



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101848764 B

(45) 授权公告日 2013.08.28

(21) 申请号 200880114744.9

B01J 23/42(2006.01)

(22) 申请日 2008.11.07

B01J 23/63(2006.01)

F01N 3/10(2006.01)

(30) 优先权数据

2007-290743 2007.11.08 JP

2008-283480 2008.11.04 JP

(85) PCT申请进入国家阶段日

2010.05.05

(86) PCT申请的申请数据

PCT/JP2008/070336 2008.11.07

(87) PCT申请的公布数据

W02009/060950 JA 2009.05.14

(73) 专利权人 日产自动车株式会社

地址 日本神奈川县

(72) 发明人 内川文博 平本纯章 柴山晴彦

间生敬太

(74) 专利代理机构 北京林达刘知识产权代理事

务所(普通合伙) 11277

代理人 刘新宇 李茂家

(51) Int. Cl.

B01J 37/00(2006.01)

B01D 53/94(2006.01)

(56) 对比文件

CN 1819872 A, 2006.08.16, 权利要求 1, 9, 10.

JP 平 1-148342 A, 1989.06.09, 说明书第 1 页右栏第 2 ~ 9 行.

CN 1819872 A, 2006.08.16, 权利要求 1, 9, 10.

JP 平 1-148342 A, 1989.06.09, 说明书第 1 页右栏第 2 ~ 9 行.

EP 1795260 A1, 2007.06.13, 说明书第 5 页第 40 - 54 行.

审查员 王成荫

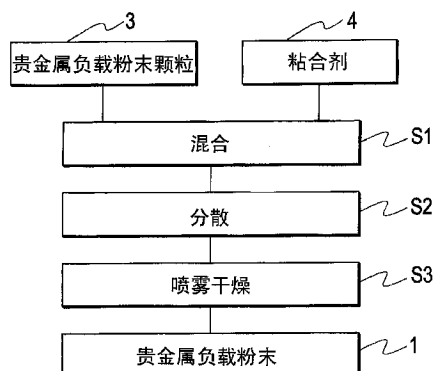
权利要求书1页 说明书16页 附图8页

(54) 发明名称

贵金属负载粉末的制造方法、贵金属负载粉末以及废气净化用催化剂

(57) 摘要

本发明通过如下方法来制造贵金属负载粉末(1):将贵金属负载粉末颗粒(3)与粘合剂(4)在液体中混合形成浆料(步骤S1),对该浆料施加振动使贵金属负载粉末颗粒(3)分散(步骤S2),然后在该贵金属负载粉末颗粒(3)处于分散的状态下将浆料喷雾干燥(步骤S3)。通过这样的方法制造的贵金属负载粉末(1)能够适当地形成用于废气流通的细孔,因此,能够提高废气净化性能。



1. 一种贵金属负载粉末的制造方法,其特征在于,将贵金属负载粉末颗粒与粘合剂在液体中混合形成浆料,

对该浆料施加振动使贵金属负载粉末颗粒分散,然后在该贵金属负载粉末颗粒处于分散的状态下将浆料喷雾干燥,

施加振动使得浆料中的贵金属负载粉末颗粒的分散度为 33%以上,

所述粘合剂使用以无机氧化物为主成分且平均粒径为贵金属负载粉末颗粒的 1/10 至 10 倍的范围内的粘合剂,贵金属负载粉末颗粒与粘合剂的混合比为 10 : 90 至 90 : 10 的范围内。

2. 根据权利要求 1 所述的贵金属负载粉末的制造方法,其特征在于,在施加振动之前的浆料中加入含 Ce 的氧化物粉末颗粒并混合。

3. 根据权利要求 1 或 2 所述的贵金属负载粉末的制造方法,其特征在于,对所述浆料施加超声波振动,使所述贵金属负载粉末颗粒分散。

4. 一种废气净化用催化剂,其特征在于,将包含通过权利要求 1 ~ 3 的任一项所述的制造方法制造的贵金属负载粉末的浆料涂布到耐火性无机载体上而形成有至少 1 层催化剂层。

贵金属负载粉末的制造方法、贵金属负载粉末以及废气净化用催化剂

技术领域

[0001] 本发明涉及贵金属负载粉末的制造方法、贵金属负载粉末以及废气净化用催化剂。

背景技术

[0002] 为了除去从内燃机排出的废气中所含的烃系化合物(HC)、一氧化碳(CO)、氮氧化物(NO_x)等有害物质,废气净化用催化剂正被广泛利用。

[0003] 废气净化用催化剂是如下得到的催化剂:在以氧化铝(Al_2O_3)等多孔无机材料为主成分的载体上负载铂(Pt)等贵金属颗粒而得到粉末,将该粉末涂覆到具有整体状(monolithic shape)或其它各种形状的陶瓷制或金属箔制的耐火性无机载体的内壁面上,层压1层或1层以上的、由此所形成的催化剂层。涂覆于耐火性无机载体上的贵金属负载粉末是平均粒径为 $1[\mu\text{m}] \sim 20[\mu\text{m}]$ 左右的颗粒,在粉末的表面和内部,对气体扩散性没有影响地分散负载有作为净化废气中的有害气体成分的活性中心的贵金属。

[0004] 对于这样的废气净化用催化剂,在涂覆层(催化剂层)中,孔径为 $0.1 \sim 20[\mu\text{m}]$ 的细孔占全部细孔容积的60%以上,孔径为 $10 \sim 20[\mu\text{m}]$ 的细孔占全部细孔容积的20%以上(专利文献1)。

[0005] 专利文献1:日本特开2002-191988号公报

发明内容

[0006] 发明要解决的问题

[0007] 负载有贵金属的粉末包括在多孔的无机粉末颗粒中负载有贵金属颗粒而成的一次颗粒或者该一次颗粒聚集形成的二次颗粒,粉末的平均粒径为 $1 \sim 20[\mu\text{m}]$ 左右。在这样的贵金属负载粉末中,具有废气净化作用的贵金属颗粒存在于贵金属负载粉末的内部和表面。在这里,由于在贵金属负载粉末内部能有效扩散气体的细孔非常少,废气难以通过细孔到达位于贵金属负载粉末内部的贵金属。因此,在存在于贵金属负载粉末的贵金属当中,位于粉末内部的贵金属,由于有害气体成分不能有效地到达,因而不能有效地发挥废气净化的功能。

[0008] 只要能在贵金属负载粉末的内部形成能有效扩散气体的细孔,就能够使粉末内部的贵金属有效地发挥废气净化的功能,但现在还没有在贵金属负载粉末的内部形成能有效扩散气体的细孔的方法。

[0009] 此外,若将负载有贵金属的化合物载体制成平均粒径为 $1[\mu\text{m}]$ 以下的颗粒而混合到含有粘合剂的浆料中,则由于化合物载体颗粒重新聚集,故而难以将化合物载体以彼此隔离的状态固定化。

[0010] 为了解决上述问题,作为本发明一个实施方案的贵金属负载粉末的制造方法,其要点在于,将贵金属负载粉末颗粒与粘合剂在液体中混合形成浆料,对该浆料施加振动使

贵金属负载粉末颗粒分散,然后在该贵金属负载粉末颗粒处于分散的状态下将浆料喷雾干燥。

[0011] 另外,作为本发明另一实施方案的贵金属负载粉末,其要点在于,其包含多个贵金属粉末颗粒和粘合剂,该多个贵金属负载粉末颗粒的平均粒径为 $1[\mu\text{m}]$ 以下。

[0012] 另外,作为本发明再一实施方案的废气净化用催化剂,其要点在于,将包含通过上述本发明的贵金属负载粉末的制造方法制造的贵金属负载粉末的浆料涂布到耐火性无机载体上而形成至少 1 层催化剂层。

[0013] 进一步地,作为本发明又一实施方案的废气净化用催化剂,其要点在于,其在耐火性无机载体上具备至少 1 层催化剂层,该催化剂层中包含上述本发明的贵金属负载粉末。

附图说明

[0014] 图 1 是说明本发明的贵金属负载粉末的制造方法的一个实例的流程图。

[0015] 图 2 是本发明的一个实施方案的贵金属负载粉末的模式图。

[0016] 图 3 是表示分散的浆料分散后的经过时间与贵金属负载粉末颗粒的分散度的关系的曲线图。

[0017] 图 4 是本实施方案的贵金属负载粉末的制造方法中所用的制造装置的一个实例的模式图。

[0018] 图 5 是以往的贵金属负载粉末的模式图。

[0019] 图 6 是表示努森扩散中细孔孔径与气体流量的关系的曲线图。

[0020] 图 7 是表示贵金属负载粉末的平均每个液滴的干燥时间与能有效扩散气体的细孔容积比的关系的曲线图。

[0021] 图 8 是表示贵金属负载粉末中能有效扩散气体的细孔容积比与废气净化用催化剂的耐久后的 HC 转化率的关系的曲线图。

[0022] 图 9 是表示浆料的分散度与耐久后的废气净化用催化剂的 Pt 微晶直径的关系的曲线图。

[0023] 图 10 是表示浆料的分散度与耐久后的废气净化用催化剂的 HC 转化率的关系的曲线图。

[0024] 图 11 是表示耐久后的废气净化用催化剂的 Pt 微晶直径与耐久后的废气净化用催化剂的 HC 转化率的关系的曲线图。

[0025] 图 12 是表示与贵金属负载粉末颗粒混合的粘合剂的粒径与废气净化用催化剂的耐久后的 Pt 微晶直径的关系的曲线图。

[0026] 图 13 是表示浆料的粘合剂量与耐久后的 Pt 微晶直径的关系的曲线图。

[0027] 图 14 是表示通过实施例 1 和实施例 10 与比较例 9 的比较所得的 Pt 负载粉末颗粒的粒径与能有效扩散气体的细孔容积比的关系的曲线图。

[0028] 图 15 是表示通过实施例 1 与比较例 1 的比较所得的 Pt 负载粉末颗粒的粒径与能有效扩散气体的细孔容积比的关系的曲线图。

具体实施方式

[0029] 以下,对本发明的贵金属负载粉末的制造方法、贵金属负载粉末以及废气净化用

催化剂的实施方案进行说明。

[0030] 图 1 是说明本发明的贵金属负载粉末的制造方法的一个实例的流程图。如图 1 所示,为了通过本发明实施方案的贵金属负载粉末的制造方法来制造贵金属负载粉末 1,首先,准备贵金属负载粉末颗粒 3 和粘合剂 4。作为贵金属,可以使用铂 (Pt)、铑 (Rh)、钯 (Pd) 等具有净化废气的催化剂作用的贵金属中的 1 种或 2 种以上。此外,对于负载贵金属的载体,可以使用氧化铝等多孔无机材料中的 1 种或 2 种以上。另外,对将贵金属负载于载体上的方法没有特别的限定,可以使用例如含浸法等。

[0031] 粘合剂可以使用例如以氧化铝为主成分的粘合剂。

[0032] 接着,将该贵金属负载粉末颗粒 3 和该粘合剂 4 在液体中混合形成浆料 (步骤 S1)。贵金属负载粉末颗粒 3 需要至少 1 种,也可以具备贵金属和 / 或负载粉末不相同的 2 种以上的贵金属负载粉末颗粒 3。此外,除了包含贵金属负载粉末颗粒 3 和粘合剂 4 以外,该浆料中还可以包含选自 Mn、Fe、Co、Ni、Y、Ba、Zr、La、Ce、Pr 和 Nd 的至少 1 种金属的氧化物。

[0033] 然后,对该浆料施加振动使浆料中的贵金属负载粉末颗粒 3 分散 (步骤 S2)。接着,在该浆料中的贵金属负载粉末颗粒 3 处于分散的状态下,将该浆料喷雾干燥 (步骤 S3)。由此来制造包含贵金属负载粉末颗粒 3 和粘合剂 4 的贵金属负载粉末 1。

[0034] 根据本发明实施方案的贵金属负载粉末的制造方法,通过采用喷雾干燥浆料 (步骤 S3) 使其急速干燥,可以在贵金属负载粉末 1 的内部形成能有效扩散气体的细孔。该细孔的形成使得粉末内部的贵金属也可以有效地用于废气的净化,因此,可以制造净化性能提高了的废气净化用催化剂。

