

(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2012-170900

(P2012-170900A)

(43) 公開日 平成24年9月10日(2012.9.10)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
BO1J 23/755 (2006.01)	BO1J 23/74 321A	4D048
BO1J 23/847 (2006.01)	BO1J 23/84 301A	4G169
BO1J 23/86 (2006.01)	BO1J 23/86 ZABA	
BO1J 23/88 (2006.01)	BO1J 23/88 A	
BO1J 23/85 (2006.01)	BO1J 23/85 A	

審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 10 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2011-35836 (P2011-35836)
 (22) 出願日 平成23年2月22日 (2011. 2. 22)

(71) 出願人 000004260
 株式会社デンソー
 愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地
 (74) 代理人 110000648
 特許業務法人あいち国際特許事務所
 (72) 発明者 板倉 智也
 愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地 株式会
 社デンソー内
 (72) 発明者 吉井 健師
 愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地 株式会
 社デンソー内
 (72) 発明者 細川 徳一
 愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地 株式会
 社デンソー内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 排ガス浄化触媒

(57) 【要約】

【課題】 貴金属を含まず、貴金属と同程度の優れた排ガス浄化性能を示すことができる排ガス浄化触媒を提供すること。

【解決手段】 非貴金属合金からなる排ガス浄化触媒1である。非貴金属合金は、その結晶構造を決定している第1非貴金属元素2と、第2非貴金属元素3との2種類の非貴金属元素からなる。非貴金属合金における第1非貴金属元素2のDバンドセンター(d)が -2.22 eV を超え、かつ -1.20 eV 未満である。好ましくは、第1非貴金属元素2はNiであることがよい。また、好ましくは、第2非貴金属元素3はTi、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Cr、Mo、又はWであることがよい。

【選択図】 図3

(図3)



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

非貴金属合金からなる排ガス浄化触媒であって、

上記非貴金属合金は、該非貴金属合金の結晶構造を決定している第 1 非貴金属元素と、第 2 非貴金属元素との 2 種類の非貴金属元素からなり、

上記非貴金属合金における上記第 1 非貴金属元素の D バンドセンター (d) が -2.22 eV を超え、かつ -1.20 eV 未満であることを特徴とする排ガス浄化触媒。

【請求項 2】

請求項 1 に記載の排ガス浄化触媒において、上記非貴金属合金における上記第 1 非貴金属元素の D バンドセンター (d) は、 -2.10 以上、かつ -1.69 以下であることを特徴とする排ガス浄化触媒。

10

【請求項 3】

請求項 1 又は 2 に記載の排ガス浄化触媒において、上記第 1 非貴金属元素は Ni であることを特徴とする排ガス浄化触媒。

【請求項 4】

請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載の排ガス浄化触媒において、上記第 2 非貴金属元素が Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Cr、Mo、又は W であることを特徴とする排ガス浄化触媒。

【請求項 5】

請求項 4 に記載の排ガス浄化触媒において、上記第 2 非貴金属元素が Zr であり、上記非貴金属合金の表面における上記第 2 非貴金属元素の濃度が $30 \sim 55 \text{ mol} \%$ であることを特徴とする排ガス浄化触媒。

20

【請求項 6】

請求項 4 に記載の排ガス浄化触媒において、上記第 2 非貴金属元素が Hf、Nb、又は Ta であり、上記非貴金属合金の表面における上記第 2 非貴金属元素の濃度が $35 \sim 60 \text{ mol} \%$ であることを特徴とする排ガス浄化触媒。

【請求項 7】

請求項 4 に記載の排ガス浄化触媒において、上記第 2 非貴金属元素が Ti であり、上記非貴金属合金の表面における上記第 2 非貴金属元素の濃度が $35 \sim 65 \text{ mol} \%$ であることを特徴とする排ガス浄化触媒。

