

(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2005-296816

(P2005-296816A)

(43) 公開日 平成17年10月27日(2005.10.27)

(51) Int.Cl.⁷

B 01 J 23/63

B 01 D 53/86

B 01 J 37/02

F 1

B 01 J 23/56

B 01 J 37/02

B 01 D 53/36

301A

101Z

C

テーマコード(参考)

4D048

4G069

4G169

審査請求 未請求 請求項の数 5 O.L. (全 9 頁)

(21) 出願番号

特願2004-117172 (P2004-117172)

(22) 出願日

平成16年4月12日 (2004.4.12)

(71) 出願人 000003609

株式会社豊田中央研究所

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道4 1

番地の1

100081776

弁理士 大川 宏

米倉 弘高

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

高橋 直樹

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

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

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】触媒及びその製造方法

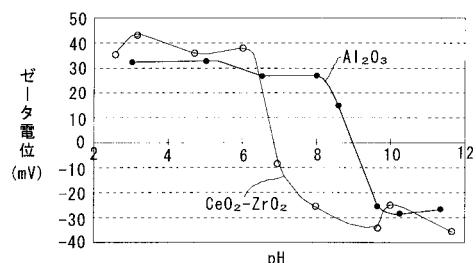
(57) 【要約】

【課題】複数種の酸化物がnmレベルで分散した複合酸化物のような担体を用いても、特定の酸化物に選択的に貴金属を担持できるようにする。

【解決手段】第1多孔質酸化物と第2多孔質酸化物とを含む担体に貴金属薬液を接触させ、第1多孔質酸化物及び第2多孔質酸化物と貴金属薬液との電位の引力斥力によって第1多孔質酸化物又は第2多孔質酸化物の一方に選択的に貴金属を担持する。

$\text{CeO}_2 - \text{ZrO}_2$ 固溶体はpHが6.5未満では正の電位を示し、pHが6.5を超えると負の電位を示す。また Al_2O_3 はpHが9.0未満では正の電位を示し、pHが9.0を超えると負の電位を示す。そこでpHが6.5～9.0の範囲で正の電位を示すテトラアンミン白金を用いて担持すれば、テトラアンミン白金は $\text{CeO}_2 - \text{ZrO}_2$ 固溶体には引き寄せられ、 Al_2O_3 とは反撥する。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

第1多孔質酸化物と、該第1多孔質酸化物と固溶しない第2多孔質酸化物とを含み、該第1多孔質酸化物と該第2多孔質酸化物とがnmスケールで分散した複合酸化物よりなる担体と、該第1多孔質酸化物に選択的に担持された貴金属と、からなることを特徴とする触媒。

【請求項 2】

前記第1多孔質酸化物と前記第2多孔質酸化物とは所定のpH範囲で 電位の正負が異なる請求項1に記載の触媒。

【請求項 3】

第1多孔質酸化物と第2多孔質酸化物とを含む担体に貴金属薬液を接触させ、該第1多孔質酸化物及び該第2多孔質酸化物と該貴金属薬液との静電的な引力斥力によって該第1多孔質酸化物又は該第2多孔質酸化物の一方に選択的に貴金属を担持することを特徴とする触媒の製造方法。

【請求項 4】

前記静電的な引力斥力は 電位の引力斥力である請求項3に記載の触媒の製造方法。

【請求項 5】

所定のpH範囲で前記第1多孔質酸化物は 電位が負であり前記第2多孔質酸化物は 電位が正であり、該所定のpH範囲で 電位が正の前記貴金属薬液を用いることで、前記第1多孔質酸化物に選択的に貴金属を担持する請求項4に記載の触媒の製造方法。

10

20

20

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明は、例えば自動車の排ガス浄化用触媒とその製造方法に関する。

【背景技術】**【0002】**

自動車の排気系に用いられている排ガス浄化用触媒として、排ガス中のHC、CO及びNO_xを同時に浄化する三元触媒が広く用いられている。この三元触媒は、アルミナ(Al₂O₃)などの多孔質酸化物を担体とし、その担体に白金(Pt)やロジウム(Rh)などの貴金属を担持した構成とされ、触媒に吸着したHC及びCOを酸化して浄化するとともに、NO_xを還元して浄化している。

