

(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
2011年1月6日(06.01.2011)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2011/001772 A1

- (51) 国際特許分類:
B01J 23/89 (2006.01) F01N 3/10 (2006.01)
B01D 53/94 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2010/059124
- (22) 国際出願日: 2010年5月28日(28.05.2010)
- (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 2009-158814 2009年7月3日(03.07.2009) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日清紡ホールディングス株式会社 (Nissinbo Holdings Inc.) [JP/JP]; 〒1038650 東京都中央区日本橋人形町二丁目3番11号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: および
- (71) 出願人: 宮田 清蔵 (MIYATA Seizo) [JP/JP]; 〒2020004 東京都西東京市下保谷3丁目18番26号 Tokyo (JP). 亀山 秀雄 (KAMEYAMA Hideo) [JP/JP]; 〒1810001 東京都三鷹市井の頭2-23-22 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 郭 ▲ユ ▼ (GUO Yu) [CN/JP]; 〒1840014 東京都小金井市貫井南町5-3-3-40 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 長谷川 芳樹, 外 (HASEGAWA Yoshiki et al.); 〒1000005 東京都千代田区丸の内二丁目1番1号 丸の内 MY PLAZA (明治安田生命ビル) 9階 創英国際特許法律事務所 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, 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, RO, RS, RU, 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,

[続葉有]

(54) Title: OXIDATION CATALYST, REDUCTION CATALYST, AND CATALYST FOR PURGING EXHAUST GAS

(54) 発明の名称: 酸化触媒、還元触媒及び排気ガス浄化触媒

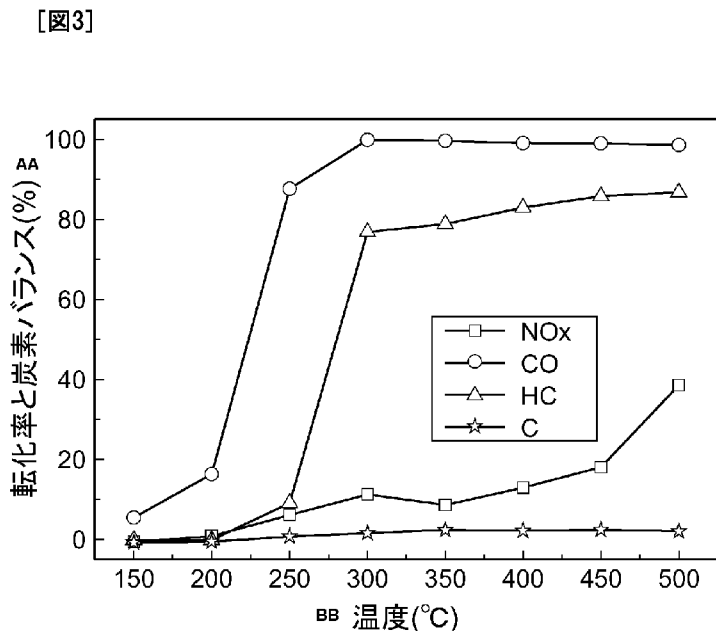


FIG. 3:

AA CONVERSION RATE AND CARBON BALANCE
BB TEMPERATURE

(57) Abstract: Provided is an oxidation catalyst, which is for oxidizing CO and/or hydrocarbons and which is formed from a carbon material obtained by calcination of a transition metal compound and a nitrogen-containing organic substance or a transition metal compound, a nitrogen-containing organic substance, and a nitrogen-free carbon compound.

(57) 要約: 遷移金属化合物及び窒素含有有機物、又は、遷移金属化合物、窒素含有有機物及び窒素非含有炭素化合物を焼成させてなる炭素材料から構成され、CO及び/又は炭化水素を酸化する、酸化触媒。



MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア
(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ
(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, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF,

BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE,
SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称：酸化触媒、還元触媒及び排気ガス浄化触媒

技術分野

[0001] 本発明は、酸化触媒、還元触媒及び排気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気ガスを浄化するために、種々の触媒が用いられている。例えば、自動車の排気ガス浄化用には、貴金属系排気ガス浄化触媒、特に、Pt、Rh、Pd等が担体上に担持された三元触媒が有用である（例えば、特許文献1）。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特公平3－38892号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] 自動車からの排気ガスには、 NO_x 、CO、炭化水素（HC）等が含まれ、このような排気ガスの浄化のためには、COやHCを酸化し、 NO_x （NO、 NO_2 ）を還元する必要がある。この酸化・還元反応は厳しい条件下で行われるため、高活性を保持するための触媒主成分として、白金（Pt）が用いられている。

[0005] しかし、Ptは非常に高価であり、埋蔵量も少なく資源制約があることから、長期に亘って安定的な供給がなされない可能性がある。そのため、Ptに代わる安価で長期的に安定供給が可能な高活性触媒が求められる。

[0006] そこで、本発明の目的は、Ptを用いずとも、 NO_x 、CO、HC等を含む排気ガスを浄化することが可能な、触媒を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明は、遷移金属化合物及び窒素含有有機物、又は、遷移金属化合物、窒素含有有機物及び窒素非含有炭素化合物を焼成させてなる炭素材料から構

成され、CO及び／又は炭化水素を酸化する、酸化触媒を提供する。

[0008] 本発明はまた、遷移金属化合物及び窒素含有有機物又は遷移金属化合物、窒素含有有機物及び窒素非含有炭素化合物を焼成させてなる炭素材料と、該炭素材料に担持された、Pd、Rh、Ru、Ni、Co、Fe、Ce、Cu、Ti、Zr、Sn、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Bi、Mn及びその化合物からなる群より選ばれる少なくとも一種の担持材料と、から構成され、NO_xを還元する、還元触媒を提供する。

[0009] 炭素材料としては、フタロシアニン含有フラン樹脂を熱処理して粉砕したカーボンアロイ微粒子が、燃料電池の電極の基材として使用可能なことが特開2004-362802号公報に示されているが、本発明者らは、(i) 遷移金属化合物及び窒素含有有機物、又は(ii) 遷移金属化合物、窒素含有有機物及び窒素非含有炭素化合物、を焼成させてなる炭素材料が、それ自体酸化触媒作用を有し、また、この炭素材料に上記所定の担持材料を担持させると、還元触媒作用を発揮するようになるという、驚くべき性能を見出し、この知見に基づき上記発明を完成させたものである。

[0010] 酸化触媒については、酸化する温度は200℃以上であることが好ましく、還元触媒についても、還元する温度は200℃以上であることが好ましい。

[0011] 酸化する温度が200℃以上であると、酸化触媒の活性が向上し、COや炭化水素の酸化能力が格段に向上する。また、還元する温度が200℃以上であると、還元触媒の活性が向上し、NO_xを還元能力が格段に優れるようになる。

[0012] 還元触媒においては、担持材料が、Pd及びRhからなる群より選ばれる少なくとも一種であり、炭素材料の質量を基準とする、担持材料の量が0.01～15質量%であると、還元活性が特に優れ、NO_xを還元能力が極めて良好となる。

[0013] 本発明はまた、上述した酸化触媒及び還元触媒の少なくとも一方を含む、排気ガス浄化触媒を提供する。本発明の酸化触媒や還元触媒を排気ガス浄化

触媒として適用することで、排気ガスに含まれる、 NO_x 、 CO 、炭化水素等を高効率で浄化することが可能になる。

発明の効果

[0014] 本発明によれば、Ptを用いず炭素材料から構成された、 NO_x 、 CO 又は炭化水素を浄化することができる、酸化触媒、還元触媒及び排気ガス浄化触媒を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0015] [図1]浄化される NO_x や CO 、炭化水素の濃度を測定する装置の概略図である。

