

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2012 年 9 月 13 日(13.09.2012)



(10) 国際公開番号
WO 2012/120711 A1

- (51) 国際特許分類:
B22F 1/00 (2006.01) B01J 37/16 (2006.01)
B01D 53/86 (2006.01) B22F 9/24 (2006.01)
B01J 23/52 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2011/071061
- (22) 国際出願日: 2011 年 9 月 8 日(08.09.2011)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2011-048107 2011 年 3 月 4 日(04.03.2011) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): トヨタ自動車株式会社 (TOYOTA JIDOSHA KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP]; 〒4718571 愛知県豊田市トヨタ町 1 番地 Aichi (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 白川 翔吾 (SHIRAKAWA, Shogo) [JP/JP]; 〒4718571 愛知県豊田市トヨタ町 1 番地トヨタ自動車株式会社内 Aichi (JP). 永田 直人 (NAGATA, Naoto) [JP/JP]; 〒4718571 愛知県豊田市トヨタ町 1 番地トヨタ自動車株式会社内 Aichi (JP). 小野 公靖 (ONO, Kimiyasu) [JP/JP]; 〒4718571 愛知県豊田市トヨタ町 1 番地トヨタ自動車株式会社内 Aichi (JP). 佐藤

大地(SATO, Daichi) [JP/JP]; 〒4718571 愛知県豊田市トヨタ町 1 番地トヨタ自動車株式会社内 Aichi (JP).

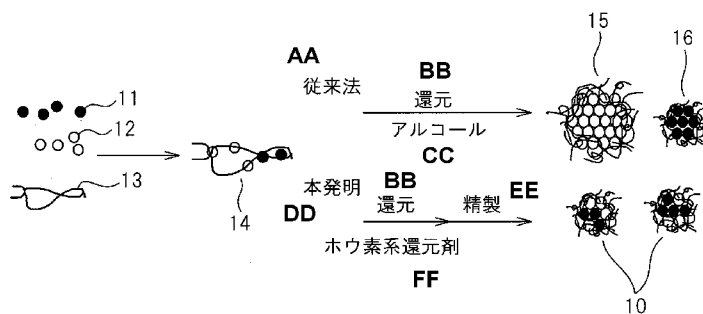
- (74) 代理人: 青木 篤, 外 (AOKI, Atsushi et al.); 〒1058423 東京都港区虎ノ門三丁目 5 番 1 号 虎ノ門 3 7 森ビル青和特許法律事務所 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ユーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

[続葉有]

(54) Title: METAL PARTICLES, CATALYST FOR EXHAUST GAS PURIFICATION CONTAINING SAME, AND PRODUCTION METHOD THEREFOR

(54) 発明の名称: 金属粒子及びそれを含む排ガス浄化用触媒並びにそれらの製造方法

図2



AA Prior art
BB Reduction
CC Alcohol
DD The present invention
EE Purification
FF Boron reducing agent

(57) Abstract: Provided are metal particles obtained by at least the partial formation of a solid solution of rhodium and a metal. Also provided is a method for producing metal particles comprising a step for forming metal particles obtained by at least the partial formation of a solid solution of rhodium and a metal by adding a boron reducing agent to a mixed solution containing a rhodium salt and a metal. Further provided are a catalyst for exhaust gas purification obtained by supporting such metal particles on a catalyst carrier and a production method therefor.

(57) 要約: ロジウムと金が少なくとも部分的に固溶してなる金属粒子が提供される。さらに、ロジウム塩と金塩を含む混合溶液にホウ素系還元剤を添加することにより、ロジウムと金が少なくとも部分的に固溶してなる金属粒子を生成する工程を含む金属粒子の製造方法が提供される。さらに、このような金属粒子を触媒担体に担持してなる排ガス浄化用触媒及びその製造方法が提供される。

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

金属粒子及びそれを含む排ガス浄化用触媒並びにそれらの製造方法

技術分野

本発明は、金属粒子及びそれを含む排ガス浄化用触媒並びにそれらの製造方法、より詳しくはロジウムと金からなる金属粒子及びこのような金属粒子を触媒成分として含む排ガス浄化用触媒並びにそれらの製造方法に関する。

背景技術

複数の金属元素からなる合金は、それを構成する金属元素の単体とは異なる性質を示すため、新規な合金を作製することによって従来の金属では得られなかった特異的な性質を発現することが期待できる。一方で、金属ナノ粒子等の金属微粒子は、表面積が大きい、バルクとは異なる性質・構造を示す場合がある等の理由から様々な応用が期待されている。これらの理由から、様々な合金微粒子が従来から研究されている。そして、自動車排ガス浄化用触媒等の用途においても、このような合金微粒子を触媒成分として利用することが検討されている。

特開 2 0 0 6 - 1 9 8 4 9 0 号公報では、酸化物からなる担体と、前記担体に担持され、複数の金属成分を固溶させた合金粒子とを備え、前記合金粒子の粒径が 1 0 0 n m 以下であり、前記合金粒子が、P t、I r、P d、R h、R u、A u、A g のうちの少なくとも二種以上の固溶体であることを特徴とする排ガス浄化用触媒が記載されている。

特開 2 0 1 0 - 1 9 4 3 8 4 号公報では、金属酸化物からなる担

体と、前記担体に担持された金属粒子とを備える排ガス浄化用触媒であって、前記金属粒子が、P t、A g、M n、F e及びA uからなる群から選択される少なくとも一種の第一の金属と、P d、R h、I r及びR uからなる群から選択される少なくとも一種の第二の金属との固溶体からなり、前記金属粒子の平均一次粒子径が1.5 nm以下であり、且つ、前記金属粒子における一次粒子毎の金属組成比の標準偏差が10%以下であることを特徴とする排ガス浄化用触媒が記載されている。

特開2005-313012号公報では、基材と、前記基材上に分散して担持され、一種以上の金属又は金属酸化物からシェル形状に成形された触媒活性粒子とを含み、前記触媒活性粒子の長軸方向における径が5 nm～20 nmであり、かつ、厚さが1 nm～10 nmであり、前記触媒活性粒子が、P t、R h、P d、A u、A g及びR uの中から選択される一種以上の金属単体、前記金属単体を二種以上含む固溶体又は前記金属単体を酸化した金属酸化物のいずれかにより形成されることを特徴とする排ガス浄化用触媒が記載されている。

発明の概要

上記のとおり、特開2006-198490号公報、特開2010-194384号公報、及び特開2005-313012号公報では、排ガス浄化用触媒における触媒成分として、種々の金属の組み合わせを包含する合金又は固溶体の微粒子が記載されている。しかしながら、例えば、ロジウム（R h）と金（A u）は、図1の相図に示すように、ナノ粒子等に比べてより大きな体積を有するバルクの状態では固溶しない系であるため、これらの特許文献に記載される方法では、ロジウムと金の固溶体を製造することは困難である

。実際、これらの特許文献では、ロジウムと金との特定の組み合わせからなる固溶体、並びにこのような固溶体を触媒成分として含む排ガス浄化用触媒については何ら具体的には開示されていない。

そこで、本発明は、ロジウムと金からなる新規の金属粒子及びそれを含む排ガス浄化用触媒並びにそれらの製造方法を提供することを目的とする。

上記課題を解決する本発明は下記にある。

(1) ロジウムと金が少なくとも部分的に固溶してなる金属粒子であって、Cu K α 線によるX線回折において $38.1^{\circ} < 2\theta < 41^{\circ}$ の位置に回折ピークを有する、金属粒子。

(2) 平均粒径が6 nm以下である、上記(1)に記載の金属粒子。

(3) 平均粒径が4 nm以下である、上記(2)に記載の金属粒子。

(4) ロジウム含有量が50原子%以上100原子%未満である、上記(1)～(3)のいずれか1つに記載の金属粒子。

(5) ロジウム含有量が95原子%以上99原子%以下である、上記(4)に記載の金属粒子。

(6) 上記(1)～(5)のいずれか1つに記載の金属粒子を触媒担体に担持してなる、排ガス浄化用触媒。

(7) ロジウム塩と金塩を含む混合溶液にホウ素系還元剤を添加することにより、ロジウムと金が少なくとも部分的に固溶してなる金属粒子を生成する工程を含む、金属粒子の製造方法。

(8) 前記ホウ素系還元剤がアンモニアボラン及び水素化ホウ素ナトリウムの少なくとも1種である、上記(7)に記載の方法。

(9) 前記ホウ素系還元剤が水素化ホウ素ナトリウムである、上記(8)に記載の方法。

(10) 前記混合溶液が保護剤をさらに含む、上記(7)～(9)のいずれか1つに記載の方法。

(11) 前記混合溶液が、前記金属粒子中のロジウム含有量が50原子%以上100原子%未満となるような量においてロジウム塩と金塩を含む、上記(7)～(10)のいずれか1つに記載の方法。

(12) 前記混合溶液が、前記金属粒子中のロジウム含有量が95原子%以上99原子%以下となるような量においてロジウム塩と金塩を含む、上記(11)に記載の方法。

(13) ロジウムと金が少なくとも部分的に固溶してなる金属粒子であって、CuK α 線によるX線回折において $38.1^{\circ} < 2\theta < 41^{\circ}$ の位置に回折ピークを有する金属粒子を触媒担体に担持してなる、排ガス浄化用触媒。

(14) ロジウム塩と金塩を含む混合溶液にホウ素系還元剤を添加することにより、ロジウムと金が少なくとも部分的に固溶してなる金属粒子を生成する工程、及び

生成した金属粒子を触媒担体に担持する工程を含む、排ガス浄化用触媒の製造方法。

図面の簡単な説明

図1は、ロジウムと金の相図である。

図2は、本発明の金属粒子の製造プロセスを模式的に示す図である。

図3は、ロジウムと金の組成比(モル比)が1:1である実施例1及び比較例1～6の各試料に関するX線回折パターンを示す図である。

図4は、ロジウムと金の組成比(モル比)が7:3である実施例2及び比較例7の各試料に関するX線回折パターンを示す図である

。

図 5 は、実施例 1 の金属粒子のエネルギー分散型 X 線分析装置付走査透過型電子顕微鏡 (STEM-EDX) による分析結果を示す

。

図 6 は、本発明の排ガス浄化用触媒の製造方法を模式的に示す図である。

図 7 は、本発明の排ガス浄化用触媒を模式的に示す図である。

図 8 (a) 及び (b) は、それぞれ実施例 3 及び 4 における Rh-Au 金属粒子 (Rh 含有量 97 原子%) の STEM-EDX による写真を示す。

