(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号

特許第4513372号
(P4513372)

(45)発行日　平成22年7月28日(2010.7.28)　(24)登録日　平成22年5月21日(2010.5.21)

(51)Int.Cl.		F I		
B01J 23/89	(2006.01)	B01J	23/89	ZABA
B01D 53/94	(2006.01)	B01D	53/36	104A
F01N 3/10	(2006.01)	F01N	3/10	A
F01N 3/28	(2006.01)	F01N	3/28	301P
B01J 37/03	(2006.01)	B01J	37/03	B

請求項の数 6　(全 28 頁)　最終頁に続く

(21)出願番号　特願2004-85350(P2004-85350)
(22)出願日　平成16年3月23日(2004.3.23)
(65)公開番号　特開2005-270738(P2005-270738A)
(43)公開日　平成17年10月6日(2005.10.6)
審査請求日　平成18年12月25日(2006.12.25)

(73)特許権者　000003997
日産自動車株式会社
神奈川県横浜市神奈川区宝町２番地
(74)代理人　100083806
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】排ガス浄化用触媒及び排ガス浄化触媒

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

遷移金属と卑金属とを含む複合化合物と、

前記複合化合物と接触し、粒子径が１～１０[ｎｍ]である貴金属と、を有し、

前記貴金属は、Ｐｔ、Ｐｄ、Ｒｈ、Ｉｒ、Ｒｕ、Ａｕ、Ａｇの群から選ばれる少なくとも一種以上の貴金属であり、

前記遷移金属は、Ｆｅ、Ｃｏ、Ｎｉ、Ｍｎ、Ｃｕ、Ｚｎの群から選ばれる少なくとも一種以上の遷移金属であり、

前記卑金属は、Ａｌ、Ｓｉ、Ｔｉの群から選ばれる少なくとも一種以上の卑金属であり、

前記複合化合物は、スピネル化合物を有することを特徴とする排ガス浄化用触媒。

【請求項２】

前記貴金属の分散度が５０[％]以上であることを特徴とする請求項１に記載の排ガス浄化用触媒。

【請求項３】

前記スピネル化合物は、$CoAl_2O_4$であることを特徴とする請求項１又は請求項２に記載された排ガス浄化用触媒。

【請求項４】

さらに、Ｃｅ、Ｎｄ、Ｐｒ、Ｌａ、Ｚｒ、Ｂａ、Ｍｇの群から選ばれる少なくとも一種以上の元素を有することを特徴とする請求項１乃至請求項３のいずれか一項に記載された

排ガス浄化用触媒。
【請求項５】
請求項１乃至請求項４のいずれか一項に記載された排ガス浄化用触媒を有することを特徴とする排ガス浄化触媒。
【請求項６】
前記貴金属量が、前記排ガス浄化触媒容量１[Ｌ]当たり０．７[ｇ]以下であることを特徴とする請求項５に記載の排ガス浄化触媒。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
この発明は、排ガス浄化用触媒及び排ガス浄化触媒に関し、特に内燃機関から排出される排ガスを浄化する排ガス浄化用触媒に関する。
【背景技術】
【０００２】
自動車の排ガス規制は世界的に拡大していることから、Ｐｔ（白金）、Ｐｄ（パラジウム）、Ｒｈ（ロジウム）などの貴金属粒子を多孔質体であるAl_2O_3（アルミナ）などの担体に担持させた三元触媒が、排ガス中のＨＣ（炭化水素）、ＣＯ（一酸化炭素）、NO_X（窒素酸化物）を浄化する目的で使用されている。
【０００３】
例えば、Ｃｅ（セリウム）、Ｚｒ（ジルコニウム）、Ｆｅ（鉄）、Ｎｉ（ニッケル）から選ばれる少なくとも一種と、さらに必要によりＮｄ（ネオジム）、Ｌａ（ランタン）、Ｐｒ（プラセオジム）から選ばれる少なくとも一種及びさらにＰｔ、Ｐｄ、Ｒｈから選ばれる少なくとも一種を含浸法により活性アルミナに担持させた触媒を、さらにハニカム担体に担持させた三元触媒が提案されている（特許文献１参照。）。また、含浸法により、Ｃｏ（コバルト）、Ｎｉ、Ｆｅ、Ｃｒ（クロム）、Ｍｎ（マンガン）のうちいずれかの酸化物の一種以上とＰｔ、Ｒｈ、Ｐｄの少なくとも一種とが接触する界面で固溶し合うように構成した排ガス浄化用触媒が提案されている（特許文献２参照。）。
【０００４】
ここで、排ガスの規制強化に対応して自動車１台あたりに使用される触媒量が増加していることから、自動車１台あたりに使用される貴金属量が増加すると自動車のコストの増加につながる。このため、触媒に使用する貴金属量を減らすことが望まれている。
【０００５】
また、貴金属を用いた触媒反応は、貴金属表面で反応が進む接触反応であるため、貴金属の触媒活性は貴金属の持つ表面積にほぼ比例する。このため、少ない貴金属量から最大限の触媒活性を得るためには、粒子径が小さく高比表面積の貴金属粒子を作製し、その粒子径を維持しつつ多孔質体などの担体上に均一に分散させることが好ましい。
【特許文献１】特開昭５９－２３０６３９公報（第２頁）
【特許文献２】特許第３２５１００９号公報（第２頁）
【発明の開示】
【発明が解決しようとする課題】
【０００６】
しかしながら、粒子径１０[ｎｍ]未満の小さい貴金属粒子は、触媒活性は高いが表面反応性が高く大きな表面エネルギーを持っているため非常に不安定である。また、貴金属粒子は、粒子径が５[ｎｍ]以下になると急激に融点が下がる（参考文献　J.Phys.Chem.B ,107,pp2719-2724(2003)）。このため、貴金属粒子は互いに接近して凝集（シンタリング）しやすくなる。特に、Ｐｔは加熱すると凝集が著しく、担体上に均一に分散させても加熱により凝集して粒子径が大きくなるため、Ｐｔの三元触媒としての機能、つまりＨＣ、ＣＯ、NO_Xを浄化するための指標である浄化率が低下する。自動車用の触媒は、使用中通常８００～９００[℃]、場合によっては１０００[℃]を越える高温にさらされるため、粒子径の小さい貴金属粒子の凝集を防止して製造時の粒子径を維持し、かつ触媒活性を維持

するのは困難である。このため、貴金属粒子の凝集は、少ない貴金属量で排ガス浄化触媒を成立させる上での最大の難点となっている。

【０００７】

貴金属粒子の凝集を防止するためには、例えば、貴金属粒子の表面エネルギーを下げることが考えられる。しかし、表面エネルギーを抑えるためには貴金属粒子の粒子径を５０[ｎｍ]、１００[ｎｍ]といった大きな粒子にする必要があり、この粒子径の場合には触媒活性自体を失う場合がある。また、従来、これらの貴金属を用いた排ガス浄化触媒は、図８及び９に示すように、含浸法により製造されていた。この方法では、担体であるアルミナなどの担体Ｃ７０（図９（ａ））に、遷移金属Ｂ塩水溶液を投入して担体Ｃ７０に遷移金属Ｂ７１を含浸により担持し（工程６１及び図９（ｂ））、続いて貴金属Ａ塩水溶液を投入して貴金属Ａ７２を含浸により担持させ（工程６２及び図９（ｃ））さらに、乾燥・焼成により触媒７３を製造する（工程６３及び図９（ｄ））。含浸法によって得られる触媒７３は、担体Ｃ７０に貴金属Ａ７２と遷移金属Ｂ７１がそれぞればらばらに担持されたものであった。また、含浸法では、触媒製造時には貴金属Ａ７２の粒子径が小さい場合であっても、加熱により担体Ｃ７０上で貴金属Ａ７２が凝集して粒子径が大きくなるため、触媒活性が低下し、充分な耐熱性が得られていなかった。

【課題を解決するための手段】

【０００８】

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、第１の発明である排ガス浄化用触媒は、遷移金属と卑金属とを含む複合化合物と、複合化合物と接触し、粒子径が１～１０[ｎｍ]である貴金属と、を有し、貴金属は、Ｐｔ、Ｐｄ、Ｒｈ、Ｉｒ、Ｒｕ、Ａｕ、Ａｇの群から選ばれる少なくとも一種以上の貴金属であり、遷移金属は、Ｆｅ、Ｃｏ、Ｎｉ、Ｍｎ、Ｃｕ、Ｚｎの群から選ばれる少なくとも一種以上の遷移金属であり、卑金属は、Ａｌ、Ｓｉ、Ｔｉの群から選ばれる少なくとも一種以上の卑金属であり、複合化合物は、スピネル化合物を有することを要旨とする。

【００１０】

さらに、第２の発明である排ガス浄化触媒は、第１の発明である排ガス浄化用触媒を有することを要旨とする。

【発明の効果】

【００１１】

第１の発明によれば、この排ガス浄化用触媒では、貴金属が遷移金属と卑金属とによって形成された複合化合物に接触していることによってアンカー効果が得られるため、貴金属の凝集を抑えることができ、触媒製造時の触媒活性能が維持され、耐熱性に優れた触媒を得ることが可能となる。また、貴金属の触媒活性を複合化合物が補う効果が得られるため、貴金属の使用量を減らすことができる。

【００１３】

第２の発明によれば、貴金属の凝集が抑えられ、耐熱性のある排ガス浄化触媒が得られる。

【発明を実施するための最良の形態】

【００１４】

以下、本発明に係る排ガス浄化用触媒及び排ガス浄化触媒の詳細を実施の形態に基づいて説明する。

【００１５】

（触媒）

本発明に係る触媒の実施の形態について説明する。本実施の形態に係る触媒は、図１（ａ）に示すように、遷移金属と卑金属とを含む複合化合物１と、この複合化合物１と接触し、粒子径が１～１０[ｎｍ]である貴金属２と、を有することを特徴とする。

【００１６】

排ガス浄化反応、すなわち、排気ガス中の有害成分であるＨＣ、ＣＯ、$ＮＯ_{Ｘ}$は、そもそも単独で高活性を有する貴金属上に吸着されて反応が進む。しかし、単独では触媒活性

が出にくい遷移金属と卑金属とによって形成された複合化合物１に貴金属２を接触させることにより、貴金属２量を減らした場合であっても触媒活性能が維持される。

【００１７】

その理由の一つとしては、遷移金属と卑金属とが複合化合物を形成することにより、貴金属を担持する担体として複合化合物が安定化することが考えられる。通常、担体として、卑金属の酸化物が使用されている。この中でも特にアルミナは、例えば６５０[℃]以上の高温にさらされると相転移を起こすため、アルミナ自体の形状が崩れる。この場合には、担体の相転移により、担体に担持された貴金属間の距離が接近して凝集する可能性が高い。しかし、遷移金属と卑金属が略均一な複合化合物を形成している場合には、複合化合物自体は相転移が起こりにくいため、担体に担持された貴金属の分散性を維持することができる。よって、貴金属の粒子径が１～１０[ｎｍ]の微粒子の場合に、貴金属の凝集を防ぎ、耐熱性を高めることができるため、貴金属使用量を減らすことができる。

【００１８】

さらに、図１（ｂ）に示すように、貴金属との接触の形態は、貴金属１２が、複合化合物１１に一部が埋没された状態であることが好ましい。この場合には、複合化合物１１が貴金属１２のアンカーとして作用するため貴金属１２の凝集をより効果的に抑制できる。前述したように貴金属の粒子径が１０[ｎｍ]以下の微粒子である場合には貴金属は凝集しやすい。しかし、本発明に係る触媒では、貴金属１２は複合化合物１１に一部が埋没されているため、複合化合物のアンカー効果が顕著に発揮され、加熱後であっても触媒製造時の状態が維持される。このように、耐熱後であっても触媒製造時の貴金属の分散状態が維持されているため、触媒活性が維持され、耐熱性に優れた触媒を得ることが可能となる。

【００１９】

また、別の理由としては、貴金属が遷移金属を含む複合化合物に接触していることにより、触媒性能が向上することが考えられる。これは、排ガスが担体である貴金属表面上に吸着した後、複合化合物表面に移動して複合化合物表面上で排ガスを浄化するスピルオーバと呼ばれる現象によると考えられる。つまり、貴金属と遷移金属を含む複合化合物とが接触していることにより、貴金属が触媒としてだけではなく排ガスを吸着する吸着サイトとしての役割をも担うようになるため、複合化合物の中の遷移金属が活性化されて触媒反応を行う触媒サイトとして機能するようになることが考えられる。なお、含浸法により製造した従来の触媒の場合には、図９（ｄ）に示すように、担体Ｃ７０上で遷移金属Ｂ７１及び貴金属Ａ７２はそれぞれ接触することなく担持されているため、貴金属Ａ７２のみが触媒として機能する。このように、本実施の形態の触媒では、貴金属の触媒活性を遷移金属を含む複合化合物が補う効果が得られるため、貴金属の使用量を減らすことができる。