[図2]測定する装置における反応管の概略図である。

[図3]実施例1における、 NO_x 、 CO 、炭化水素(C_3H_6)の転化率及び炭素バランスの測定結果を示す図である。

[図4]実施例1における、触媒上での活性の経時変化を示す図である。

[図5]実施例2における、 NO_x 、 CO 、炭化水素(C_3H_6)の転化率及び炭素バランスの測定結果を示す図である。

[図6]実施例2における、触媒上での活性の経時変化を示す図である。

[図7]実施例2における、 350°C における長時間の試験結果を示す図である。

[図8]実施例3における、 NO_x 、 CO 、炭化水素(C_3H_6)の転化率及び炭素バランスの測定結果を示す図である。

[図9]実施例4における、 NO_x 、 CO 、炭化水素(C_3H_6)の転化率及び炭素バランスの測定結果を示す図である。

[図10]実施例5における、 NO_x 、 CO 、炭化水素(C_3H_6)の転化率及び炭素バランスの測定結果を示す図である。

[図11]比較例1における、 NO_x 、 CO 、炭化水素(C_3H_6)の転化率及び炭素バランスの測定結果を示す図である。

[図12]比較例2における、 NO_x 、 CO 、炭化水素(C_3H_6)の転化率及び炭素バランスの測定結果を示す図である。

[図13]比較例3における、 NO_x 、 CO 、炭化水素 (C_3H_6) の転化率及び炭素バランスの測定結果を示す図である。

発明を実施するための形態

- [0016] 以下、本発明の実施の形態について説明する。本実施形態で用いる酸化触媒、還元触媒又は排気ガス浄化触媒を構成する炭素材料は、(i) 遷移金属化合物及び窒素含有有機物、又は(ii) 遷移金属化合物、窒素含有有機物及び窒素非含有炭素化合物、を焼成させてなる。このような炭素材料はその炭素骨格に窒素原子がドーピングし、遷移金属元素を含有しているカーボンアロイ触媒であり、活性が高い。
- [0017] 上記炭素材料を生成する上で、窒素含有有機物が窒素源としてだけでなく、炭素源として十分に炭素を含有している場合には、遷移金属化合物及び窒素含有有機物を原料とし、炭素源がより必要な場合には、遷移金属化合物、窒素含有有機物及び窒素非含有炭素化合物を原料として焼成する。
- [0018] ここで、窒素非含有炭素化合物としては、特に制限されないが、例えば、セルロース、カルボキシメチルセルロース、ポリビニルアルコール、ポリアクリル酸、ポリフルフリルアルコール、フラン樹脂、フェノール樹脂、フェノールホルムアルデヒド樹脂、エポキシ樹脂、ピッチ、ポリ塩化ビニリデン、ポリメタクリル酸等の汎用プラスチックやエンジニアリングプラスチック、ポリスルホン等のスーパーエンジニアリングプラスチック、又はアイオノマー樹脂等を用いることができる。また石炭などの無機物を用いることもできる。これらの化合物は、1種を単独で又は2種以上を組み合わせる用いることができる。この中でもコスト、炭素化収率の観点から、ポリメタクリル酸が好ましい。
- [0019] また、窒素含有有機物としては、例えば、ポリピロール等のピロール化合物、フタロシアニン錯体、ポリイミド、ポリカルボジイミド等のイミド化合物、ポリアミド等のアミド化合物、ポリイミダゾール等のイミダゾール化合物、リグニン、バイオマス、ポリビニルピリジン、メラミン樹脂、ユリア樹脂、キレート樹脂、フミン酸、ポリアニリン、ポリアクリロニトリル、 ϵ -カ

プロラクタム、タンパク質等を用いることができ、この中でも ε -カプロラクタムが好ましい。

[0020] 遷移金属としては、周期表の3族から12族の第4周期に属する元素を用いることができ、例えば、コバルト(Co)、鉄(Fe)、マンガン(Mn)、ニッケル(Ni)、銅(Cu)、チタン(Ti)、クロム(Cr)、亜鉛(Zn)が好ましく、遷移金属化合物としては、上記遷移金属の塩、水酸化物、酸化物、窒化物、硫化物、炭素化合物、錯体、高分子錯体を用いることができ、このうち特に、塩化コバルト、酸化コバルト、フタロシアニンコバルト、塩化鉄、酸化鉄、フタロシアニン鉄が好ましい。Co、Fe、Mn、Ni、Cu、Ti、Cr、Zn及びその化合物は、炭素触媒の触媒活性を向上させる。

[0021] (i) 遷移金属化合物及び窒素含有有機物、又は、(ii) 遷移金属化合物、窒素含有有機物及び窒素非含有炭素化合物は、溶媒に溶解させて混合させることにより前駆組成物にしてもよい。溶媒は、これらの窒素非含有炭素化合物、窒素含有有機物及び遷移金属化合物を溶解させることができるものであれば特に制限されないが、例えば、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、N-メチルピロリドン、シクロヘキサノン、メチルエチルケトンなどを用いることができる。

[0022] また、(i) 遷移金属化合物及び窒素含有有機物、又は、(ii) 遷移金属化合物、窒素含有有機物及び窒素非含有炭素化合物、の混合物にカーボンブラック等の炭素添加物を加えることも好ましい。炭素添加物を加えることによって、炭素材料の活性能を向上させることができる。

[0023] (i) 遷移金属化合物及び窒素含有有機物、又は、(ii) 遷移金属化合物、窒素含有有機物及び窒素非含有炭素化合物、を焼成する際には、生成される炭素材料への不純物の混入を防ぐために、窒素等でパージされた不活性雰囲気中で焼成することが好ましい。

[0024] また、生成された炭素材料は、ボールミル等の粉碎で微粒子化することができる。さらに、目開きの異なる篩を用い、粗大物を取り除き、均一な微

粒子にすることによって、炭素材料の表面積が増大し、酸化触媒、還元触媒及び排気ガス浄化触媒としての活性が向上する。

[0025] 窒素非含有炭素化合物と窒素含有有機物の配合割合は、焼成後の炭素材料中の窒素原子量が、炭素材料の全質量に対し、0.5質量%以上20質量%以下、より好ましくは5質量%以上20質量%以下となるように配合することが好ましい。

[0026] 窒素非含有炭素化合物、窒素含有有機物及び遷移金属化合物、又はそれらを溶媒に溶解させて混合させた前駆組成物の炭素化処理は、800～1000℃で0.5～5時間行うことが好ましく、特に900℃～1000℃で0.5～2時間行うことが好ましい。また、炭素化処理された本炭素材料をさらに空気雰囲気下400～800℃程度の高温で2～5時間程度焼成した場合に生じる残渣も、酸化触媒として用いることができる。

[0027] また、本炭素材料には、ホウ素原子及び／又はカルコゲン化合物をドーピングさせてもよい。ホウ素原子及び／又はカルコゲン化合物をドーピングした炭素材料は、窒素原子をドーピングする炭素材料よりも活性が向上する。ホウ素原子及び／又はカルコゲン化合物を炭素材料にドーピングさせるには、ホウ素含有有機物として、例えばホウ酸、ホウ酸塩、ハロゲン化ホウ酸塩などを、カルコゲン化合物として酸化物、硫化物などを、遷移金属化合物及び窒素含有有機物、又は、遷移金属化合物、窒素含有有機物及び窒素非含有炭素化合物の混合物に加えればよい。

[0028] 本酸化触媒は、酸化雰囲気において、COを酸化しCO₂にすることができ、酸化する温度が200℃以上になると活性が向上することによってCOからCO₂への転化率が向上し、250℃以上になるとさらに転化率が向上し、300℃以上になると転化率はほぼ100%になりほぼ完全にCOを浄化することができる。特に、酸素濃度が1%以上の酸素存在下であると、白金触媒では反応が生じないことが知られている100℃以下、例えば25℃前後の常温状態であっても、COを酸化しCO₂にすることができる。

[0029] また、本酸化触媒は、酸化する温度を200℃以上にとすると、プロパンや

ブタンなどの炭化水素をより効率的に酸化し、水と CO_2 にすることができる。250℃以上になると水や CO_2 への転化率が向上する。そして300℃以上になると、転化率はほぼ100%になりほぼ完全に炭化水素を浄化することができる。

[0030] 本実施形態における還元触媒は、遷移金属化合物及び窒素含有有機物又は遷移金属化合物、窒素含有有機物及び窒素非含有炭素化合物を焼成させてなる炭素材料と、該炭素材料に担持されたPd、Rh、Ru、Ni、Co、Fe、Ce、Cu、Ti、Zr、Sn、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Bi、Mn及びその化合物からなる群より選ばれる少なくとも一種の担持材料から構成され、還元雰囲気において、 NO_x を還元する。 NO_x を還元する温度は200℃以上であることが好ましく、250℃以上であることがより好ましく、300℃以上であることがさらに好ましい。

[0031] 上記担持材料は、Pd、Rh、Ru、Ni、Co、Fe、Ce、Cu、Ti、Zr、Sn、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Bi、Mn及びその化合物のうち、特に、Pd又はRhは還元活性が高くなることから好ましい。炭素材料の質量を基準として、Pd又はRhは、0.01～15質量%の割合で炭素材料に担持されていることが好ましく、0.1～10質量%担持されていることがより好ましく、0.5～2質量%担持されていることが特に好ましい。