図 9 は、図 8 (a) 中の各測定点 1 ~ 5 における Rh-Au 金属粒子 (Rh 含有量 97 原子%) 中のロジウムと金の組成比 (原子%) を示す。

図 10 は、実施例 3 における Rh-Au 金属粒子 (Rh 含有量 97 原子%) と比較例 8 における Rh 金属粒子に関する X 線回折パターンを示す図である。

図 11 は、実施例 3 及び比較例 8 の各排ガス浄化用触媒の X 線光電子分光法 (XPS) による分析結果を示す。

図 12 は、実施例 3 及び 4 並びに比較例 8 の各排ガス浄化用触媒の CO パルス吸着法による測定結果を示すグラフである。

図 13 は、実施例 3 及び 4 並びに比較例 8 及び 9 の各排ガス浄化用触媒に関する NO 浄化率を示すグラフである。

発明を実施するための形態

本発明の金属粒子は、ロジウムと金が少なくとも部分的に固溶してなることを特徴としている。

先に記載したとおり、ロジウムと金は、より大きな体積を有する

バルクの状態では固溶しない系であり、それゆえロジウムと金が原子レベルで固溶した合金粒子を製造することは極めて困難である。

より詳しく説明すると、金属の原子半径や、結合の角度、あるいは結晶性などは金属の種類によって様々である。それゆえ、ロジウムと金などのような異なる金属同士をナノ粒子等に比べてより大きな体積を有するバルクの状態で混ぜ合わせようとしても、結晶格子中に歪みが生じてしまう。したがって、これらの金属を均一に混ぜ合わせることは非常に困難である。実際、ロジウムと金が原子レベルで固溶した合金粒子はこれまでに報告されていない。なお、本明細書において用いられる「合金」という用語は、いわゆる金属間化合物だけではなく、2種以上の元素が互いに溶け合い、全体として固相となっている固溶体も包含することを意図するものである。

また、本発明において「ロジウムと金が少なくとも部分的に固溶して」なる表現は、ロジウムと金の両元素が互いに溶け合い、全体として均一な固溶体を形成している状態（完全固溶状態）、及びロジウムと金の両元素が完全には固溶していないが、少なくとも部分的に固溶している状態（不完全固溶状態）を包含するものである。例えば、本発明においては、「ロジウムと金が少なくとも部分的に固溶して」なる表現は、Cu K α 線によるX線回折において、ロジウムと金からなる金属粒子がRh（1 1 1）面とAu（1 1 1）面に相当する各回折ピークの間回折ピークを有する場合、具体的には $38.1^{\circ} < 2\theta < 41^{\circ}$ の位置に回折ピークを有する場合を包含するものである。

従来、合金粒子を製造する方法の1つとして、当該合金を構成する各金属の塩を含む混合溶液にアルコール等の還元剤を添加し、必要に応じて加熱等を行いながら、混合溶液中に含まれる各金属のイオンを同時に還元する方法が知られている。例えば、Polymer

r Journal, 31, No. 11-2, 1127-1132 (1999) では、アルコール還元によって金とロジウムを含む金属粒子を製造する方法が記載されている。しかしながら、たとえロジウムと金に対してこのような従来公知の方法を適用したとしても、これらの金属元素が原子レベルで固溶した金属粒子を得ることはできない。また、このような方法によって金とロジウムを含む金属粒子を製造しても、これらの金属元素が互いに固溶していなければ、合金に特有の性質が発現する可能性も低いと考えられる。

本発明者らは、ロジウム塩と金塩を含む混合溶液に、アルコール系還元剤ではなく、ホウ素系還元剤を添加することにより、ロジウムと金が原子レベルで少なくとも部分的に、特には完全に固溶してなる金属粒子を生成することができることを見出した。

また、本発明の金属粒子は、非常に小さな粒径を有することができ、具体的には約 6 nm 以下、特には約 4 nm 以下の平均粒径を有することができる。ここで、本発明において「平均粒径」とは、特に断りのない限り、粉末 X 線回折の半価幅測定による結晶子径算法を用いて算出した粒径のことを言うものである。

本発明の金属粒子では、このような極めて微小な粒子内にロジウムと金の両方の元素が共存しているため、異種金属の合金化による効果と、微粒子による効果の両方の効果が期待できる。すなわち、本発明の金属粒子では、ロジウムや金の各単体粒子では得られなかった特性を示すことが考えられ、自動車排ガス浄化用触媒等の用途だけでなく、例えば、電子伝導体、光増感剤、酸化還元触媒など、幅広い分野への応用が期待できる。

本発明では、このようなロジウムと金が少なくとも部分的に固溶してなる金属粒子の製造方法がさらに提供される。

図 2 は、本発明の金属粒子の製造プロセスを模式的に示す図であ

る。なお、理解を容易にするため、先に記載したアルコール系還元剤を用いた従来の方法についても図2に併せて示している。

図2を参照すると、まず、ロジウム塩と金塩が1つ又は複数の溶媒中に溶解され、 Rh^{3+} イオン11と Au^{3+} イオン12、さらには後で説明する任意選択の保護剤13を含む混合溶液が調製される。そして、これらのイオン11及び12と保護剤13によって錯体14が形成される。次いで、従来の方法では、図2の上段に示すとおり、還元剤としてエタノール等のアルコールが添加され、必要に応じて加熱等を行いながら、混合溶液中に含まれる Rh^{3+} イオン11と Au^{3+} イオン12が還元される。しかしながら、アルコール等の比較的弱い還元剤を用いた場合には、 Rh^{3+} イオン11に比べて還元されやすい Au^{3+} イオン12が優先的に還元されて粒成長し、その結果としてRhとAuの相が分離してAu粒子15とRh粒子16がそれぞれ生成してしまうと考えられる。

これに対し、図2の下段に示す本発明の方法では、還元剤としてアルコールではなくホウ素系還元剤が添加され、混合溶液中に含まれる Rh^{3+} イオン11と Au^{3+} イオン12が還元される。その後、必要に応じて精製処理等を実施して混合溶液中に残留するホウ素系還元剤が除去される。何ら特定の理論に束縛されることを意図するものではないが、ホウ素系還元剤はその還元力がアルコール系還元剤に比べて非常に強いために、還元剤としてホウ素系還元剤を使用することで、アルコール系還元剤を使用した場合のように Rh^{3+} イオン11に対して Au^{3+} イオン12が優先的に還元されるということなく、混合溶液中に溶解している Rh^{3+} イオン11と Au^{3+} イオン12の両イオンを同時に還元することができると考えられる。その結果として、本発明の方法によれば、RhとAuが原子レベルで固溶したRh-Au金属粒子10を得ることができると考えられる。

また、本発明の方法によって得られる金属粒子は、上記のとおり、約 6 nm 以下、特には約 4 nm 以下の平均粒径を有する非常に微小なナノ粒子である。このようなナノ粒子であれば、より大きな体積を有するバルクの状態とは異なり、結晶格子の歪み等の問題を生じさせることなく、比較的容易に異なる金属同士を固溶させることができると考えられる。言い換えれば、本発明では、ロジウムと金からなる金属粒子をナノメートルサイズ、具体的には約 6 nm 以下、特には約 4 nm 以下の平均粒径を有する微小な金属微粒子の形態で合成したことにより、バルクの状態では固溶しない系であるロジウムと金の固溶を達成できたものと考えられる。

本発明の方法によれば、ロジウム塩及び金塩としては、特に限定されないが、例えば、塩化物、硝酸塩等を使用することができる。

また、上記のロジウム塩と金塩を含む混合溶液において用いられる溶媒としては、これらの金属塩を溶解させることができる任意の溶媒、例えば、水などの水性溶媒や有機溶媒等を使用することができる。なお、本発明の方法では、ロジウム塩と金塩は、最終的に得られる金属粒子中の所望の Rh / Au 比（原子比）に対応した量において溶媒中に適宜添加すればよい。特に限定されないが、一般的には、ロジウム塩と金塩は、最終的に得られる金属粒子中のロジウム含有量が 30 原子% 以上 100 原子% 未満、好ましくは 50 原子% 以上 100 原子% 未満、より好ましくは 70 原子% 以上 99 原子% 以下、最も好ましくは 95 原子% 以上 99 原子% 以下となるような量において上記の溶媒中に添加することができる。

本発明の方法によれば、上記のロジウム塩と金塩を含む混合溶液に添加されるホウ素系還元剤としては、特に限定されないが、例えば、アンモニアボラン (NH_3BH_3)、水素化ホウ素ナトリウム（

NaBH_4)等を使用することができ、好ましくは水素化ホウ素ナトリウムを使用することができる。なお、このようなホウ素系還元剤は、混合溶液中に溶解しているロジウムイオンと金イオンを還元してロジウムと金が少なくとも部分的に固溶してなる金属粒子を形成するのに十分な量において添加される。

アンモニアボランについて言えば、例えば、先行技術文献等において水素貯蔵材料としての利用可能性が報告されているものの、当該アンモニアボランを合金粒子等の製造において還元剤として使用すること及びその有用性については必ずしも一般的には知られていない。したがって、本発明の方法のように、還元剤としてアンモニアボランを使用することにより、バルクの状態では固溶しない系であるロジウムと金を原子レベルで固溶させることができるということは極めて意外であり、また驚くべきことである。

また、水素化ホウ素ナトリウムについて言えば、本発明者らは、本発明の方法におけるホウ素系還元剤として水素化ホウ素ナトリウムを使用することで、ホウ素系還元剤としてアンモニアボランを使用した場合に比べて、得られる金属粒子（一次粒子）の分散性が向上し、それゆえこれらの一次粒子同士が互いに凝集してより大きな粒径を有する二次粒子が形成されるのを顕著に抑制できることを見出した。

何ら特定の理論に束縛されることを意図するものではないが、ホウ素系還元剤として水素化ホウ素ナトリウムを使用した場合における金属粒子のこのような分散性の向上は、例えば、アンモニアボランと比較した場合の水素化ホウ素ナトリウムのより強い還元力や、あるいは後で説明する保護剤の作用が水素化ホウ素ナトリウムの存在によって促進されたことに起因している可能性がある。後者についてより具体的に説明すると、例えば、水素化ホウ素ナトリウムを

使用することで、アンモニアボランを使用した場合に比べて、保護剤の金属粒子への配位が促進され、その結果として、得られる金属粒子の分散性が向上した可能性が考えられる。