30

【0003】

この三元触媒は、混合気の空燃比が理論空燃比のトイキ霧団気の排ガスと接触した場合に最も浄化率が高くなるように設計されている。ところが現実の空燃比は、自動車の走行条件によってトイキを中心にしてリッチ側あるいはリーン側に変動するため、排ガス霧団気も変動する。そのため、上記構成の三元触媒のみで必ずしも高い浄化性能が確保されるとは限らない。

【0004】

そこで従来より、担体中にセリア(CeO₂)を含有させた三元触媒が知られている。セリアは酸素を吸放出する特性を有するため、酸素過剰のリ-ン霧団気でセリアに酸素が貯蔵され、還元成分過剰のリッチ霧団気で酸素が放出される。したがってセリアを含有することで排ガスの霧団気の変動を緩和させることができ、浄化性能が向上する。またセリアにジルコニア(ZrO₂)を複合化させたセリア-ジルコニア複合酸化物を担体中に含有させることも好ましい。ジルコニアを複合化することで、セリアの熱安定性を大幅に向上させることができる。

40

【0005】

例えば特開平10-182155号公報には、少なくともアルミナと、セリア又はジルコニアの少なくとも1種とからなる複合酸化物に貴金属を担持した排ガス浄化用触媒が開示されている。

【0006】

50

ところで近年の高速走行の増加などにより、自動車の排ガス温度はきわめて高くなっている。そのため排ガス浄化用触媒はさらに厳しい使用条件に耐える必要がある。ところが上記した従来の排ガス浄化用触媒では、例えば1000¹⁰で数時間加熱する程度の耐久試験ではなんら不具合は発生しないが、1000¹⁰で20時間程度加熱する過酷な耐久試験を行うと、担体の組成によってはセリアとジルコニアの固溶体に相分離が生じる場合があることが明らかとなった。

【0007】

そこで特開2002-079097号公報にはCeO₂、ZrO₂及びAl₂O₃がnmレベルで分散した複合酸化物が記載され、その複合酸化物に貴金属を担持した触媒が記載されている。この複合酸化物では、CeO₂及びZrO₂にはAl₂O₃が固溶しないので、CeO₂-ZrO₂固溶体の粒界にAl₂O₃¹⁰が均一な分散状態で介在している。これにより結晶成長による比表面積の低下が生じにくく耐熱性が向上し、CeO₂-ZrO₂固溶体の相分離も防止される、したがってそれに伴う貴金属の粒成長も抑制され、耐久試験後も高い浄化活性が発現される。また特開2003-275588号公報には、CeO₂とAl₂O₃がnmスケールで分散した複合酸化物を含む担体に貴金属を担持してなるCOシフト反応用触媒が開示されている。

【0008】

これらの複合酸化物に貴金属を担持する場合には、硝酸塩など水溶性の貴金属塩の溶液を複合酸化物粉末と接触させ、吸着法あるいは含浸法によって担持している。このような担持法では、貴金属は複合酸化物中の各酸化物に均一に担持される。

【0009】

特開2002-079097号公報に記載の触媒では、CeO₂-ZrO₂固溶体の酸素吸放出能を利用することで高い浄化活性が発現される。また特開2003-275588号公報に記載の触媒では、CeO₂と貴金属との共存によって高い水素生成能が発現される。したがって、貴金属はCeO₂-ZrO₂固溶体あるいはCeO₂に選択的に担持することが好ましい。²⁰

【0010】

しかしながら吸着法あるいは含浸法による担持では、貴金属は複合酸化物を構成する複数種の酸化物に均一に担持されるため、特定の酸化物に選択的に担持することは困難であった。また、例えばCeO₂-ZrO₂固溶体粉末に予め貴金属を担持しそれにAl₂O₃粉末を混合すれば、CeO₂-ZrO₂固溶体粉末に選択的に貴金属を担持した触媒が得られるが、それではCeO₂-ZrO₂固溶体とAl₂O₃とがnmレベルで分散した複合酸化物を用いた触媒に比べて活性が大きく低下してしまう。³⁰