【００２０】

なお、複合化合物が不均一な場合には、遷移金属の一部が、例えばアルミナなどの卑金属の単独酸化物に固溶して、遷移金属の粗大粒を形成する。この場合には、複合化合物と貴金属の接触の低下や反応ガスとの接触確率の低下が起きる場合があるため、複合化合物はできるだけ均一であることが好ましい。

【００２１】

また、貴金属は、図１（ａ）に示すように、外表面に担持された状態ばかりでなく、複合化合物の内部に埋没された状態であることが好ましい。本実施の形態に係る触媒は、触媒製造時に２００[℃]以上の高温に晒されるため、製造された複合化合物には細孔が形成される。そして、細孔が形成されると触媒全体の表面積が大きくなり反応させる排ガス吸着量が増える。また、細孔が形成されることで排ガスは自由に触媒粒子内外を行き来できるようになるため、複合化合物の内部に貴金属が埋没されていても貴金属と排ガスの接触は生じるため、効率良く排ガスが浄化される。

【００２２】

このように、本実施の形態に係る触媒は、耐熱後であっても貴金属の凝集を抑えることができるため触媒製造時の分散状態が維持される。そして、貴金属の粒子径が維持されるため、触媒活性を維持でき、耐熱性に優れた触媒を得ることが可能となる。さらに、複合

化合物と貴金属が接触していることにより、複合化合物中の遷移金属の触媒作用を引き出すため、貴金属量を減らすことができる。

【００２３】

なお、複合化合物は、一部又は全部が単純酸化物、複合化合物等の酸化物の状態であり、また、一部に合金を含んだ状態であっても良い。また、複合化合物中の遷移金属の一部の価数が０価、すなわち遷移金属の一部がメタル状態であっても良い。遷移金属の一部がメタル状態の場合には、全てが酸化物である場合よりも触媒活性が高く、排ガス浄化効率が向上する可能性がある。

【００２４】

さらに、貴金属の分散度が５０[％]以上であることが好ましい。貴金属の分布状態を見る尺度として分散度がある。分散度とは、担体上に分散した金属原子のうち、表面に露出した原子の割合をいう。分散度は金属の大きさや形状で決まる量であり、通常、触媒として有効に機能するのは表面に存在する原子であるため、一般に高い分散度が要求される。この分散度の測定方法の一つとして、貴金属表面にＣＯを吸着させてその吸着量を測定する方法がある。図１（ｂ）に示すように貴金属が多孔質体に一部埋没した状態である場合には、図１（ａ）と比較すると貴金属の露出している割合が少ない。このため、この測定方法で得た貴金属の分散度は、少なくとも５０[％]以上であることが好ましく、それ以下の場合には、触媒としての性能が低下する。

【００２５】

また、貴金属は、Ｐｔ（白金）、Ｐｄ（パラジウム）、Ｒｈ（ロジウム）、Ｉｒ（イリジウム）、Ｒｕ（ルテニウム）、Ａｕ（金）の群から選ばれる貴金属であることが好ましく、二種以上の貴金属、例えば、ＰｔとＲｈとを混合させても良い。また、遷移金属は、Ｆｅ（鉄）、Ｃｏ（コバルト）、Ｎｉ（ニッケル）、Ｍｎ（マンガン）、Ｃｕ（銅）、Ｚｎ（亜鉛）の群から選ばれる遷移金属であることが好ましく、２種以上の遷移金属を混合して使用しても良い。さらに、卑金属は、Ａｌ（アルミニウム）、Ｓｉ（シリコン）、Ｔｉ（チタン）の群から選ばれる少なくとも一種以上の卑金属であることが好ましく、２種以上の卑金属を混合して使用しても良い。

【００２６】

また、複合化合物は、スピネル化合物を有することが好ましい。ここで、スピネル化合物は、化学式がBC_2O_4（Ｂ：２価金属、Ｃ：３価金属、Ｏ：酸素）で表される酸化物結晶構造の一つである。Ｏ原子は立方最密配列をしており、Ｂが四面体間隙の１／８を、Ｃが八面体間隙の１／２を占める。なお、本実施の形態においては、Ｂは上記遷移金属から選ばれる元素であり、Ｃは上記卑金属から選ばれる元素である。触媒活性を高めるためには担体上に貴金属を均一に分散させる必要があるため、担体には耐熱性が要求される。担体の耐熱性を向上させるために、熱的に安定な多孔質体（例えばα－Al_2O_3）を使用することが考えられるが、α－Al_2O_3は比表面積が小さく、その上に担持した貴金属粒子間の距離が短くなり、凝集が起こる。これに対し、スピネル化合物は高温領域まで安定なスピネル構造をとるため、担体である複合化合物の耐熱性が向上し、触媒活性が維持される。なお、複合化合物のうち、全てがスピネル化合物であっても良く、また、一部がスピネル化合物であっても良い。

【００２７】

中でも、貴金属がＰｔであり、遷移金属がＣｏであり、卑金属がＡｌであることがより好ましい。この場合には、ＣｏはＡｌと反応して複合化合物として$CoAl_2O_4$（コバルトアルミネート）を形成しやすい。そして、コバルトアルミネート表面にＰｔが定着され、コバルトアルミネートは従来の担体であるアルミナと比較して耐熱性が高く結晶構造が安定であるため、Ｐｔの凝集を防ぐことができる。

【００２８】

さらに、担体である複合化合物の耐熱性を向上させる方法として、この触媒は、Ｃｅ（セリウム）、Ｎｄ（ネオジム）、Ｐｒ（プラセオジウム）、Ｌａ（ランタン）、Ｚｒ（ジルコニウム）、Ｂａ（バリウム）、Ｍｇ（マグネシウム）の群から選ばれる少なくとも一

種以上の元素を含むことが好ましい。これらの金属元素は、遷移金属と卑金属の均一な複合化合物の粒子間に入り込み、複合化合物粒子同士の凝集を生じさせる。このため、担体である複合化合物の相転移が抑制されて耐熱性が向上し、貴金属の凝集を抑制することができる。

【００２９】

このように、本発明に係る触媒では、遷移金属と卑金属とを含む複合化合物と、この複合化合物と接触し、粒子径が１～１０[ｎｍ]である貴金属と、を有することによって貴金属の凝集を抑えることができ、耐熱性に優れた触媒を得ることが可能となる。したがって、触媒製造時の触媒活性能が維持される。また、貴金属の触媒活性を遷移金属が補う効果が得られ、貴金属の使用量を減らすことができる。

【００３０】

（触媒の製造方法）

次に、本発明に係る触媒の製造方法の実施の形態について説明する。この触媒の製造方法は、液滴の粒径が２０[ｎｍ]以下である逆ミセル法を用いた触媒の製造方法であって、遷移金属と卑金属とを逆ミセル内で同時に析出させる同時析出工程と、逆ミセル内で貴金属を単独で析出させる単独析出工程と、を有することを特徴とする。

【００３１】

本実施の形態に係る触媒の製造方法では、液滴の粒径が２０[ｎｍ]以下である逆ミセル法を用いて触媒を製造する。逆ミセル法では、有機溶媒中に界面活性剤と触媒活性成分である貴金属などを有する水溶液とを混合し、有機溶媒中に界面活性剤が集合して内部に貴金属などを有する水溶液を保持した逆ミセルを形成し、逆ミセル内部で貴金属などを沈殿あるいは還元により析出させることにより微粒子を形成する方法である。逆ミセルの径は、界面活性剤と水の比率で概ね決まり、所定の大きさに制御することが可能である。そして、最終生成物は逆ミセルの大きさを越えることがないため、逆ミセルの大きさ以下であり大きさが均一な微粒子を制御性良く作ることが可能となる。

【００３２】

逆ミセル法に対し、従来触媒の製造に用いられていた含浸法は、担体の細孔中に貴金属などの触媒溶液を浸み込ませて細孔壁に固定させ、乾燥、焼成して貴金属などを担持する方法である。この含浸法により触媒を製造した場合には、貴金属の粒子径が１[ｎｍ]以下と非常に小さくなるため凝集が起こりやすく、耐熱性が低くなる。一方、逆ミセル法を用いて製造することにより、貴金属の粒子径を１～１０[ｎｍ]、好適には３[ｎｍ]～８[ｎｍ]の大きさに制御することが可能となり、さらには、全体として触媒の大きさを制御することが可能となる。

【００３３】

また、本発明に係る触媒の製造方法では、遷移金属と卑金属とを逆ミセル内で同時に析出させることにより、遷移金属と卑金属の複合化合物、特にスピネル化合物が作製されやすくなる。遷移金属と卑金属が逆ミセル内で同時に析出する際には、水酸化物の微粒子を形成する。そして、この微粒子を焼成すると、水が蒸発することにより微粒子間の空隙が多く、高比表面積で触媒活性の高い触媒ができる。この場合には、貴金属を担持する担体として複合化合物が安定化し、複合化合物自体は相転移が起こりにくいため、担持された貴金属の分散性を維持することができ、耐熱性を高めることができる。なお、遷移金属量を理論遷移金属量よりも多めに入れることにより、均一なスピネル化合物がより形成されやすくなる。また、遷移金属としてコバルトを使用し、卑金属としてアルミナを使用した場合には、コバルトとアルミナの親和性が高いため、スピネル化合物であるコバルトアルミネートを形成しやすい。

【００３４】

なお、遷移金属と卑金属とを逆ミセル内で同時に析出させる同時析出工程を、逆ミセル内で貴金属を単独で析出させる単独析出工程よりも先に行うことが好ましい。この場合には、逆ミセルを崩壊させて沈殿を形成させた際に、貴金属を遷移金属と卑金属の複合した微粒子の外表面に配置させることが可能となる。そして、沈殿物を焼成すると貴金属が複

合化合物に一部埋没された状態となる。このため、複合化合物が貴金属のアンカーとして作用するため貴金属の凝集を抑え、加熱後であっても触媒製造時の状態を維持することができ、耐熱性に優れた触媒を得ることが可能となる。

【００３５】

図２は、触媒の製造方法の概略的な工程を説明する工程フロー図であり、図３は触媒の製造過程を示す説明図である。まず、有機溶媒中に界面活性剤を溶解させた混合溶液を調整する（工程２０）。ここでは、有機溶媒としては、シクロヘキサン、シクロヘプタン、オクタノール、イソオクタン、ｎ－ヘキサン、ｎ－デカン、ベンゼン、トルエン、キシレンなどが使用可能である。また、これらの２種以上の混合溶液を用いても良い。界面活性剤としては、ポリエチレングリコール－ｐ－ノニルフェニルエーテル、ペンタエチレングリコールドデシルエーテルなどが使用可能である。

【００３６】

この混合溶液に遷移金属Ｂの塩及び卑金属Ｃの塩の混合水溶液を投入して２[時間]撹拌すると、図３（ａ）に示すような微細な逆ミセル３０が形成される。逆ミセル３０は、直径十数[ｎｍ]程度の球状液滴の周囲に界面活性剤３１が内側に親水基外側に疎水基が向くように配列し、逆ミセル３０内部の水相には遷移金属Ｂの塩及び卑金属Ｃの塩を含む水溶液３２が含有される（工程３１）。ここで、遷移金属Ｂの塩及び卑金属Ｃの塩としては、硝酸塩、酢酸塩、塩化物、アミン化合物、カルボニル化合物、金属アルコキシドなどを使用することが可能である。また、これらの二種以上の混合溶液を用いても良い。

【００３７】

次に、逆ミセル３０を含む有機溶媒の混合溶液に、遷移金属Ｂ及び卑金属Ｃの析出剤を投入して２[時間]撹拌し、逆ミセル３０内部の遷移金属Ｂの塩及び卑金属Ｃの塩を逆ミセル３０内部で同時に析出させる。ここでは、図３（ｂ）に示すように、遷移金属Ｂの塩は遷移金属Ｂの水酸化物３３として、また、卑金属Ｃの塩は卑金属Ｃ水酸化物３４として逆ミセル３０内部で同時に析出する（工程２２：同時析出）。なお、析出剤として、例えば、アンモニア、テトラメチルアンモニウム、アルカリ金属水酸塩（水酸化ナトリウムなど）、ヒドラジン、ホウ素化水素ナトリウムなどが使用可能である。