また、従来のアルコール系還元剤を使用した合金粒子の製造方法では、混合溶液中に含まれる各金属のイオンを当該アルコール系還元剤によって還元する際、加熱等の操作を行うことが一般的に必要とされる。しかしながら、本発明の方法によれば、ロジウム塩と金塩を含む混合溶液にホウ素系還元剤を単に添加しそして混合することで、このような加熱操作を特に必要とすることなく、混合溶液中に含まれるロジウムイオンと金イオンを室温下で同時に還元して、ロジウムと金が原子レベルで少なくとも部分的に、特に完全には完全に固溶した金属粒子を生成することが可能である。

さらに、本発明の方法では、当該方法により生成する金属粒子の表面に配位又は吸着して金属粒子同士の凝集や粒成長を抑制しかつ安定化させる目的で、ロジウム塩及び金塩を含む混合溶液に保護剤を任意選択で添加してもよい。このような保護剤としては、金属コロイドの保護剤として公知の任意のものを使用することができる。例えば、有機高分子や、低分子でも窒素、リン、酸素、硫黄等のヘテロ原子を含み配位力の強い有機化合物を保護剤として使用することができる。有機高分子の保護剤としては、ポリアミド、ポリペプチド、ポリイミド、ポリエーテル、ポリカーボネート、ポリアクリロニトリル、ポリアクリル酸、ポリアクリレート、ポリアクリルアミド、ポリビニルアルコール、ヘテロ環ポリマー、及びポリエステル等の高分子化合物を使用することができる。特に好ましくは、ポリビニルピロリドン、ポリビニルピリジン、ポリアクリルアミド等を使用することができる。このような保護剤を上記の混合溶液に添加することで、得られる金属粒子の大きさをより確実にナノメートル

ルサイズに制御することが可能である。

なお、本発明の方法によって生成されたロジウムと金からなる金属粒子を含む溶液中にはホウ素系還元剤が残留しており、それは当該溶液を単に乾燥等させただけでは十分に分解除去することができない。したがって、ホウ素系還元剤を用いてロジウムイオンと金イオンを同時還元した後、これを多量のアセトン等を用いて精製処理することが好ましい。これにより残留するホウ素系還元剤をアセトン相に抽出することができるので、得られた金属粒子を容易に精製することができる。

本発明によれば、従来の方法では得られなかったロジウムと金が原子レベルで固溶した極めて微細な金属粒子を得ることができる。したがって、本発明の金属粒子では、ロジウムや金の各単体粒子では得られなかった特性を示すことが考えられ、幅広い分野への応用が期待できる。

例えば、本発明の好ましい実施態様によれば、本発明による金属粒子は触媒成分として使用することができる。これに関連して、本明細書では、本発明による金属粒子を触媒担体に担持してなる排ガス浄化用触媒がさらに提供される。

自動車等の排ガスを浄化するための触媒の技術分野では、ロジウムは、 NO_x の還元活性が高いことで一般に知られており、それゆえロジウムは三元触媒等の排ガス浄化用触媒においては必須の成分となっている。しかしながら、ロジウムは、例えば、酸素過剰のリーン雰囲気等にさらされると酸化物を形成してそのメタル化が不十分となり、結果として、排ガス浄化用触媒の触媒性能が低下してしまうという問題がある。

そこで、本発明者らは、酸素に対する親和力が比較的弱い金に着目して検討を行い、それをロジウムと原子レベルで固溶させた金属

粒子を合成することで、当該金属粒子を酸化雰囲気にした場合に、ロジウム単独の金属粒子と比較してロジウムの酸化が顕著に抑制されることを見出した。また、本発明者らは、ロジウムと金の固溶体からなる金属粒子を触媒担体に担持することで、ロジウム単独の金属粒子を触媒担体に担持した場合と比較して、 NO_x 還元能、特に低温領域における NO_x 還元能、例えば約 400°C 又はそれよりも低い温度領域における NO_x 還元能が顕著に改善された排ガス浄化用触媒を得ることができることをさらに見出した。

本発明による金属粒子を排ガス浄化用触媒の触媒成分として使用する場合には、当該金属粒子中のロジウム含有量は、特に限定されないが、一般的には30原子%以上100原子%未満であることが好ましい。

金属粒子中のロジウム含有量が30原子%未満の場合には、ロジウムの活性点の数が少なくなり、しかもこの場合、金属粒子中に70原子%以上もの量で存在する金によってその活性点が覆われることがあるため、最終的に得られる排ガス浄化用触媒について十分な NO_x 還元能を達成できない場合がある。一方で、金属粒子中のロジウム含有量が100原子%すなわち金属粒子中に金を全く含まない場合には、金によるロジウムの酸化抑制効果を得ることができなくなり、結果として排ガス浄化用触媒の NO_x 還元能が低下してしまう。本発明によれば、金属粒子中のロジウム含有量を30原子%以上100原子%未満、好ましくは50原子%以上100原子%未満、より好ましくは70原子%以上99原子%以下、最も好ましくは95原子%以上99原子%以下とすることで、ロジウムの活性点数を維持しつつ、金によるロジウムの酸化抑制効果を十分に発揮させ、結果として NO_x 還元能、特に低温での NO_x 還元能がより改善された排ガス浄化用触媒を得ることができる。

本発明によれば、ロジウムと金が少なくとも部分的に固溶してなる金属粒子が担持される触媒担体としては、特に限定されないが、排ガス浄化用触媒の技術分野において一般に触媒担体として用いられる任意の金属酸化物を使用することができる。このような触媒担体としては、例えば、アルミナ (Al_2O_3)、ジルコニア (ZrO_2)、セリア (CeO_2)、シリカ (SiO_2)、チタニア (TiO_2) 又はそれらの組み合わせ等が挙げられる。

また、ロジウムと金が少なくとも部分的に固溶してなる金属粒子の上記触媒担体への担持は、当業者に公知の任意の方法によって行うことができる。例えば、ロジウム塩と金塩を含む混合溶液にホウ素系還元剤を添加することにより得られたロジウムと金からなる金属粒子を含む溶液を、例えば、所定量の溶液に分散させた金属酸化物（触媒担体）の粉末に、ロジウム及び／又は金の量が当該粉末に対して一般に 0.01～10 wt % の範囲になるような量において添加する。次いで、これを所定の温度及び時間、特に金属塩の塩部分や、任意選択の保護剤等を分解除去しかつ金属粒子を触媒担体上に担持するのに十分な温度及び時間において乾燥及び焼成することにより、触媒担体に本発明による金属粒子が担持された排ガス浄化用触媒を得ることができる。

図 6 (a) は、本発明の排ガス浄化用触媒の製造方法を模式的に示す図である。なお、理解を容易にするため、従来の含浸法による排ガス浄化用触媒の製造方法についても図 6 (b) に示している。図 6 (a) を参照すると、図 2 において説明したようにして Rh と Au が原子レベルで固溶した Rh-Au 金属粒子 10 が得られ、次いで当該 Rh-Au 金属粒子 10 を含む溶液に金属酸化物等からなる触媒担体 17 が導入され、その後、乾燥及び焼成等することにより、Rh-Au 金属粒子 10 を触媒担体 17 に担持してなる排ガス

浄化用触媒 20 が得られる。このような排ガス浄化用触媒によれば、Rh に近接した状態で存在している Au によって Rh の酸化が抑制され、しかも当該 Rh-Au 金属粒子 10 は微細でかつ非常に制御された粒径を有するので、顕著に改善された排ガス浄化性能を達成することが可能である。

これに対し、図 6 (b) を参照すると、従来の含浸法では、Rh 塩と Au 塩を溶解した溶液に金属酸化物等からなる触媒担体 17 を浸漬させ、その後、所定の温度及び時間において乾燥及び焼成等することにより、Rh 粒子 16 と Au 粒子 15 の各粒子を触媒担体 17 に担持してなる排ガス浄化用触媒 21 が得られる。図 6 (b) に示すように、従来の含浸法によれば、Rh と Au の各金属粒子を触媒担体に高分散に担持することが可能である。しかしながら、この排ガス浄化用触媒 21 では、触媒成分である Rh 粒子 16 の粒径が小さすぎるか又はその粒径が特定の範囲に制御されていないために、必ずしも十分に高い排ガス浄化性能を達成することができない。また、排ガス浄化用触媒 21 では、Rh と Au は固溶体を形成せずに個々の Rh 粒子 16 及び Au 粒子 15 として触媒担体 17 上に存在しているため、Au による Rh の酸化抑制効果を得ることもできない。

なお、上に示した本発明の排ガス浄化用触媒の製造方法において、例えば、ホウ素系還元剤としてアンモニアボランを使用して Rh-Au 金属粒子 10 を合成し、次いで、当該 Rh-Au 金属粒子 10 を触媒担体 17 に担持した場合には、図 7 (a) に示すように、Rh-Au 金属粒子 10 同士が互いに凝集して二次粒子を形成する場合があります。しかしながら、このような場合においても、本発明による排ガス浄化用触媒では、Rh に近接して存在する Au の作用によって Rh の活性が高い状態に維持されるため、Au を含まな

いRhのみを担持した排ガス浄化用触媒に比べて、特に低温領域において十分に高い排ガス浄化性能を達成することが可能である。

また、本発明の排ガス浄化用触媒の製造方法において、例えば、ホウ素系還元剤として水素化ホウ素ナトリウムを使用してRh-Au金属粒子10を合成し、次いで、当該Rh-Au金属粒子10を触媒担体17に担持した場合には、図7(b)に示すように、Rh-Au金属粒子10同士の凝集を抑制してRh-Au金属粒子10が触媒担体17上に高分散に担持された排ガス浄化用触媒20を得ることができる。このような排ガス浄化用触媒によれば、Auを含まないRhのみを担持した排ガス浄化用触媒に比べて、低温領域だけでなく高温領域においても顕著に改善された排ガス浄化性能を達成することが可能である。

なお、本明細書では、上記のとおり、本発明による金属粒子を排ガス浄化用触媒の触媒成分として使用する場合についてより詳しく説明した。しかしながら、本発明による金属粒子は、このような特定の用途に何ら限定されるものではなく、例えば、電子伝導体、光増感剤、酸化還元触媒など、幅広い分野の用途に適用することが可能である。

以下、実施例によって本発明をより詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に何ら限定されるものではない。

実施例

本実施例では、本発明の方法によってロジウムと金からなる金属粒子(Rh-Au金属粒子)を合成してその物理的性質について調べた。

[実施例1]

[Rh含有量50原子%のRh-Au金属粒子の合成]