【特許文献1】特開平10-182155号

【特許文献2】特開2002-079097号

【特許文献3】特開2003-275588号

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0011】

本発明は上記した事情に鑑みてなされたものであり、複数種の酸化物がnmレベルで分散した複合酸化物のような担体を用いても、特定の酸化物に選択的に貴金属を担持できるようによることを解決すべき課題とする。

【課題を解決するための手段】

【0012】

上記課題を解決する本発明の触媒の製造方法の特徴は、第1多孔質酸化物と第2多孔質酸化物とを含む担体に貴金属薬液を接触させ、第1多孔質酸化物及び第2多孔質酸化物と貴金属薬液との静電的な引力斥力によって第1多孔質酸化物又は第2多孔質酸化物の一方に選択的に貴金属を担持することにある。⁴⁰

【0013】

静電的な引力斥力は、電位の引力斥力であるのが望ましい。この場合、所定のpH範囲で第1多孔質酸化物は電位が負であり第2多孔質酸化物は電位が正であれば、所定のpH範囲で電位が正の貴金属薬液を用いることで、第1多孔質酸化物に選択的に貴金属を

担持することができる。

【0014】

また上記製造方法により製造される本発明の触媒の特徴は、第1多孔質酸化物と、第1多孔質酸化物と固溶しない第2多孔質酸化物とを含み、第1多孔質酸化物と第2多孔質酸化物とがnmスケールで分散した複合酸化物よりなる担体と、第1多孔質酸化物に選択的に担持された貴金属と、からなることにある。

【0015】

第1多孔質酸化物と第2多孔質酸化物とは、所定のpH範囲で 電位の正負が異なることが望ましい。

【発明の効果】

【0016】

本発明の製造方法によれば、第1多孔質酸化物及び第2多孔質酸化物と貴金属薬液との静電的な引力斥力によって第1多孔質酸化物又は第2多孔質酸化物の一方に選択的に貴金属を担持することができる。したがって得られる本発明の触媒によれば、貴金属が担持された第1多孔質酸化物又は第2多孔質酸化物の特性を最大に引き出すことができ、従来無駄になっていた余分な貴金属の担持量を従来より低減できるためコストも低下する。

【発明を実施するための最良の形態】

【0017】

本発明の触媒の製造方法では、第1多孔質酸化物及び第2多孔質酸化物と貴金属薬液との静電的な引力斥力を利用している。静電的な引力斥力としては、電気泳動速度、 電位などを用いることができる。例えば 電位で説明すると、多孔質酸化物を水中に懸濁させた溶液においては、pHによって 電位が異なる。例えばCeO₂では、図3に示すようにpH 5.9が等電点であり、pHが 5.9未満では正の 電位を示し、pHが 5.9を超えると負の 電位を示す。

【0018】

また高温還元処理された Al₂O₃はpH 9.0が等電点であり、pHが 9.0未満では正の 電位を示し、pHが 9.0を超えると負の 電位を示す。

【0019】

一方例えばテトラアンミン白金は、水溶液のpHが 6.5~9.0の範囲で正の 電位を示す。したがって例えばCeO₂粉末と Al₂O₃粉末との混合粉末にpHが 6.5~9.0のテトラアンミン白金水溶液を接触あるいは含浸させれば、負の 電位をもつCeO₂粉末に正の 電位をもつテトラアンミン白金が引き寄せられ、正の 電位をもつ Al₂O₃とテトラアンミン白金とは反撥するので、CeO₂粉末に選択的にPtを担持することができる。この作用は分子レベルで生じるので、CeO₂と Al₂O₃とがnmレベルで分散した複合酸化物でも同様に、CeO₂に選択的にPtを担持することができる。