【００３８】

その後、図３（ｃ）に示すように、逆ミセルを含む有機溶媒の混合溶液中に貴金属Ａ水溶液を混合して２[時間]撹拌して、遷移金属Ｂ３３の水酸化物及び卑金属Ｃの水酸化物３４を含有している逆ミセル３０内に貴金属Ａの塩及び水を含有させる（工程２３）。ここで、貴金属Ａの塩としては、硝酸塩、塩化物、酢酸塩、アミン化合物などが使用可能である。

【００３９】

次に、逆ミセルを含む有機溶媒の混合溶液中に還元剤水溶液を混合し、逆ミセル３０内部の貴金属Ａの塩を還元して単独で析出させる。還元により、図３（ｄ）に示すように、逆ミセル３０内部の貴金属Ａの塩がメタル化して貴金属Ａ３５として単独で析出する（工程２４：単独析出）。ここで、還元剤として、ヒドラジン、ホウ素化水素ナトリウム、アンモニアなどを使用することができる。また、これらの二種以上の混合溶液を用いても良い。

【００４０】

そして、この逆ミセルを含む有機溶媒の混合溶液中にアルコールを添加して２[時間]撹拌し、逆ミセルを崩壊させる（工程２５）。逆ミセルの崩壊により、図３（ｅ）に示すように、遷移金属Ｂの水酸化物３３及び卑金属Ｃの水酸化物３４が複合した微粒子に貴金属Ａ３５の微粒子が接触した沈殿物が得られる。なお、アルコールとして、例えば、メタノール、エタノールなどを使用することが可能である。

【００４１】

次に、得られた沈殿物をメンブランフィルタでろ過後、アルコール及び水を用いて洗浄し、沈殿物に含まれる不純物（例えば界面活性剤など）を除去する（工程２６）。さらに、沈殿物を１２０[℃]にて一昼夜乾燥する（工程２７）。乾燥した後、４００[℃]で１[

時間]、空気気流中で沈殿物を焼成し（工程２８）、工程２０～工程２８を１０回繰り返すことにより、図３（ｆ）に示す目的の触媒３７を得ることができる。この触媒３７では、遷移金属Ｂ３３の水酸化物及び卑金属Ｃの水酸化物３４が複合した微粒子に貴金属Ａ３５の微粒子が接触した沈殿物を焼成しているため、焼成の際に水が蒸発し、遷移金属Ｂと卑金属Ｃとの複合化合物３８に貴金属３９が一部埋没された状態となる。また、水が蒸発することにより、微粒子間の空隙が多く、高比表面積で触媒活性の高い触媒ができる。

【００４２】

なお、この触媒の製造方法では、工程２０～工程２８を１０回繰り返すことにより、焼成温度を４００[℃]まで低くできるうえ、均一で粒子径が揃ったスピネル化合物を有する複合化合物が得られる。

【００４３】

また、逆ミセル内で貴金属を単独で析出させる単独析出工程を、逆ミセル内で遷移金属と卑金属とを逆ミセル内で同時に析出させる同時析出工程よりも先に行っても良い。この場合には、貴金属を先に析出させることで、逆ミセルを崩壊させて沈殿を形成させた際に、貴金属を遷移金属と卑金属の複合した微粒子の内部に配置させること、すなわち包接することが可能となる。そして、沈殿物を焼成すると、貴金属の周囲に遷移金属と卑金属の複合化合物が形成され、る。このため、担体である複合化合物上で貴金属が均一に分散されて強固に固定され、複合化合物が貴金属のアンカーとして作用することから貴金属の凝集が抑えられ、触媒性能が向上する。

【００４４】

図４は、逆ミセル内で貴金属を単独で析出させる単独析出工程を、遷移金属と卑金属とを逆ミセル内で同時に析出させる同時析出工程よりも先に行って触媒を製造する方法の概略的な工程を説明する工程フロー図である。ここで図２に示す工程と異なる点は、有機溶媒中に界面活性剤を溶解させた混合溶液を調整（工程４０）した後に、この混合溶液に、先に貴金属水溶液を投入して、逆ミセル内で貴金属を析出させた点である。なお、図５は、触媒の製造過程を示す説明図である。

【００４５】

より具体的には、調整した混合溶液に、貴金属Ａ水溶液を投入して２[時間]攪拌し、図５（ａ）に示すような微細な逆ミセル５０を形成する。この逆ミセル５０は、直径十数[ｎｍ]程度の球状液滴の周囲に界面活性剤５１が配列し、逆ミセル５０内部の水相には貴金属Ａの塩を含む水溶液５２が含有される（工程４１）。

【００４６】

次に、逆ミセル５０を含む有機溶媒の混合溶液に、貴金属Ａの還元剤水溶液を投入して２[時間]攪拌し、逆ミセル内部の貴金属Ａの塩を逆ミセル５０内部で析出させる。ここでは、図５（ｂ）に示すように、還元により貴金属Ａの塩はメタル化して貴金属Ａ５３として逆ミセル５０内部で単独で析出する（工程４２：単独析出）。

【００４７】

その後、図５（ｃ）に示すように、逆ミセルを含む有機溶媒の混合溶液中に遷移金属Ｂの塩及び卑金属Ｃの塩の混合水溶液を混合して２[時間]攪拌して、貴金属Ａ５３を含有している逆ミセル５０内に、遷移金属Ｂの塩及び卑金属Ｃの塩及び水を含有させる（工程４３）。

【００４８】

次に、逆ミセル５０を含む有機溶媒の混合溶液中に析出剤水溶液を混合し、逆ミセル５０内部の遷移金属Ｂの塩及び卑金属Ｃの塩を同時に析出させる。ここでは、図５（ｄ）に示すように、遷移金属Ｂの塩は遷移金属Ｂの水酸化物５４として、また、卑金属Ｃの塩は卑金属Ｃの水酸化物５５として逆ミセル５０内部で同時に析出する（工程４４：同時析出）。

【００４９】

そして、この逆ミセル５０を含む有機溶媒の混合溶液中にアルコールを添加して２[時間]攪拌し、逆ミセル５０を崩壊させる（工程４５）。逆ミセルの崩壊により、図５（ｅ

）に示すように、遷移金属Ｂの水酸化物５４及び卑金属Ｃの水酸化物５５が複合した微粒子の内部に貴金属Ａ５３の微粒子が包接された沈殿物が得られる。

【００５０】

次に、得られた沈殿物をメンブランフィルタでろ過後、アルコール及び水を用いて洗浄し、沈殿物に含まれる不純物（例えば界面活性剤など）を除去する（工程４６）。さらに、沈殿物を１２０[℃]にて一昼夜乾燥する（工程４７）。乾燥した後、沈殿物を４００[℃]で１[時間]、空気気流中で焼成し（工程４８）、工程４０～工程４８を１０回繰り返すことにより、図５（ｆ）に示す目的の触媒５７を得ることができる。この触媒５７では、遷移金属Ｂの水酸化物５４及び卑金属Ｃの水酸化物５５が複合した微粒子の内部に貴金属Ａ５３の微粒子が包接された沈殿物を焼成しているため、複合化合物５８内部に貴金属５９が埋没した状態となる。また、水が蒸発することにより、微粒子間の空隙が多く、高比表面積で触媒活性の高い触媒ができる。

【００５１】

なお、両製造方法において、複合化合物の触媒活性はその元素の種類や使用条件などによって異なるため、望ましい触媒活性を得るために、使用する元素、還元剤及び析出剤の種類や反応温度、反応時間、攪拌強度及び攪拌方法などを適宜変更しても良い。

【００５２】

また、必要により、Ｃｅ、Ｎｄ、Ｐｒ、Ｌａ、Ｚｒ、Ｂａ、Ｍｇの群から選ばれる少なくとも一種以上の元素を添加しても良い。これらの元素を触媒に添加した場合には、担体である複合化合物の相転移が抑制されて耐熱性が向上し、貴金属の凝集を抑制することができる。なお、触媒中にこの元素を添加する方法は、触媒を製造した後に上記元素を含浸により添加する方法の他、逆ミセルを調製する際に、上記元素を貴金属や遷移金属などと同様に析出させる方法を用いても良い。

【００５３】

このように、本発明の実施の形態における触媒の製造方法によれば、液滴の粒径が２０[ｎｍ]以下である逆ミセル法を用いた触媒の製造方法であって、遷移金属と卑金属とを逆ミセル内で同時に析出させる同時析出工程と、逆ミセル内で貴金属を単独で析出させる単独析出工程と、を有することにより、遷移金属と卑金属とを含む複合化合物と、この複合化合物と接触し、粒子径が１～１０[ｎｍ]である貴金属と、を有する触媒を得ることが可能となる。

【００５４】

（排ガス浄化触媒）

次に、本発明に係る排ガス浄化触媒の実施の形態について説明する。本実施の形態に係る排ガス浄化触媒は、上記した触媒をハニカム担体など壁表面にコーティングした触媒層を有することを特徴とする。なお、貴金属量が、排ガス浄化触媒容量１[Ｌ]当たり０．７[ｇ]以下であることが好ましい。従来のように、排ガス浄化用触媒１[Ｌ]あたり貴金属単独で０．７[ｇ]以下である場合には充分な触媒活性が得られないが、上述したように、遷移金属と卑金属とを含む複合化合物に貴金属が接触している場合には、アンカー効果と複合化合物が貴金属の触媒活性を補う効果のため、貴金属の使用量を減らした場合であっても充分な触媒活性を得ることができる。

【実施例】

【００５５】

以下、実施例１～実施例３、比較例１～比較例３及び参考例により本発明に係る排ガス浄化用触媒をさらに具体的に説明するが、本発明の範囲はこれら実施例に限定されるものではない。これらの実施例は、本発明に係る排ガス浄化用触媒の有効性を調べたものであり、異なる材料にて調整した排ガス浄化用触媒の例を示したものである。

【００５６】

＜試料の調製＞

（実施例１）

実施例１では、遷移金属Ｂ及び卑金属Ｃを逆ミセル内で先に同時析出させた後に、貴金

属Ａをこの逆ミセル内で単独析出させた（図２及び図３の方法）。

【００５７】

１．Ｐｔ（０．３[ｗｔ％]）-Ｃｏ-Ａｌ$_2$Ｏ$_3$粉末調整

有機溶媒としてシクロヘキサン５[Ｌ]、界面活性剤としてポリエチレングリコール－ｐ－ノニルフェニルエーテル（ＮＰ－５）３３０[ｇ]を用い、混合して混合溶液を調製した（界面活性剤／有機溶媒比[ｍｏｌ／Ｌ]＝０．１５）（工程２０）。次に、調製した混合溶液に、遷移金属Ｂの出発原料として硝酸コバルト６水和物を１４．５[ｇ]、卑金属Ｃの出発原料として硝酸アルミニウム９水和物を３６．７[ｇ]、及び水５０[ｍＬ]の混合硝酸塩水溶液を投入し（水／界面活性剤のモル比＝５．３）、これを２[時間]攪拌し、逆ミセル内にＣｏイオン及びＡｌイオンを含む有機溶媒の混合溶液を調製した（工程２１）。

【００５８】

攪拌後、混合溶液に析出剤として１５[％]テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液を１３１．３[ｇ]を投入し、さらに２[時間]攪拌して、逆ミセル内においてＣｏ及びＡｌの水酸化物の析出を行った（工程２２：同時析出）。攪拌後、貴金属Ａの出発原料として８．５[％]ジニトロジアミン白金硝酸酸性水溶液０．３０７０[ｇ]と純水１３．２[ｍＬ]の混合溶液を調製した有機溶媒の混合溶液に投入し、さらに２[時間]攪拌し、逆ミセル内にＰｔイオン含む有機溶媒の混合溶液を調製した（工程２３）。攪拌後、Ｐｔの還元剤としてホウ素化水素ナトリウム（ＮａＢＨ$_4$）０．０１５２[ｇ]を投入し、さらに２[時間]攪拌して逆ミセル内のＰｔイオンを還元してメタル化した（工程２４：単独析出）。