30

【請求項 8】

請求項 4 に記載の排ガス浄化触媒において、上記第 2 非貴金属元素が V、Mo、又は W であり、上記非貴金属合金の表面における上記第 2 非貴金属元素の濃度が $45 \sim 80 \text{ mol} \%$ であることを特徴とする排ガス浄化触媒。

【請求項 9】

請求項 4 に記載の排ガス浄化触媒において、上記第 2 非貴金属元素が Cr であり、上記非貴金属合金の表面における上記第 2 非貴金属元素の濃度が $55 \text{ mol} \%$ 以上であ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】

40

【0001】

本発明は、非貴金属の合金からなる排ガス浄化触媒に関する。

【背景技術】

【0002】

内燃機関から排出される排ガスには、CO 及び NOx 等の有害ガスが含まれるため、これらの有害ガスを浄化する排ガス浄化触媒が用いられている。

従来、排ガス浄化触媒としては、Pt、Pd、Rh 等の貴金属触媒が用いられていた。近年、排ガス浄化触媒においては、コスト低減や資源枯渇の観点から、貴金属量を低減する試みがなされている。

【0003】

50

排ガス触媒において、貴金属量を減らすための方法としては、例えば小粒径化による反応面積の増大という方法が知られている。また、貴金属に代わる金属触媒を用いる方法も検討されている。

【0004】

例えば、貴金属よりも安価なNiを含むNiAg等の合金触媒が開発されている（特許文献1及び2参照）。

このような、合金触媒を用いることにより、排ガス浄化触媒において脱貴金属化を図ることができ、低コストで排ガス浄化触媒を安定に供給することが可能になる。

【先行技術文献】

【特許文献】

10

【0005】

【特許文献1】特開2009-297715号公報

【特許文献2】特表2003-526508号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

しかしながら、従来の合金触媒は、その排ガス浄化性能が十分ではなく、貴金属触媒に匹敵する合金触媒は得られていない。そのため、十分な触媒活性を得るためには、非貴金属合金と貴金属との併用が必要となり、脱貴金属化を十分に図ることができなかった。

【課題を解決するための手段】

20

【0007】

本発明はかかる問題点に鑑みてなされたものであって、貴金属を含まず、貴金属と同程度の優れた排ガス浄化性能を示すことができる排ガス浄化触媒を提供しようとするものである。

【0008】

本発明は、非貴金属合金からなる排ガス浄化触媒であって、

上記非貴金属合金は、該非貴金属合金の結晶構造を決定している第1非貴金属元素と、第2非貴金属元素との2種類の非貴金属元素からなり、

上記非貴金属合金における上記第1非貴金属元素のDバンドセンター（ d ）が -2.22 eV を超え、かつ -1.20 eV 未満であることを特徴とする排ガス浄化触媒にある（請求項1）。

30

【発明の効果】

【0009】

本発明の排ガス浄化触媒は、第1非貴金属元素と、第2非貴金属元素との2種類の金属元素からなる非貴金属合金からなり、上記第1非貴金属元素のDバンドセンター（ d ）が -2.22 eV を超え、かつ -1.20 eV 未満である。そのため、上記非貴金属合金における上記第1非貴金属元素のDバンドセンター（ d ）を貴金属（Pt、Pd、Rh）のdバンドセンターに近づけることができる。そのため、上記排ガス浄化触媒は、非貴金属合金でありながら、Pt、Pd、Rh等の貴金属に匹敵する優れた排ガス浄化性能を発揮することができる。上記排ガス浄化触媒は、排ガス中に含まれるCO、NO_x等をCO₂、N₂、H₂O等に浄化するために用いることができる。

40

【図面の簡単な説明】

【0010】

【図1】電子の数（DOS）と電子のエネルギー（energy）の関係において、Dバンドセンター（ d ）を示す説明図。

【図2】各純金属のdバンドセンターを示す説明図。

【図3】実施例にかかる、排ガス浄化触媒の結晶構造の一例を示す説明図。

【図4】実施例にかかる、第1非貴金属元素（Ni）を第2非貴金属元素（Ti、Zr、又はHf）で置換固溶した非貴金属合金からなる排ガス浄化触媒において、第2非貴金属元素の表面濃度とdバンドセンターとの関係を示す説明図。