[0032] ここで、炭素材料にPd又はRhを担持させる場合には、まず、担持させたい量のPdを含んだ PdCl_2 、あるいは担持させたい量のRhを含んだ $\text{Rh}(\text{NO}_3)_3$ の水溶液を調製する。その水溶液に炭素材料を室温で混合させ、1～5時間攪拌する。その水溶液を70～100℃で10～20時間保持し、水分を蒸発させる。その結果得られる炭素材料を十分研磨することによって、Pd又はRhを担持した炭素材料を得ることができる。また、Pd、Rh以外のNi等の上記金属原子も同様に水溶液を調製して炭素材料と混合させることで、炭素材料に担持させることができる。なお、金属原子などの担持量は、投入した試料量からの簡易計算で求めることができ、精度を高く

して分析する場合には、ICP発光分析装置などを用いることもできる。

[0033] さらに、本実施形態における排気ガス浄化触媒は、上記酸化触媒と上記還元触媒の少なくとも一方を含んでおり、排気ガスに含まれる NO_x 、 CO 又は炭化水素を浄化することができる。そして、上記酸化触媒と上記還元触媒の両方を含んだ排気ガス浄化触媒は、酸素と還元剤が共存する酸化還元雰囲気下においては、 NO_x 、 CO 及び炭化水素を同時に浄化する三元触媒として機能する。

[0034] NO_x 、 CO 、炭化水素を含む排気ガスとしては、例えば自動車からの排気ガスが想定される。自動車排気ガスにおいては、酸化雰囲気において CO は CO_2 へ、炭化水素は水と CO_2 に酸化され、還元雰囲気において NO_x は窒素に還元されるが、酸化と還元がバランス良く反応する領域は理論空燃比近傍に制限されている。よって、本触媒を自動車排ガス用の三元触媒として機能させるには、自動車排ガスの組成が理論空燃比近傍に制御されていることが好ましい。

[0035] 本触媒は自動車排気ガスの浄化用途に限られず、他のガスに含まれる NO_x や CO 、炭化水素を浄化することもできる。例えば、燃料電池の燃料として、天然ガス等を改質して得た水素に含まれる微量の CO を相応の酸素の供給と共に酸化する酸化触媒の用途に適し、燃料電池の燃料極にガスを供給するための CO 除去装置に本酸化触媒を配置し、あるいは本酸化触媒を燃料電池の燃料極触媒と混合して燃料極部分に用いることで、水素中の CO を CO_2 に酸化し、電極触媒の被毒を防止することもできる。

[0036] NO_x 、 CO 、又は炭化水素が本触媒により酸化又は還元されて CO_2 や窒素等に転化される割合を測定するには、例えば、自動車排気ガスを直接用いることもできるが、含まれる NO_x や CO 、炭化水素の濃度を制御することが難しいことから、モデルガスを用いることもできる。モデルガスは、例えば、ガソリン車の実排気ガスと類似する組成にすることが好ましい。

[0037] 図1に、 NO_x や CO 、炭化水素として C_3H_6 を含むモデルガスの濃度を測定する装置の概略図を示す。標準ガスボンベ1、マスフローコントローラー

2、反応管3、冷却器5、ガス分析装置6などで構成される測定装置は、まず、標準ガスボンベ1から各モデルガスを発生させ、マスフローコントローラー2によりガスが混合されて反応管3へ導入される。そして、モデルガスが入った反応管3が電気加熱炉4により加熱される。各モデルガスは反応管3内の触媒10により酸化または還元される。反応後のガスは、冷却器5において水蒸気が抜かれた後、ガス分析装置6で組成が分析される。ガス分析装置6は、例えば、ガスクロマトグラフィーで、 O_2 、 CO 、 N_2O 、 CO_2 、炭化水素(C_3H_6)等の定量分析を行うことができ、 NO_x 、 NO 、 NO_2 、 CO 、 SO_2 等は、例えば、 NO_x 分析計で定量的に分析することができる。

[0038] 上記測定装置の一部である反応管の概略図を図2に示す。反応管3は石英でできており、排気ガス浄化触媒10はその中心部に充填することが好ましい。そして、モデルガスを触媒が充填されている部分に分布させるために触媒10の両側に石英砂11や石英ウール12を詰めることもできる。

[0039] 上記測定装置においては、触媒の浄化性能は以下の算出式により各ガスの転化率として評価することができる。

$$NO_x \text{ 転化率} = \{ (\text{入口の} NO \text{ モル流量} + NO_2 \text{ モル流量}) - (\text{出口の} NO \text{ モル流量} + NO_2 \text{ モル流量}) \} / (\text{入口の} NO \text{ モル流量} + NO_2 \text{ モル流量}) \times 100\%$$
$$C_3H_6 \text{ 転化率} = (\text{入口の} C_3H_6 \text{ モル流量} - \text{出口の} C_3H_6 \text{ モル流量}) / (\text{入口の} C_3H_6 \text{ モル流量}) \times 100\%$$
$$CO \text{ 転化率} = (\text{入口の} CO \text{ モル流量} - \text{出口の} CO \text{ モル流量}) / (\text{入口の} CO \text{ モル流量}) \times 100\%$$
$$\text{炭素バランス} = (\text{出口の炭素総モル流量} - \text{入口の炭素総モル流量}) / (\text{入口の炭素総モル流量}) \times 100\%$$

[0040] 上記の転化率は、 NO_x や CO 、炭化水素がどの程度、触媒によって酸化又は還元されたかを示しており、転化率は高い方がより酸化又は還元されていることを示し、100%であれば完全に NO_x や CO 、炭化水素が浄化されたことを示す。

実施例

- [0041] 以下、実施例により本発明を説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。
- [0042] 本実施例で使用する炭素材料は、以下のように調製した。
- [0043] まず、1.5 g のポリメタクリル酸を20 g のジメチルホルムアミドに溶解させた。その後、1.5 g の酸化コバルト（日清紡ホールディングス株式会社製）と1.5 g の ϵ -カプロラクタム（東京化成工業株式会社製）、1.5 g のn-ブチル化メラミン樹脂（製品名：ユーバン21R、三井化学株式会社）を6時間攪拌して混合溶液を得た。こうして前駆組成物を得た。なお、酸化コバルトは、国際公開第2007/049549号パンフレットに記載の方法に準じて電気透析処理により製造した。
- [0044] 次に、前駆組成物の炭素化処理を行った。すなわち、前駆組成物を石英管に入れ、楕円面反射型赤外線ゴールドイメージ炉にて、当該石英管に50分間窒素パージした。そして、加熱を開始し、ゴールドイメージ炉の温度を、1°C/分の昇温速度で室温から900°Cまで昇温した。その後、この石英管を900°Cで1時間保持した。こうして前駆組成物が炭素化されることにより生成された炭素材料を得た。
- [0045] さらに、炭素材料の粉碎処理を行った。すなわち、遊星ボールミル（製品名：P-7、フリッチュジャパン株式会社）内に1.5 cm径の窒化ケイ素ボールをセットし、炭素化処理により得られた炭素材料を回転速度800 rpmで60分間粉碎した。粉碎した炭素材料を取り出し、目開き46 μ mの篩で分級し、触媒を得た。
- [0046] また、炭素材料にPd又はRhを担持させた触媒を用いるために、担持させたい量のPdを含んだPdCl₂、あるいは担持させたい量のRhを含んだRh(NO₃)₃の水溶液を25 ml調製し、その水溶液に炭素材料を室温25°Cで混合させ、2時間攪拌した。その水溶液を80°Cで10時間保持し、水分を蒸発させ、研磨することによって、Pd又はRhを担持した触媒を得た。

[0047] 上記で得られた触媒を内径 6 mm の石英反応管の中心部に 0.1 g 充填し、ガス分布のために触媒層の両側にそれぞれ 0.5 g の石英砂を詰めた。

[0048] 本実施例において、 NO_x 、CO 及び炭化水素を含むモデルガスを用いた。表 1 に、モデルガスの成分と反応条件を示す。反応システムは、理論空燃比雰囲気中に制御した ($\lambda = 1.0$ 、 $A/F = 14.63$)

[0049] [表1]

モデルガス構成	
O_2	0.90 %
NO	0.10 %
CO	1.00 %
C_3H_6	0.10 %
He	Base
λ^*	1.0 (化学当量点)
A/F**	14.63 (理論空燃比)
反応条件	
流速	150 mL/min
触媒	0.10 g 粉末
空間速度 (F/w)	90000 mL/(g·h)
反応器	固定床石英反応器 (i.d. 6 mm)
温度範囲	150 °C – 500 °C