【0020】

すなわち本発明の製造方法に用いられる第1多孔質酸化物及び第2多孔質酸化物は、それぞれ独立した単独酸化物であってもよいし、複数種の酸化物が複合化された複合酸化物あるいは固溶体を用いることもできる。複数種の酸化物が複合化された複合酸化物を用いる場合は、各酸化物がnmレベルで分散したものを用いることが好ましい。

【0021】

nmレベルの分散とは、1 nm程度の高分解能を有するミクロ分析装置を用いて測定しても、独立した粒子として観察されないレベルの分散状態のことをいう。このようなミクロ分析装置としては、例えば日立製作所(株)製の「HD-2000」などのFE-STEM走査形透過電子顕微鏡がある。

【0022】

例えばCeO₂と Al₂O₃とがnmレベルで分散している状態は、FE-STEMの EDSを用いた重なりのない一つの粒子の、直径 0.5nm程度のビーム径による微少範囲分析を行うことで確認することができる。そしてこの微小範囲分析による結果、複合酸化物の90%以上が、Ce及びAlの仕込み組成比±20%以内の組成比であることが望ましい。なおFE-STEMは、Field

Effect-Scanning Transmission Electron Microscopyの略称であり、EDSは、Energy Dispersive Spectroscopyの略称である。

【0023】

第1多孔質酸化物及び第2多孔質酸化物としては、所定のpH範囲で互いに電位の正負が異なるものが用いられる。例えば上記したCeO₂とAl₂O₃、CeO₂-ZrO₂固溶体とAl₂O₃、CeO₂-Al₂O₃複合酸化物、CeO₂-ZrO₂-Al₂O₃複合酸化物など各種の酸化物から選択して用いることができる。各種酸化物のpHと電位との関係を図4~7に示す。

【0024】

また貴金属薬液は、テトラアンミン白金、ジニトロジアンミン白金、硝酸ロジウム、塩化ロジウム、硝酸パラジウムなどを用いることができる。多孔質酸化物の電位と貴金属薬液の電位との関係を基に選択される。なお多孔質酸化物の電位は、水中に分散させた状態で電圧を印加したときの粒子の泳動速度から計算で求めることができる。

【0025】

第1多孔質酸化物と第2多孔質酸化物とを含む担体に貴金属薬液を接触させるには、担体粉末に貴金属薬液を含浸させる方法、ハニカム基材に担体粉末からなるコート層を形成しそのコート層に貴金属薬液を含浸させる方法などがある。貴金属薬液の溶液を吸着させた後、濾過あるいはハニカム基材を引き上げて焼成する吸着法、溶液とともに蒸発乾固する含浸法のいずれも用いることができる。

【実施例】

【0026】

以下、実施例及び比較例により本発明を具体的に説明する。

【0027】

(実施例1)

硝酸アルミニウム、硝酸セリウム及びオキシ硝酸ジルコニルを、Al₂O₃が0.40モル、CeO₂が0.48モル、ZrO₂が0.32モルとなる比率で溶解した高濃度の水溶液を調製した。この水溶液に、0.40モルの過酸化水素を含む過酸化水素水を加えて攪拌混合して混合水溶液を調製した。

【0028】

一方、上記の混合水溶液を中和して余りある濃度のアンモニア水を用意し、上記の混合水溶液をアンモニア水中に添加して中和した。10分間攪拌し、最後の1分はホモジナイザーをかけながら攪拌した。そして、水酸化セリウム、水酸化ジルコニア及び水酸化アルミニウムの沈殿を含む懸濁液を得た。沈殿した粉末を400で5時間仮焼した後、ミキサーを用いて75μm以下に粉碎した。この粉末を空気中700で5時間焼成後、窒素気流中、5%の水素を流通させながら、700で5時間の還元処理を行った。こうしてAl₂O₃-CeO₂-ZrO₂複合酸化物粉末を調製した。