まず、500 mL のセパラブルフラスコに保護剤としてのポリビニルピロリドン (PVP K-25、平均分子量 35000) を 60.0 mmol 入れ、それをイオン交換水 200 mL で完全に溶解させた。次いで、これに金塩として塩化金酸 (HAuCl_4) 0.75 mmol と、ロジウム塩として塩化ロジウム (RhCl_3) 0.75 mmol と、そしてイオン交換水 50 mL とを加えた。得られた混合溶液を室温で攪拌しながら、イオン交換水 50 mL に溶解させたホウ素系還元剤としてのアンモニアボラン (NH_3BH_3) 9.0 mmol をこの混合溶液に徐々に添加した。添加が完了した後、さらに 10 分間攪拌し、得られた溶液を 2 L のビーカーに移した。次いで、これにアセトン 1200 mL を加えて 6 時間静置し、生成物を自然沈降させた。無色透明になった上澄み液を廃棄して、残留するアンモニアボランを除去した。最後に、黒色の沈殿物に 100 mL のエタノールを加え、超音波洗浄器を用いて 15 分間分散させることにより、Rh と Au からなる金属粒子 (Rh 含有量 50 原子%) を含む溶液を得た。

[実施例 2]

[Rh 含有量 70 原子% の Rh-Au 金属粒子の合成]

塩化金酸 (HAuCl_4) を 0.45 mmol、そして塩化ロジウム (RhCl_3) を 1.05 mmol としたこと以外は実施例 1 と同様にして、Rh と Au からなる金属粒子 (Rh 含有量 70 原子%) を含む溶液を得た。

[比較例 1]

[Rh 含有量 50 原子% の Rh-Au 金属粒子の合成]

まず、1 L のセパラブルフラスコに保護剤としてのポリビニルピロリドン (PVP K-25、平均分子量 35000) を 60.0 mmol 入れ、それをイオン交換水 375 mL とアルコール系還元

剤としてのエタノール 37.5 mL で完全に溶解させた。次いで、これに塩化金酸 (HAuCl_4) 0.75 mmol と塩化ロジウム (RhCl_3) 0.75 mmol とを加えた。得られた混合溶液をオイルバスを用いて 100 °C に加熱して 2 時間にわたり還流した後、反応溶液を室温まで放冷した。最後に、液量が 50 mL 程度になるまで濃縮し、Rh と Au からなる金属粒子 (Rh 含有量 50 原子%) を含む溶液を得た。

[比較例 2 ~ 6]

[Rh 含有量 50 原子% の Rh - Au 金属粒子の合成]

イオン交換水の量、並びに還元剤として加えたアルコールの種類及び量を変化させたこと以外は比較例 1 と同様にして、Rh と Au からなる金属粒子 (Rh 含有量 50 原子%) を含む溶液を得た。

[比較例 7]

[Rh 含有量 70 原子% の Rh - Au 金属粒子の合成]

塩化金酸 (HAuCl_4) を 0.45 mmol、そして塩化ロジウム (RhCl_3) を 1.05 mmol としたこと以外は比較例 1 と同様にして、Rh と Au からなる金属粒子 (Rh 含有量 70 原子%) を含む溶液を得た。

なお、各実施例及び比較例において使用したロジウム塩、金塩、還元剤等の種類及びそれらの添加量は下表 1 に示すとおりである。

表 1

	HAuCl ₄ (mmol)	RhCl ₃ (mmol)	PVP K-25 (mmol)	イオン交換水 (mL)	還元剤 / 体積 (mL)
実施例 1	0.75	0.75	60.0	300	アンモニアボラン (9.0mmol)
実施例 2	0.45	1.05	60.0	300	アンモニアボラン (9.0mmol)
比較例 1	0.75	0.75	60.0	375	エタノール / 375
比較例 2	0.75	0.75	60.0	75	エタノール / 675
比較例 3	0.75	0.75	60.0	75	プロパノール / 675
比較例 4	0.75	0.75	60.0	375	プロパノール/675
比較例 5	0.75	0.75	60.0	750	エタノール / 750
比較例 6	0.75	0.75	60.0	750	プロパノール / 750
比較例 7	0.45	1.05	60.0	375	エタノール / 375

[金属粒子の分析]

実施例 1 及び 2 並びに比較例 1 ～ 7 において得られた各金属粒子について、X線回折 (XRD) (リガク製 RINT2000) によってそれらの測定を行った。なお、具体的な測定条件は以下のとおりである。

測定方法： F T 法 (F i x e d T i m e 法)

X線源： C u K α

ステップ幅： 0.02 deg.

計数時間： 0.5 s

発散スリット (D S) : 2 / 3 deg.

散乱スリット (S S) : 2 / 3 deg.

受光スリット (R S) : 0.5 mm

管電圧： 50 kV

管電流： 300 mA

図 3 は、ロジウムと金の組成比 (モル比) が 1 : 1 である実施例 1 及び比較例 1 ～ 6 の各試料に関する X線回折パターンを示す図である。なお、図 3 には、Au (111) 面と Rh (111) 面の各回折ピークに関する文献値を点線で示している。さらに、X線回折

において検出された粒子の平均粒径を、X線回折の半価幅測定による結晶子径算出法を用いて算出した。その結果についても図3に併せて示している。

図3を参照すると、比較例1～6の各試料では、Auの(111)面に起因する回折ピークが $2\theta = 38.1^\circ$ 付近に検出された。これはAu(111)面の文献値と一致するものであり、当該文献値に対して特にピークのシフトは見られなかった。一方で、比較例1～6の各試料では、Rhの(111)面に起因する回折ピークは検出されなかった。これらの結果から、比較例1～6の各試料では、ロジウムと金は固溶体を形成せずに個々のロジウム粒子及び金粒子として存在しており、しかもロジウムは非常に微細な結晶として存在していると考えられる。なお、図3に示すとおり、比較例1～6の各試料において検出されたAu粒子の平均粒径は6nmを超えるものであり、最も小さいものでも比較例6の試料に関する6.8nmであった。

これに対し、実施例1の試料では、回折ピークが $2\theta = 38.9^\circ$ に検出され、すなわち、当該回折ピークがAu(111)面とRh(111)面の各文献値(それぞれ 38.1° 及び 41°)の間に位置することを確認した。しかも、検出された粒子の平均粒径は3.4nmであり、比較例1～6の各試料に比べて非常に小さいものであった。これらの結果から、本発明の方法により製造された金属粒子は、ロジウムと金が原子レベルで固溶した非常に微細な合金微粒子であることがわかる。

図4は、ロジウムと金の組成比(モル比)が7:3である実施例2及び比較例7の各試料に関するX線回折パターンを示す図である。図4を参照すると、実施例2及び比較例7の各試料において図3と同様の傾向を示していることがわかる。また、実施例2の試料の

平均粒径は3.3 nmであり、実施例1の試料とほぼ同じ値を示した。なお、実施例2の試料では、実施例1の試料と比べて、検出された回折ピークがRh(111)面の文献値の側へより大きくシフトしていることがわかる。これは、実施例2の試料では、金属粒子中に占めるロジウムの割合が実施例1の試料に比べて増加したことによるものと考えられる。

次に、実施例1で得られた金属粒子について、エネルギー分散型X線分析装置付走査透過型電子顕微鏡(STEM-EDX)(日立製HD-2000)による分析を行った。その結果を図5に示す。

図5は、実施例1の金属粒子のエネルギー分散型X線分析装置付走査透過型電子顕微鏡(STEM-EDX)による分析結果を示している。なお、図5(a)はSTEM-EDXによる写真を示し、図5(b)は、図5(a)中の各測定点1～6における金属粒子中のロジウムと金の組成比(原子%)を示している。STEM-EDXによる分析から、実施例1の金属粒子では、同一の微粒子内にロジウムと金の両方の元素が共存していることを確認することができた。このことは、ロジウムと金が固溶体を形成していることをさらに裏付けるものである。また、図5(b)を参照すると、各測定点における金属粒子中のロジウムと金の組成比は、多少のばらつきは見られるものの、ロジウムと金の仕込み比とよく一致していた。このことからロジウムと金は均一な固溶体を形成していると考えられる。さらに、STEM-EDXによって測定した実施例1の金属粒子の平均粒径は約3.8 nmであり、これについてもXRD解析による結晶子径の値とほぼ一致していた。

以下の実施例では、本発明によるRh-Au金属粒子を触媒成分として含む排ガス浄化用触媒を調製し、その特性及びNO_x浄化性能について調べた。

[実施例 3]

[Rh 含有量 97 原子%の Rh-Au 金属粒子の合成]

まず、500 mL のセパラブルフラスコに保護剤としてのポリビニルピロリドン (PVP K-25、平均分子量 35000) を 2.2 g (20.0 mmol) 入れ、それを蒸留水 280 mL で完全に溶解させて室温で攪拌した (溶液 1)。次に、金塩として金含有量 30.552 wt% の塩化金酸 (HAuCl_4) 水溶液 0.0097 g (0.015 mmol) と、ロジウム塩としてロジウム含有量 4.717 wt% の塩化ロジウム (RhCl_3) 水溶液 1.058 g (0.485 mmol) を蒸留水 20 mL で溶解して混合した (溶液 2)。次いで、この溶液 2 を 500 mL のセパラブルフラスコ内の上記溶液 1 に加え、得られた混合溶液をオイルバスを用いて 30℃ (室温) に保持し、ロジウムと金が還元されやすい条件にするために窒素でバブリングした。次いで、この混合溶液にホウ素系還元剤として粉末状の水素化ホウ素ナトリウム (NaBH) 40.0567 g (1.5 mmol) を少しずつ加え、窒素でバブリングしながら 1 時間攪拌してロジウムと金を還元した。

次に、2 L のビーカーにアセトン 1000 mL を入れ、これに上で得られた溶液を投入した。次いで、この混合溶液を遠心分離機 (3000 rpm) で 5 分間処理することにより生成物を沈殿させた。次いで、無色透明になった上澄み液を廃棄して、残留する水素化ホウ素ナトリウムを除去した。最後に、得られた沈殿物に 200 mL のエタノールを加え、超音波洗浄器を用いて 15 分間分散させることにより、Rh 含有量が 97 原子%の Rh-Au 金属粒子を含む溶液を得た。

[Rh-Au / Al_2O_3 - CeO_2 - ZrO_2 (Rh : Au = 97 : 3) の調製]

次に、上で得られたRh-Au金属粒子(Rh含有量97原子%)を含む溶液を300mLのビーカーに入れ、水を加えて約100mLに希釈した後、マグネチックスターラーで攪拌した。次いで、別のビーカーに触媒担体としてのアルミナーセリアージルコニア固溶体($\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{CeO}_2 : \text{ZrO}_2 = 50 : 20 : 20$ (重量比))粉末を、Rhの担持量が当該アルミナーセリアージルコニア固溶体粉末に対して0.1wt%となるような量において入れ、これに水を約50mL加えて分散させた。得られた分散液を水で希釈した上記のRh-Au金属粒子(Rh含有量97原子%)を含む溶液に加え、約150℃で加熱及び攪拌することにより分散媒を除去した。次いで、120℃で12時間乾燥した後、これを乳鉢で粉碎し、得られた粉末を空气中300℃で30時間焼成することにより、Rh-Au/ $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CeO}_2 - \text{ZrO}_2$ (Rh : Au = 97 : 3)の排ガス浄化用触媒を得た。