【００５９】

次に、混合溶液に逆ミセル崩壊剤としてメタノール５００[ｍＬ] を投入後１[時間]攪拌して逆ミセルを崩壊させた後（工程２５）、一昼夜放置し、沈殿層と溶媒層の分離を行った。その後、この混合溶液を吸引ろ過によってろ過し、ろ過して得られた沈殿物をエタノール内に投入して界面活性剤を除去した。そして、得られた沈殿物をろ過して純水に投入し、再度ろ過してナトリウムなどの不純物を除去した（工程２６）。次に得られたろ過物を１２０[℃]で一晩乾燥し（工程２７）、粉砕した後４００[℃]で１[時間]、酸素雰囲気中で焼成して粉末を得た（工程２８）。

【００６０】

次に、酢酸Ｃｅ、酢酸Ｌａ、酢酸Ｚｒを、上記調製により得られた粉末に対し酸化物換算でそれぞれ８．５[ｗｔ％]、５．５[ｗｔ％]、６[ｗｔ％]となるように含浸し、１２０[℃]で一昼夜乾燥後、４００[℃]で１[時間]焼成し、ここまでの行程を１０バッヂ繰り返し、６３[ｇ]の触媒を得た（収率７３[％]）。

【００６１】

２．ハニカムへのコーティング

１で得られた触媒を５０[ｇ]、ベーマイトを５[ｇ]、１０[％]硝酸含有水溶液１５７[ｇ]をアルミナ製磁性ポットに投入してアルミナボールごと振とう粉砕し、触媒スラリを得た。次に、得られた触媒スラリを０．０５９５[Ｌ]のコージェライト製ハニカム担体（４００[セル]／６[ミル]）に付着させ、空気流にてセル内の余剰スラリを除去した。なお、[セル]とは、１[ｉｎｃｈ]（約２．５４[ｃｍ]）平方当たりのセルの数を表す。ミルはハニカムの壁厚を表しており、１[ミル]は１０００分の１[ｉｎｃｈ]（約２５．４[μｍ]）の長さである。

【００６２】

次に、１２０[℃]で乾燥した後、空気気流中において４００[℃]で１[時間]焼成して、触媒層を形成した。このとき得られた触媒担持ハニカムにコートされた触媒量は、触媒１[Ｌ]あたり１１０[ｇ]であり、触媒１[Ｌ]あたりに含まれるＰｔ量は０．３[ｇ]であった。

【００６３】

（実施例２）

実施例２では、貴金属Ａを逆ミセル内で先に単独析出させた後に、遷移金属Ｂ及び卑金

属Ｃをこの逆ミセル内で同時析出させた（図４及び図５の方法）。

【００６４】

１．Ｐｔ（０．３[ｗｔ％]）-Ｃｏ-Ａｌ$_2$Ｏ$_3$粉末調整

有機溶媒としてシクロヘキサン５[Ｌ]、界面活性剤としてＮＰ－５３３０[ｇ]を用い、混合して混合溶液を調製した（界面活性剤／有機溶媒比[ｍｏｌ／Ｌ]＝０．１５）（工程４０）。次に、調製した混合溶液に、貴金属Ａの出発原料として８．５[％]ジニトロジアミン白金硝酸酸性水溶液０．３０７０[ｇ]と純水１３．２[ｍＬ]の混合溶液を調製した有機溶媒の混合溶液に投入し、混合溶液を２[時間]攪拌して逆ミセル内にＰｔイオン含む有機溶媒の混合溶液を調製した（工程４１）。その後、還元剤としてＮａＢＨ$_4$０．０１５２[ｇ]を投入し、さらに２[時間]攪拌して逆ミセル内のＰｔイオンを還元してメタル化した（工程４２：単独析出）。

【００６５】

次に、調製した混合溶液に、遷移金属Ｂの出発原料として硝酸コバルト６水和物を１４．５[ｇ]、卑金属Ｃの出発原料として硝酸アルミニウム９水和物を３６．７[ｇ]、及び水５０[ｍＬ]の混合硝酸塩水溶液を投入し（水／界面活性剤のモル比＝５．３）、これを２[時間]攪拌し、逆ミセル内にＣｏイオン及びＡｌイオンを含む有機溶媒の混合溶液を調製した（工程４３）。

【００６６】

攪拌後、混合溶液に析出剤として１５[％]テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液を１３１．３[ｇ]を投入し、さらに２[時間]攪拌して、逆ミセル内においてＣｏ及びＡｌの水酸化物の析出を行った（工程４４：同時析出）。

【００６７】

次に、混合溶液に逆ミセル崩壊剤としてメタノール５００[ｍＬ] を投入後１[時間]攪拌して逆ミセルを崩壊させた後（工程４５）、一昼夜放置し、沈殿層と溶媒層の分離を行った。その後、この混合溶液を吸引ろ過によってろ過し、ろ過して得られた沈殿物をエタノール内に投入して界面活性剤を除去した。そして、得られた沈殿物をろ過して純水に投入し、再度ろ過してナトリウムなどの不純物を除去した（工程４６）。次に得られたろ過物を１２０[℃]で一晩乾燥し（工程４７）、粉砕した後４００[℃]で１[時間]、酸素雰囲気中で焼成して粉末を得た（工程４８）。

【００６８】

次に、酢酸Ｃｅ、酢酸Ｌａ、酢酸Ｚｒを、上記調製により得られた粉末に対し酸化物換算でそれぞれ８．５[ｗｔ％]、５．５[ｗｔ％]、６[ｗｔ％]となるように含浸し、１２０[℃]で一昼夜乾燥後、４００[℃]で１[時間]焼成し、ここまでの行程を１０バッヂ繰り返し、６６[ｇ]の触媒を得た（収率７６[％]）。

【００６９】

２．ハニカムへのコーティング

１で得られた触媒を５０[ｇ]、ベーマイトを５[ｇ]、１０[％]硝酸含有水溶液１５７[ｇ]をアルミナ製磁性ポットに投入してアルミナボールごと振とう粉砕し、触媒スラリを得た。次に、得られた触媒スラリを０．０５９５[Ｌ]のコージェライト製ハニカム担体（４００[セル]／６[ミル]）に付着させ、空気流にてセル内の余剰スラリを除去した。そして、１２０[℃]で乾燥した後、空気気流中において４００[℃]で１[時間]焼成した。このとき得られた触媒担持ハニカムにコートされた触媒量は、触媒１[Ｌ]あたり１１０[ｇ]であり、触媒１[Ｌ]あたりに含まれるＰｔ量は０．３[ｇ]であった。

【００７０】

（実施例３）

実施例３では、実施例１と同様に、遷移金属Ｂ及び卑金属Ｃを逆ミセル内で先に同時析出させた後に、貴金属Ａをこの逆ミセル内で単独析出させた（図２及び図３の方法）。なお、実施例１と異なる点は、担持したＰｔ量が多い点である。

【００７１】

１．Ｐｔ（０．７[ｗｔ％]）-Ｃｏ-Ａｌ$_2$Ｏ$_3$粉末調整

有機溶媒としてシクロヘキサン５[Ｌ]、界面活性剤としてポリエチレングリコール－ｐ－ノニルフェニルエーテル（ＮＰ－５）３３０[ｇ]を用い、混合して混合溶液を調製した（界面活性剤／有機溶媒比[ｍｏｌ／Ｌ]＝０．１５）（工程２０）。次に、調製した混合溶液に、遷移金属Ｂの出発原料として硝酸コバルト６水和物を１４．５[ｇ]、卑金属Ｃの出発原料として硝酸アルミニウム９水和物を３６．７[ｇ]、及び水５０[ｍＬ]の混合硝酸塩水溶液を投入し（水／界面活性剤のモル比＝５．３）、これを２[時間]攪拌し、逆ミセル内にＣｏイオン及びＡｌイオンを含む有機溶媒の混合溶液を調製した（工程２１）。

【００７２】

攪拌後、混合溶液に析出剤として１５[％]テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液を１３１．３[ｇ]を投入し、さらに２[時間]攪拌して、逆ミセル内において硝酸塩の析出を行った（工程２２：同時析出）。攪拌後、貴金属Ａの出発原料として８．５[％]ジニトロジアミン白金硝酸酸性水溶液０．７１９３[ｇ]と純水１２．８[ｍＬ]の混合溶液を調製した有機溶媒の混合溶液に投入してさらに２[時間]攪拌し、逆ミセル内にＰｔイオン含む有機溶媒の混合溶液を調製した（工程２３）。攪拌後、Ｐｔイオンの還元剤として$NaBH_4$０．０３５６[ｇ]を投入し、さらに２[時間]攪拌して逆ミセル内のＰｔイオンを還元してメタル化した（工程２４：単独析出）。

【００７３】

次に、混合溶液に逆ミセル崩壊剤としてメタノール５００[ｍＬ] を投入後１[時間]攪拌して逆ミセルを崩壊させた後（工程２５）一昼夜放置し、沈殿層と溶媒層の分離を行った。その後、この混合溶液を吸引ろ過によってろ過し、ろ過して得られた沈殿物をエタノール内に投入して界面活性剤を除去した。そして、得られた沈殿物をろ過して純水に投入し、再度ろ過してナトリウムなどの不純物を除去した（工程２６）。次に得られたろ過物を１２０[℃]で一晩乾燥し（工程２７）、粉砕した後４００[℃]で１[時間]、酸素雰囲気中で焼成して粉末を得た（工程２８）。

【００７４】

次に、酢酸Ｃｅ、酢酸Ｌａ、酢酸Ｚｒを、上記調製により得られた粉末に対し酸化物換算でそれぞれ８．５[ｗｔ％]、５．５[ｗｔ％]、６[ｗｔ％]となるように含浸し、１２０[℃]で一昼夜乾燥後、４００[℃]で１[時間]焼成し、ここまでの行程を１０バッヂ繰り返し、６３[ｇ]の触媒を得た（収率７３[％]）。

【００７５】

２．ハニカムへのコーティング

１で得られた触媒を５０[ｇ]、ベーマイトを５[ｇ]、１０[％]硝酸含有水溶液１５７[ｇ]をアルミナ製磁性ポットに投入してアルミナボールごと振とう粉砕し、触媒スラリを得た。次に、得られた触媒スラリを０．０５９５[Ｌ]のコージェライト製ハニカム担体（４００[セル]／６[ミル]）に付着させ、空気流にてセル内の余剰スラリを除去した。そして、１２０[℃]で乾燥した後、空気気流中において４００[℃]で１[時間]焼成した。このとき得られた触媒担持ハニカムにコートされた触媒量は、触媒１[Ｌ]あたり１１０[ｇ]であり、触媒１[Ｌ]あたりに含まれるＰｔ量は０．７[ｇ]であった。

【００７６】

（比較例１）

比較例１では、含浸法を用いて触媒を製造した。

【００７７】

１．Ｐｔ（０．３[ｗｔ％]）-Ｃｏ-Al_2O_3粉末調整

まず、比表面積２００[m^2／ｇ]のアルミナ１００[ｇ]に硝酸コバルト９水和物を２８７．３[ｇ]と純水の混合溶液を含浸し（工程６１）、１２０[℃]で一昼夜乾燥後、４００[℃]で１[時間]焼成して粉末を得た。得られた粉末に対し、ジニトロジアミン白金硝酸酸性水溶液を担持濃度０．３[ｗｔ％]となるように含浸し（工程６２）、１２０[℃]で一昼夜乾燥後、４００[℃]で１[時間]焼成して粉末を得た（工程６３）。得られた粉末に対し、酢酸Ｃｅ、酢酸Ｌａ、酢酸Ｚｒを酸化物換算でそれぞれ８．５[ｗｔ％]、５．５[ｗｔ％]、６[ｗｔ％]となるように含浸した。その後、１２０[℃]で一昼夜乾燥して４００[℃