* $\lambda = (2 \cdot \text{O}_2 + \text{NO}) / (\text{CO} + 9 \cdot \text{C}_3\text{H}_6)$

** $A/F = 14.63 / (1 + 0.02545 \cdot (\text{CO} + 9 \cdot \text{C}_3\text{H}_6 - 2 \cdot \text{O}_2 - \text{NO}))$
 ([CO]、[C_3H_6]、[O_2]、[NO]: vol%)

[0050] モデルガスの分析は、ガスクロマトグラフィー（製品名：GC-14B、（株）島津製作所製）で O_2 、CO、 N_2O 、 CO_2 、炭化水素等の定量分析を行った。また、 NO_x 、NO、 NO_2 、CO、 SO_2 等は、 NO_x 分析計（製品名：PG-250、（株）堀場製作所製）で定量分析を行った。

[0051] 本実施例においては、上記で調製した炭素材料からなる触媒、及びその炭素材料に金属原子を担持させた触媒について、触媒を用いない場合、Pt系触媒の場合と比較しながら、150 °Cから500 °Cの範囲における50 °C間隔の各温度で1時間モデルガスと反応させた後のデータを収集し、 NO_x 、CO、炭化水素 (C_3H_6) の転化率及び炭素バランスを算出した。

[0052] (実施例 1)

反応管内に炭素材料からなる触媒を入れ、モデルガスを反応管に導入し、 NO_x 、 CO 、炭化水素 (C_3H_6) の転化率及び炭素バランスを測定した。その結果を図3に示す。

[0053] 図3のとおり、炭素材料からなる触媒の場合、酸素濃度が約1%であるにもかかわらず、 150°C において CO が酸化され、 200°C においては約15%転化され、 250°C においては CO の転化率は約88%を示した。そして、 300°C において CO はほぼ完全に浄化し、 C_3H_6 も約80%の転化率となった。 NO_x の転化率は 400°C までは約15%までであり、 500°C で約39%の NO_x を浄化した。

[0054] また、触媒上での活性の経時変化を図4に示す。出口の CO 濃度は約100分後 (200°C) に約8000 ppmまで下がり、150~250分の間 (250°C) では約2000 ppm以下まで下がった。その後250分後以降はほぼ0 ppmであった。一方、出口の NO_x 濃度は当初の1000 ppmから550分後 (500°C) には約500 ppmまで低下した。

[0055] (実施例2)

反応管内に、Pdを2質量%担持した炭素材料からなる触媒を入れ、モデルガスを流し、上記と同様に測定した。その結果を図5に示す。

[0056] 図5のとおり、Pdを2質量%担持した場合、 300°C 以上では CO の転化率がほぼ100%、 NO_x 、 C_3H_6 の転化率も90%以上と非常に高くなった。また、 250°C における転化率は NO_x が28%、 C_3H_6 が40%、 CO は97%と、後述の比較例2のPt系触媒よりも低温での活性が高かった。また炭素バランス率がほぼゼロであり、触媒が 500°C の高温でも燃焼していないことが示唆された。

[0057] また、図6に 500°C での触媒上での活性の経時変化を示す。出口の CO 濃度及び NO_x 濃度は200分後 (200°C 以上) 以降に急激に下がり、温度が 500°C となってから10時間以上連続運転しても出口の CO 濃度及び NO_x 濃度はほぼゼロであり、触媒の活性が落ちないことが確認された。

[0058] さらに、図7にPdを2質量%担持した場合の触媒の 350°C における長

時間の試験結果を示す。NO_x、CO、C₃H₆ともに100%前後の転化率が85時間維持され、本触媒が高い耐久性を有することが確認された。

[0059] (実施例3)

反応管内に、Rhを0.5質量%担持した炭素材料からなる触媒を入れ、モデルガスを流し、上記と同様に測定した。その結果を図8に示す。

[0060] 図8のとおり、200℃でCOの転化率が60%を超え、NO_x、CO、C₃H₆の3成分の転化率が50%に至る温度であるLight-off温度が200-250℃と、実施例2のPdを2質量%担持した場合や比較例2のPt系触媒よりも低くなった。

[0061] (実施例4)

反応管内に、Rhを実施例3よりも少ない0.1質量%担持した炭素材料からなる触媒を入れ、モデルガスを流し、上記と同様に測定した。その結果を図9に示す。

[0062] 図9のとおり、250℃まではNO_x、CO、C₃H₆の3成分の転化率が20%以下とかなり低くなったが、300℃ではC₃H₆以外はほぼ100%の転化率となり、350℃以上ではほぼ100%の転化率となった。

[0063] (実施例5)

炭素材料からなる触媒を空気雰囲気において500℃で3時間焼成した残渣からなる触媒を準備し、反応管に入れて、モデルガスを流し、上記と同様に測定した。その結果を図10に示す。

[0064] 図10のとおり、炭素材料からなる触媒を空気雰囲気において500℃で3時間焼成した残渣からなる触媒の場合、炭素材料からなる触媒と比較して、低温時のC₃H₆、COの転化率が高くなり、250℃においてCOは完全に浄化し、C₃H₆は約42%の転化率であった。300℃においてC₃H₆は90%以上の転化率となった。しかし、NO_xの転化率は温度が上昇しても数%と非常に低かった。

[0065] (比較例1)

比較例として、炭素材料を用いずPtからなる触媒として、反応管内にP

t-アルミナ触媒を入れて、反応ガスを流し、上記と同様に測定した。Ptの担持量は市販の三元触媒の約8～10倍である、1.7質量%とした。その結果を図11に示す。

[0066] 図11のとおり、Pt系触媒の場合、200℃以下ではNO_x、C₃H₆、COの転化率はほぼゼロであった。250℃においても転化率はかなり低いが、300℃以上においてはNO_x、C₃H₆、COの3成分が転化率約100%とほぼ完全に浄化した。

[0067] (比較例2)

反応管内に、炭素材料からなる触媒にさらに窒素ドーピングを行った触媒を入れて、反応ガスを流し、上記と同様に測定した。窒素ドーピングの条件は空気とアンモニアの割合を7:2.3、500℃、3時間とした。その結果を図12に示す。

[0068] 図12のとおり、炭素材料からなる触媒にさらに窒素ドーピングを行った触媒においては、500℃まで温度を上昇させてもNO_x、C₃H₆、COの3成分の転化率は向上せず、触媒効果が得られなかった。

[0069] (比較例3)

反応管内に触媒を入れないで、反応ガスを流し、NO_x、CO、炭化水素(C₃H₆)、炭素マスバランスを測定した。その結果を図13に示す。

[0070] 図13のとおり、触媒を入れない場合、150～500℃におけるNO_x、C₃H₆の転化率はほぼゼロであった。COは300℃以上になると転化率が徐々に向上したが、500℃であっても34%でしかなく、触媒を入れないとガスが浄化しないことが確認された。

産業上の利用可能性

[0071] 本発明によれば、Ptを用いず炭素材料から構成された、NO_x、CO又は炭化水素を浄化することができる、酸化触媒、還元触媒及び排気ガス浄化触媒を提供することができる。

符号の説明

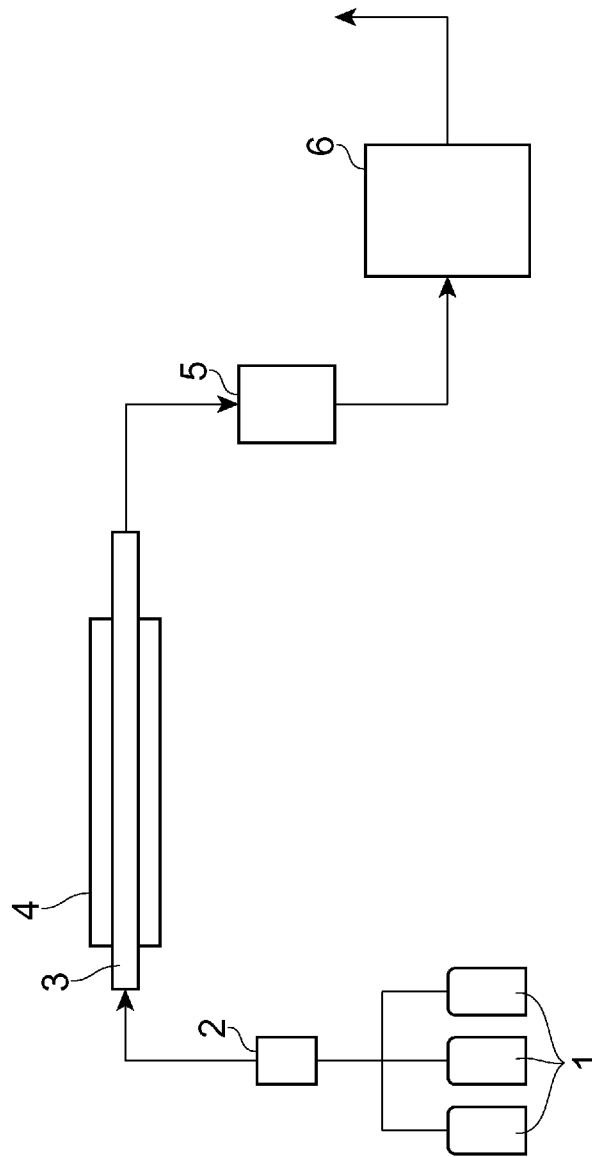
[0072] 1・・・標準ガスボンベ、2・・・マスフローコントローラー、3・・・反