[実施例4]

[Rh-Au/ $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CeO}_2 - \text{ZrO}_2$ (Rh : Au = 97 : 3)の調製]

ホウ素系還元剤として粉末状の水素化ホウ素ナトリウム(NaBH)ではなく、アンモニアボラン(NH_3BH_3)水溶液を用いたこと以外は実施例3と同様にして、Rh含有量が97原子%のRh-Au金属粒子を合成し、次いで、当該Rh-Au金属粒子を実施例3の場合と同様にしてアルミナーセリアージルコニア固溶体に担持し、Rh-Au/ $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CeO}_2 - \text{ZrO}_2$ (Rh : Au = 97 : 3)の排ガス浄化用触媒を得た。

[比較例8]

[Rh/ $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CeO}_2 - \text{ZrO}_2$ の調製]

まず、1Lのセパラブルフラスコに保護剤としてのポリビニルピ

ロリドン (PVP K-25、平均分子量 35000) を 6.7 g (60.0 mmol) 入れ、それをイオン交換水 375 mL で完全に溶解させた。次いで、これにロジウム塩として塩化ロジウム (RhCl_3) 1.50 mmol とアルコール系還元剤としてエタノール 375 mL とを加えた。得られた混合溶液をオイルバスを用いて 100℃ に加熱して 2 時間にわたり還流した後、反応溶液を室温まで放冷し、Rh 金属粒子を含む溶液を得た。次いで、得られた Rh 金属粒子を実施例 3 の場合と同様にしてアルミナーセリアージルコニア固溶体に担持し、 $\text{Rh}/\text{Al}_2\text{O}_3-\text{CeO}_2-\text{ZrO}_2$ の排ガス浄化用触媒を得た。

[比較例 9]

[Rh, Au/ $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{CeO}_2-\text{ZrO}_2$ (Rh : Au = 97 : 3) の調製]

本比較例では、単に従来の含浸法によってロジウムと金をアルミナーセリアージルコニア固溶体に担持した Rh, Au/ $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{CeO}_2-\text{ZrO}_2$ (Rh : Au = 97 : 3) を調製した。具体的には、まず、300 mL のビーカーを用意し、これに金塩として塩化金酸 (HAuCl_4) 0.045 mmol とロジウム塩として塩化ロジウム (RhCl_3) 1.455 mmol を入れ、水を加えて約 100 mL に希釈した後、マグネチックスターラーで攪拌した。次いで、別のビーカーに触媒担体としてのアルミナーセリアージルコニア固溶体 ($\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{CeO}_2 : \text{ZrO}_2 = 50 : 20 : 20$ (重量比)) 粉末を、Rh の担持量が当該アルミナーセリアージルコニア固溶体粉末に対して 0.1 wt % となるような量において入れ、これに水を約 50 mL 加えて分散させた。得られた分散液に金塩とロジウム塩を含む上記の水溶液を加え、約 150℃ で加熱及び攪拌することにより蒸発乾固した。次いで、120℃ で 12 時間乾燥し

た後、これを乳鉢で粉碎し、得られた粉末を空气中 500℃で2時間焼成することにより、Rh, Au/Al₂O₃-CeO₂-ZrO₂ (Rh : Au = 97 : 3) の排ガス浄化用触媒を得た。

[金属粒子の分析]

実施例3及び4において得られた各金属粒子について、エネルギー分散型X線分析装置付走査透過型電子顕微鏡 (STEM-EDX) (日立製HD-2000、加速電圧: 200 kV) によってそれらの測定を行った。なお、測定試料としては、触媒担体に担持する前の実施例3及び4におけるRh-Au金属粒子を含む各溶液を使用し、これらの試料溶液をエタノールで希釈し、モリブデングリッドに滴下後、乾燥させたものについて測定を行った。その結果を図8及び9に示す。

図8(a)及び(b)は、それぞれ実施例3及び4におけるRh-Au金属粒子 (Rh含有量97原子%) のエネルギー分散型X線分析装置付走査透過型電子顕微鏡 (STEM-EDX) による写真を示している。図8(a)を参照すると、ホウ素系還元剤として水素化ホウ素ナトリウムを使用して合成した実施例3のRh-Au金属粒子では、数ナノメートル程度の粒子サイズを有する各一次粒子が、二次粒子を形成することなく、均一に分散して存在していることを確認することができる。一方で、図8(b)を参照すると、ホウ素系還元剤としてアンモニアボランを使用して合成した実施例4のRh-Au金属粒子では、各一次粒子自体は実施例3の場合と同様に数ナノメートル程度の粒子サイズを有するものの、これらの一次粒子同士が互いに凝集してより大きな粒径を有する二次粒子を形成していることがわかる。

図9は、図8(a)中の各測定点1～5におけるRh-Au金属粒子 (Rh含有量97原子%) 中のロジウムと金の組成比 (原子%)

）を示している。図 9 を参照すると、各測定点における R h - A u 金属粒子中のロジウムと金の組成比は、ロジウムと金の仕込み比（97：3）と非常によく一致していた。図 8 及び 9 の S T E M - E D X による分析から、実施例 3 及び 4 における R h - A u 金属粒子では、同一の一次粒子内にロジウムと金の両方の元素が共存していることが確認され、特にホウ素系還元剤として水素化ホウ素ナトリウムを使用することで、得られる金属粒子（一次粒子）の分散性が顕著に向上することがわかった。

次に、実施例 3 及び比較例 8 において得られた各金属粒子について、X 線回折（X R D）（リガク製 R I N T 2 0 0 0）によってそれらの測定を行った。なお、具体的な測定条件は実施例 1 等において先に示したとおりである。図 1 0 は、実施例 3 における R h - A u 金属粒子（R h 含有量 97 原子%）と比較例 8 における R h 金属粒子に関する X 線回折パターンを示す図である。なお、図 1 0 には、A u（1 1 1）面と R h（1 1 1）面の各回折ピークに関する文献値を点線で示している。さらに、実施例 3 の R h - A u 金属粒子の平均粒径を、X 線回折の半価幅測定による結晶子径算出法を用いて算出した。その結果についても図 1 0 に併せて示している。

図 1 0 を参照すると、比較例 8 の R h 金属粒子では、R h の（1 1 1）面に起因する回折ピークが $2\theta = 41^\circ$ 付近に検出された。これは R h（1 1 1）面の文献値と一致するものであり、当該文献値に対して特にピークのシフトは見られなかった。これに対し、実施例 3 の R h - A u 金属粒子では、回折ピークが $2\theta = 40.8^\circ$ に検出され、すなわち、当該回折ピークが A u（1 1 1）面と R h（1 1 1）面の各文献値の間に位置することを確認した。なお、検出された粒子の平均粒径は 2.7 nm であった。これらの結果から、本発明の方法により製造された金属粒子は、ロジウムと金が原子

レベルで固溶した非常に微細な合金微粒子であることがわかる。

[触媒の分析]

次に、実施例 3 の $\text{Rh}-\text{Au}/\text{Al}_2\text{O}_3-\text{CeO}_2-\text{ZrO}_2$ ($\text{Rh}:\text{Au}=97:3$) 及び比較例 8 の $\text{Rh}/\text{Al}_2\text{O}_3-\text{CeO}_2-\text{ZrO}_2$ の各排ガス浄化用触媒について、X線光電子分光 (XPS) 装置 (アルバックファイ製 PHI-5700) を用いて測定を行った。なお、具体的な測定条件は以下のとおりである。

X線源: $\text{Al K}\alpha$ 350W

中和銃: ON

Aperture: No. 4 ($\Phi 800\ \mu\text{m}$)

(定性)

PE: 187.85 eV

STEP: 0.4 eV

Time/Step: 20 ms

(定量・状態解析)

HRESモード PE: 46.95 eV

STEP: 0.1 eV

Time/Step: 50 ms

なお、状態解析は $\text{C } 1s$ 284.8 eV でシフト補正を行った。

図 11 は、実施例 3 及び比較例 8 の各排ガス浄化用触媒の X線光電子分光法 (XPS) による分析結果を示している。なお、図 11 には、 Rh (III) の結合エネルギー (Rh_2O_3 の酸化物に相当) とメタル状態の Rh の結合エネルギーに関する文献値を点線で示している。図 11 を参照すると、 $\text{Rh } 3d$ 軌道の解析により、 Rh のみを担持した比較例 8 の $\text{Rh}/\text{Al}_2\text{O}_3-\text{CeO}_2-\text{ZrO}_2$ では、 Rh (III) の結合エネルギー値により近い位置にピークが検

出されていることを確認することができる。したがって、比較例 8 の排ガス浄化用触媒では、触媒担体に Rh を担持した後の空気中での焼成処理等により、触媒表面の Rh の大部分が酸化された状態にあると考えられる。

これに対し、ロジウムと金が原子レベルで均一な固溶体を形成している実施例 3 の $\text{Rh}-\text{Au}/\text{Al}_2\text{O}_3-\text{CeO}_2-\text{ZrO}_2$ (Rh : Au = 97 : 3) では、比較例 8 の $\text{Rh}/\text{Al}_2\text{O}_3-\text{CeO}_2-\text{ZrO}_2$ と比較して、Rh の結合エネルギー値により近い位置にピークが検出された。すなわち、実施例 3 の排ガス浄化用触媒では、Rh と Au を原子レベルで固溶させることで、空気中での焼成処理等によっても、Rh の酸化が抑制されていると認められる。

次に、実施例 3 及び 4 の $\text{Rh}-\text{Au}/\text{Al}_2\text{O}_3-\text{CeO}_2-\text{ZrO}_2$ (Rh : Au = 97 : 3) 並びに比較例 8 の $\text{Rh}/\text{Al}_2\text{O}_3-\text{CeO}_2-\text{ZrO}_2$ の各排ガス浄化用触媒について、CO 吸着量測定装置 (大倉理研製 R-6015、前処理温度 : 300℃、動作温度 : -50℃) を用いて CO 吸着量を測定し、それによって各排ガス浄化用触媒の比表面積 (m^2/g) を算出した。その結果を図 12 に示す。