]で１[時間]焼成し、得られた粉末を触媒とした。
【００７８】
２．ハニカムへのコーティング
１で得られた触媒を５０[ｇ]、ベーマイトを５[ｇ]、１０[％]硝酸含有水溶液１５７[ｇ]をアルミナ製磁性ポットに投入してアルミナボールごと振とう粉砕し、触媒スラリを得た。次に、得られた触媒スラリを０．０５９５[Ｌ]のコージェライト製ハニカム担体（４００[セル]／６[ミル]）に付着させ、空気流にてセル内の余剰スラリを除去した。そして、１２０[℃]で乾燥した後、空気気流中において４００[℃]で１[時間]焼成した。このとき得られた触媒担持ハニカムにコートされた触媒量は、触媒１[Ｌ]あたり４７[ｇ]であり、触媒１[Ｌ]あたりに含まれるＰｔ量は０．３[ｇ]であった。
【００７９】
（比較例２）
比較例２では、含浸法を用いて触媒を製造した。なお、比較例１と異なる点は、担持したＰｔ量が多い点である。
【００８０】
１．Ｐｔ（０．７[ｗｔ％]）-Ｃｏ-Ａｌ$_2$Ｏ$_3$粉末調整
まず、比表面積２００[ｍ^2／ｇ]のアルミナ１００[ｇ]に硝酸コバルト９水和物を２８７．３[ｇ]と純水の混合溶液を含浸し（工程６１）、１２０[℃]で一昼夜乾燥後、４００[℃]で１[時間]焼成して粉末を得た。得られた粉末に対し、ジニトロジアミン白金硝酸酸性水溶液を担持濃度０．７[ｗｔ％]となるように含浸し（工程６２）、１２０[℃]で一昼夜乾燥後、４００[℃]で１[時間]焼成して粉末を得た（工程６３）。得られた粉末に対し、酢酸Ｃｅ、酢酸Ｌａ、酢酸Ｚｒを酸化物換算でそれぞれ８．５[ｗｔ％]、５．５[ｗｔ％]、６[ｗｔ％]となるように含浸した。その後、１２０[℃]で一昼夜乾燥して４００[℃]で１[時間]焼成し、得られた粉末を触媒とした。
【００８１】
２．ハニカムへのコーティング
１で得られた触媒を５０[ｇ]、ベーマイトを５[ｇ]、１０[％]硝酸含有水溶液１５７[ｇ]をアルミナ製磁性ポットに投入してアルミナボールごと振とう粉砕し、触媒スラリを得た。次に、得られた触媒スラリを０．０５９５[Ｌ]のコージェライト製ハニカム担体（４００[セル]／６[ミル]）に付着させ、空気流にてセル内の余剰スラリを除去した。そして、１２０[℃]で乾燥した後、空気気流中において４００[℃]で１[時間]焼成した。このとき得られた触媒担持ハニカムにコートされた触媒量は、触媒１[Ｌ]あたり４７[ｇ]であり、触媒１[Ｌ]あたりに含まれるＰｔ量は０．７[ｇ]であった。
【００８２】
（比較例３）
比較例３では、含浸法を用いて触媒を製造した。なお、比較例１、２と異なる点は、担持したＰｔ量が多い点である。
【００８３】
１．Ｐｔ（１．４[ｗｔ％]）-ＣｏＡｌ$_2$Ｏ$_3$粉末調整
まず、比表面積２００[ｍ^2／ｇ]のアルミナ１００[ｇ]に硝酸コバルト９水和物を２８７．３[ｇ]と純水の混合溶液を含浸し（工程６１）、１２０[℃]で一昼夜乾燥後、４００[℃]で１[時間]焼成して粉末を得た。得られた粉末に対し、ジニトロジアミン白金硝酸酸性水溶液を担持濃度１．４[ｗｔ％]となるように含浸し（工程６２）、１２０[℃]で一昼夜乾燥後、４００[℃]で１[時間]焼成して粉末を得た（工程６３）。得られた粉末に対し、酢酸Ｃｅ、酢酸Ｌａ、酢酸Ｚｒを酸化物換算でそれぞれ８．５[ｗｔ％]、５．５[ｗｔ％]、６[ｗｔ％]となるように含浸した。その後、１２０[℃]で一昼夜乾燥して４００[℃]で１[時間]焼成し、得られた粉末を触媒とした。
【００８４】
２．ハニカムへのコーティング
１で得られた触媒を５０[ｇ]、ベーマイトを５[ｇ]、１０[％]硝酸含有水溶液１５７[

ｇ]をアルミナ製磁性ポットに投入してアルミナボールごと振とう粉砕し、触媒スラリを得た。次に、得られた触媒スラリを０．０５９５[Ｌ]のコージェライト製ハニカム担体（４００[セル]／６[ミル]）に付着させ、空気流にてセル内の余剰スラリを除去した。そして、１２０[℃]で乾燥した後、空気気流中において４００[℃]で１[時間]焼成した。このとき得られた触媒担持ハニカムにコートされた触媒量は、触媒１[Ｌ]あたり１１０[ｇ]であり、触媒１[Ｌ]あたりに含まれるＰｔ量は１．４[ｇ]であった。

【００８５】

（参考例）

参考例として、貴金属Ａの担持濃度が１．４[ｗｔ％]となるように逆ミセル法を用いて触媒を製造した例を示す。ここでは、遷移金属Ｂ及び卑金属Ｃを逆ミセル内で先に同時析出させた後に、貴金属Ａをこの逆ミセル内で単独析出させた（図２及び図３の方法）。

【００８６】

１．Ｐｔ（１．４[ｗｔ％]）-Ｃｏ-Ａｌ$_2$Ｏ$_3$粉末調整

有機溶媒としてシクロヘキサン５[Ｌ]、界面活性剤としてポリエチレングリコール－ｐ－ノニルフェニルエーテルを３３０[ｇ]を用い、混合して混合溶液を調製した（界面活性剤／有機溶媒比[ｍｏｌ／Ｌ]＝０．１５）（工程２０）。次に、調製した混合溶液に、遷移金属Ｂの出発原料として硝酸コバルト６水和物を１４．５[ｇ]、卑金属Ｃの出発原料として硝酸アルミニウム９水和物を３６．７[ｇ]、及び水５０[ｍＬ]の混合硝酸塩水溶液を投入し（水／界面活性剤のモル比＝５．３）、これを２[時間]攪拌し、逆ミセル内にＣｏイオン及びＡｌイオンを含む有機溶媒の混合溶液を調製した（工程２１）。

【００８７】

攪拌後、混合溶液に析出剤として１５[％]テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液を１３１．３[ｇ]を投入し、さらに２[時間]攪拌して、逆ミセル内において硝酸塩の析出を行った（工程２２：同時析出）。攪拌後、貴金属Ａの出発原料として８．５[％]ジニトロジアミン白金硝酸酸性水溶液１．４４８８[ｇ]と純水１２．１[ｍＬ]の混合溶液を調製した有機溶媒の混合溶液に投入してさらに２[時間]攪拌し、逆ミセル内にＰｔイオン含む有機溶媒の混合溶液を調製した（工程２３）。攪拌後、Ｐｔイオンの還元剤としてＮａＢＨ$_4$０．０７１６[ｇ]を投入し、さらに２[時間]攪拌して逆ミセル内のＰｔイオンを還元して析出させた（工程２４：単独析出）。

【００８８】

次に、混合溶液に逆ミセル崩壊剤としてメタノール５００[ｍＬ] を投入後１[時間]攪拌して逆ミセルを崩壊させた後（工程２５）一昼夜放置し、沈殿層と溶媒層の分離を行った。その後、この混合溶液を吸引ろ過によってろ過し、ろ過して得られた沈殿物をエタノール内に投入して界面活性剤を除去した。そして、得られた沈殿物をろ過して純水に投入し、再度ろ過してナトリウムなどの不純物を除去した（工程２６）。次に得られたろ過物を１２０[℃]で一晩乾燥し（工程２７）、粉砕した後４００[℃]で１[時間]、酸素雰囲気中で焼成して粉末を得た（工程２８）。

【００８９】

次に、酢酸Ｃｅ、酢酸Ｌａ、酢酸Ｚｒを、上記調製により得られた粉末に対し酸化物換算でそれぞれ８．５[ｗｔ％]、５．５[ｗｔ％]、６[ｗｔ％]となるように含浸し、１２０[℃]で一昼夜乾燥後、４００[℃]で１[時間]焼成し、ここまでの行程を１０バッヂ繰り返し、６３[ｇ]の触媒を得た（収率７３[％]）。

【００９０】

２．ハニカムへのコーティング

１で得られた触媒を５０[ｇ]、ベーマイトを５[ｇ]、１０[％]硝酸含有水溶液１５７[ｇ]をアルミナ製磁性ポットに投入してアルミナボールごと振とう粉砕し、触媒スラリを得た。次に、得られた触媒スラリを０．０５９５[Ｌ]のコージェライト製ハニカム担体（４００[セル]／６[ミル]）に付着させ、空気流にてセル内の余剰スラリを除去した。そして、１２０[℃]で乾燥した後、空気気流中において４００[℃]で１[時間]焼成した。このとき得られた触媒担持ハニカムにコートされた触媒量は、触媒１[Ｌ]あたり１１０[ｇ]で

あり、触媒１[Ｌ]あたりに含まれるＰｔ量は１．４[ｇ]であった。

【００９１】

ここで、上記試料調製によって得られた試料は、以下の方法によって評価された。

【００９２】

＜触媒耐熱試験＞

得られた触媒粉末を酸素雰囲気下、７００[℃]で１[時間]焼成することにより行った。

【００９３】

＜触媒評価試験＞

上記耐熱を施した触媒担体の一部をくり抜き、触媒容量を４０[ｍＬ]として、触媒評価を行った。反応ガスの流量は４０[Ｌ／分]、反応ガス温度は３５０[℃]、反応ガスの組成は下表１に示す酸素量と還元剤量とが等しいストイキの組成で行った。なお、反応ガス流量４０[Ｌ／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_3H_6	1665ppmC
H_2O	1665ppmC
N_2	残部

【００９４】

＜貴金属分散度の測定法＞

貴金属分散度の測定には、日本ベル株式会社製　金属分散度測定装置ＢＥＬ－ＭＥＴＡＬ－３を用い、以下の手順に従った測定した。試料は、Ｈｅ１００[％]ガス気流中にて、１０[℃／ｍｉｎ]で４００[℃]まで昇温し、次に、４００[℃]、$Ｏ_2$１００[％]ガス気流中にて、１５分間酸化処理を行った。そして、Ｈｅ１００[％]ガスにて５[分間]パージし、４００[℃]、$Ｈ_2$４０[％]／Ｈｅバランスガス気流中にて１５[分間]還元処理を行った。次に、Ｈｅ１００[％]ガス気流中にて５０[℃]まで降温した。そして、ＣＯ１０[％]／Ｈｅバランスガスをパルス的に流入させて、以下に示す式に従い、ＣＯ吸着量から貴金属分散度を求めた。

【数１】

$$\text{分散度}(\%)=\frac{100\times\text{担持金属原子量}\times\text{単位吸着量}}{22414\times\text{化学量論比}\times\text{担持金属含有率}}$$

$$*\text{単位吸着量}(cm^3/g)=\text{総吸着量}/\text{試料重量}$$

【００９５】

＜貴金属の粒子径測定＞

上記試料調製によって得られた排ガス浄化触媒の触媒層を掻き落し、ＴＥＭ－ＥＤＸ測定にて評価を実施した。測定には日立製作所製　ＨＦ－２０００を用い、加速電圧を２００[ｋＶ]、切削条件は常温にて行った。測定方法は、触媒粉末をエポキシ樹脂にて包理処理し、エポキシ樹脂が硬化した後、ウルトラミクロトームにより超薄切片を作成した。その切片を用いて、透過型電子顕微鏡（ＴＥＭ）により各種結晶粒の分散状態を調べた。得られた映像の中で、コントラスト（影）の部分に焦点を充て、金属種を限定し、その金属の粒子径を測定した。

【００９６】

＜結晶子径の測定＞

上記試料調製によって得られた試料のＸ線回折測定を行った。Ｘ線回折装置は、マックサイエンス社製　Ｘ線回折装置　ＭＸＰ１８ＶＡＨＦを用いた。測定に先立ち、空気中にて試料を焼成温度４００[度]で１[時間]焼成した。その後、試料をＸ線回折測定用サンプルフォルダに固定化し、線源はＣｕ、管電圧４０．０[ｋＶ]、管電流３００．０[ｍＡ]、データ範囲５～９０[ｄｅｇ]、サンプリング間隔０．０２０[ｄｅｇ]、スキャン速度４．０００[ｄｅｇ／ｍｉｎ]、発散スリット（ＤＳ）１．００[ｄｅｇ]、散乱スリット（ＳＳ）１．００[ｄｅｇ]、受光スリット（ＲＳ）０．３０[ｄｅｇ]の条件で通常法により測定した。測定によって得られたＸ線回折図形の１１１回折線の観測半値幅[２θ]から、シェラーの式により結晶子径[ｎｍ]を算出した。

【００９７】

上記した実施例１～実施例３、比較例１～比較例３及び参考例における、触媒１[Ｌ]あたりに含まれるＰｔ量[ｇ／Ｌ]、Ｐｔ粒子径[ｎｍ]、Ｐｔの分散度及び耐熱試験後のＮＯ$_X$浄化率を下表２に示す。