[0035] 此外,在即将通过喷雾干燥 (步骤 S3) 使浆料急速干燥之前进行高分散处理 (步骤 S2),可以将贵金属负载粉末颗粒 3 在彼此隔离的状态下固定化。因此,可以制造即使在高温下长时间使用其催化剂性能的劣化也少的废气净化用催化剂。

[0036] 另外,通过将上述浆料的高分散处理与急速干燥组合,可以得到如图 2 所示的本发明实施方案的贵金属负载粉末。

[0037] 图 2 是本发明的贵金属负载粉末的一个实例的模式图。图 2(a) 示出了一个贵金属负载粉末,该贵金属负载粉末 1 是直径为 $1 \sim 20[\mu\text{m}]$ 左右的颗粒。贵金属负载粉末 1 形成有多个内部相通的细孔 2。该细孔 2 具有例如 $30 \sim 100[\text{nm}]$ 左右的细孔孔径。贵金属负载粉末 1 是由多个平均粒径为 $1[\mu\text{m}]$ 以下的贵金属负载粉末颗粒 3 聚集而成的二次颗粒构成的。也即,贵金属负载粉末 1 具有由贵金属负载粉末颗粒 3 聚集形成预定的细孔 2 的结构。

[0038] 将图 2(a) 的贵金属负载粉末 1 部分放大后的模式图示于图 2(b)。构成贵金属负载粉末 1 的贵金属负载粉末颗粒 3 是平均粒径为 $1[\mu\text{m}]$ 以下的微粒,各个贵金属负载粉末颗粒 3 通过粘合剂 4 而结合。在各个贵金属负载粉末颗粒 3 的表面上负载有贵金属颗粒 5。如图所示,微粒的贵金属负载粉末颗粒 3 通过粘合剂 4 而结合,形成作为二次颗粒的贵金属负载粉末 1,并且,该贵金属负载粉末 1 具有在该贵金属负载粉末 1 的内部相通的细孔孔径为 $30 \sim 100[\text{nm}]$ 左右的细孔 2。

[0039] 在用于制造图 2 所示的贵金属负载粉末的本发明的贵金属负载粉末的制造方法中,优选施加振动使浆料中的贵金属负载粉末颗粒的分散度为 33% 以上。由使用粒度分布

测定装置测得的浆料的分散测定结果和该浆料中所含的颗粒的平均粒径,按照下面的(1)式算出分散度。

[0040] [分散度](%) = [平均粒径] ÷ [分散状态测定结果] × 100

[0041] (1)

[0042] 此外,(1)式中的分散状态测定结果是指,刚经过高分散处理后的、贵金属负载粉末颗粒3与粘合剂4混合所得到的浆料的平均粒径,其一般通过动态光散射方式的粒度分布测定装置如下求出。

[0043] 取适量用超声波分散机高分散处理后的、贵金属负载粉末颗粒3与粘合剂4混合所得到的浆料作为样品,填充到透明池中。若混合状态下颗粒的大小不同,则其以不同的速度做布朗运动,因此若从透明池侧面照射激光,颗粒产生与其大小相对应的散射光。由该散射光的频率、强度算出浆料的平均粒径。

[0044] 在即将进行浆料的急速干燥之前,通过施加振动处理使其高分散成分散度为33%以上的状态,可以使贵金属负载粉末颗粒以彼此隔离的状态固定化。因此,在贵金属负载粉末颗粒之间不会发生贵金属的移动和颗粒的聚集以及生长。因此,可以制造不但贵金属表面积降低小而且催化剂性能的劣化也少的废气净化用催化剂。

[0045] 对于在液体中分散贵金属负载粉末颗粒的浆料,图3示出了其分散后的经过时间与贵金属负载粉末颗粒的分散度的关系的测定结果曲线图。如图3所示,在刚分散之后,随着时间的推移,贵金属负载粉末颗粒的分散度逐渐降低。

[0046] 另外,通过使即将干燥之前的分散度为33%以上的高分散状态,可以以理想的状态,即贵金属负载粉末颗粒彼此隔离的状态维持其结构,并使其固定化。

[0047] 用于使浆料成为高分散状态的振动的施加,可以使用浆料分散机。在这里,若使用高速搅拌机作为浆料分散机,则分散处理为批量处理方式,不能进行分散处理与急速干燥的连续处理,因而生产效率低。与此相对地,若使用超声波分散机作为浆料分散机,则可以进行高分散处理与急速干燥的连续处理,因而生产效率比使用高速搅拌机时高。因此,在本发明的贵金属负载粉末的制造方法中,为了施加振动,特别优选使用超声波分散机。

[0048] 喷雾干燥(步骤S3)优选在平均每个直径为1[mm]以下的液滴在1秒钟以内使水分蒸发的条件下进行。通过使浆料成为直径为1[mm]以下的液滴,平均每个液滴在1秒钟以内使水分蒸发,由此可以在贵金属负载粉末的内部形成大量能有效扩散气体的细孔。该细孔的形成使得粉末内部的贵金属也可以有效地用于废气的净化,因此,可以制造净化性能提高了的废气净化用催化剂。

[0049] 粘合剂优选使用以无机氧化物为主成分且平均粒径为贵金属负载粉末颗粒的1/10至10倍的范围内的粘合剂,贵金属负载粉末颗粒与粘合剂的混合比优选为10:90至90:10的范围内。与贵金属负载粉末颗粒混合的粘合剂使用以无机氧化物为主成分且平均粒径为贵金属负载粉末颗粒的1/10至10倍的范围内的粘合剂,该贵金属负载粉末颗粒与粘合剂的混合比为10:90至90:10的范围内,在即将进行浆料的急速干燥之前进行高分散处理,由此,可以将贵金属负载粉末颗粒以彼此隔离的状态固定化。因此,可以制造即使在高温下长时间使用,其催化剂性能的劣化也少的废气净化用催化剂。

[0050] 粘合剂的材料有例如氧化铝(Al_2O_3)、二氧化硅(SiO_2)、二氧化钛(TiO_2)、氧化锆(ZrO_2)等。

[0051] 在将贵金属负载粉末颗粒与粘合剂混合得到的浆料中,也可以包含如前述那样的选自 Mn、Fe、Co、Ni、Y、Ba、Zr、La、Ce、Pr 和 Nd 的至少 1 种金属的氧化物。其中,优选还添加含 Ce 的氧化物粉末颗粒。含 Ce 的氧化物具有助催化剂的功能,并且具有氧气吸放功能。因此,使用包含含 Ce 的氧化物的贵金属负载粉末颗粒制造的废气净化用催化剂能够提高废气净化性能。此外,该含 Ce 的氧化物粉末中也可以负载选自 Mn、Fe、Co、Ni、Y、Ba、Zr、La、Pr 和 Nd 的至少 1 种金属的氧化物和 / 或选自 Au、Pt、Ir、Os、Ag、Pd、Rh 和 Ru 的至少 1 种贵金属。

[0052] 接着,对本发明的贵金属负载粉末进行说明。如上面已使用图 2 进行的说明,贵金属负载粉末 1 由于具有在其内部相通的细孔 2,因此需要净化的废气能够充分地到达贵金属负载粉末 1 的内部,这样,存在于贵金属负载粉末 1 的内部的贵金属颗粒粉末颗粒 3 上所负载的贵金属颗粒 5 也能够进行净化,因此,提高了废气净化性能。

[0053] 本发明的贵金属负载粉末 1 可以通过上述的本发明的贵金属负载粉末的制造方法来制造。

[0054] 贵金属负载粉末 1 优选贵金属负载粉末颗粒的平均粒径为 $1[\mu\text{m}]$ 以下。通过使贵金属负载粉末颗粒的平均粒径为 $1[\mu\text{m}]$ 以下,在贵金属负载粉末的内部可以确保能有效扩散气体的细孔。更优选的是贵金属负载粉末颗粒的平均粒径为 $90[\text{nm}]$ 以上且 $550[\text{nm}]$ 以下。当贵金属负载粉末颗粒的平均粒径低于 $90[\text{nm}]$ 或超过 $550[\text{nm}]$ 时,均难以充分地确保能有效扩散气体的细孔。通过使贵金属负载粉末颗粒的平均粒径为 $90[\text{nm}]$ 以上且 $550[\text{nm}]$ 以下,可以在贵金属负载粉末的内部形成大量的能有效扩散气体的细孔。该细孔的形成使得粉末内部的贵金属也能够有效地用于废气的净化,因此,可以制造净化性能进一步提高了的废气净化用催化剂。

[0055] 贵金属负载粉末颗粒的微细化可以采用使用了粉碎介质的湿式粉碎机,但不限于粉碎加工。

[0056] 贵金属负载粉末 1 优选为,粘合剂使用以无机氧化物为主成分且平均粒径为贵金属负载粉末颗粒的 $1/10$ 至 10 倍的范围内的粘合剂,贵金属负载粉末颗粒与粘合剂的混合比为 $10:90 \sim 90:10$ 的范围内。

[0057] 本发明的贵金属负载粉末 1 还可以包含含 Ce 的氧化物粉末颗粒。通过还包含含 Ce 的氧化物粉末颗粒,可以提高废气净化用催化剂的净化特性。

[0058] 本实施方案贵金属负载粉末的制造方法中所使用的制造装置的一个实例的模式图示于图 4。该贵金属负载粉末的制造装置包括,对浆料施加振动进行高分散处理的浆料分散机 50 和将通过该浆料分散机高分散化所得到的浆料喷雾干燥的瞬间干燥装置 60。

[0059] 在图 4 中,贵金属负载粉末用容器 10 内装有贵金属负载粉末颗粒浆料 11,并粘合剂用容器 20 内装有粘合剂浆料 21。贵金属负载粉末颗粒浆料 11 中的贵金属负载粉末经过负载贵金属的工序和微细化工序而制成平均粒径为 $1[\mu\text{m}]$ 以下的粉末。此外,如前所述,粘合剂浆料 21 中的粘合剂具有与贵金属负载粉末颗粒浆料 11 中的贵金属负载粉末颗粒的粒径相对应的粒径。贵金属负载粉末用容器 10 和粘合剂用容器 20 分别具有搅拌部件,用于抑制装在容器中的贵金属负载粉末颗粒浆料 11、粘合剂浆料 21 的聚集。

[0060] 贵金属负载粉末颗粒浆料 11 通过泵 30 供给到混合机 40,同样地,粘合剂浆料 21 也通过泵 30 供给到该混合机 40,通过该混合机 40 形成贵金属负载粉末颗粒与粘合剂混合

而成的浆料。将贵金属负载粉末颗粒浆料 11 与粘合剂浆料 21 的混合比调节到上述适当的范围。

[0061] 通过混合机 40 混合的贵金属负载粉末颗粒浆料 11 和粘合剂浆料 21 被导入到浆料分散机 50 中。该浆料分散机 50 优选为图中作为浆料分散机 50 而示出的超声波分散机, 通过浸在浆料中的超声波振动器 51 对浆料施加振动, 使浆料中的贵金属负载粉末颗粒和粘合剂均匀地分散。通过超声波分散机, 可以使浆料中的分散度为 33% 以上。

[0062] 由浆料分散机 50 充分分散的状态的浆料通过泵供给到瞬间干燥装置 60, 通过瞬间干燥装置 60 在短时间内干燥。该瞬间干燥装置 60 是将浆料制成直径为 1[mm] 以下的液滴并使得平均每个这样的液滴在 10 秒钟以内使水分蒸发的装置。瞬间干燥装置 60 优选喷雾干燥装置。在喷雾干燥装置中, 图中作为瞬间干燥装置 60 而示出的喷雾干燥器是这样的装置, 在干燥室上部具备将从浆料分散机 50 导入的浆料喷出的雾化器 61, 在规定的高温气氛中, 通过雾化器 61 前端的转盘 62 高速旋转, 将浆料进行微粒化喷雾, 而使从雾化器 61 上部供给的浆料喷雾干燥。转盘式雾化器由于对液滴直径、干燥室内温度的控制特别容易, 可以得到均质的粉末, 因而适合用于制造本发明的贵金属负载粉末。此外, 雾化器也可以是能够使浆料微粒化喷雾的喷嘴式雾化器。通过使用这样的瞬间干燥装置 60 进行急速干燥, 可以形成由贵金属负载粉末颗粒和粘合剂构成的贵金属负载粉末。