【0029】

このAl₂O₃-CeO₂-ZrO₂複合酸化物では、CeO₂とZrO₂が固溶体を形成し、その粒界にAl₂O₃が均一な分散状態を保持している。CeO₂-ZrO₂固溶体は、酸化第2セリウムの萤石構造を保ったままセリウムの位置の一部をジルコニアが置換して固溶体となり、ジルコニアが十分固溶している。その固溶体中では、ジルコニアの骨格が形成される。したがって立方晶の結晶構造が安定となり、その固溶体が多くの酸素を排出しても立方晶が維持される。その機構は明らかではないが、立方晶の場合には酸素の移動が容易となると考えられ、他の正方晶や单斜晶などに比べて高い酸素吸放出能を示す。そして粒界にAl₂O₃が存在しているので、Al₂O₃が障壁となってCeO₂-ZrO₂どうしの凝集が抑制される。

【0030】

すなわちこのAl₂O₃-CeO₂-ZrO₂複合酸化物においては、CeO₂-ZrO₂固溶体が酸素吸放出能を発現する機能性材料であり、Al₂O₃が焼結抑制材であるので、CeO₂-ZrO₂固溶体に貴金属を選択的に担持することで酸素吸放出能を最大に引き出すことができる。

【0031】

ここで図1に示すように、CeO₂-ZrO₂固溶体はpH 6.5が等電点であり、pHが6.5未満で

10

20

30

40

50

は正の 電位を示し、pHが 6.5を超えると負の 電位を示す。また Al_2O_3 は pH 9.0が等電点であり、pHが 9.0未満では正の 電位を示し、pHが 9.0を超えると負の 電位を示す。

【0032】

そこで本実施例では、pHが 7.5のテトラアンミン白金水溶液の所定量を Al_2O_3 - CeO_2 - ZrO_2 複合酸化物粉末の所定量に含浸させ、蒸発乾固後 250 で 1 時間焼成して Ptを担持した。Ptの担持量は 1 重量 % である。テトラアンミン白金は pHが 6.5~ 9.0の範囲で正の 電位を示すので、そのpH範囲で 電位が負である CeO_2 - ZrO_2 固溶体には引き寄せられ、電位が正である Al_2O_3 とは反撥する。

【0033】

(比較例1)

実施例 1 と同一の Al_2O_3 - CeO_2 - ZrO_2 複合酸化物を用い、pHが 7.5のジニトロジアンミン白金水溶液の所定量を Al_2O_3 - CeO_2 - ZrO_2 複合酸化物粉末の所定量に含浸させ、蒸発乾固後 250 で 1 時間焼成して Ptを担持した。Ptの担持量は 1 重量 % である。ジニトロジアンミン白金は pHが 6.5~ 9.0の範囲で負の 電位を示すので、そのpH範囲で 電位が負である CeO_2 - ZrO_2 固溶体とは反撥し、 電位が正である Al_2O_3 には引き寄せられる。

【0034】

<試験・評価>

実施例 1 及び比較例 1 の触媒粉末について、FE - STEMで観察しながら、観察範囲内に複数個のスポットを決め、それぞれのスポットについて元素分析を行った。そしてそのスポットを構成する Ce元素及び Pt元素の原子 % を算出し、結果を図 2 に示す。

【0035】

図 2 から、実施例 1 及び比較例 1 ともに Ce元素の割合が多くなるにつれて Pt元素の割合も多くなり、いずれの触媒でも CeO_2 - ZrO_2 固溶体に Ptが担持されている。しかし実施例 1 の触媒の方がその傾向が強く、 CeO_2 - ZrO_2 固溶体に選択的に Ptが担持されていることが明らかである。比較例 1 の触媒はその傾向が弱く、実施例 1 と比較して Al_2O_3 に Ptが担持されている割合が多い。

【0036】

(実施例2)

硝酸アルミニウム 9 水和物 0.2モル (75.1g) を2000mlのイオン交換水に混合し、プロペラ攪拌器で 5 分間攪拌して溶解した。そこへ濃度28重量 % の硝酸セリウム水溶液 304 g (CeO₂換算で 0.5モル相当) を混合し、さらに 5 分間攪拌した。得られた混合水溶液に、25% アンモニア水 177 g を加え、さらに10分間攪拌して沈殿物を含む水溶液とした。これを 2 気圧の加圧下にて 120 で 2 時間熱処理する熟成工程を行い、沈殿物を熟成した。