【表２】

	調製方法	Pt量(g／L)	平均Pt粒子径(nm)	Pt分散度(%)	浄化率(%)
実施例1	逆ミセル法	0.3	4.6	59	72
実施例2	逆ミセル法	0.3	5.2	53	68
実施例3	逆ミセル法	0.7	5.4	51	85
比較例1	含浸法	0.3	1以下	76	43
比較例2	含浸法	0.7	1以下	73	73
比較例3	含浸法	1.4	1以下	65	93
参考例	逆ミセル法	1.4	6.1	44	95

【００９８】

ＴＥＭ－ＥＤＸ測定にて得られた結果より、実施例１で得られた粉末のＰｔ粒子径は４．６[ｎｍ]、実施例２で得られた粉末のＰｔ粒子径は５．２[ｎｍ]、実施例３で得られた粉末のＰｔ粒子径は５．４[ｎｍ]であった。また、比較例１～比較例３で得られた粉末のＰｔ粒子径は１[ｎｍ]以下（測定限界値以下）であった。なお、参考例で得られた粉末のＰｔ粒子径は６．１[ｎｍ]であった。このように逆ミセル法によって触媒を製造した場合には、含浸法により製造した場合と比較するとＰｔ粒子径が大きな触媒が得られた。

【００９９】

また、実施例１で得られた粉末の分散度は５９[％]、実施例２で得られた粉末の分散度は５３[％]、実施例３で得られた粉末の分散度は５１[％]であった。また、比較例１で得られた粉末の分散度は７６[％]、比較例２で得られた粉末の分散度は７３[％]、比較例３で得られた粉末の分散度は６５[％]であった。なお、参考例で得られた粉末の分散度は４４[％]であった。このように逆ミセル法によって触媒を製造した場合には、含浸法により製造した場合と比較すると触媒製造初期においてはＰｔ分散度は低かった。

【０１００】

そして、実施例１で得られた粉末の浄化率は７２[％]、実施例２で得られた粉末の浄化率は６８[％]、実施例３で得られた粉末の浄化率は８５[％]であった。また、比較例１で得られた粉末の浄化率は４３[％]、比較例２で得られた粉末の浄化率は７３[％]、比較例３で得られた粉末の浄化率は９３[％]であった。なお、参考例で得られた粉末の浄化率は９５[％]であった。図６に、逆ミセル法によって得られた触媒と、含浸法により得られた触媒のＰｔ使用量[ｇ／Ｌ]と浄化率[％]との関係を示す。

【０１０１】

図６のＡは、Ｐｔ使用量が１．４[ｇ／Ｌ]のときの浄化率[％]を示している。図６のＡをみると、逆ミセル法で触媒を製造した場合と含浸法で製造した場合とでは浄化率の値はほとんど変わらず、逆ミセル法により触媒を製造したことによる大きな効果はみられなか

った。また、図６のＢは、Ｐｔ使用量が０．７[ｇ／Ｌ]である実施例３と比較例２の値を示している。図６のＢの値を比較すると、逆ミセル法により触媒を製造した実施例３の方が高い浄化率が得られた。

【０１０２】

図６のＣは、Ｐｔ使用量が０．３[ｇ／Ｌ]である実施例１、実施例２及び比較例１のときの浄化率[％]を示している。図６のＣをみると、逆ミセル法により触媒を製造した実施例１及び実施例２とでは、同時析出工程と単独析出工程の順序が異なってはいるが、ほぼ同程度の浄化率が得られた。また、含浸法で製造した比較例１の値と比較すると、実施例１及び実施例２で得られた触媒の分散度は比較すると低い値であったが、実施例１及び実施例２で得られた触媒は顕著に高い浄化率を示した。

【０１０３】

このように、Ｐｔ使用量が０．７[ｇ／Ｌ]以下の場合には、逆ミセル法で触媒を製造したことによる大きな効果が得られ、耐熱性に優れた触媒が得られることがわかった。しかし、参考例で示したように、逆ミセル法により触媒を製造した場合であってもＰｔ使用量が多い場合には逆ミセル法で製造した場合と、含浸法で製造した場合との浄化率の大きな差はみられなかった。

【０１０４】

次に、図７に実施例１及び比較例１におけるＸＲＤのＸ線回折パターンを示す。また、実施例１及び比較例１で得られた試料に含まれるコバルトアルミネートの１１１回折線の半値幅[２θ]及びシェラーの式により算出した結晶子径[ｎｍ]を下表３に示す。

【表３】

サンプル	触媒調製法	半値幅(２θ)	結晶子径(nm)
実施例1	逆ミセル法	19.06	5.6
比較例1	含浸法	9.02	7.2

【０１０５】

図７より、実施例１及び比較例１共にスピネル化合物であるコバルトアルミネートの存在を示す１１１回折線が観測された。それぞれの１１１回折線の半値幅[２θ]の値を比較すると、実施例１では１９．０６であるのに対し、比較例１は９．０２と小さな値であった。また、結晶子径[ｎｍ]の値は、実施例１では５．６[ｎｍ]であり、比較例１と比較すると結晶子径が小く、結晶の配列が乱雑であると考えられた。このように、実施例１では結晶子が小さく結晶自体が乱雑であるため、結晶配列が揃っている場合とくらべ、結晶が動きにくく相転移が抑制されると考えられた。

【０１０６】

以上の結果より、貴金属量が０．７[ｇ／Ｌ]以下の少ない領域で逆ミセル法により触媒を製造した場合には、耐熱性に優れた触媒が得られることがわかった。

【図面の簡単な説明】

【０１０７】

【図１】（ａ）本発明に係る触媒の製造時の状態を示す概念的な部分断面図である。（ｂ）本発明の別の例に係る触媒の製造時の状態を示す概念的な部分断面図である。

【図２】本発明に係る触媒の製造方法を説明する工程図である。

【図３】（ａ）逆ミセルを示す説明図である。（ｂ）逆ミセル内で遷移金属の水酸化物と卑金属の水酸化物が同時に析出した状態を示す説明図である。（ｃ）逆ミセル内に貴金属の塩及び水が含有された状態を示す説明図である。（ｄ）逆ミセル内の貴金属が析出した状態を示す説明図である。（ｅ）逆ミセルを崩壊して得られた沈殿物を示す説明図である。（ｆ）得られた触媒を示す説明図である。

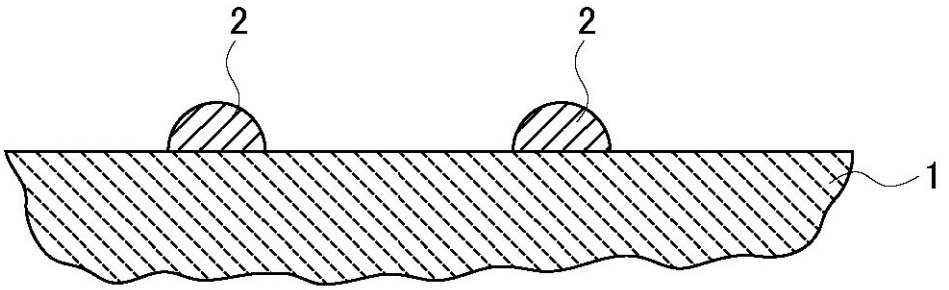
【図４】本発明に係る触媒の別の製造方法を説明する工程図である。

【図５】（ａ）逆ミセルを示す説明図である。（ｂ）逆ミセル内の貴金属が析出した状態を示す説明図である。（ｃ）逆ミセル内に遷移金属の塩、卑金属の塩及び水が含有された

状態を示す説明図である。（ｄ）逆ミセル内で遷移金属の水酸化物と卑金属の水酸化物が同時に析出した状態を示す説明図である。（ｅ）逆ミセルを崩壊して得られた沈殿物を示す説明図である。（ｆ）得られた触媒を示す説明図である。
【図６】白金の使用量と浄化率との関係を示す説明図である。
【図７】実施例１及び比較例１におけるＸＲＤの測定結果を表す図である。
【図８】従来の触媒の製造方法を説明する工程図である。
【図９】（ａ）担体である卑金属を示す説明図である。（ｂ）卑金属に遷移金属が担持した状態を示す説明図である。（ｃ）さらに卑金属に貴金属が担持した状態を示す説明図である。（ｄ）得られた触媒を示す説明図である。
【符号の説明】
【０１０８】
１　複合化合物
２　貴金属

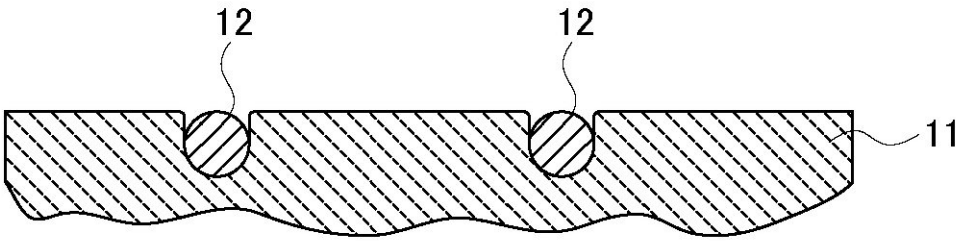
【図１】

(a)