[0063] 浆料分散机 50 是超声波分散机, 瞬间干燥装置 60 是喷雾干燥器, 这样的组合可以进行分散处理和急速干燥的连续处理, 在生产效率高这一点上, 作为制造装置, 是理想的组合。

[0064] 将本发明的包含贵金属负载粉末的浆料涂布到耐火性无机载体上, 形成至少 1 层催化剂层, 由此来制造本发明的废气净化用催化剂。

[0065] 这种本发明废气净化用催化剂是, 将包含通过本发明的贵金属负载粉末的制造方法制造的贵金属负载粉末的浆料涂布到耐火性无机载体上形成的至少 1 层催化剂层, 或者是, 在耐火性无机载体上具有至少 1 层催化剂层, 该催化剂层包含本发明的贵金属负载粉末。

[0066] 为了表明如图 2 所示的本发明的实施方案的贵金属负载粉末的优越性, 作为比较, 将以往的贵金属负载粉末的模式图示于图 5。图 5 所示的贵金属负载粉末 100 在平均粒径为 1 ~ 20[μm] 左右的贵金属负载粉末 100 的内部的气体流通不良部分存在贵金属颗粒 300, 并且在贵金属负载粉末 100 的表面形成有贵金属颗粒 500。因此, 由于需要净化的废气不能充分地到达, 贵金属颗粒 300 不能有效地发挥净化废气的功能。与此相对地, 如图 2 所示, 本实施方案的贵金属负载粉末 1 形成有直到贵金属负载粉末 1 的内部的能有效扩散气体的细孔 2, 使得粉末内部的贵金属也能有效地发挥作用。这一点可以由图 5 和图 2 所示的粉末结构的差异清楚地看出。

实施例

[0067] 以下, 基于实施例具体地说明本发明。

[0068] < 实施例 1 >

[0069] 将 Pt 负载粉末粉碎至平均粒径为 150[nm], 制成 Pt 负载粉末颗粒。负载 Pt 的粉末的材料使用氧化铝 (Al_2O_3)。此外, Pt 负载粉末的粉碎采用使用了粉碎介质的湿式粉碎

机。

[0070] 将Pt负载粉末颗粒与粘合剂按照重量比50 : 50混合,制成固体成分浓度为10%左右的浆料。在这里,粘合剂使用以氧化铝为主成分且平均粒径为Pt负载粉末颗粒的1/2的粘合剂。

[0071] 在即将对Pt负载粉末颗粒与粘合剂混合所得到的浆料进行干燥之前,使浆料的分散度为91%。分散如下进行:在瞬间干燥装置之前配置超声波分散机,调节至高分散输出功率以达到目标分散度而使浆料进行分散,并在高分散处理后的1分钟以内供给到瞬间干燥装置。在这里,为了算出分散度,使用动态光散射方式的粒度分布测定装置进行测定,分散度按照下式(1)算出。

[0072] $[\text{分散度}](\%) = [\text{平均粒径}] \div [\text{分散状态测定结果}] \times 100$

[0073] (1)

[0074] 接着,将Pt负载粉末颗粒与粘合剂混合,将经过高分散处理的浆料在液滴状态下瞬间干燥。浆料的干燥使用作为瞬间干燥装置的喷雾干燥装置,调整施加的热量和浆料处理速度,使入口温度为350度,出口温度为140度。在这里,液滴的平均粒径为约10[μm]。

[0075] 将干燥浆料所得的粉末在550℃下加热处理3小时。使用马弗炉进行加热处理。由此得到Pt负载粉末(粉末A)。

[0076] 测定所得粉末的细孔分布,按照下式(2)算出颗粒内部能有效扩散气体的细孔容积比。

[0077] $[\text{能有效扩散气体的细孔容积比}] = [30 \sim 100\text{nm 细孔容积}] / [\text{粉末容积}]$ (2)

[0078] 式(2)中,低于100[nm]的细孔内的气体扩散被称作努森扩散(Knudsen diffusion),用式(3)表示。

[0079] $q = (4/3) \cdot r \varepsilon (2RT/\pi M)^{1/2} \cdot \{(p_1 - p_2)/(l \cdot RT)\}$ (3)

[0080] 这里,q是单位面积、单位时间的气体流量,r是细孔的半径,ε是孔隙率,R是气体常数,T是绝对温度,M是气体的分子量,p₁、p₂是细孔两侧的气体压力,l是细孔的长度。

[0081] 若将努森扩散中细孔孔径与气体流量的关系用曲线图表示,则如图6所示。从图6可知,粉末细孔中30 ~ 100[nm]的细孔能有效扩散气体。因此,如式(2)那样地定义能有效扩散气体的细孔容积比。

[0082] 实施例1中,上述能有效扩散气体的细孔容积比为23.8%。

[0083] < 实施例2 >

[0084] 实施例2是使用了实施例1的贵金属负载粉末的废气净化用催化剂的例子。

[0085] 将加入了98.2g实施例1中制得的粉末A、13.5g氧化铝溶胶和177.6g水、10.8g 10%硝酸水溶液的浆料,采用使用了粉碎介质的湿式粉碎机进行粉碎,得到平均粒径为3[μm]的浆料(浆料A)。

[0086] 将该浆料A涂覆在陶瓷制蜂窝载体上、干燥,然后在400℃下烧结1时间,制成催化剂(催化剂A)。

[0087] 对该催化剂A进行耐久试验。耐久试验如下进行:将催化剂A安装到排气量为3500cc的汽油发动机的排气系统中,使催化剂入口温度为900℃,运行30小时。

[0088] 对于耐久后的催化剂A,将催化剂安装到排气量为3500cc的汽油发动机的排气系

统中,在催化剂入口温度为 400℃下的转化率按照下式求得。

[0089] $\text{HC 转化率}(\%) = [(\text{催化剂入口 HC 浓度}) - (\text{催化剂出口 HC 浓度})] / (\text{催化剂入口 HC 浓度}) \times 100$

[0090] 这时,HC 转化率为 44%,处于在本评价条件下为实现目标性能(平成 17 年废气规定值 -75%)所必要的转化率(40%)以上。

[0091] 对耐久后的催化剂 A,从催化剂涂覆层提取粉末,根据 Pt(111) 的 XRD 反射峰半值宽度算出微晶直径。这时,微晶直径为 12[nm]。

[0092] < 实施例 3>

[0093] 实施例 3 是含 Ce 的贵金属负载粉末和使用它的废气净化用催化剂的例子。

[0094] 将负载浓度为实施例 1 的 2 倍的 Pt 负载粉末粉碎至平均粒径为 150[nm],制成 Pt 负载粉末颗粒。负载 Pt 的粉末的材料使用氧化铝 (Al_2O_3)。此外,Pt 负载粉末的粉碎采用了粉碎介质的湿式粉碎机。

[0095] 此外,将含 Ce 的氧化物粉末粉碎至平均粒径为 150[nm],制成含 Ce 的氧化物粉末颗粒。含 Ce 的氧化物粉末的粉碎采用了粉碎介质的湿式粉碎机。此外,也可以在该含 Ce 的氧化物粉末上负载选自 Mn、Fe、Co、Ni、Y、Ba、Zr、La、Pr 和 Nd 的至少 1 种金属的氧化物和 / 或选自 Au、Pt、Ir、Os、Ag、Pd、Rh 和 Ru 的至少 1 种贵金属。

[0096] 将上述 Pt 负载粉末颗粒、上述含 Ce 的氧化物粉末颗粒与粘合剂按照重量比 25 : 25 : 50 混合,得到固体成分浓度为 10%左右的浆料。在这里,粘合剂使用以氧化铝为主成分且平均粒径为 Pt 负载粉末颗粒的 10 倍的粘合剂。

[0097] 在即将干燥 Pt 负载粉末颗粒和含 Ce 的氧化物粉末颗粒与粘合剂混合所得到的浆料之前,使浆料的分散度为 91%。分散如下进行:在瞬间干燥装置之前配置超声波分散机,调节至高分散输出功率以达到目标分散度,并在高分散处理后的 1 分钟以内供给到瞬间干燥装置。在这里,为了算出分散度,使用动态光散射方式的粒度分布测定装置进行测定,分散度按照前面的式 (1) 算出。

[0098] 从高分散处理后的浆料的干燥到加热处理,都与实施例 1 相同。由此得到 Pt 负载粉末(粉末 B)。

[0099] 测定所得粉末的细孔分布,按照前面的式 (2) 算出颗粒内部能有效扩散气体的细孔容积比。这时,能有效扩散气体的细孔容积比为 23.8%。

[0100] 从包含粉末 B 的浆料(浆料 B)的制作,到涂覆、干燥、烧结制成催化剂(催化剂 B),都与实施例 2 相同。

[0101] 对该催化剂 B 进行耐久试验。耐久试验如下进行:将催化剂 B 安装到排气量为 3500cc 的汽油发动机的排气系统中,使催化剂入口温度为 900℃,运行 30 小时。

[0102] 对于耐久后的催化剂 B,将催化剂安装到排气量为 3500cc 的汽油发动机的排气系统中,在催化剂入口温度为 400℃下的转化率按照下式求得。

[0103] $\text{HC 转化率}(\%) = [(\text{催化剂入口 HC 浓度}) - (\text{催化剂出口 HC 浓度})] / (\text{催化剂入口 HC 浓度}) \times 100$

[0104] 这时,HC 转化率为 46%,其处于在本评价条件下为实现目标性能(平成 17 年废气规定值 -75%)所必要的转化率(40%)以上。

[0105] < 实施例 4>

[0106] 实施例 4 是浆料的分散度与实施例 1 和 2 不同的例子。

[0107] 直到制作出 Pt 负载粉末颗粒与粘合剂的混合浆料,都与实施例 1 相同。

[0108] 在即将干燥 Pt 负载粉末颗粒与粘合剂混合所得到的浆料之前,使浆料的分散度为 50%。分散如下进行:在瞬间干燥装置之前配置超声波分散机,调节至高分散输出功率以达到目标分散度,并在高分散处理后的 1 分钟以内供给到瞬间干燥装置。在这里,为了算出分散度,使用动态光散射方式的粒度分布测定装置进行测定,分散度按照前面的式 (1) 算出。

[0109] 从高分散处理后的浆料的干燥到加热处理,都与实施例 1 相同。由此得到 Pt 负载粉末 (粉末 C)。

[0110] 从包含粉末 C 的浆料 (浆料 C) 的制作,到涂覆、干燥、烧结制成催化剂 (催化剂 C),都与实施例 2 相同。

[0111] 对该催化剂 C 进行耐久试验。耐久试验如下进行:将催化剂 C 安装到排气量为 3500cc 的汽油发动机的排气系统中,使催化剂入口温度为 900℃,运行 30 小时。

[0112] 对于耐久后的催化剂 C,将催化剂安装到排气量为 3500cc 的汽油发动机的排气系统中,在催化剂入口温度为 400℃ 下的转化率按照下式求得。

[0113] $\text{HC 转化率}(\%) = [(\text{催化剂入口 HC 浓度}) - (\text{催化剂出口 HC 浓度})] / (\text{催化剂入口 HC 浓度}) \times 100$

[0114] 这时,HC 转化率为 42%,其处于在本评价条件下为实现目标性能 (平成 17 年废气规定值 -75%) 所必要的转化率 (40%) 以上。

[0115] < 实施例 5 >

[0116] 实施例 5 是浆料的分散度与实施例 1 和 2 不同的例子。

[0117] 直到制作出 Pt 负载粉末颗粒与粘合剂的混合浆料都与实施例 1 相同。

[0118] 在即将干燥 Pt 负载粉末颗粒与粘合剂混合所得到的浆料之前,浆料的分散度为 33%。分散如下进行:在瞬间干燥装置之前配置高速搅拌机,调整搅拌叶片的转速以达到目标分散度,并在高速搅拌处理后的 1 分钟以内供给到瞬间干燥装置。在这里,为了算出分散度,使用动态光散射方式的粒度分布测定装置进行测定,分散度按照前面的式 (1) 算出。