50

【図5】実施例にかかる、第1非貴金属元素(Ni)を第2非貴金属元素(V、Nb、又はTa)で置換固溶した非貴金属合金からなる排ガス浄化触媒において、第2非貴金属元素の表面濃度とdバンドセンターとの関係を示す説明図。

【図6】実施例にかかる、第1非貴金属元素(Ni)を第2非貴金属元素(Cr、Mo、又はW)で置換固溶した非貴金属合金からなる排ガス浄化触媒において、第2非貴金属元素の表面濃度とdバンドセンターとの関係を示す説明図。

【発明を実施するための形態】

【0011】

次に、本発明の好ましい実施の形態について説明する。

上記排ガス浄化触媒は、第1非貴金属元素及び第2非貴金属元素という2種類の非貴金属元素の非貴金属合金からなる。 10

上記第1非貴金属元素は、上記排ガス浄化触媒の上記非貴金属合金の結晶構造を決定する非貴金属元素である。

また、上記第2非貴金属元素は、上記非貴金属合金を構成する2つの非貴金属元素のうち、上記第1非貴金属元素以外の非貴金属元素である。

【0012】

上記排ガス浄化触媒において、上記非貴金属合金における上記第1非貴金属元素のDバンドセンター(d)が -2.22 eV を超え、かつ -1.20 eV 未満である。

上記第1非貴金属元素の d が -2.22 eV 以下又は -1.20 eV 以上の場合には、排ガス浄化性能が低下し、CO、NO_x等を十分に浄化させることが困難になるおそれがある。 20

より好ましくは、上記非貴金属合金における上記第1非貴金属元素のDバンドセンター(d)は、 -2.10 以上かつ -1.69 以下であることがよい(請求項2)。

【0013】

Dバンドセンター(d)は、フェルミ準位 ϵ_F に対するdバンドのエネルギー重心であり(図1参照)、触媒反応に寄与する触媒粒子表面の活性種の電子状態密度(DOS; Density of States)において、フェルミ準位に対するd軌道成分のエネルギー重心である。図1において、横軸は電子の数(DOS)を示し、縦軸は、電子のエネルギー(energy)を示す。

d の具体的な導出にあたっては、密度汎関数理論である平面波-擬ポテンシャル法に基づいた第一原理電子状態計算プログラムであるCASTEP(Accelrys社)を用いることができる。CASTEPによる d の算出条件については、汎関数として「一般化された電子密度勾配近似(GGA-PBE)」を用い、平面波基底のカットオフエネルギーを 330 eV とし、擬ポテンシャルとしてはウルトラソフト型を適用することができる。CASTEPによる d の算出に用いた結晶構造のモデルについては、例えば上記第1非貴金属元素がNiであるNi合金の系においては、該Ni合金を、(111)面で切り出した4原子層を含み、かつ真空層の厚さが 12 \AA のスラブ模型を用いることができる。算出に用いたモデルのk点のサンプリングには、Monkhorst-Pack法を用いることができる。そして、最表面のNiの局所電子状態密度のうち、d軌道成分のみを抽出し、d軌道成分の局所電子状態密度のエネルギー重心を求めることにより、dバンドセンターを導出することができる。 30 40

【0014】

上述のようにして算出される各種純金属のdバンドセンターを図2に示す。

上記排ガス浄化触媒においては、上記非貴金属合金における第1非貴金属元素のdバンドセンターを、図2に示すごとくCuのdバンドセンターの値(-2.22 eV)を超え、Niのdバンドセンターの値(-1.20 eV)未満にすることにより、Pt、Pd、Rh等の貴金属のdバンドセンターに近づけることができる。これにより、上記排ガス浄化触媒は、非貴金属合金でありながら、Pt、Pd、Rh等の貴金属に匹敵する優れた排ガス浄化性能を発揮することができる。上記排ガス浄化触媒は、排ガス中に含まれるCO、NO_x等の浄化に好適になる。 50