図 12 は、実施例 3 及び 4 並びに比較例 8 の各排ガス浄化用触媒の CO パルス吸着法による測定結果を示すグラフである。図 12 を参照すると、実施例 3 の排ガス浄化用触媒は、同じロジウムと金の組成比 (Rh : Au = 97 : 3) を有する実施例 4 の排ガス浄化用触媒に比べて非常に高い比表面積を有することがわかる。これは、実施例 3 の排ガス浄化用触媒では、図 8 (a) において示したように、本発明の方法におけるホウ素系還元剤として水素化ホウ素ナトリウムを使用することで、得られる Rh-Au 金属粒子 (一次粒子) の分散性が向上したことに起因するものと考えられる。言い換え

ると、実施例 4 の排ガス浄化用触媒では、図 8 (b) において示したように、R h - A u 金属粒子の一次粒子同士が互いに凝集してより大きな粒径を有する二次粒子が形成され、結果としてロジウムの活性点数が減少したものと考えられる。一方で、R h のみを担持した比較例 8 の排ガス浄化用触媒は、実施例 3 の排ガス浄化用触媒とほぼ同等の比表面積を示した。

[触媒の活性評価]

次に、実施例 3 及び 4 並びに比較例 8 及び 9 の各排ガス浄化用触媒について、それらの N O x 還元能を評価した。なお、上で調製した各排ガス浄化用触媒の粉末を 9 8 M P a の圧力でプレスしてペレット状に高压成型したものを評価用試料として用いた。そして、これらの各ペレット触媒 3 . 0 g について、下表 2 に示す評価用モデルガスを 1 5 L / 分の流量で触媒床に流しながら、当該触媒床の温度を室温 (約 2 5 ℃) から昇温し、その際の N O 浄化率を測定した。その結果を図 1 3 に示す。

表2

ガス組成	CO (%)	C ₃ H ₆ (ppm)	NO (ppm)	O ₂ (%)	CO ₂ (%)	H ₂ O (%)	N ₂
評価用モデルガス	0.65	1000	1500	0.68	10	3	残部

図 1 3 は、実施例 3 及び 4 並びに比較例 8 及び 9 の各排ガス浄化用触媒に関する N O 浄化率を示すグラフである。図 1 3 は、横軸に触媒床の温度 (℃) を示し、縦軸に N O 浄化率 (%) を示している。図 1 3 の結果から明らかなように、実施例 3 の排ガス浄化用触媒では、他の排ガス浄化用触媒に比べてすべての温度において最も高い N O 浄化率を達成することができた。とりわけ、実施例 3 の排ガス浄化用触媒は、同等の比表面積を有する R h のみを担持した比較例 8 の排ガス浄化用触媒と比べて顕著により高い N O x 還元能を示

した。これは、図 1 1 に示したように、R h と A u を原子レベルで固溶させることで R h の酸化が抑制されたことに起因するものであると考えられる。

また、実施例 4 の排ガス浄化用触媒では、R h のみを担持した比較例 8 の排ガス浄化用触媒と比較した場合に、比表面積が 1 / 2 以下の値であるにもかかわらず（図 1 2 を参照）、約 4 5 0 ℃ 以上の高温領域においてその N O 浄化率が低かったことを除けば、比較例 8 の排ガス浄化用触媒に対して顕著に改善された N O 浄化率を達成することができた。一方で、R h と A u をそれらの塩を含む混合溶液を用いて触媒担体に単に含浸担持した比較例 9 の排ガス浄化用触媒は、活性評価を行った触媒の中で最も低い N O x 還元能を示した。比較例 9 の排ガス浄化用触媒では、R h と A u が固溶しておらず、それゆえ A u による R h の酸化抑制効果を得ることができないと考えられる。これらの結果から、R h と A u を原子レベルで固溶させてこれらの金属を同一の粒子内に共存させることで、A u によって R h の酸化が抑制され、それによって R h の N O x 還元活性を向上させることができると考えられる。

産業上の利用可能性

本発明によれば、ロジウムと金が固溶した金属粒子が得られ、より具体的にはロジウムと金が原子レベルで固溶し、約 6 n m 以下、特に約 4 n m 以下の平均粒径を有する金属粒子が得られる。また、このような金属粒子を触媒担体に担持してなる排ガス浄化用触媒によれば、ロジウムと金を同一の粒子内に共存させることで、金属粒子中のロジウムの酸化を抑制することができる。その結果として、ロジウムの触媒活性を高い状態に維持することができるので、排ガス浄化用触媒の排ガス浄化性能、特に低温下における N O x 浄

化性能を顕著に改善することが可能である。

請 求 の 範 囲

1. ロジウムと金が少なくとも部分的に固溶してなる金属粒子であって、Cu K α 線によるX線回折において $38.1^{\circ} < 2\theta < 41.1^{\circ}$ の位置に回折ピークを有する、金属粒子。

2. 平均粒径が6 nm以下である、請求項1に記載の金属粒子。

3. 平均粒径が4 nm以下である、請求項2に記載の金属粒子。

4. ロジウム含有量が50原子%以上100原子%未満である、請求項1～3のいずれか1項に記載の金属粒子。

5. ロジウム含有量が95原子%以上99原子%以下である、請求項4に記載の金属粒子。

6. 請求項1～5のいずれか1項に記載の金属粒子を触媒担体に担持してなる、排ガス浄化用触媒。

7. ロジウム塩と金塩を含む混合溶液にホウ素系還元剤を添加することにより、ロジウムと金が少なくとも部分的に固溶してなる金属粒子を生成する工程を含む、金属粒子の製造方法。

8. 前記ホウ素系還元剤がアンモニアボラン及び水素化ホウ素ナトリウムの少なくとも1種である、請求項7に記載の方法。

9. 前記ホウ素系還元剤が水素化ホウ素ナトリウムである、請求項8に記載の方法。

10. 前記混合溶液が保護剤をさらに含む、請求項7～9のいずれか1項に記載の方法。

11. 前記混合溶液が、前記金属粒子中のロジウム含有量が50原子%以上100原子%未満となるような量においてロジウム塩と金塩を含む、請求項7～10のいずれか1項に記載の方法。

12. 前記混合溶液が、前記金属粒子中のロジウム含有量が95原子%以上99原子%以下となるような量においてロジウム塩と金

塩を含む、請求項 1 1 に記載の方法。

1 3. ロジウムと金が少なくとも部分的に固溶してなる金属粒子であって、Cu K α 線による X 線回折において $38.1^{\circ} < 2\theta < 41^{\circ}$ の位置に回折ピークを有する金属粒子を触媒担体に担持してなる、排ガス浄化用触媒。