[0119] 从高速搅拌处理后的浆料的干燥到加热处理,都与实施例 1 相同。由此得到 Pt 负载粉末 (粉末 D)。

[0120] 从包含粉末 D 的浆料 (浆料 D) 的制作,到涂覆、干燥、烧结制成催化剂 (催化剂 D),都与实施例 2 相同。

[0121] 对该催化剂 D 进行耐久试验。耐久试验如下进行:将催化剂 D 安装到排气量为 3500cc 的汽油发动机的排气系统中,使催化剂入口温度为 900℃,运行 30 小时。

[0122] 对于耐久后的催化剂 D,将催化剂安装到排气量为 3500cc 的汽油发动机的排气系统中,在催化剂入口温度为 400℃ 下的转化率按照下式求得。

[0123] $\text{HC 转化率}(\%) = [(\text{催化剂入口 HC 浓度}) - (\text{催化剂出口 HC 浓度})] / (\text{催化剂入口 HC 浓度}) \times 100$

[0124] 这时,HC 转化率为 40%,其处于在本评价条件下为实现目标性能 (平成 17 年废气规定值 -75%) 所必要的转化率 (40%) 以上。

[0125] 对于耐久后的催化剂 D,从催化剂涂覆层提取粉末,从 Pt(111) 的 XRD 反射峰半值

宽度算出微晶直径。这时,微晶直径为 15[nm]。

[0126] < 实施例 6>

[0127] 实施例 6 是浆料的干燥时间与实施例 1 不同的例子。

[0128] 直到制作出 Pt 负载粉末颗粒与粘合剂的混合浆料都与实施例 1 相同。

[0129] 在即将干燥 Pt 负载粉末颗粒与粘合剂混合所得到的浆料之前,使浆料的分散度为 91%。分散如下进行:在瞬间干燥装置之前配置超声波分散机,调节至高分散输出功率以达到目标分散度,并在高分散处理后的 1 分钟以内供给到瞬间干燥装置。在这里,为了算出分散度,使用动态光散射方式的粒度分布测定装置进行测定,分散度按照前面的式 (1) 算出。

[0130] 接着,将 Pt 负载粉末颗粒与粘合剂混合,将经高分散处理 的浆料的平均每个液滴在 1 秒以内干燥。浆料的干燥使用作为瞬间干燥装置的喷雾干燥装置,调整施加热量和浆料处理速度使得入口温度为 200 度,出口温度为 70 度。在这里,液滴的平均粒径为约 120[μm]。

[0131] 将干燥浆料所得的粉末在 550℃下加热处理 3 小时。使用马弗炉进行加热处理。由此得到 Pt 负载粉末(粉末 E)。

[0132] 测定所得粉末的细孔分布,按照前面的式 (2) 算出颗粒内部能有效扩散气体的细孔容积比。这时,能有效扩散气体的细孔容积比为 22.0%。

[0133] < 实施例 7>

[0134] 实施例 7 是使用了实施例 6 的贵金属负载粉末的废气净化用催化剂的例子。

[0135] 从包含粉末 E 的浆料(浆料 E)的制作,到涂覆、干燥、烧结制成催化剂(催化剂 E),都与实施例 2 相同。

[0136] 对该催化剂 E 进行耐久试验。耐久试验如下进行:将催化剂 E 安装到排气量为 3500cc 的汽油发动机的排气系统中,使催化剂入口温度为 900℃,运行 30 小时。

[0137] 对于耐久后的催化剂 E,将催化剂安装到排气量为 3500cc 的汽油发动机的排气系统中,在催化剂入口温度为 400℃下的转化率按照下式求得。

[0138] $\text{HC 转化率}(\%) = [(\text{催化剂入口 HC 浓度}) - (\text{催化剂出口 HC 浓度})] / (\text{催化剂入口 HC 浓度}) \times 100$

[0139] 这时,HC 转化率为 40%,其处于在本评价条件下为实现目标性能(平成 17 年废气规定值 -75%)所必要的转化率(40%)以上。

[0140] < 实施例 8>

[0141] 实施例 8 是粘合剂的粒径与实施例 1 和 2 不同的例子。

[0142] 将 Pt 负载粉末粉碎至平均粒径为 150[nm],制成 Pt 负载粉末 颗粒。负载 Pt 的粉末材料使用氧化铝(Al_2O_3)。此外,Pt 负载粉末的粉碎采用使用了粉碎介质的湿式粉碎机。

[0143] 将 Pt 负载粉末颗粒与粘合剂按照重量比 50 : 50 混合,制成固体成分浓度为 10%左右的浆料。在这里,粘合剂使用以氧化铝为主成分且平均粒径为 Pt 负载粉末颗粒的 10 倍的粘合剂。

[0144] 在即将干燥 Pt 负载粉末颗粒与粘合剂混合所得到的浆料之前,使浆料的分散度为 91%。分散如下进行:在瞬间干燥装置之前配置超声波分散机,调节至高分散输出功率以达到目标分散度,并在高分散处理后的 1 分钟以内供给到瞬间干燥装置。在这里,为了

算出分散度,使用动态光散射方式的粒度分布测定装置进行测定,分散度按照前面的式(1)算出。

[0145] 从高分散处理后的浆料的干燥到加热处理,都与实施例 1 相同。由此得到 Pt 负载粉末(粉末 F)。

[0146] 从包含粉末 F 的浆料(浆料 F)的制作,到涂覆、干燥、烧结制成催化剂(催化剂 F),都与实施例 2 相同。

[0147] 对该催化剂 F 进行耐久试验。耐久试验如下进行:将催化剂 F 安装到排气量为 3500cc 的汽油发动机的排气系统中,使催化剂入口温度为 900℃,运行 30 小时。

[0148] 对于耐久后的催化剂 F,从催化剂涂覆层提取粉末,由 Pt(111) 的 XRD 反射峰半值宽度算出微晶直径。这时,微晶直径为 15[nm]。

[0149] < 实施例 9>

[0150] 实施例 9 是贵金属负载粉末颗粒与粘合剂的混合比与实施例 1 和 2 不同的例子。

[0151] 将 Pt 负载粉末粉碎至平均粒径为 150[nm],制成 Pt 负载粉末颗粒。负载 Pt 的粉末材料使用氧化铝(Al_2O_3)。此外,Pt 负载粉末的粉碎采用使用了粉碎介质的湿式粉碎机。

[0152] 将 Pt 负载粉末颗粒与粘合剂按照重量比 90 : 10 混合,制成固体成分浓度为 10% 左右的浆料。在这里,粘合剂使用以氧化铝为主成分且平均粒径为 Pt 负载粉末颗粒的 1/2 的粘合剂。

[0153] 在即将干燥 Pt 负载粉末颗粒与粘合剂混合所得到的浆料之前,使浆料的分散度为 91%。分散如下进行:在瞬间干燥装置之前配置超声波分散机,调节至高分散输出功率以达到目标分散度,并在高分散处理后的 1 分钟以内供给到瞬间干燥装置。在这里,为了算出分散度,使用动态光散射方式的粒度分布测定装置进行测定,分散度按照前面的式(1)算出。

[0154] 从高分散处理后的浆料的干燥到加热处理,都与实施例 1 相同。由此得到 Pt 负载粉末(粉末 G)。

[0155] 从包含粉末 G 的浆料(浆料 G)的制作,到涂覆、干燥、烧结制成催化剂(催化剂 G),都与实施例 2 相同。

[0156] 对该催化剂 G 进行耐久试验。耐久试验如下进行:将催化剂 G 安装到排气量为 3500cc 的汽油发动机的排气系统中,使催化剂入口温度为 900℃,运行 30 小时。

[0157] 对于耐久后的催化剂 G,从催化剂涂覆层提取粉末,由 Pt(111) 的 XRD 反射峰半值宽度算出微晶直径。这时,微晶直径为 15[nm]。

[0158] < 实施例 10>

[0159] 实施例 10 是贵金属负载粉末颗粒的粒径与实施例 1 和 2 不同的例子。

[0160] 将 Pt 负载粉末粉碎至平均粒径为 105[nm],制成 Pt 负载粉末颗粒。负载 Pt 的粉末材料使用氧化铝(Al_2O_3)。另外,Pt 负载粉末的粉碎采用使用了粉碎介质的湿式粉碎机。

[0161] 将 Pt 负载粉末颗粒与粘合剂按照重量比 50 : 50 混合,制成固体成分浓度为 10% 左右的浆料。在这里,粘合剂使用以氧化铝为主成分且平均粒径为 Pt 负载粉末颗粒的 1/2 的粘合剂。

[0162] 从将 Pt 负载粉末颗粒与粘合剂混合所得到的浆料的高分散处理到加热处理,都实施例 1 相同。

[0163] 由此得到 Pt 负载粉末 (粉末 O)。

[0164] 测定所得粉末的细孔分布,按照前面的式 (2) 算出颗粒内部能有效扩散气体的细孔容积比。这时,能有效扩散气体的细孔容积比为 22.3%。

[0165] <比较例 1>

[0166] 比较例 1 是贵金属负载粉末颗粒的平均粒径大的例子。

[0167] 将负载浓度为实施例 1 的 1/2 的 Pt 负载粉末粉碎至平均粒径为 3[μm]。Pt 负载粉末的粉碎采用使用了粉碎介质的干式粉碎机。由此得到 Pt 负载粉末 (粉末 H)。

[0168] 测定所得粉末的细孔分布,按照前面的式 (2) 算出颗粒内部能有效扩散气体的细孔容积比。这时,能有效扩散气体的细孔容积比为 10.8%。

[0169] <比较例 2>

[0170] 比较例 2 是将比较例 1 的贵金属负载粉末作为废气净化用催化剂的例子。

[0171] 从包含粉末 H 的浆料 (浆料 H) 的制作,到涂覆、干燥、烧结制成催化剂 (催化剂 H),都与实施例 2 相同。

[0172] 对该催化剂 H 进行耐久试验。耐久试验如下进行:将催化剂 H 安装到排气量为 3500cc 的汽油发动机的排气系统中,使催化剂入口温度为 900℃,运行 30 小时。

[0173] 对于耐久后的催化剂 H,将催化剂安装到排气量为 3500cc 的汽油发动机的排气系统中,在催化剂入口温度为 400℃下的转化率按照下式求得。

[0174]
$$\text{HC 转化率}(\%) = [(\text{催化剂入口 HC 浓度}) - (\text{催化剂出口 HC 浓度})] / (\text{催化剂入口 HC 浓度}) \times 100$$

[0175] 这时,HC 转化率为 5%。

[0176] 对于耐久后的催化剂 H,从催化剂涂覆层提取粉末,由 Pt(111) 的 XRD 反射峰半值宽度算出微晶直径。这时,微晶直径为 100[nm]。

[0177] <比较例 3>

[0178] 比较例 3 是不分散处理浆料且缓慢干燥的例子。

[0179] 直到制作出 Pt 负载粉末颗粒与粘合剂的混合浆料,都与实施例 1 相同。

[0180] 对于 Pt 负载粉末颗粒与粘合剂混合所得到的浆料,不进行分散处理,而是以相当于平均每个平均粒径为约 1000[μm] 的液滴干燥约 150 秒钟的速度将其干燥。干燥如下进行:在蒸发器中减压干燥,然后在 120℃的干燥机中干燥。

[0181] 将干燥浆料所得的粉末在 550℃下加热处理 3 小时。使用马弗炉进行加热处理。由此得到 Pt 负载粉末 (粉末 I)。

[0182] 测定所得粉末的细孔分布,按照前面的式 (2) 算出颗粒内部能有效扩散气体的细孔容积比。这时,能有效扩散气体的细孔容积比为 20.3%。

[0183] <比较例 4>

[0184] 比较例 4 是将比较例 3 的贵金属负载粉末作为废气净化用催化剂的例子。

[0185] 从包含粉末 I 的浆料 (浆料 I) 的制作,到涂覆、干燥、烧结制成催化剂 (催化剂 I),都与实施例 2 相同。

[0186] 对该催化剂 I 进行耐久试验。耐久试验如下进行:将催化剂 I 安装到排气量为 3500cc 的汽油发动机的排气系统中,使催化剂入口温度为 900℃,运行 30 小时。