【0015】

上記非貴金属合金における上記第1非貴金属元素のDバンドセンターの測定方法につき、説明する。

上記非貴金属合金における上記第1非貴金属元素のDバンドセンターは、電子状態を元素選択的に観測することができる軟X線発光分光法により測定することができる。より高精度なスペクトルを得るためには、放射光を用いた高輝度な光源を選択することが好ましい。例えばNi等の第1非貴金属元素のd軌道のX線発光スペクトルのエネルギー重心とフェルミ準位の差がdバンドセンターとなる。

【0016】

上記第1非貴金属元素はNiであることが好ましい(請求項3)。

10

この場合には、Niからなる上記第1非貴金属元素に対して、上記第2非貴金属元素を適宜選択することにより、上記非貴金属合金における上記第1非貴金属元素のDバンドセンターを -2.22 eV を超えかつ -1.20 eV 未満という値に調整することが容易になる。即ち、Dバンドセンターが -2.22 eV を超えかつ -1.20 eV 未満の範囲にある上記非貴金属合金からなる上記排ガス浄化触媒を実現し易くなる。

【0017】

上記第2非貴金属元素がTi、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Cr、Mo、又はWであることが好ましい(請求項4)。

この場合には、上記非貴金属合金における上記第1非貴金属元素のDバンドセンターを -2.22 eV を超えかつ -1.20 eV 未満という値に調整することがより容易になる。

20

【0018】

また、上記第2非貴金属元素がZrであり、上記非貴金属合金の表面における上記第2非貴金属元素の濃度が $30\sim 55\text{ mol}\%$ であることが好ましい(請求項5)。

また、上記第2非貴金属元素がHf、Nb、又はTaであり、上記非貴金属合金の表面における上記第2非貴金属元素の濃度が $35\sim 60\text{ mol}\%$ であることが好ましい(請求項6)。

また、上記第2非貴金属元素がTiであり、上記非貴金属合金の表面における上記第2非貴金属元素の濃度が $35\sim 65\text{ mol}\%$ であることが好ましい(請求項7)。

また、上記第2非貴金属元素がV、Mo、又はWであり、上記非貴金属合金の表面における上記第2非貴金属元素の濃度が $45\sim 80\text{ mol}\%$ であることが好ましい(請求項8)。

30

また、上記第2非貴金属元素がCrであり、上記非貴金属合金の表面における上記第2非貴金属元素の濃度が $55\text{ mol}\%$ 以上であることが好ましい(請求項9)。

これらの場合には、上記非貴金属合金における上記第1非貴金属元素のDバンドセンターを -2.22 eV を超えかつ -1.20 eV 未満という値に調整することがより一層容易になる。そのため、上記排ガス浄化触媒は、Pt、Pd、Rh等の貴金属に匹敵するより優れた排ガス浄化性能を発揮することができる。

【0019】

上記非貴金属合金の表面における上記第2非貴金属元素の濃度は、オージェ光電子分光法(AES)により測定することができる。AESにおいては、試料(非貴金属合金)に電子ビームを照射し、発生するオージェ電子のエネルギーから定性分析を行うと共に、信号の強度(オージェ強度)から定量分析を行うことができる。

40

【0020】

上記排ガス浄化触媒は、Pt、Pd、Rh等の貴金属触媒と同様に、排ガス中に含まれるCO及びNOx等の有害ガスを浄化するために用いられる。具体的には、例えばモノリス担体に担持し、排ガス流路に設置して用いることができる。

