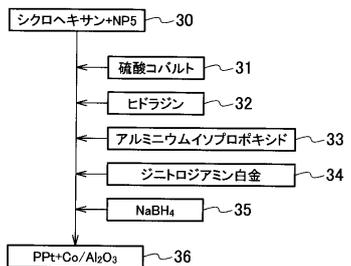
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

- (72)発明者 安田 博文
神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地 日産自動車株式会社内
- (72)発明者 菅 克雄
神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地 日産自動車株式会社内
- (72)発明者 中村 雅紀
神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地 日産自動車株式会社内
- (72)発明者 若松 広憲
神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地 日産自動車株式会社内
- (72)発明者 白鳥 一幸
神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地 日産自動車株式会社内
- (72)発明者 関場 徹
神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地 日産自動車株式会社内

審査官 大城 公孝

- (56)参考文献 特開平10-216517(JP,A)
特開平07-246343(JP,A)
米国特許第04714693(US,A)
特開平11-314035(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B01J 21/00-38/74
B01D 53/86-53/96