[0187] 对于耐久后的催化剂 I,将催化剂安装到排气量为 3500cc 的汽油发动机的排气

系统中,在催化剂入口温度为 400℃下的转化率按照下式求得。

[0188] $\text{HC 转化率}(\%) = [(\text{催化剂入口 HC 浓度}) - (\text{催化剂出口 HC 浓度})] / (\text{催化剂入口 HC 浓度}) \times 100$

[0189] 这时,HC 转化率为 10%。

[0190] < 比较例 5>

[0191] 比较例 5 是浆料的分散度小的例子。

[0192] 直到制作出 Pt 负载粉末颗粒与粘合剂的混合浆料都与实施例 1 相同。

[0193] 在即将干燥 Pt 负载粉末颗粒与粘合剂混合得到的浆料之前,使浆料的分散度为 25%。分散如下进行:在瞬间干燥装置之前配置高速搅拌机,调整搅拌叶片的转速以达到目标分散度,并在高速搅拌处理后的 1 分钟以内供给到瞬间干燥装置。在这里,为了算出分散度,使用动态光散射方式的粒度分布测定装置进行测定,分散度按照前面的式 (1) 算出。

[0194] 从高速搅拌处理后的浆料的干燥到加热处理,都与实施例 1 相同。由此得到 Pt 负载粉末(粉末 J)。

[0195] 从包含粉末 J 的浆料(浆料 J)的制作,到涂覆、干燥、烧结制成催化剂(催化剂 J),都与实施例 2 相同。

[0196] 对该催化剂 J 进行耐久试验。耐久试验如下进行:将催化剂 J 安装到排气量为 3500cc 的汽油发动机的排气系统中,使催化剂入口温度为 900℃,运行 30 小时。

[0197] 对于耐久后的催化剂 J,将催化剂安装到排气量为 3500cc 的汽油发动机的排气系统中,在催化剂入口温度为 400℃下的转化率按照下式求得。

[0198] $\text{HC 转化率}(\%) = [(\text{催化剂入口 HC 浓度}) - (\text{催化剂出口 HC 浓度})] / (\text{催化剂入口 HC 浓度}) \times 100$

[0199] 这时,HC 转化率为 30%。

[0200] < 比较例 6>

[0201] 比较例 6 是浆料的分散度小的例子。

[0202] 直到制作出 Pt 负载粉末颗粒与粘合剂的混合浆料,都与实施例 1 相同。

[0203] 对于将 Pt 负载粉末颗粒与粘合剂混合所得到的浆料,不进行分散处理,而是在液滴状态下瞬间干燥。浆料的干燥使用作为瞬间干燥装置的喷雾干燥装置,调整施加热量和浆料处理速度,使得入口温度为 350 度,出口温度为 140 度。在这里,液滴的平均粒径为约 10[μm]。

[0204] 此外,在即将干燥浆料之前测得的浆料的分散度为 19%。在这里,为了算出分散度,使用动态光散射方式的粒度分布测定装置进行测定,分散度按照前面的式 (1) 算出。

[0205] 将干燥浆料所得的粉末在 550℃下加热处理 3 小时。使用马弗炉进行加热处理。由此得到 Pt 负载粉末(粉末 K)。

[0206] 从包含粉末 K 的浆料(浆料 K)的制作,到涂覆、干燥、烧结制成催化剂(催化剂 K),都与实施例 2 相同。

[0207] 对该催化剂 K 进行耐久试验。耐久试验如下进行:将催化剂 K 安装到排气量为 3500cc 的汽油发动机的排气系统中,使催化剂入口温度为 900℃,运行 30 小时。

[0208] 对于耐久后的催化剂 K,将催化剂安装到排气量为 3500cc 的汽油发动机的排气系统中,在催化剂入口温度为 400℃下的转化率按照下式求得。

[0209] $\text{HC 转化率}(\%) = [(\text{催化剂入口 HC 浓度}) - (\text{催化剂出口 HC 浓度})] / (\text{催化剂入口 HC 浓度}) \times 100$

[0210] 这时, HC 转化率为 15%。

[0211] 对于耐久后的催化剂 K, 从催化剂涂覆层提取粉末, 由 Pt(111) 的 XRD 反射峰半值宽度算出微晶直径。这时, 微晶直径为 29[nm]。

[0212] < 比较例 7 >

[0213] 比较例 7 是粘合剂的平均粒径为贵金属负载粉末颗粒的 20 倍的例子。

[0214] 将 Pt 负载粉末粉碎至平均粒径为 150[nm], 制成 Pt 负载粉末颗粒。负载 Pt 的粉末的材料使用氧化铝 (Al_2O_3)。此外, Pt 负载粉末的粉碎采用使用了粉碎介质的湿式粉碎机。

[0215] 将 Pt 负载粉末颗粒与粘合剂按照重量比 50 : 50 混合, 制成固体成分浓度为 10% 左右的浆料。在这里, 粘合剂使用以氧化铝为主成分且平均粒径为 Pt 负载粉末颗粒的 20 倍的粘合剂。

[0216] 在即将干燥 Pt 负载粉末颗粒与粘合剂混合所得到的浆料之前, 使浆料的分散度为 91%。分散如下进行: 在瞬间干燥装置之前配置超声波分散机, 调节至高分散输出功率以达到目标分散度, 并在高分散处理后的 1 分钟以内供给到瞬间干燥装置。在这里, 为了算出分散度, 使用动态光散射方式的粒度分布测定装置进行测定, 分散度按照前面的式 (1) 算出。

[0217] 从高分散处理后的浆料的干燥到加热处理, 都与实施例 1 相同。由此得到 Pt 负载粉末 (粉末 L)。

[0218] 从包含粉末 L 的浆料 (浆料 L) 的制作, 到涂覆、干燥、烧结制成催化剂 (催化剂 L), 都与实施例 2 相同。

[0219] 对该催化剂 L 进行耐久试验。耐久试验如下进行: 将催化剂 L 安装到排气量为 3500cc 的汽油发动机的排气系统中, 使催化剂入口温度为 900℃, 运行 30 小时。

[0220] 对于耐久后的催化剂 L, 从催化剂涂覆层提取粉末, 由 Pt(111) 的 XRD 反射峰半值宽度算出微晶直径。这时, 微晶直径为 35[nm]。

[0221] < 比较例 8 >

[0222] 实施例 8 是粘合剂的量比贵金属负载粉末少的例子。

[0223] 将 Pt 负载粉末粉碎至平均粒径为 150[nm], 制成 Pt 负载粉末颗粒。负载 Pt 的粉末材料使用氧化铝 (Al_2O_3)。此外, Pt 负载粉末的粉碎采用使用了粉碎介质的湿式粉碎机。

[0224] 将 Pt 负载粉末颗粒与粘合剂按照重量比 95 : 5 混合, 制成固体成分浓度为 10% 左右的浆料。在这里, 粘合剂使用以氧化铝为主成分且平均粒径为 Pt 负载粉末颗粒的 1/2 的粘合剂。

[0225] 在即将干燥 Pt 负载粉末颗粒与粘合剂混合所得到的浆料之前, 使浆料的分散度为 91%。分散如下进行: 在瞬间干燥装置之前配置超声波分散机, 调节至高分散输出功率以达到目标分散度, 并在高分散处理后的 1 分钟以内供给到瞬间干燥装置。在这里, 为了算出分散度, 使用动态光散射方式的粒度分布测定装置进行测定, 分散度按照前面的式 (1) 算出。

[0226] 从高分散处理后的浆料的干燥到加热处理, 都与实施例 1 相同。由此得到 Pt 负载

粉末（粉末 M）。

[0227] 从包含粉末 M 的浆料（浆料 M）的制作，到涂覆、干燥、烧结制成催化剂（催化剂 M），都与实施例 2 相同。

[0228] 对该催化剂 M 进行耐久试验。耐久试验如下进行：将催化剂 M 安装到排气量为 3500cc 的汽油发动机的排气系统中，使催化剂入口温度为 900℃，运行 30 小时。

[0229] 对于耐久后的催化剂 M，从催化剂涂覆层提取粉末，由 Pt(111) 的 XRD 反射峰半值宽度算出微晶直径。这时，微晶直径为 42[nm]。

[0230] < 比较例 9>

[0231] 比较例 9 是贵金属负载颗粒的平均粒径小的例子。

[0232] 将 Pt 负载粉末粉碎至平均粒径为 50[nm]，制成 Pt 负载粉末 颗粒。负载 Pt 的粉末材料使用氧化铝 (Al_2O_3)。此外，Pt 负载粉末的粉碎采用使用了粉碎介质的湿式粉碎机。

[0233] 将 Pt 负载粉末颗粒与粘合剂按照重量比 50 : 50 混合，制成固体成分浓度为 10% 左右的浆料。在这里，粘合剂使用以氧化铝为主成分，平均粒径为 Pt 负载粉末颗粒的 1/2 的粘合剂。

[0234] 从将 Pt 负载粉末颗粒与粘合剂混合所得到的浆料的高分散处理到加热处理，都与实施例 1 相同。

[0235] 由此得到 Pt 负载粉末（粉末 N）。

[0236] 测定所得粉末的细孔分布，按照前面的式 (2) 算出颗粒内部能有效扩散气体的细孔容积比。这时，能有效扩散气体的细孔容积比为 20.9%。

[0237] 以上所述的实施例和比较例的特性示于图 7 ~ 15。

[0238] 图 7 是表示贵金属负载粉末的平均每个液滴的干燥时间与能有效扩散气体的细孔容积比的关系的曲线图。从图 7 可知，与干燥时间为约 150 秒钟的比较例 3 相比，平均每个液滴的干燥时间较短的实施例 1 和实施例 6 在贵金属负载粉末的内部可以形成更多能有效扩散气体的细孔。尤其是平均每个液滴的干燥时间为 1 秒以内的实施例 6，其能有效扩散气体的细孔容积比可以达到 22% 以上。此外，在液滴状态下瞬间干燥的实施例 1，其能有效扩散气体的细孔容积比显著提高到了 23.8%。

[0239] 图 8 是表示贵金属负载粉末中能有效扩散气体的细孔容积比与废气净化用催化剂的耐久后的 HC 转化率的关系的曲线图。从图 8 可知，对于贵金属负载粉末，能有效扩散气体的细孔容积比相对较大的，其净化性能高。为了达到本发明的目标的耐久后的 HC 转化率，即 40%，能有效扩散气体的细孔容积比需要为 22% 以上。因此，结合图 7 所示的干燥时间与细孔容积比的关系考虑可知，为了达到本发明的目标的耐久后的 HC 转化率，需要在 1 秒钟以内将浆料急速干燥。

[0240] 此外，从图 8 的实施例 2 与实施例 3 的比较可知，通过使贵金属负载粉末中包含含 Ce 的氧化物粉末颗粒，可以进一步提高净化性能。

[0241] 图 9 是表示浆料的分散度与耐久后的废气净化用催化剂的 Pt 微晶直径的关系的曲线图。从图 9 可知，贵金属负载粉末颗粒的分散度较高的，其耐久后的 Pt 微晶直径小。这表明，通过即将急速干燥之前的高分散处理，可以将贵金属负载粉末颗粒以彼此隔离的状态固定化，因此，在耐久后表现出贵金属的移动和聚集以及颗粒生长少。并且，通过实施例 5 与比较例 6 的比较可知，通过使分散度为 33% 以上，可以使得耐久后的 Pt 微晶直径比比

较例 6 小很多。

[0242] 图 10 是表示浆料的分散度与耐久后的废气净化用催化剂的 HC 转化率的关系的曲线图。从图 10 可知,为了达到本发明的目标的耐久后的 HC 转化率,即 40%,所必需的贵金属负载粉末颗粒的分散度为 33%以上。另外,实施例 5、4 和实施例 2 的分散度为 40%以上,其耐久后的废气净化用催化剂的 HC 转化率优异。