【実施例】

【0021】

本例においては、非貴金属合金からなる排ガス浄化触媒を作製し、dバンドセンターを

50

調べる。

本例の排ガス浄化触媒において、非貴金属合金は、その結晶構造を決定している第1非貴金属元素と、第2非貴金属元素との2種類の非貴金属元素からなる。本例においては、第1非貴金属元素としてNiを採用し、第2非貴金属元素として、各種前周期遷移金属元素を採用する。

【0022】

本例においては、含浸法によりNi金属の表面にTi、Zr、又はHfの塩を付着させた後加熱することにより、Ni金属の表面をTi、Zr、又はHfで置換固溶させた。これにより、Ni-Ti合金、Ni-Zr合金、Ni-Hf合金からなる排ガス浄化触媒を作製した。本例においては、各合金におけるTi、Zr、Hfの表面濃度が異なる複数の合金からなる排ガス浄化触媒をそれぞれ作製した。なお、本例においては、含浸法により作製したが、スパッタリングにより合金を作製することもできる。

10

【0023】

図3に、本例の排ガス浄化触媒1の結晶構造の例を示す。

同図に示すごとく、結晶構造を決定している第1非貴金属元素2はNiであり、排ガス浄化触媒1は、純Niの結晶構造を示す。第2非貴金属元素3は、結晶構造内のNiに置換固溶している。同図においては、最安定面であるNi-fcc(111)面において第1非貴金属元素2(Ni)の一部が第2非貴金属元素3(前周期遷移金属元素)に置換している例を示している。

20

【0024】

次に、本例においては、上記のように作製したNi-Ti合金、Ni-Zr合金、及びNi-Hf合金からなる各排ガス浄化触媒について、オージェ光電子分光法(AES)により、第2非貴金属元素(Ti、Zr、Hf)の表面濃度(mol%)を測定した。

また、上述の方法により、合金における第1非貴金属元素(Ni)のdバンドセンター(d)を測定した。

Ni-Ti合金、Ni-Zr合金、及びNi-Hf合金からなる各排ガス浄化触媒について、第2非貴金属元素(Ti、Zr、Hf)の表面濃度(mol%)と、合金における第1非貴金属元素(Ni)のdバンドセンター(eV)との関係を図4に示す。

【0025】

また、本例においては、上述の4族の前周期遷移金属元素の場合と同様にして、5族の前周期遷移金属元素(VA族)であるV、Nb、又はTaでそれぞれ置換固溶した合金(Ni-V合金、Ni-Nb合金、Ni-Ta合金)を作製し、これらの合金からなる排ガス浄化触媒について、それぞれ第2非貴金属元素(V、Nb、Ta)の表面濃度、及びdバンドセンター(d)を測定した。

30

Ni-V合金、Ni-Nb合金、及びNi-Ta合金からなる各排ガス浄化触媒について、第2非貴金属元素(V、Nb、Ta)の表面濃度(mol%)と、合金における第1非貴金属元素(Ni)のdバンドセンター(eV)との関係を図5に示す。

【0026】

また、本例においては、上述の4族及び5族の前周期遷移金属元素の場合と同様にして、6族の前周期遷移金属元素(VIA族)であるCr、Mo、又はWでそれぞれ置換固溶した合金(Ni-Cr合金、Ni-Mo合金、Ni-W合金)を作製し、これらの合金からなる排ガス浄化触媒について、それぞれ第2非貴金属元素(Cr、Mo、W)の表面濃度、及びdバンドセンター(d)を測定した。

40

Ni-Cr合金、Ni-Mo合金、及びNi-W合金からなる各排ガス浄化触媒について、第2非貴金属元素(Cr、Mo、W)の表面濃度(mol%)と、合金における第1非貴金属元素(Ni)のdバンドセンター(eV)との関係を図6に示す。

【0027】

図4~図6に示すごとく、前周期遷移金属による合金化により、Niのdを低下させることができることがわかる。即ち、第1非貴金属元素(Ni)からなる非貴金属の表面を、前周期遷移金属からなる第2非貴金属で置換することにより、Niのdを低下させ