【0037】

その後、吸引濾過器を用いて濾過し、フィルタケーキを得た。このフィルタケーキを 500mlのイオン交換水中にプロペラ攪拌器を用いて再度分散させ、さらにアルキルアミン系イオン性界面活性剤（「アーマック T50」ライオン（株）製）9.1 g を添加し、ロータ径 17mm、ギャップ 1 mmのホモジナイザーを用いて10000rpmで 5 分間混合した。次いで吸引濾過器を用いて濾過し、得られたフィルタケーキを 400 で 5 時間焼成して、 CeO_2 - Al_2O_3 複合酸化物粉末を調製した。得られた複合酸化物粉末は、約 89重量 % の CeO_2 と約 11重量 % の Al_2O_3 から構成されている。

【0038】

ここで図 3 に示すように、 CeO_2 は pH 5.9が等電点であり、pHが 5.9未満では正の 電位を示し、pHが 5.9を超えると負の 電位を示す。また Al_2O_3 は pH 9.0が等電点であり、pHが 9.0未満では正の 電位を示し、pHが 9.0を超えると負の 電位を示す。

【0039】

そこで本実施例では、pHが 8.0のテトラアンミン白金水溶液の所定量を Al_2O_3 - CeO_2 複合酸化物粉末の所定量に含浸させ、蒸発乾固後 250 で 1 時間焼成して Ptを担持した。Ptの担持量は 1 重量 % である。テトラアンミン白金は pHが 6.5~ 9.0の範囲で正の 電位を示すので、そのpH範囲で 電位が負である CeO_2 には引き寄せられ、 電位が正である Al_2