応管、４・・・電気加熱炉、５・・・冷却器、６・・・ガス分析装置、１０
・・・触媒、１１・・・石英砂、１２・・・石英ウール、１３・・・熱電対
。

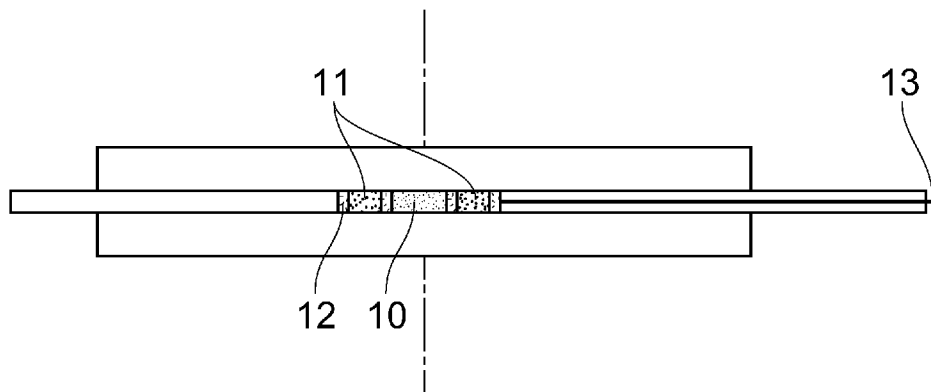
請求の範囲

- [請求項1] 遷移金属化合物及び窒素含有有機物、又は、
遷移金属化合物、窒素含有有機物及び窒素非含有炭素化合物、
を焼成させてなる炭素材料から構成され、CO及び／又は炭化水素を
酸化する、酸化触媒。
- [請求項2] 前記CO及び／又は炭化水素を酸化する温度が200℃以上である
、請求項1に記載の酸化触媒。
- [請求項3] 遷移金属化合物及び窒素含有有機物、又は、
遷移金属化合物、窒素含有有機物及び窒素非含有炭素化合物、
を焼成させてなる炭素材料と、
該炭素材料に担持された、Pd、Rh、Ru、Ni、Co、Fe、
Ce、Cu、Ti、Zr、Sn、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、
Bi、Mn及びその化合物からなる群より選ばれる少なくとも一種の
担持材料と、から構成され、NO_xを還元する、還元触媒。
- [請求項4] 前記NO_xを還元する温度が200℃以上である、請求項3に記載
の還元触媒。
- [請求項5] 前記担持材料が、Pd及びRhからなる群より選ばれる少なくとも
一種であり、
前記炭素材料の質量を基準とする、該担持材料の量が0.01～1
5質量%である、請求項3又は4に記載の還元触媒。
- [請求項6] 請求項1又は2に記載の酸化触媒及び請求項3～5のいずれか一項
に記載の還元触媒の少なくとも一方を含む、排気ガス浄化触媒。

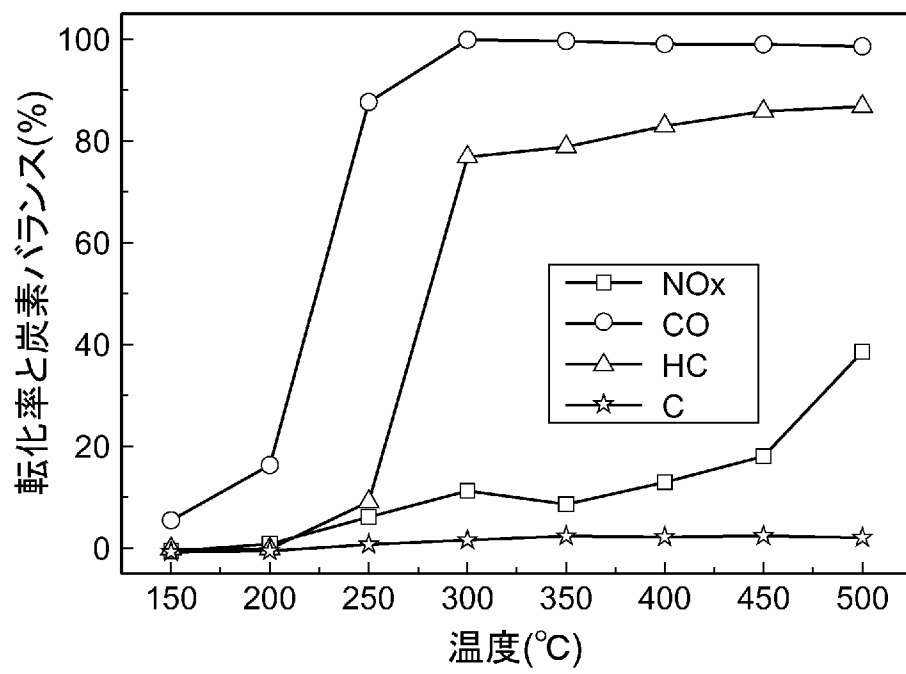
[図1]



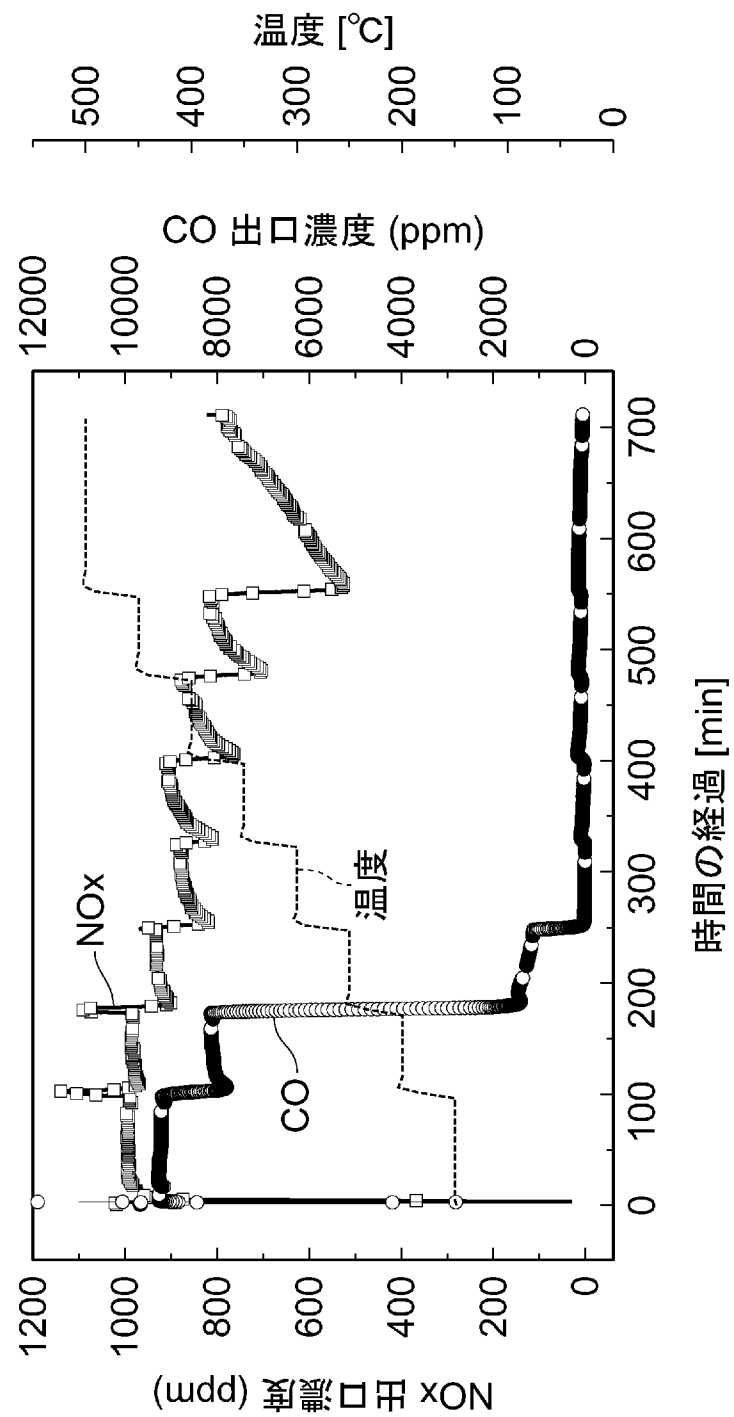
[図2]