[0243] 图 11 是表示耐久后的废气净化用催化剂的 Pt 微晶直径与耐久后的废气净化用催化剂的 HC 转化率的关系的曲线图。从图 11 可知,为了达到本发明的目标的 HC 转化率,即 40%,所必需的耐久后的 Pt 微晶直径为 15[nm] 以下。

[0244] 图 12 是表示与贵金属负载粉末颗粒混合的粘合剂的粒径与废气净化用催化剂的耐久后的 Pt 微晶直径的关系的曲线图。

[0245] 如上所述,为了达到本发明的目标的 HC 转化率,即 40%,所必需的耐久后的 Pt 微晶直径为 15[nm] 以下,从图 12 可知,为使这种耐久后的 Pt 微晶直径达到 15[nm] 以下,粘合剂粒径为 1500[nm] 以下。即,粘合剂粒径为贵金属负载粉末颗粒的 10 倍 以下是理想的。

[0246] 图 13 是表示浆料的粘合剂量与耐久后的 Pt 微晶直径的关系的曲线图。如上所述,为了达到本发明的目标的 HC 转化率,即 40%,所必需的耐久后的 Pt 微晶直径为 15[nm] 以下,从图 13 可知,为使耐久后的 Pt 微晶直径达到 15[nm] 以下,粘合剂量为 10%以上。即,贵金属负载粉末颗粒与粘合剂的混合比为 90 : 10 以下是理想的。

[0247] 图 14 是表示通过实施例 1 和实施例 10 与比较例 9 的比较所得的 Pt 负载粉末颗粒的粒径与能有效扩散气体的细孔容积比的关系的曲线图。从图 14 可知,为了达到目标的耐久后的 HC 转化率,即 40%,所必需的能有效扩散气体的细孔容积比为 22%以上,贵金属负载粉末颗粒径为 90[nm] 以上。

[0248] 图 15 是表示通过实施例 1 与比较例 1 的比较所得的 Pt 负载粉末颗粒的粒径与能有效扩散气体的细孔容积比的关系的曲线图。从图 15 可知,为了达到目标的耐久后的 HC 转化率,即 40%,所必需的能有效扩散气体的细孔容积比为 22%以上,贵金属负载粉末颗粒径为 550[nm] 以上。

[0249] 此外,由前述曲线图 8 和图 10 可知,通过具有充分的能有效扩散气体的细孔容积,并且将贵金属负载粉末颗粒以彼此隔离的状态固定化,从而使得粉末内部的贵金属也可以有效地用于废气的净化,因而可以得到具有目标的耐久后的 HC 转化率的催化剂。

[0250] 本申请引用日本特愿 2007-290743 号专利申请(申请日:2007 年 11 月 8 日)和日本特愿 2008-283480 号专利申请(申请日:2008 年 11 月 4 日)的全部内容。

[0251] 以上,对实施本发明者们所做的发明的实施方案进行了说明,但本发明不受由该实施方式说明的一部分发明内容以及附图的限定。即,无容置疑,本领域技术人员等基于上述实施方案所得到的其它的实施方案、实施例和应用技术等全部都包含在本发明的范畴内。

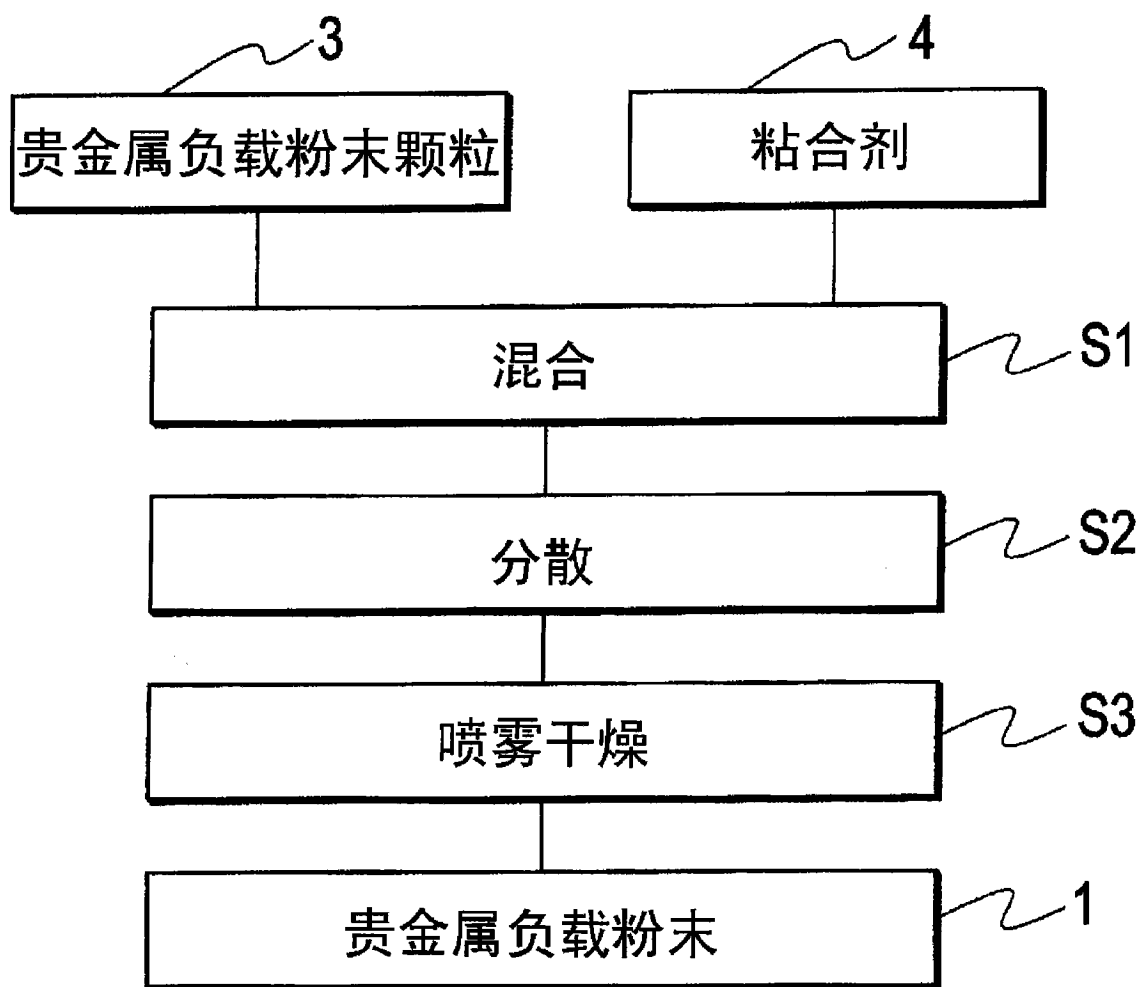
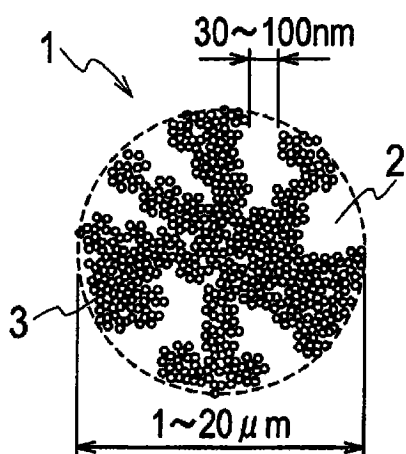


图 1

(a)



(b)