50

、貴金属 (Pt、Pd、Rh) の d に近づけることができる。そのため、本例の排ガス浄化触媒は、非貴金属合金でありながら、貴金属に匹敵する優れた排ガス浄化性能を発揮することができる。本例の排ガス浄化触媒は、排ガス中に含まれるCO、NO_x等の浄化に用いることができる。合金化によってNiを - 2.22 eV を超え、かつ - 1.20 eV 未満にすることにより、Pt、Pd、Rh等の貴金属に匹敵する優れた排ガス浄化性能を発揮することができる。

【0028】

また、図4～図6より知られるごとく、非貴金属合金における第1非貴金属元素 (Ni) のDバンドセンターを - 2.22 eV を超えかつ - 1.20 eV 未満という値にするためには、第2非貴金属元素の表面濃度の好ましい範囲が存在することがわかる。

10

即ち、図4より知られるごとく、Niの表面をZrで置換固溶した非貴金属合金 (Ni-Zr合金) においては、非貴金属合金の表面におけるZrの濃度は30～55mol%であることが好ましい。

また、図4及び図5より知られるごとく、Niの表面をHfで置換固溶した非貴金属合金 (Ni-Hf合金)、Niの表面をNbで置換固溶した非貴金属合金 (Ni-Nb合金)、及びNiの表面をTaで置換固溶した非貴金属合金 (Ni-Ta合金) においては、非貴金属合金の表面におけるHf、Nb、Taの濃度は35～60mol%であることが好ましい。

【0029】

また、図4より知られるごとく、Niの表面をTiで置換固溶した非貴金属合金 (Ni-Ti合金) においては、非貴金属合金の表面におけるTiの濃度は35～65mol%であることが好ましい。

20

また、図5及び図6より知られるごとく、Niの表面をVで置換固溶した非貴金属合金 (Ni-V合金)、Niの表面をMoで置換固溶した非貴金属合金 (Ni-Mo合金)、Niの表面をWで置換固溶した非貴金属合金 (Ni-W合金) においては、非貴金属合金の表面におけるV、Mo、Wの濃度は45～80mol%であることが好ましい。

また、図6より知られるごとく、Niの表面をCrで置換固溶した非貴金属合金 (Ni-Cr合金) においては、非貴金属合金の表面におけるCrの濃度は55mol%以上であることが好ましい。

【0030】

30

これらの場合には、非貴金属合金における第1非貴金属元素 (Ni) のDバンドセンターを - 2.22 eV を超えかつ - 1.20 eV 未満という値に調整することがより一層容易になる。そのため、排ガス浄化触媒は、Pt、Pd、Rh等の貴金属に匹敵するより優れた排ガス浄化性能を発揮することができる。

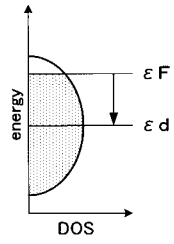
【符号の説明】

【0031】

- 1 排ガス浄化触媒
- 2 第1非貴金属元素
- 3 第2非貴金属元素

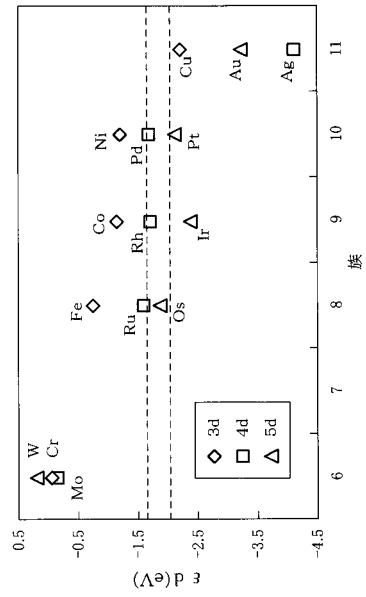
【 図 1 】

(図 1)