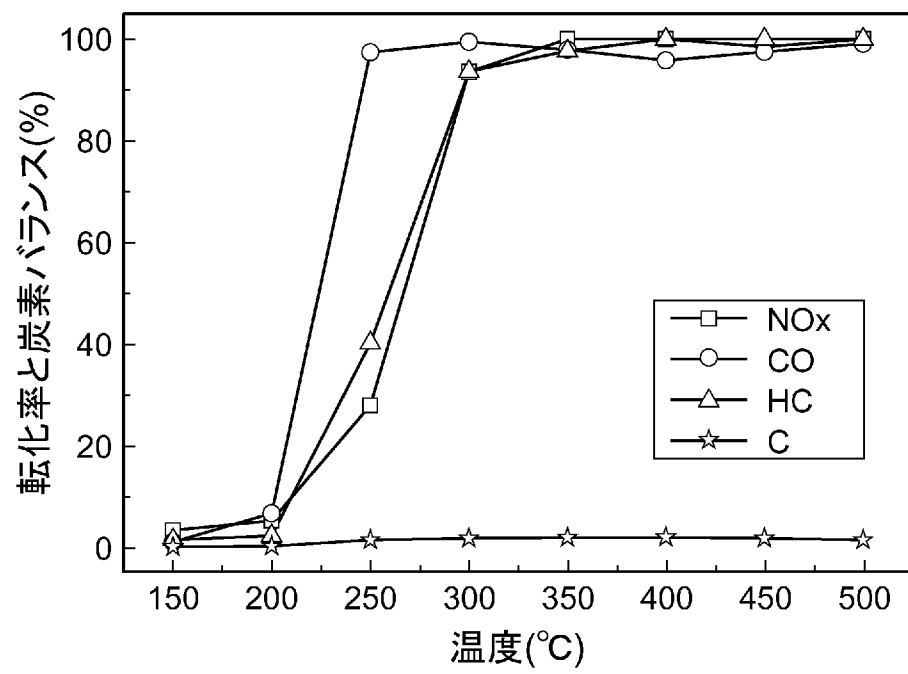
[図3]



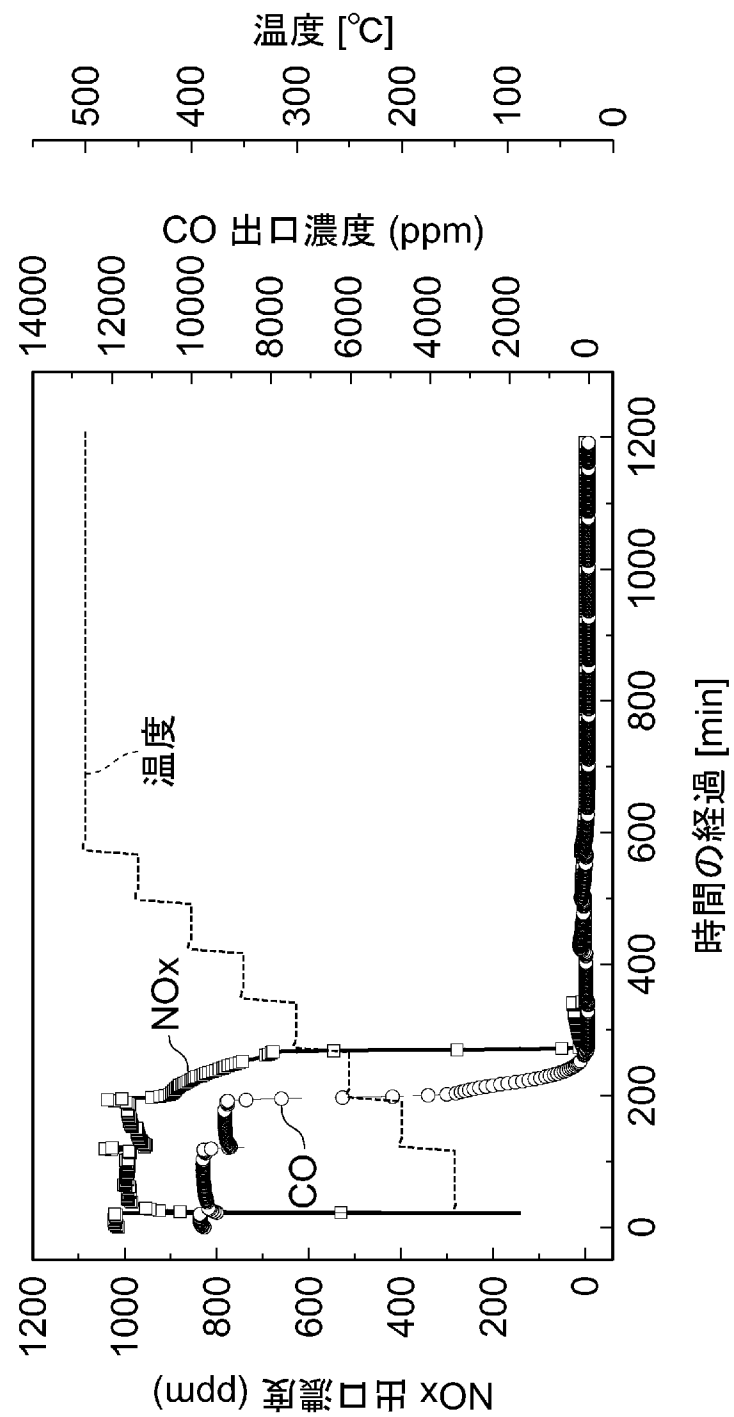
[図4]



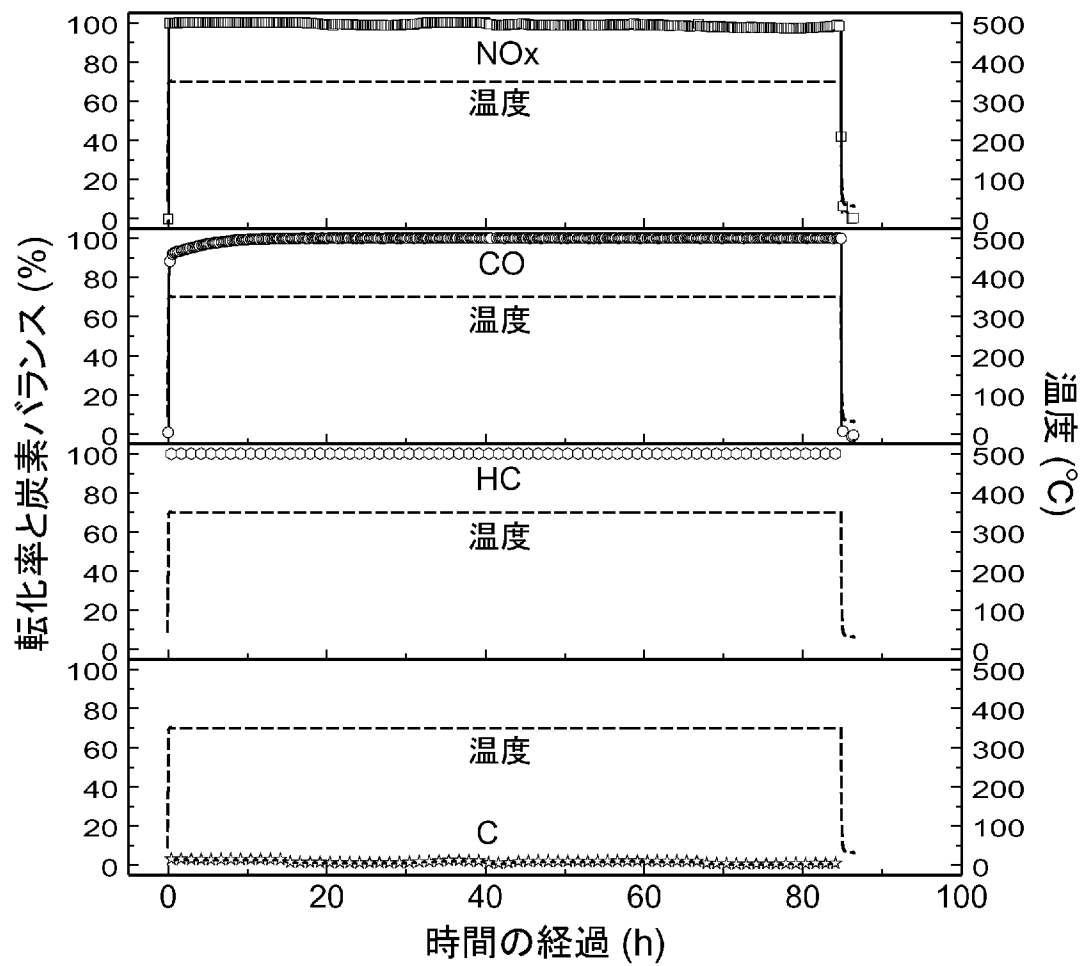
[図5]