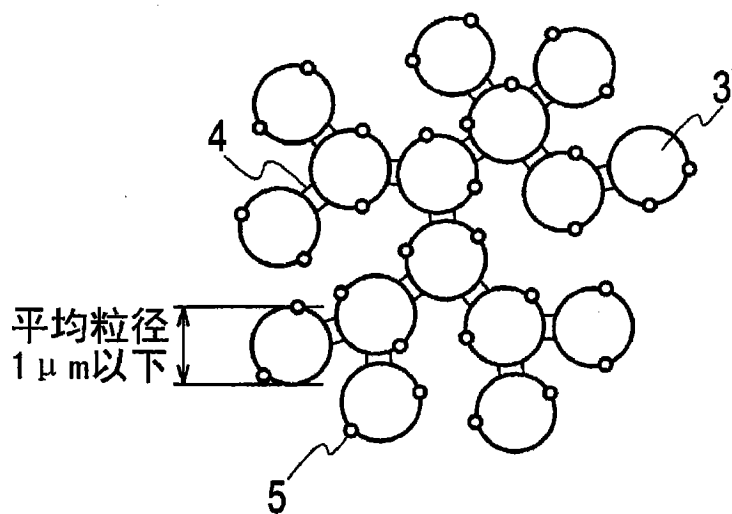


图 2

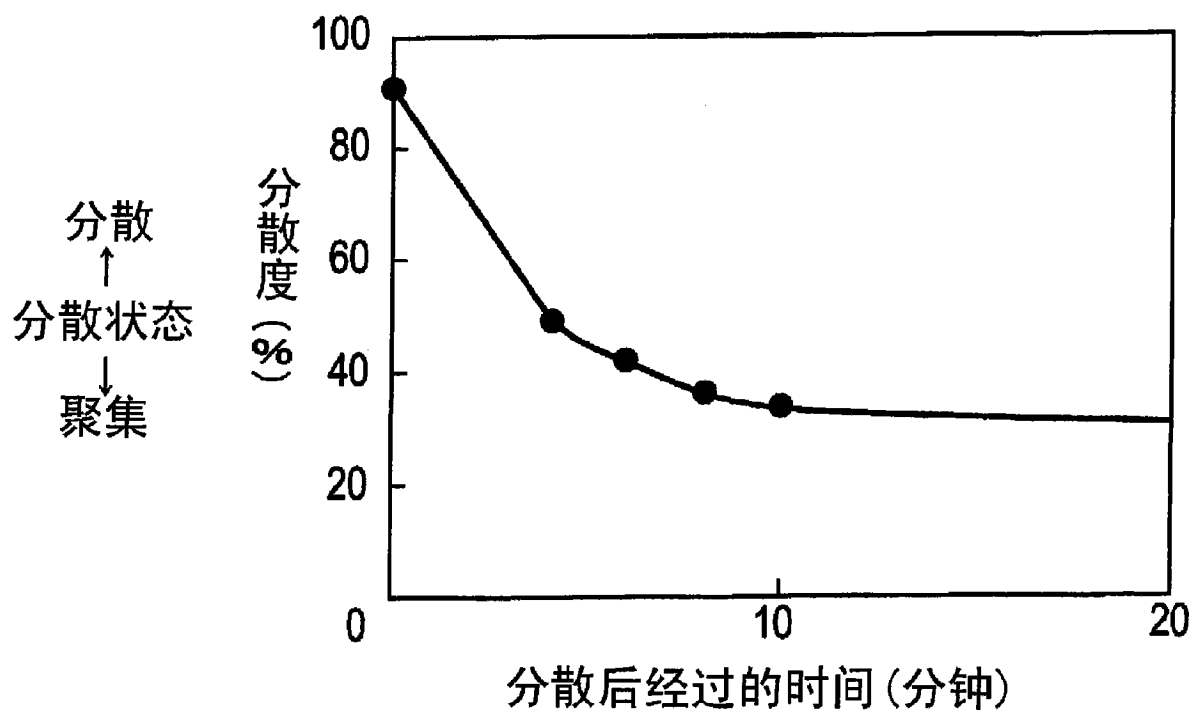


图 3

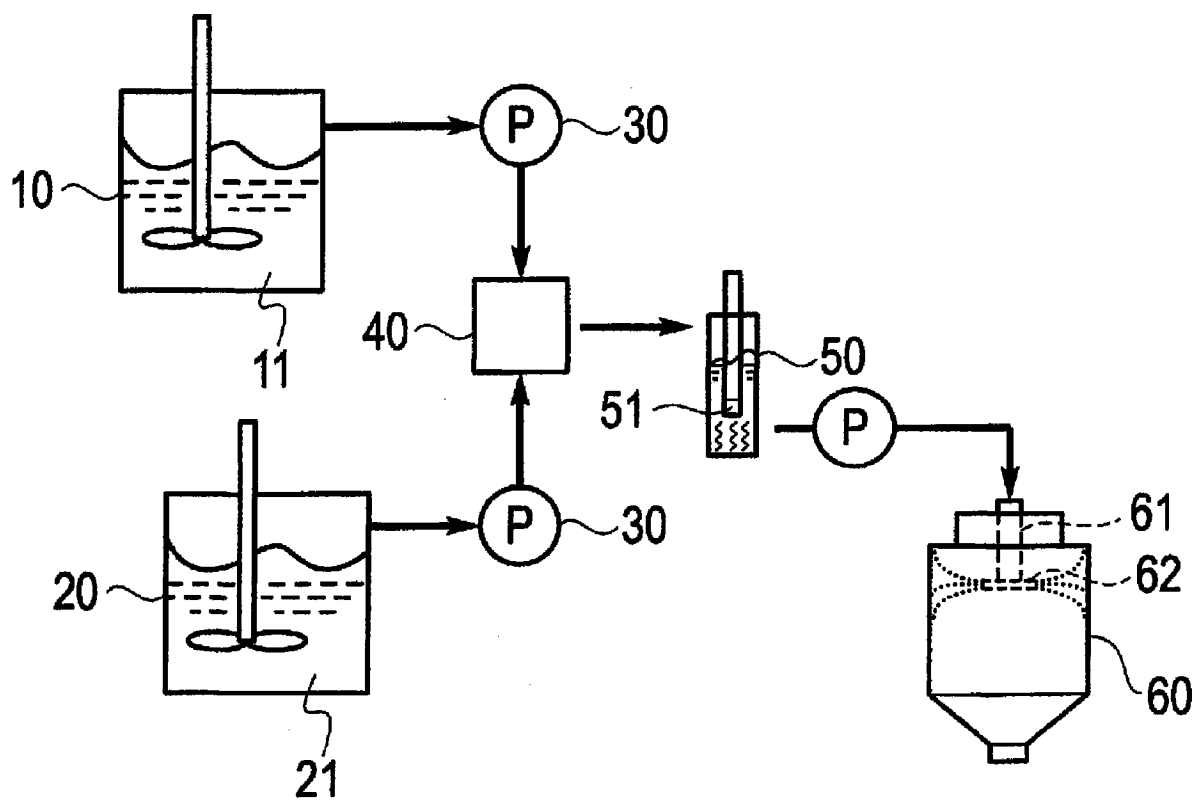


图 4

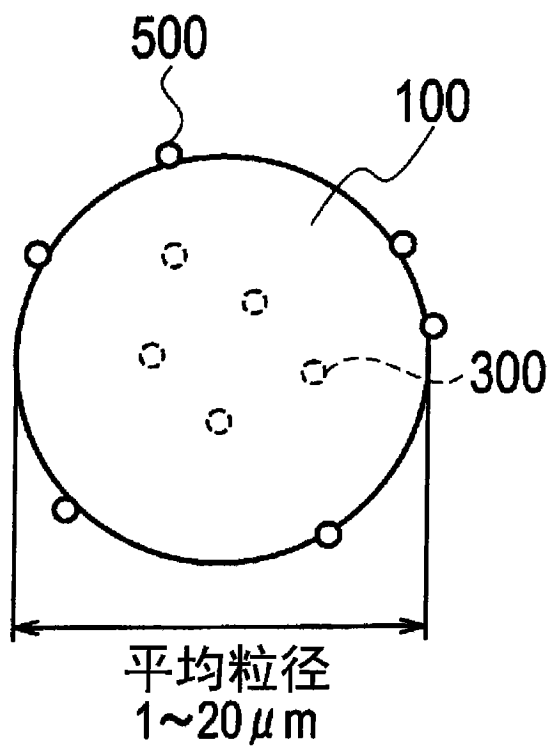


图 5

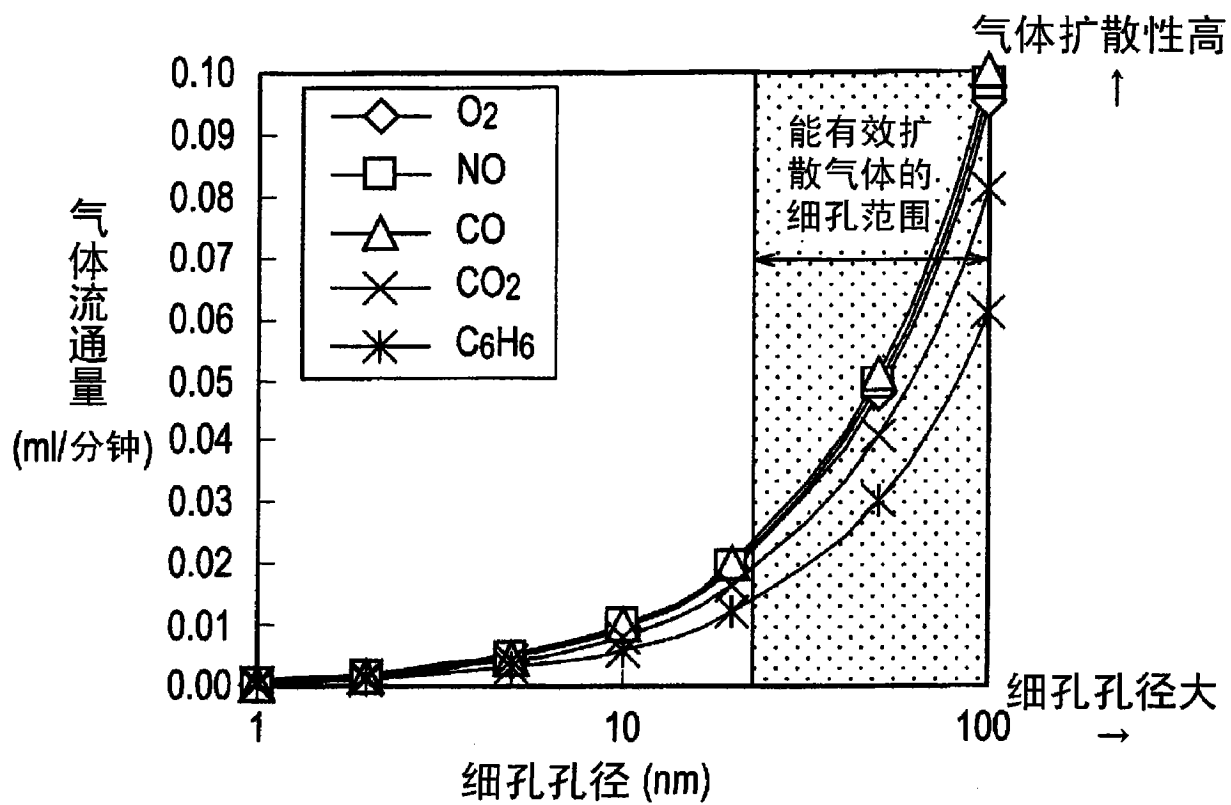


图 6

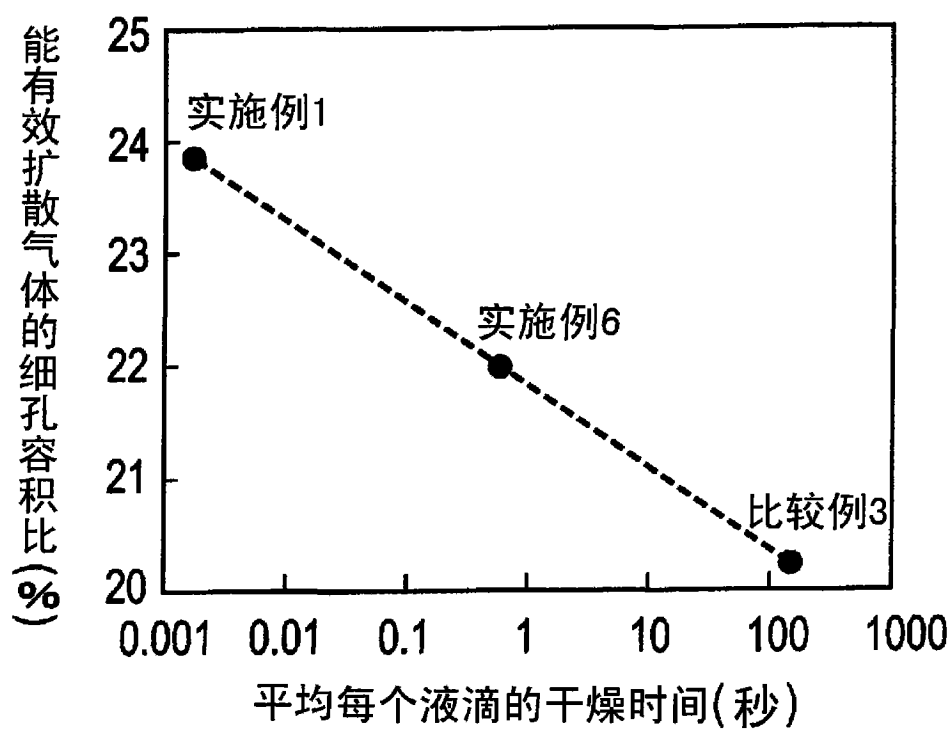


图 7

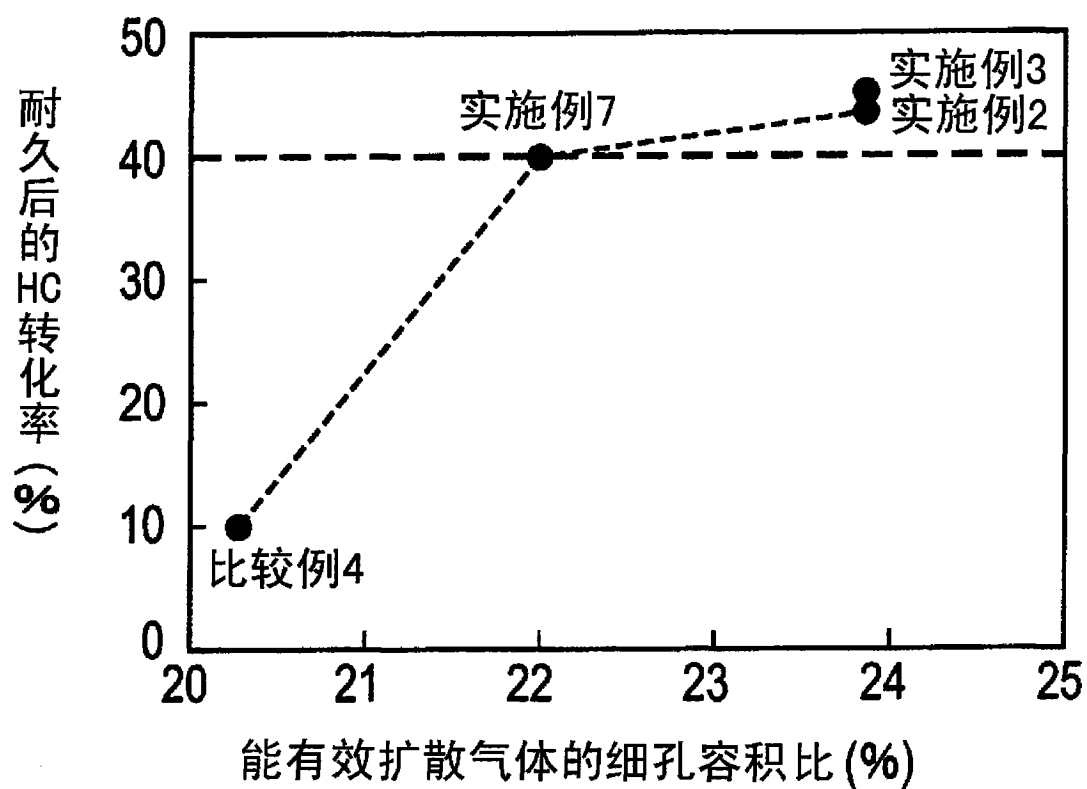