10

20

30

40

50

O_3 とは反撥する。したがって本実施例においても、 CeO_2 に選択的にPtを担持することができる。

【産業上の利用可能性】

【0040】

本発明の触媒は、排ガス浄化用触媒、水素生成触媒など種々の分野に用いることができる。

【図面の簡単な説明】

【0041】

【図1】 CeO_2 - ZrO_2 固溶体と Al_2O_3 のpHと電位との関係を示すグラフである。

【図2】実施例1及び比較例1の触媒の各スポットにおけるCe元素とPt元素の割合を示すグラフである。10

【図3】 CeO_2 と Al_2O_3 のpHと電位との関係を示すグラフである。

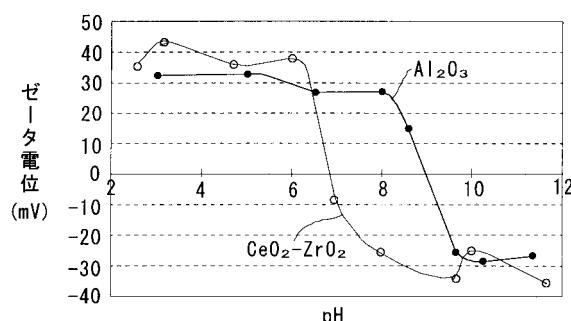
【図4】 SiO_2 のpHと電位との関係を示すグラフである。

【図5】 ZrO_2 のpHと電位との関係を示すグラフである。

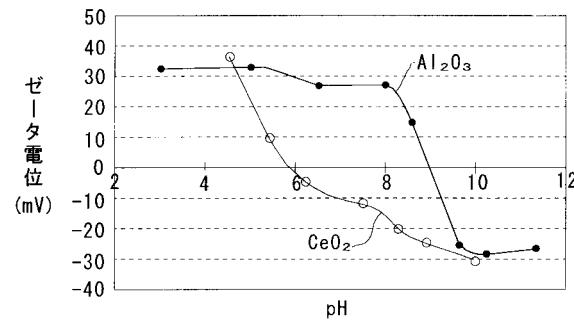
【図6】 TiO_2 のpHと電位との関係を示すグラフである。

【図7】 MgO のpHと電位との関係を示すグラフである。

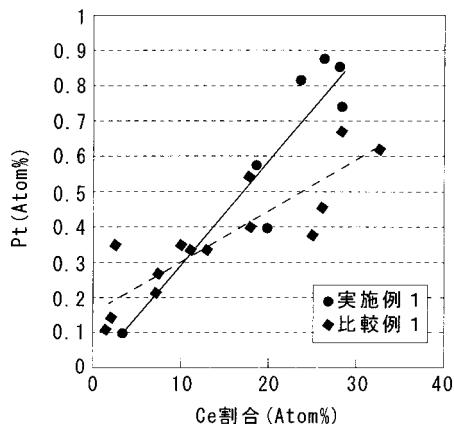
【図1】



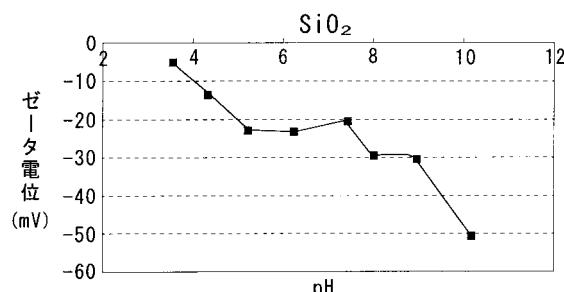
【図3】



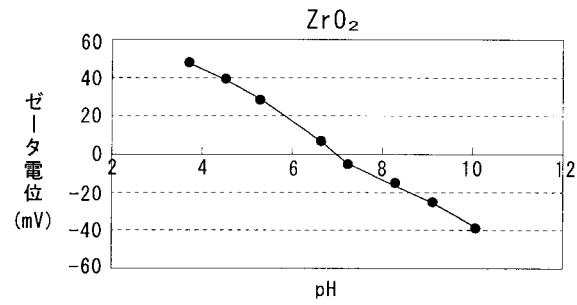
【図2】



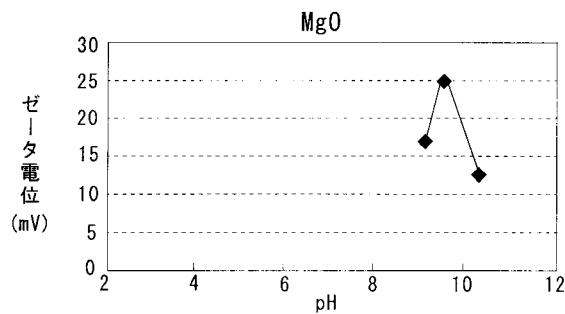
【図4】



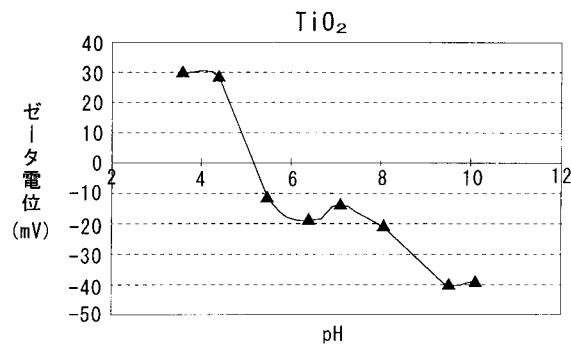
【図5】



【図7】



【図6】



フロントページの続き

F ターム(参考) 4D048 AB05 BA03X BA08X BA19X BA30X BA31Y BA33Y BA41X BA42X
4G069 AA03 AA08 BA01A BA01B BA04A BA05A BA05B BA06A BA20A BA20B
BB02A BB02B BB06A BB06B BC43A BC43B BC51A BC51B BC69A BC75B
CA03 FA01 FA02 FB09 FB16 FC06 FC09
4G169 AA03 AA08 BA01A BA01B BA04A BA05A BA05B BA06A BA20A BA20B
BB02A BB02B BB06A BB06B BC43A BC43B BC51A BC51B BC69A BC75B
CA03 FA01 FA02 FB09 FB16 FC06 FC09