1 4. ロジウム塩と金塩を含む混合溶液にホウ素系還元剤を添加することにより、ロジウムと金が少なくとも部分的に固溶してなる金属粒子を生成する工程、及び

生成した金属粒子を触媒担体に担持する工程を含む、排ガス浄化用触媒の製造方法。

図1

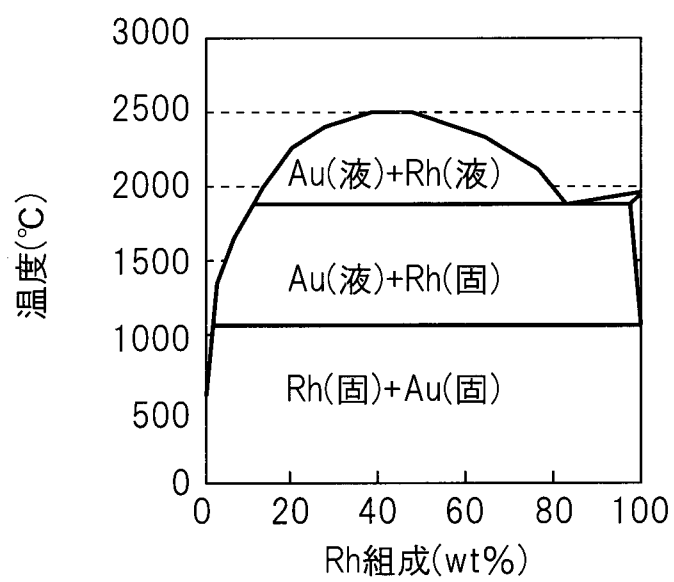


図2

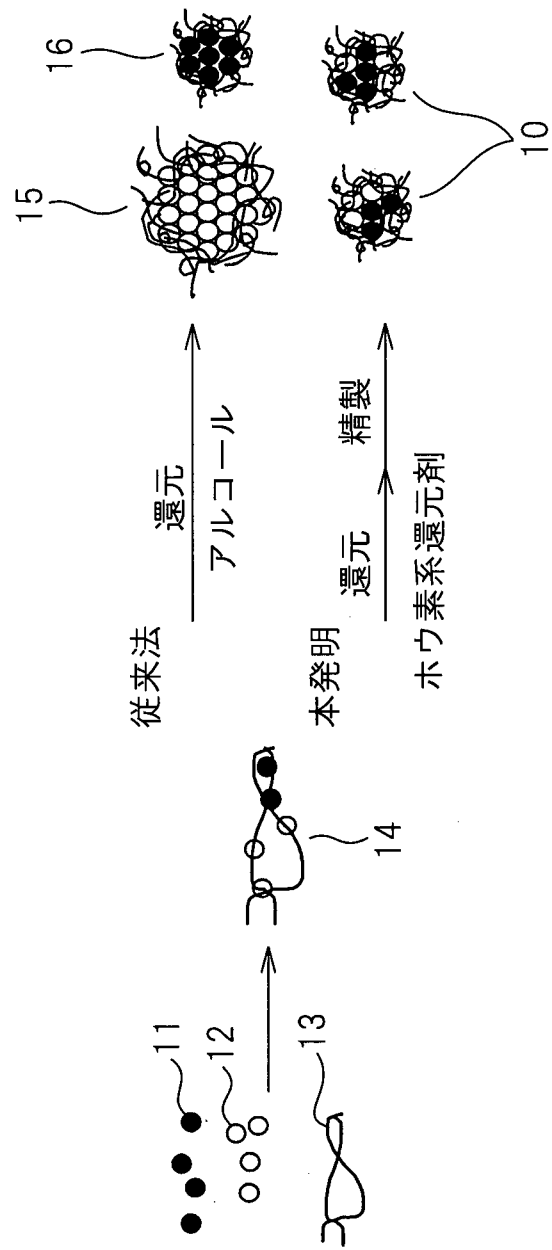


図3

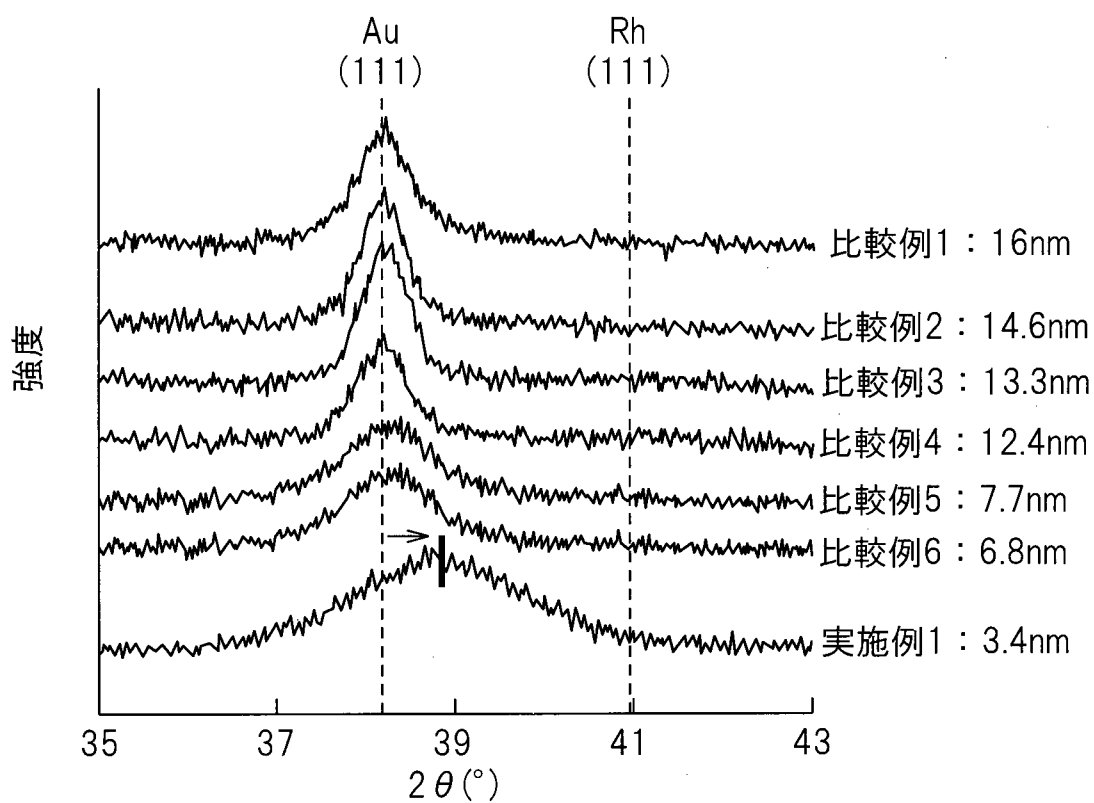


図4

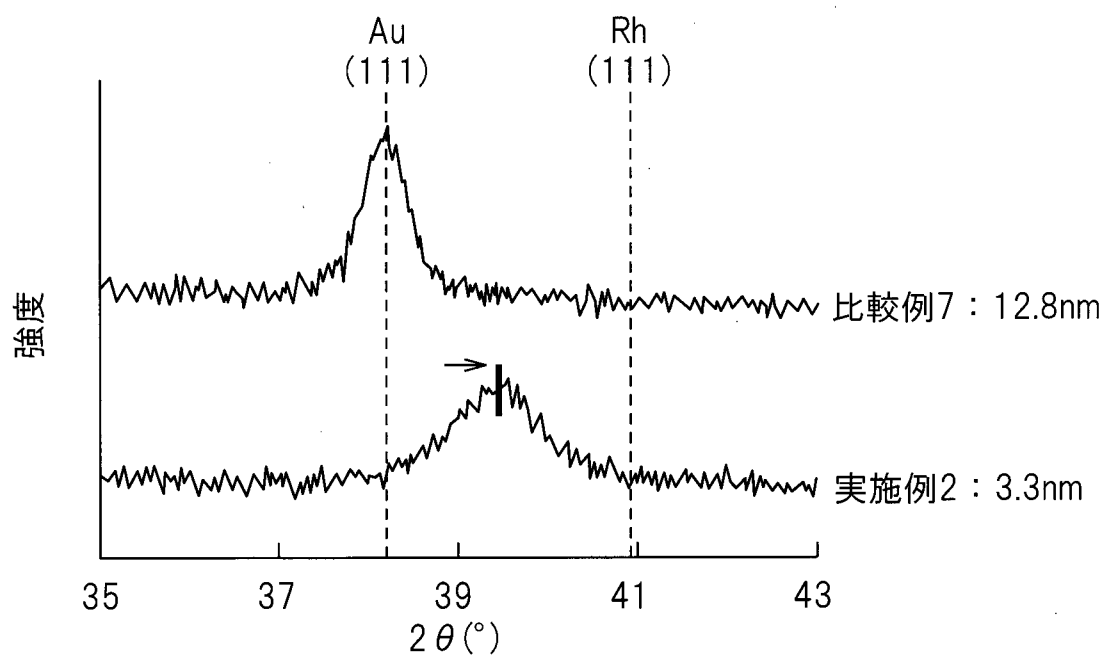
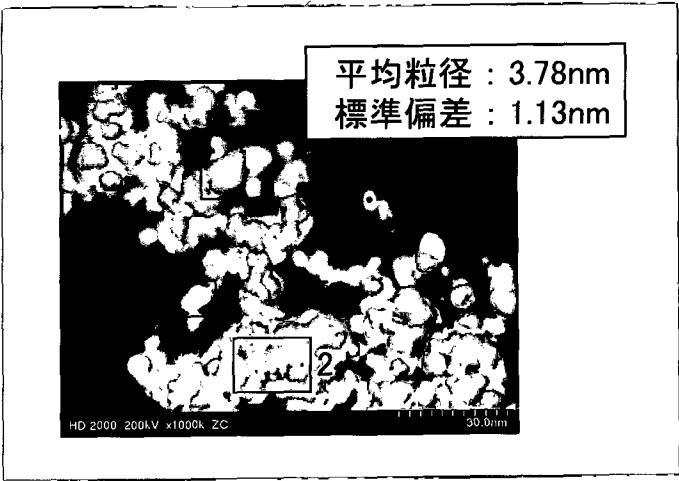


図5

(a)



(b)

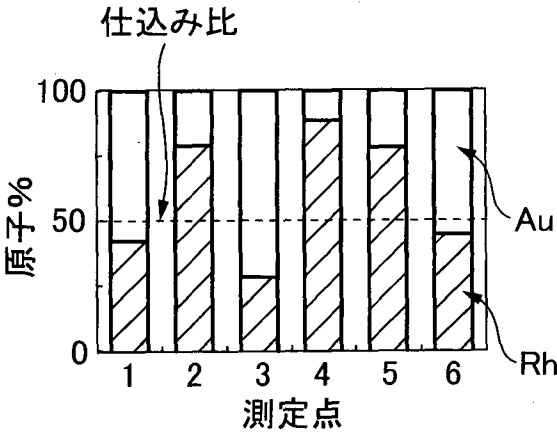
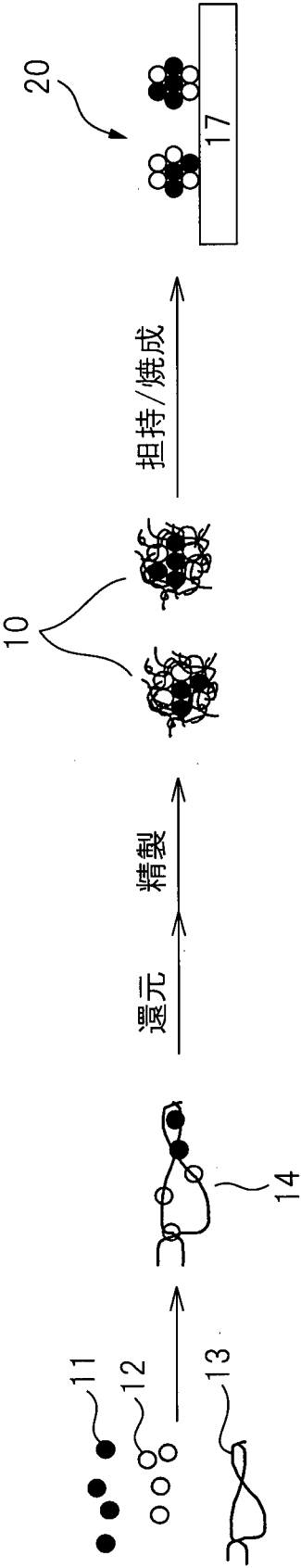


図6

(a)



(b)

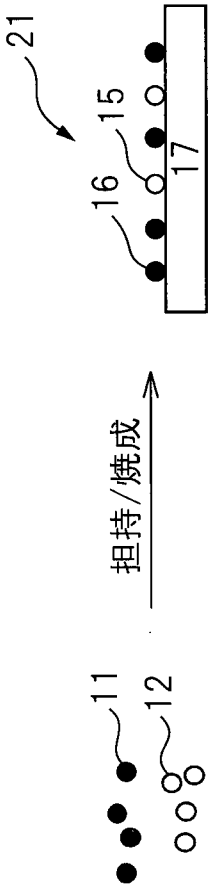


図 7

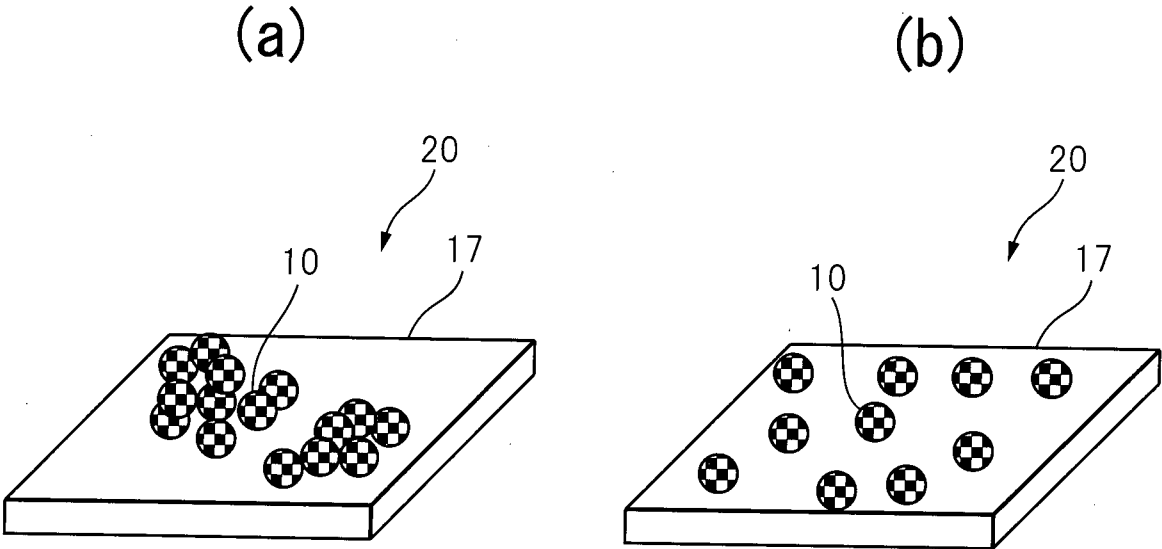
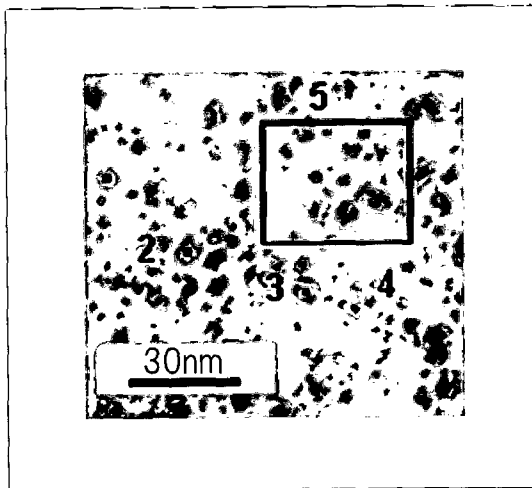