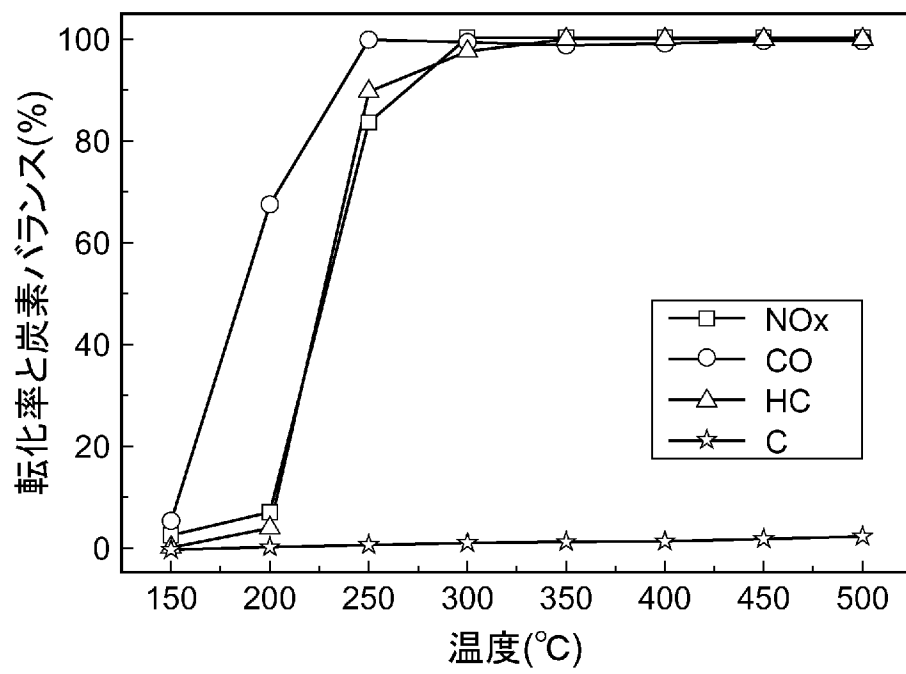
[図6]



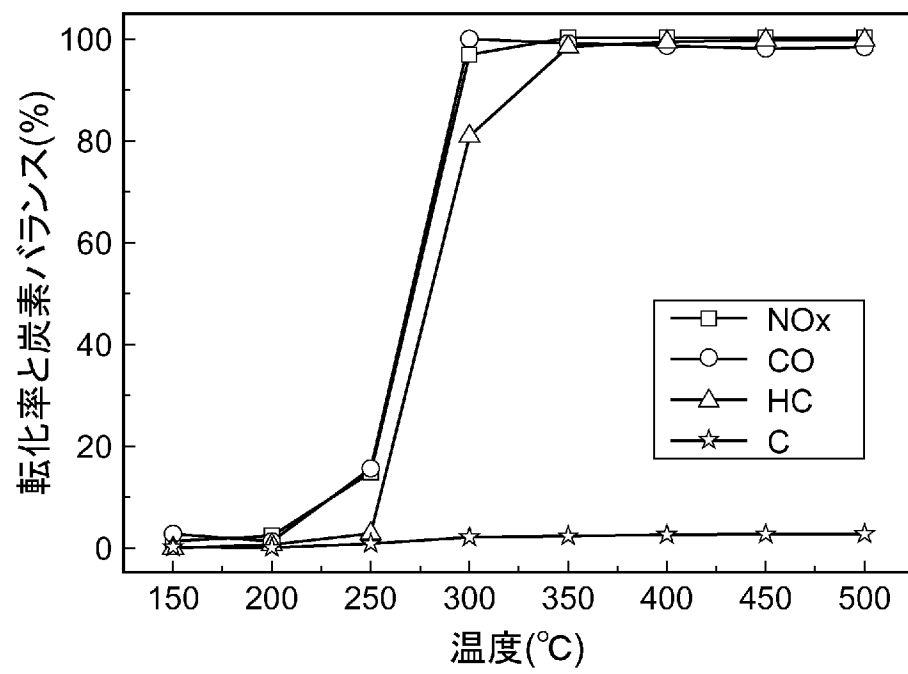
[図7]



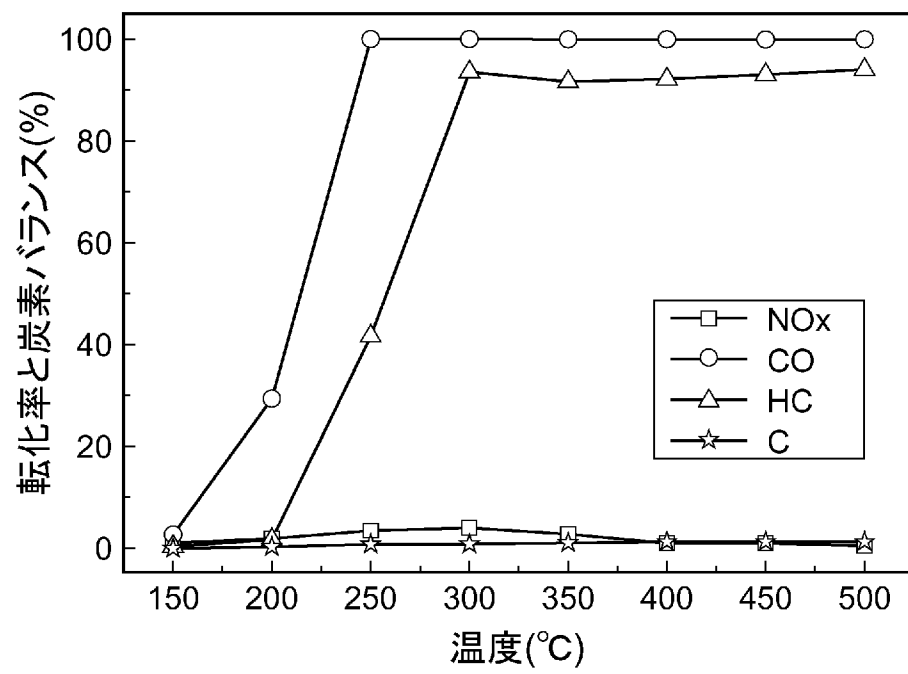
[図8]



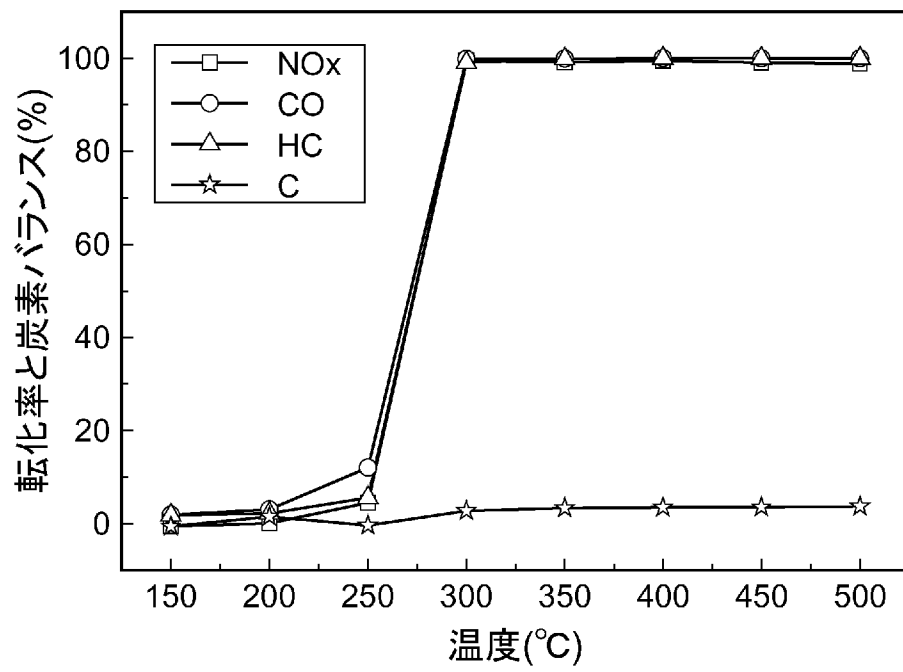
[図9]