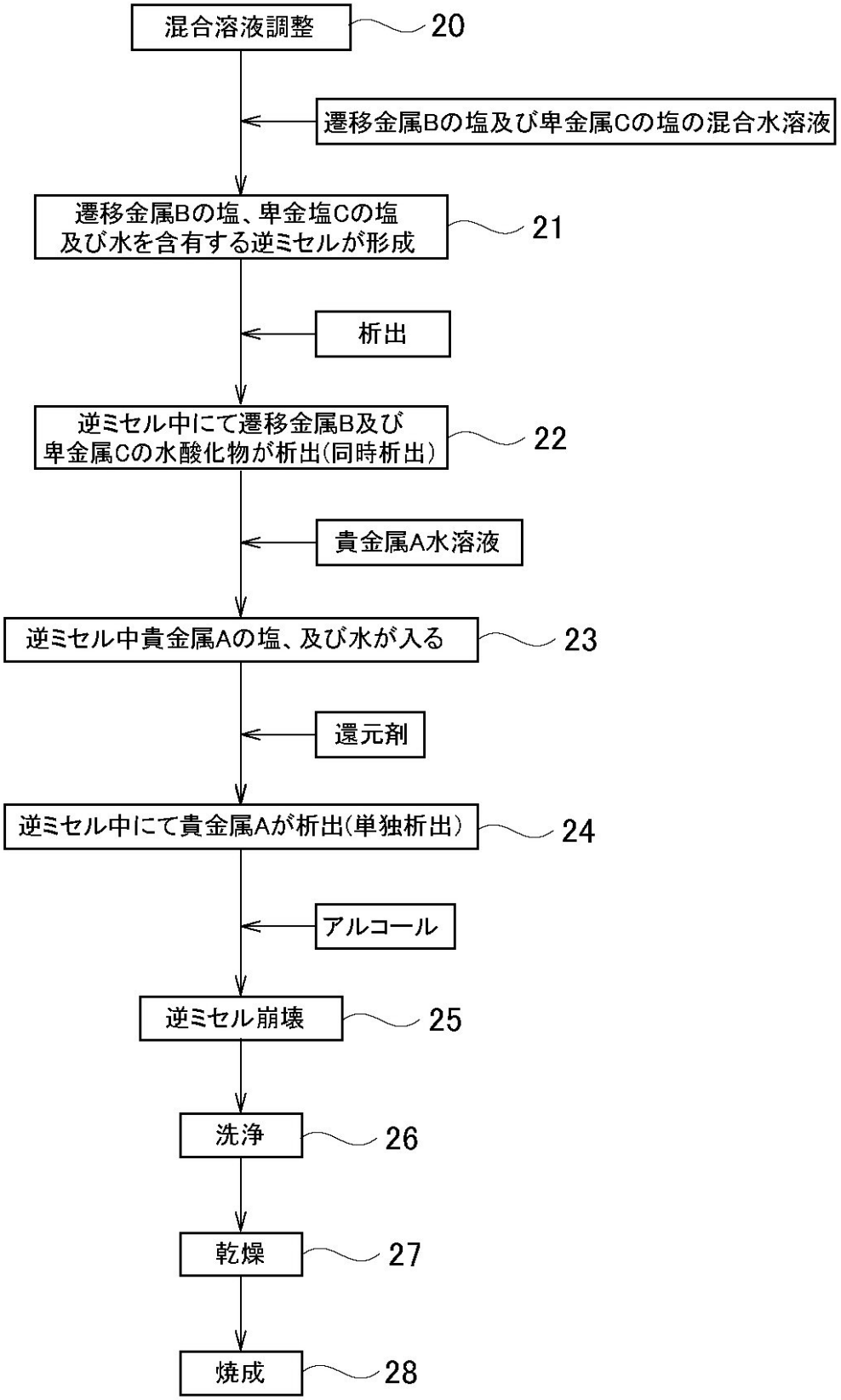


1:複合化合物
2:貴金属

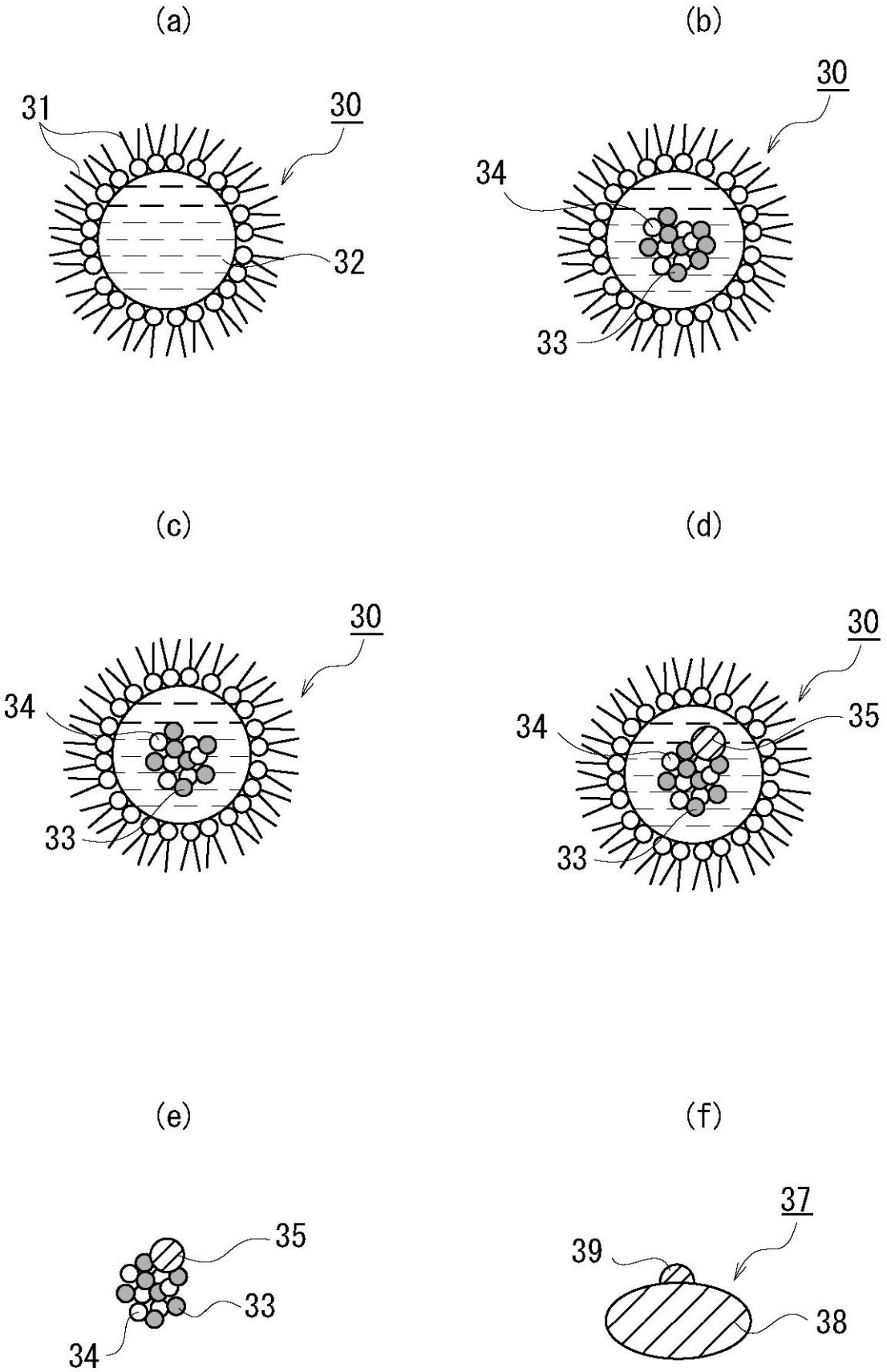
(b)



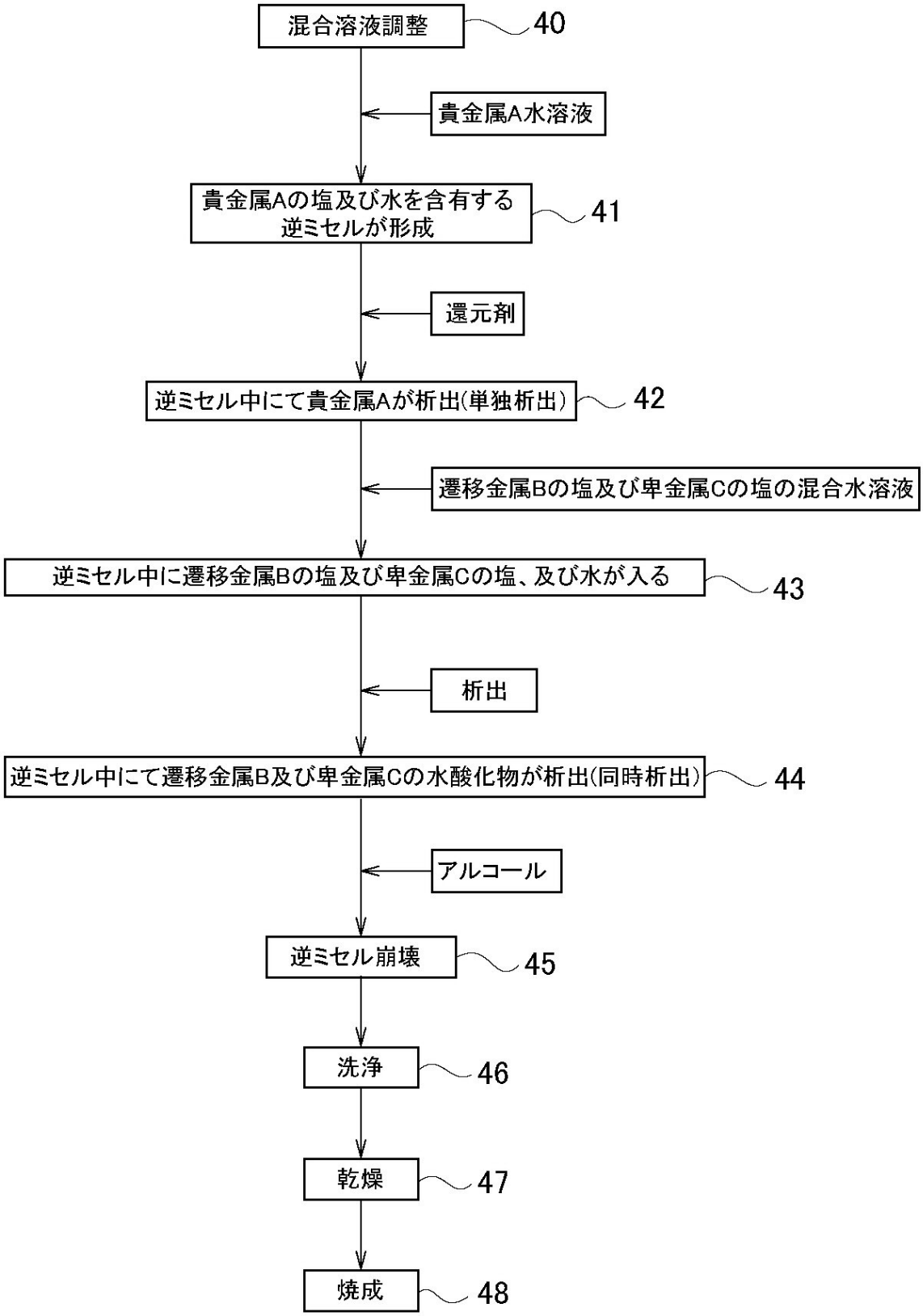
【図２】


混合溶液調整
20
遷移金属Bの塩及び卑金属Cの塩の混合水溶液
遷移金属Bの塩、卑金塩Cの塩
及び水を含有する逆ミセルが形成
21
析出
逆ミセル中にて遷移金属B及び
卑金属Cの水酸化物が析出(同時析出)
22
貴金属A水溶液
逆ミセル中貴金属Aの塩、及び水が入る
23
還元剤
逆ミセル中にて貴金属Aが析出(単独析出)
24
アルコール
逆ミセル崩壊
25
洗浄
26
乾燥
27
焼成
28