図8

(a)



(b)

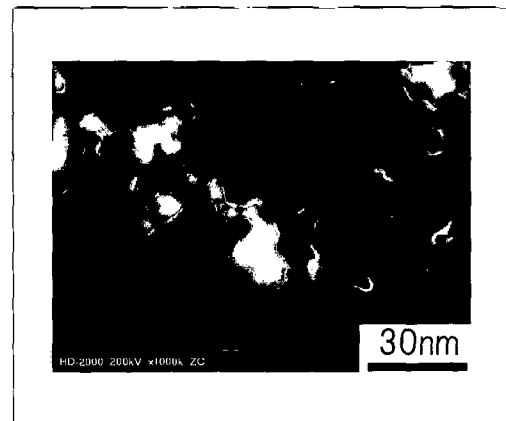


図9

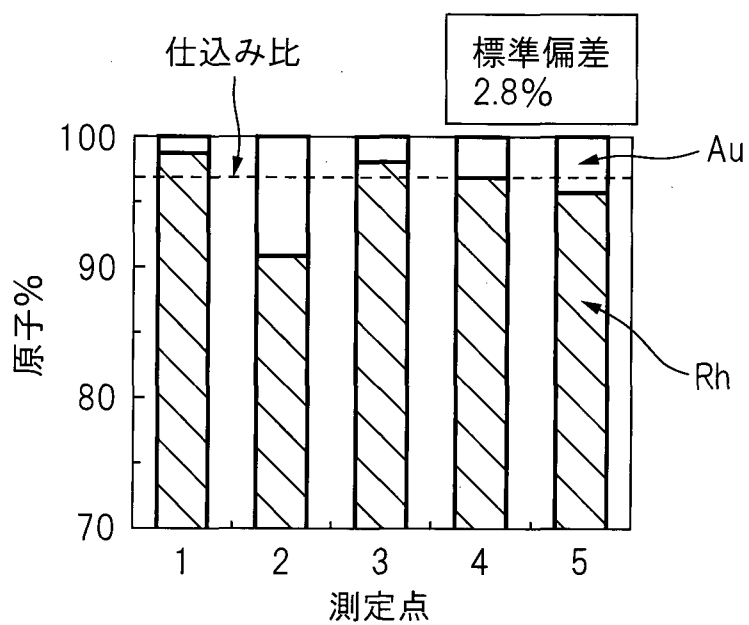


図10

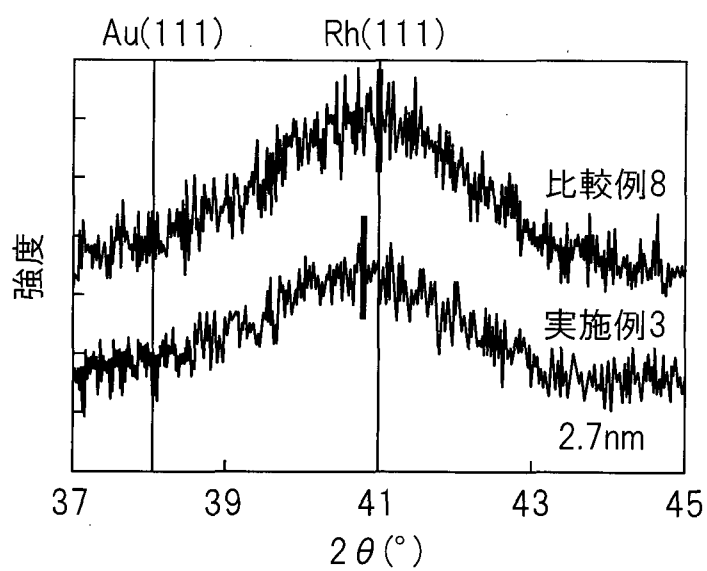


図11

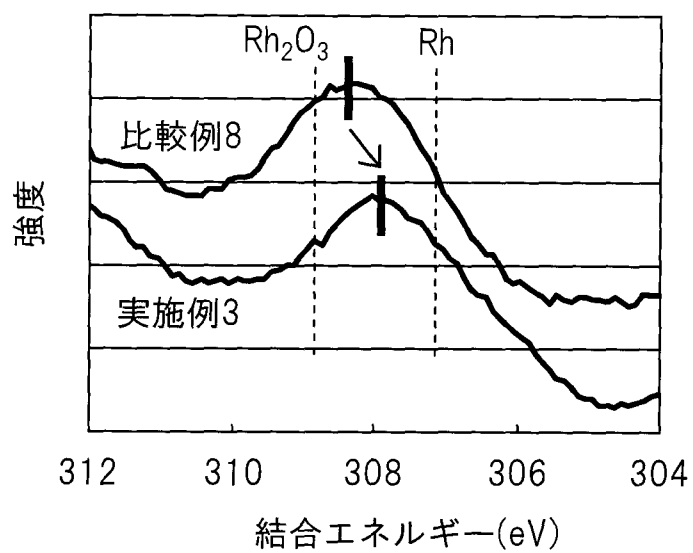


図12

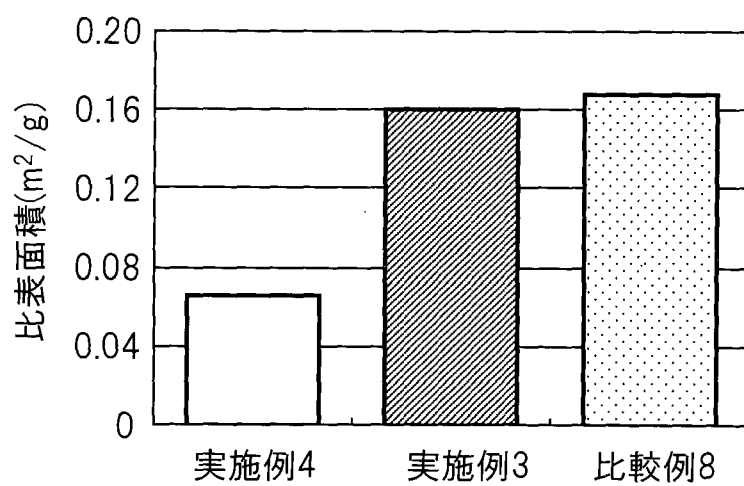
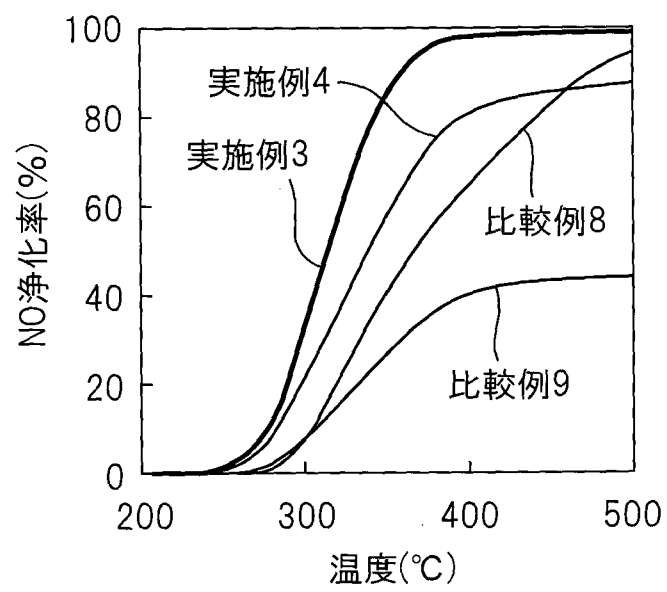


図13



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/071061

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B22F1/00(2006.01)i, B01D53/86(2006.01)i, B01J23/52(2006.01)i, B01J37/16(2006.01)i, B22F9/24(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

B22F1/00, B01D53/86, B01J23/52, B01J37/16, B22F9/24

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2011

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2011 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2011

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	WO 2010/122811 A1 (Japan Science and Technology Agency), 28 October 2010 (28.10.2010), claims (Family: none)	1-6, 13 7-12, 14
Y	JP 2010-100899 A (Japan Science and Technology Agency), 06 May 2010 (06.05.2010), claims (Family: none)	7-12, 14

☐

Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐

See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
13 December, 2011 (13.12.11)

Date of mailing of the international search report
20 December, 2011 (20.12.11)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. B22F1/00(2006.01)i, B01D53/86(2006.01)i, B01J23/52(2006.01)i, B01J37/16(2006.01)i,
B22F9/24(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. B22F1/00, B01D53/86, B01J23/52, B01J37/16, B22F9/24

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 1 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 1 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 1 年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X Y	WO 2010/122811 A1（独立行政法人科学技術振興機構）2010. 10. 28, 特許請求の範囲（ファミリーなし）	1～6, 13 7～12, 14
Y	JP 2010-100899 A（独立行政法人科学技術振興機構）2010. 05. 06, 特許請求の範囲（ファミリーなし）	7～12, 14

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

1 3 . 1 2 . 2 0 1 1

国際調査報告の発送日

2 0 . 1 2 . 2 0 1 1

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

米田 健志

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 7 7

4 X

8 9 2 4