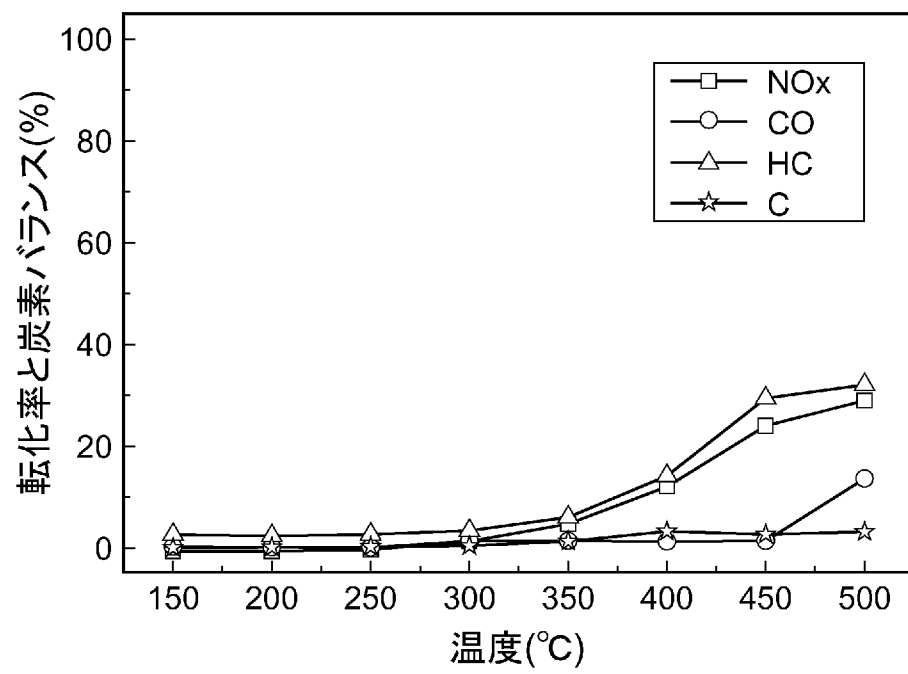
[図10]



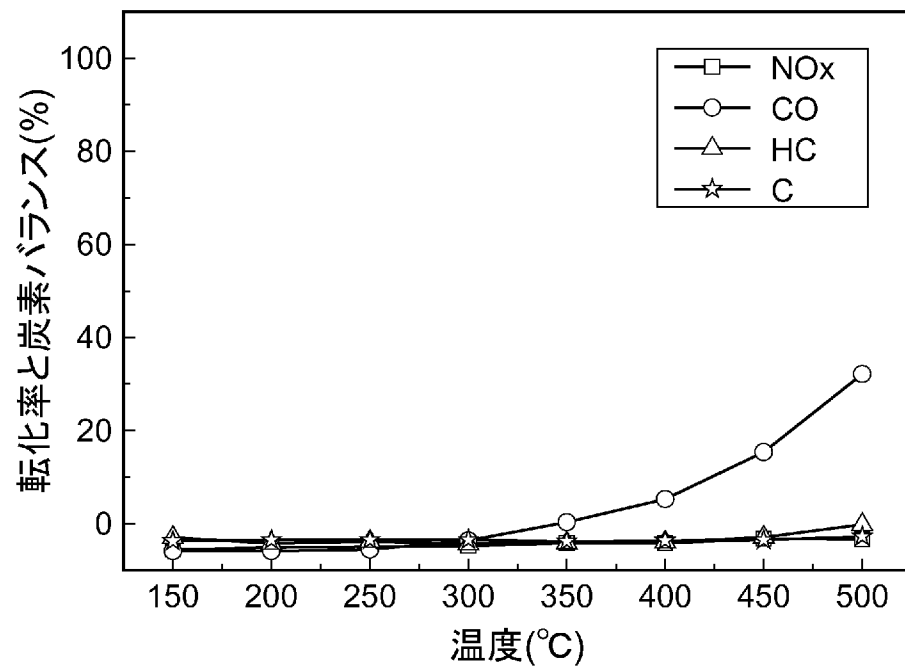
[図11]



[図12]



[図13]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/059124

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B01J23/89(2006.01)i, B01D53/94(2006.01)i, F01N3/10(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)

B01J23/89, B01D53/94, F01N3/10

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 1996-2010

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2010 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2010

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

JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2007-026746 A (National University Corporation Gunma University), 01 February 2007 (01.02.2007), claims; examples (Family: none)	1-6
A	Atsuya FURUICHI et al., "Kinzoku Dope Tanso no Chosei to Sanso Kangen Kassei", Abstracts of 30th Annual Meeting of the Carbon Society of Japan, 04 December 2003 (04.12.2003), pages 30 to 31	1-6
A	JP 2007-207662 A (National University Corporation Gunma University), 16 August 2007 (16.08.2007), claims; examples (Family: none)	1-6



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

10 August, 2010 (10.08.10)

Date of mailing of the international search report

24 August, 2010 (24.08.10)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/059124

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2008-282725 A (National University Corporation Gunma University), 20 November 2008 (20.11.2008), claims; examples (Family: none)	1-6
A	H.NIWA et al., X-ray absorption analysis of nitrogen contribution to oxygen reduction reaction in carbon alloy cathode catalysts for polymer electrolyte fuel cells, Journal of Power Sources, 2009.02.01, Vol.187, No.1, pp.93-97	1-6
A	JP 57-118009 A (Kanebo, Ltd.), 22 July 1982 (22.07.1982), claims; page 5, upper right column, line 19 to lower left column, line 9; page 5, lower right column, lines 12 to 16; examples (Family: none)	1-6
A	JP 59-132943 A (Kabushiki Kaisha Gosei Kagaku Kenkyusho), 31 July 1984 (31.07.1984), claims; examples (Family: none)	1-6
A	JP 2005-125300 A (Michio UEMURA), 19 May 2005 (19.05.2005), entire text (Family: none)	1-6

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. B01J23/89(2006.01)i, B01D53/94(2006.01)i, F01N3/10(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. B01J23/89, B01D53/94, F01N3/10

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

JSTPlus/JMEDPlus/JST7580(JDreamII)

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
A	JP 2007-026746 A (国立大学法人群馬大学) 2007.02.01 特許請求の範囲、実施例 (ファミリーなし)	1-6
A	古市敦哉他, 金属ドープ炭素の調製と酸素還元活性, 第 30 回炭素材料学会年会要旨集, 2003.12.04, pp.30-31	1-6
A	JP 2007-207662 A (国立大学法人群馬大学) 2007.08.16 特許請求の範囲、実施例 (ファミリーなし)	1-6

☒ 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 0 . 0 8 . 2 0 1 0

国際調査報告の発送日

2 4 . 0 8 . 2 0 1 0

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）

壺内 信吾

4 G

3 7 7 3

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 1 6

C (続き) . 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
A	JP 2008-282725 A (国立大学法人群馬大学) 2008.11.20 特許請求の範囲、実施例 (ファミリーなし)	1-6
A	H.NIWA et al., X-ray absorption analysis of nitrogen contribution to oxygen reduction reaction in carbon alloy cathode catalysts for polymer electrolyte fuel cells, Journal of Power Sources, 2009.02.01, Vol.187, No.1, pp.93-97	1-6
A	JP 57-118009 A (鐘紡株式会社) 1982.07.22 特許請求の範囲、第 5 頁右上欄第 19 行～左下欄第 9 行、第 5 頁右下欄第 12 行～16 行、実施例 (ファミリーなし)	1-6
A	JP 59-132943 A (株式会社合成化学研究所) 1984.07.31 特許請求の範囲、実施例 (ファミリーなし)	1-6
A	JP 2005-125300 A (植村道夫) 2005.05.19 全文 (ファミリーなし)	1-6