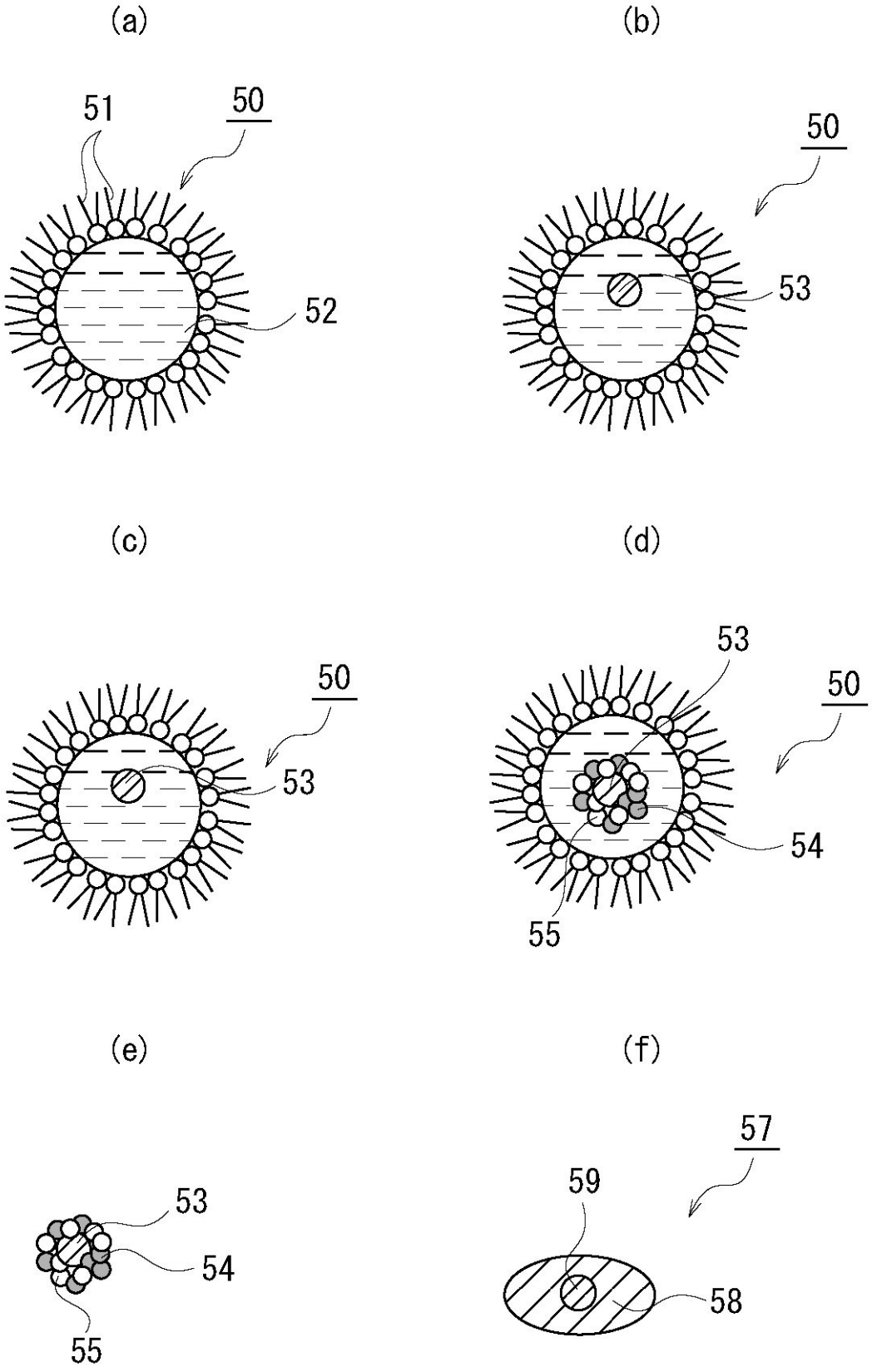
【図３】



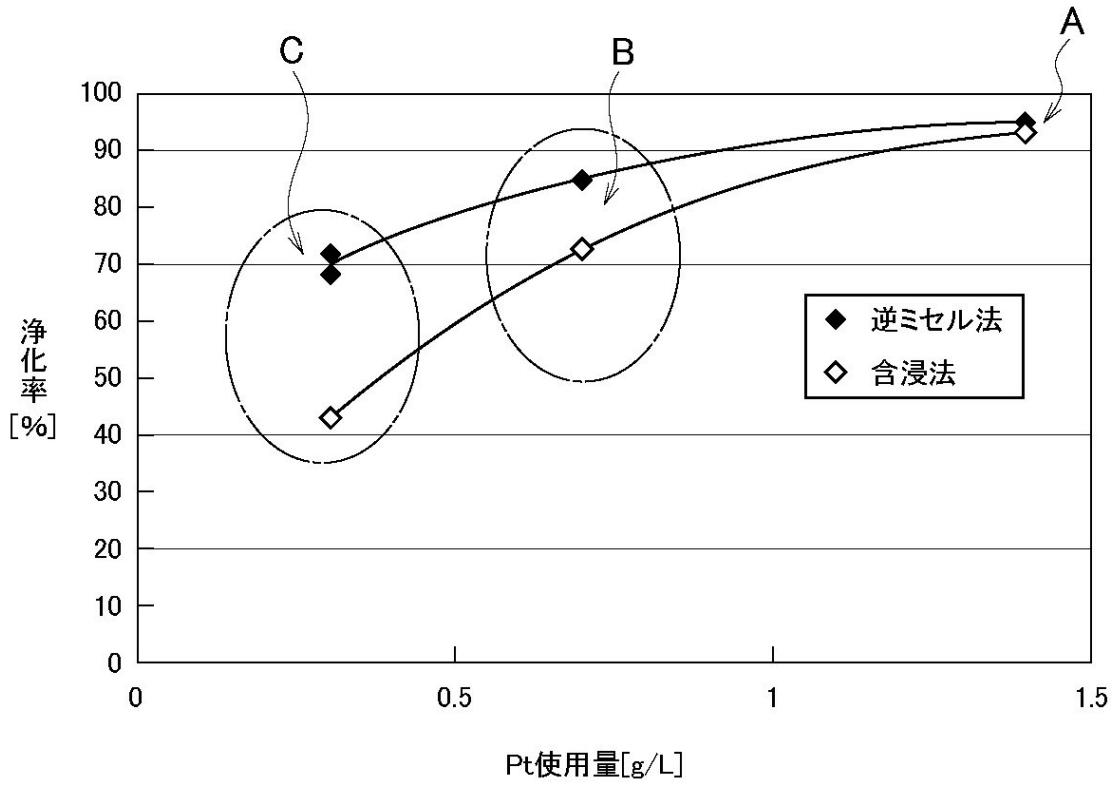
【図４】


混合溶液調整
40
貴金属A水溶液
貴金属Aの塩及び水を含有する
逆ミセルが形成
41
還元剤
逆ミセル中にて貴金属Aが析出(単独析出)
42
遷移金属Bの塩及び卑金属Cの塩の混合水溶液
逆ミセル中に遷移金属Bの塩及び卑金属Cの塩、及び水が入る
43
析出
逆ミセル中にて遷移金属B及び卑金属Cの水酸化物が析出(同時析出)
44
アルコール
逆ミセル崩壊
45
洗浄
46
乾燥
47
焼成
48

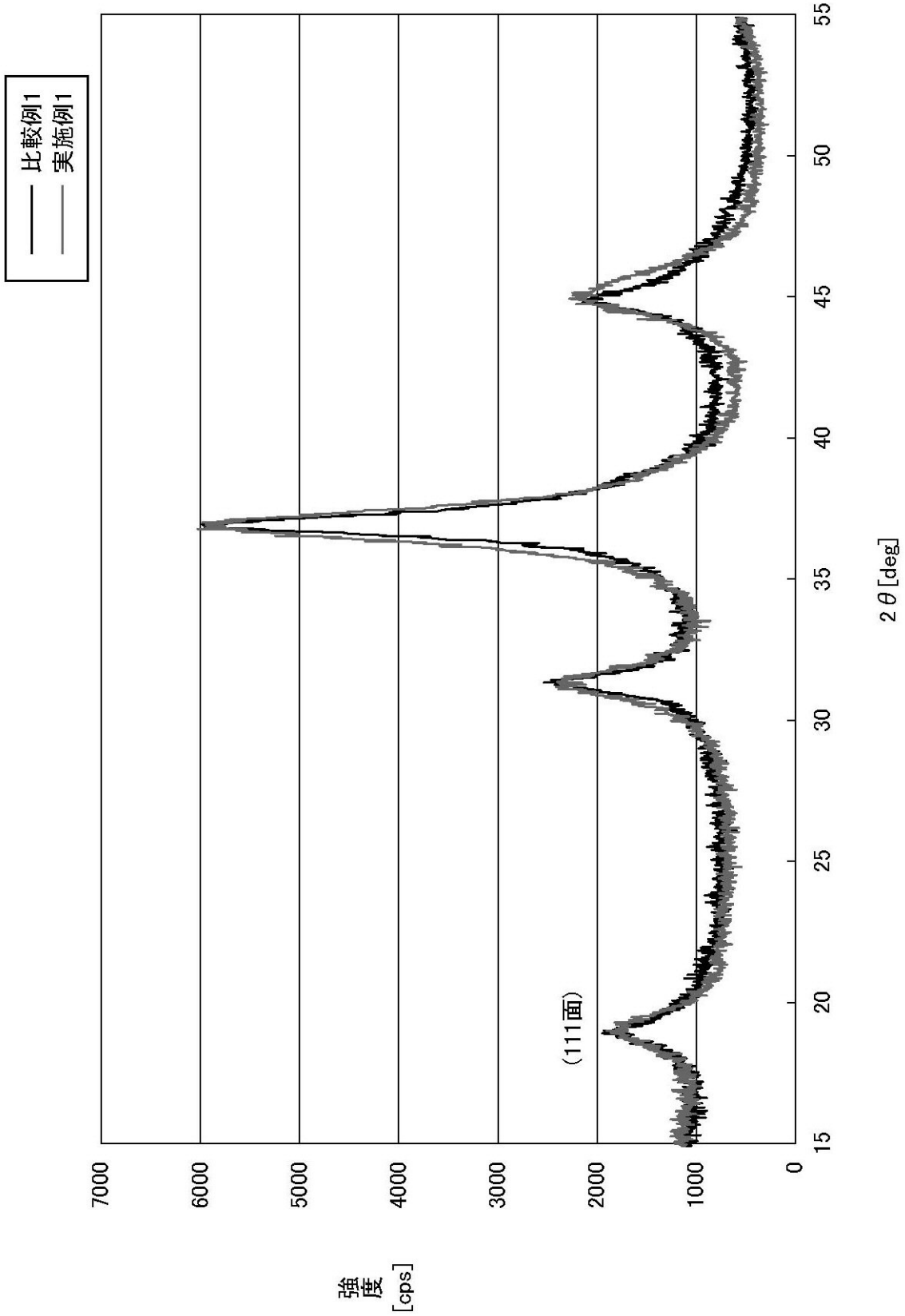
【図５】



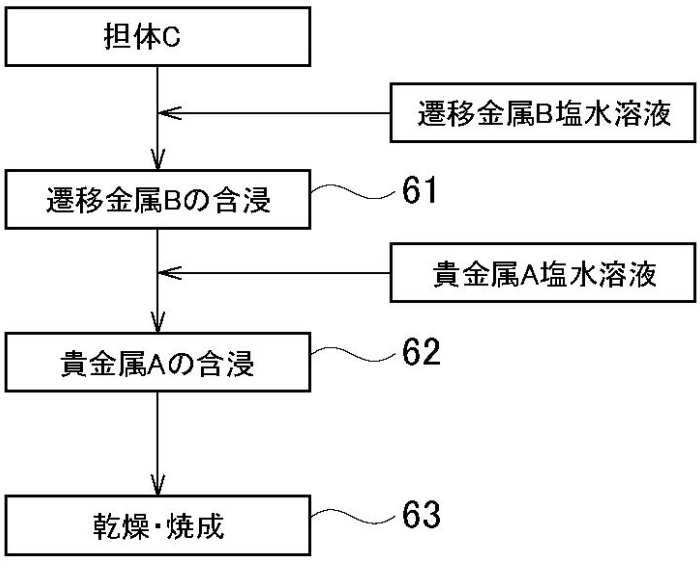
【図６】



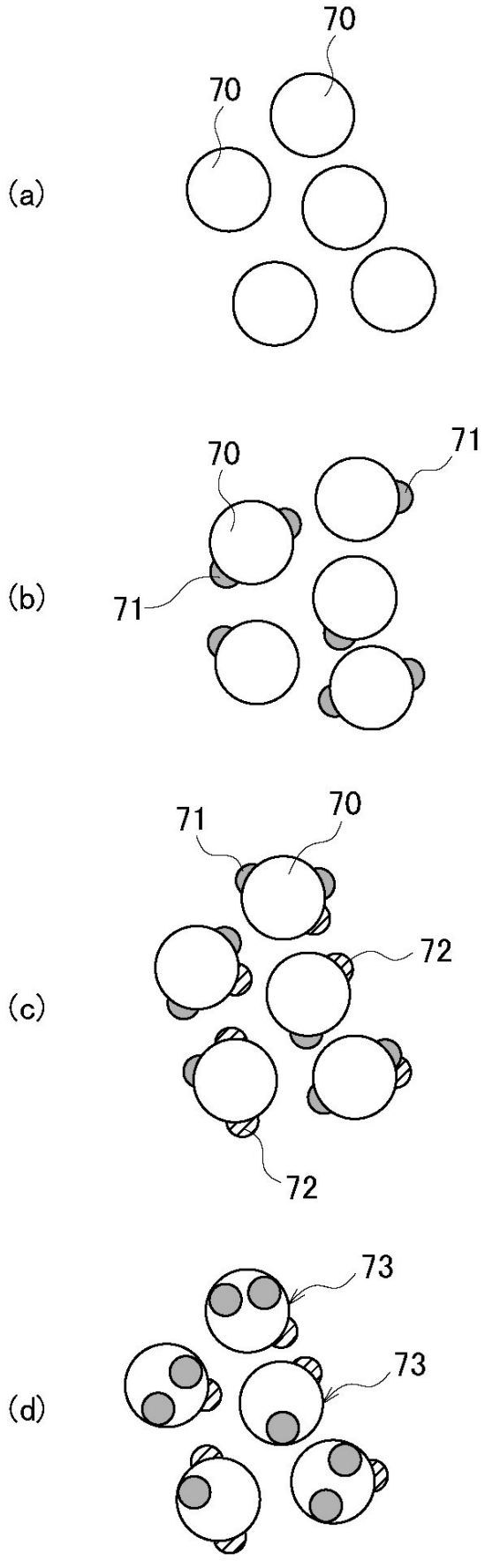
【図７】


比較例1
実施例1
(111面)
強度 [cps]
2θ [deg]
0
1000
2000
3000
4000
5000
6000
7000
15
20
25
30
35
40
45
50
55

【図８】



【図９】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
Ｂ０１Ｊ 37/16 (2006.01) Ｂ０１Ｊ 37/16

(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 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 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 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 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 田澤 俊樹

(56)参考文献 特開２００２－３５５５５８（ＪＰ，Ａ）
特開平１１－０５７４７３（ＪＰ，Ａ）
特開２００２－３６１０８６（ＪＰ，Ａ）
特開２００４－０１６８３８（ＪＰ，Ａ）
特開平１１－３１４０３５（ＪＰ，Ａ）
特開昭５９－２３０６３９（ＪＰ，Ａ）
特許第３２５１００９（ＪＰ，Ｂ２）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
Ｂ０１Ｊ ２１／００－３８／７４
Ｂ０１Ｄ ５３／８６，５３／９４
Ｆ０１Ｎ ３／００－３／３８