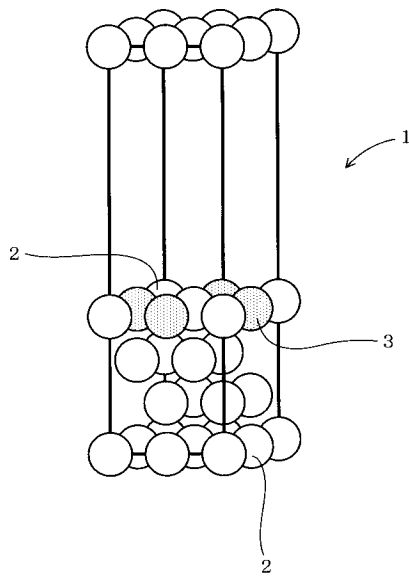
【 図 2 】

(図 2)



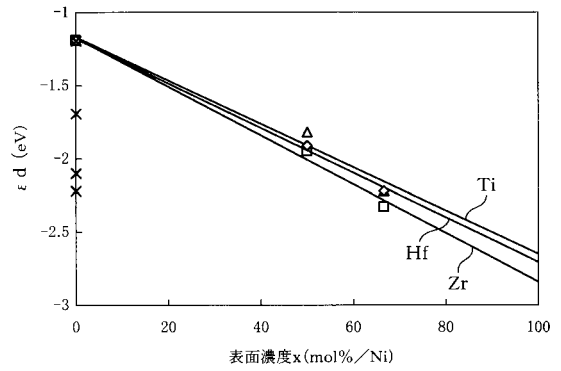
【 図 3 】

(図 3)



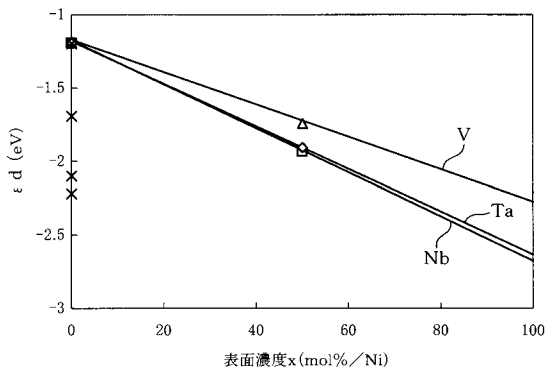
【 図 4 】

(図 4)



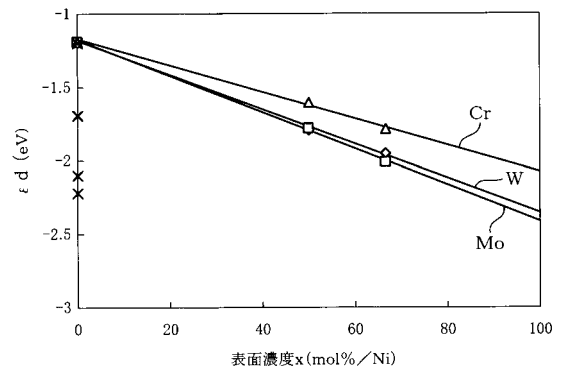
【 図 5 】

(図5)



【 図 6 】

(図6)



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I テーマコード(参考)
B 0 1 D 53/94 (2006.01) B 0 1 D 53/36 1 0 4 A

Fターム(参考) 4D048 AA06 AA13 AB01 AB02 AB05 BA07X BA08X BA18X BA23X BA24X
BA25X BA26X BA27X BA38X BB16 DA03 DA11
4G169 AA02 AA03 BB02A BB02B BC50A BC50B BC51A BC51B BC52A BC52B
BC54A BC54B BC55A BC55B BC56A BC56B BC58A BC58B BC59A BC59B
BC60A BC60B BC68A BC68B CA02 CA03 CA07 CA08 CA13 CA14
DA05 EC27 EC29 FA01 FB02 FB13 FB29 FC08