图 8

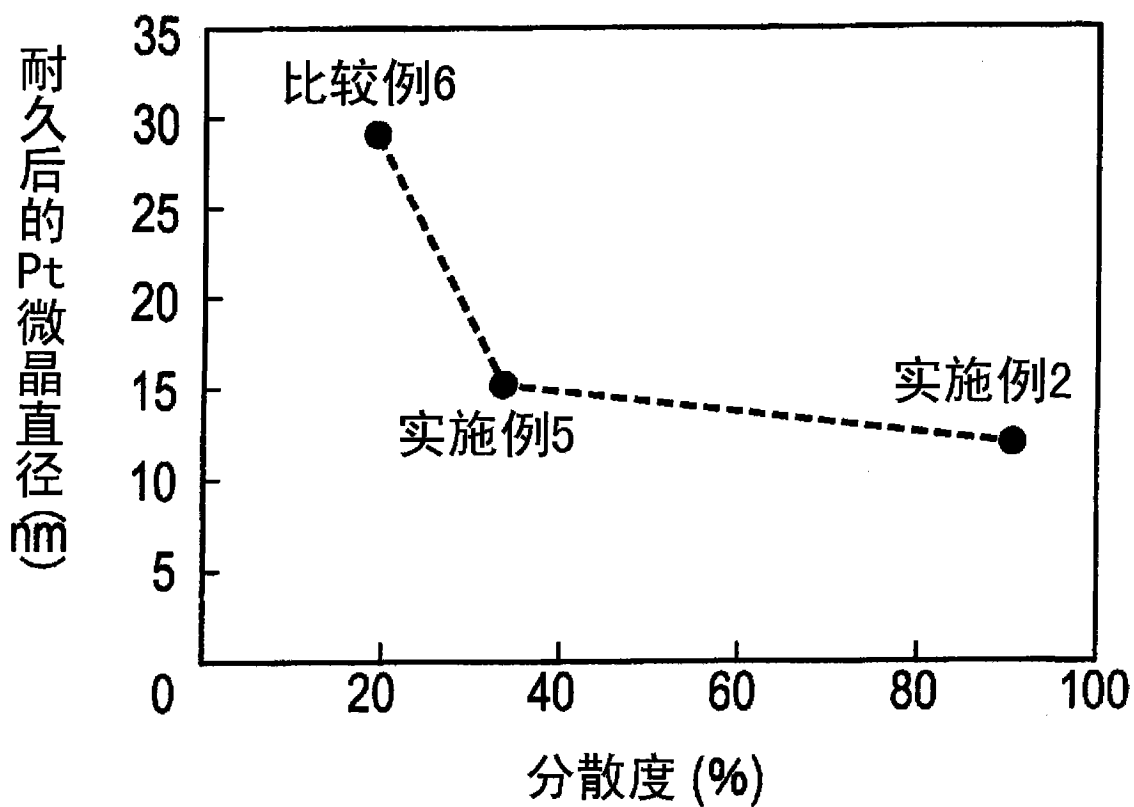


图 9

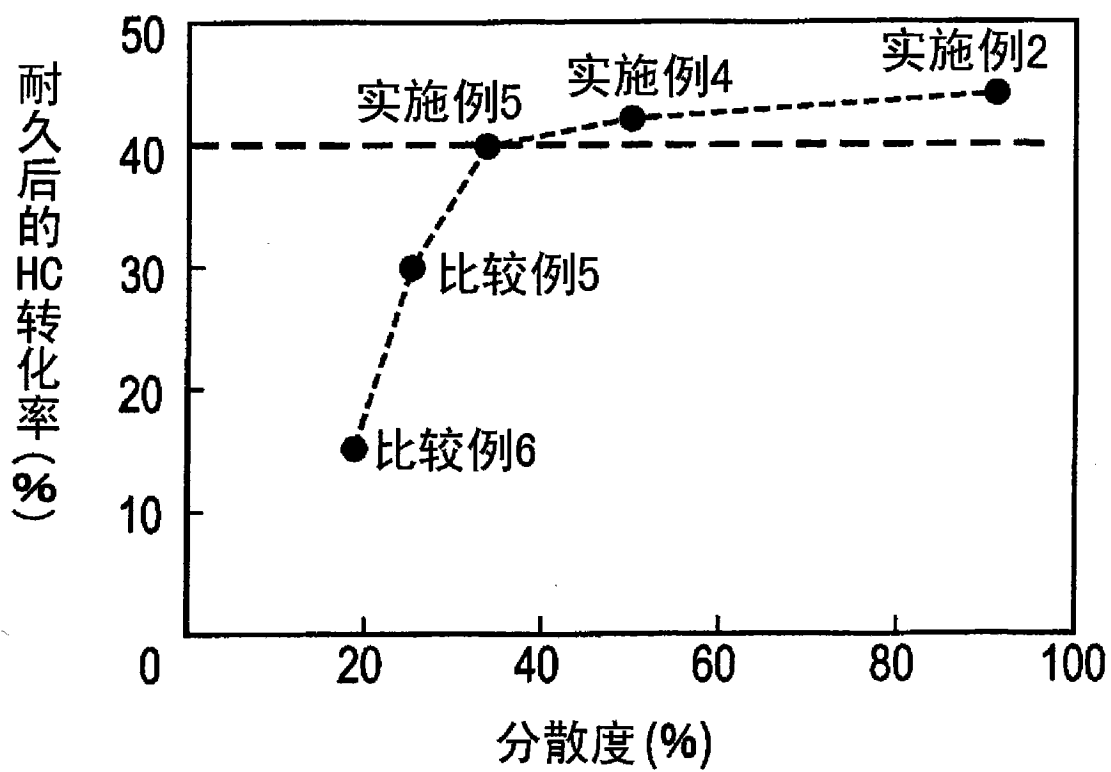


图 10

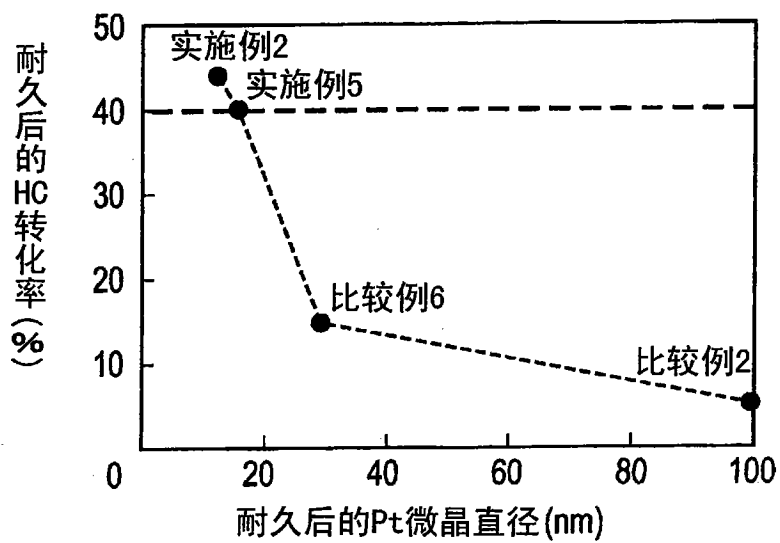


图 11

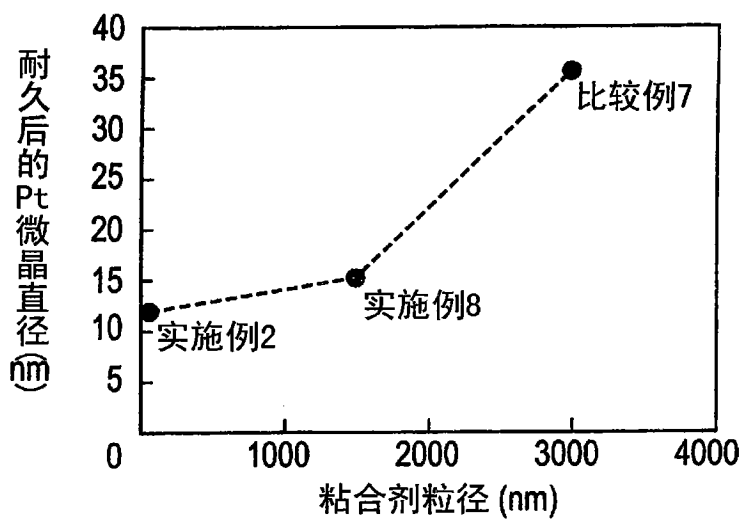


图 12

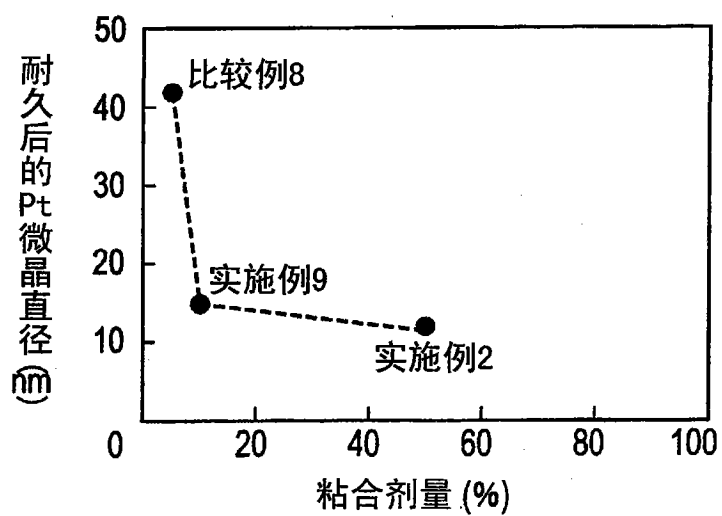


图 13

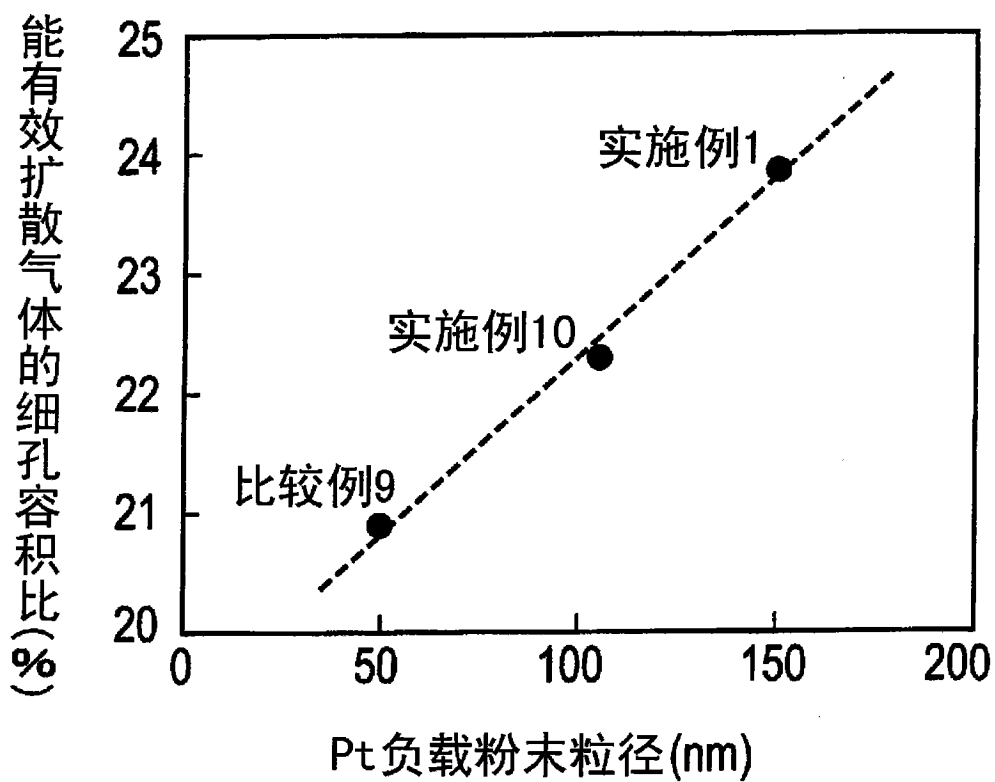


图 14

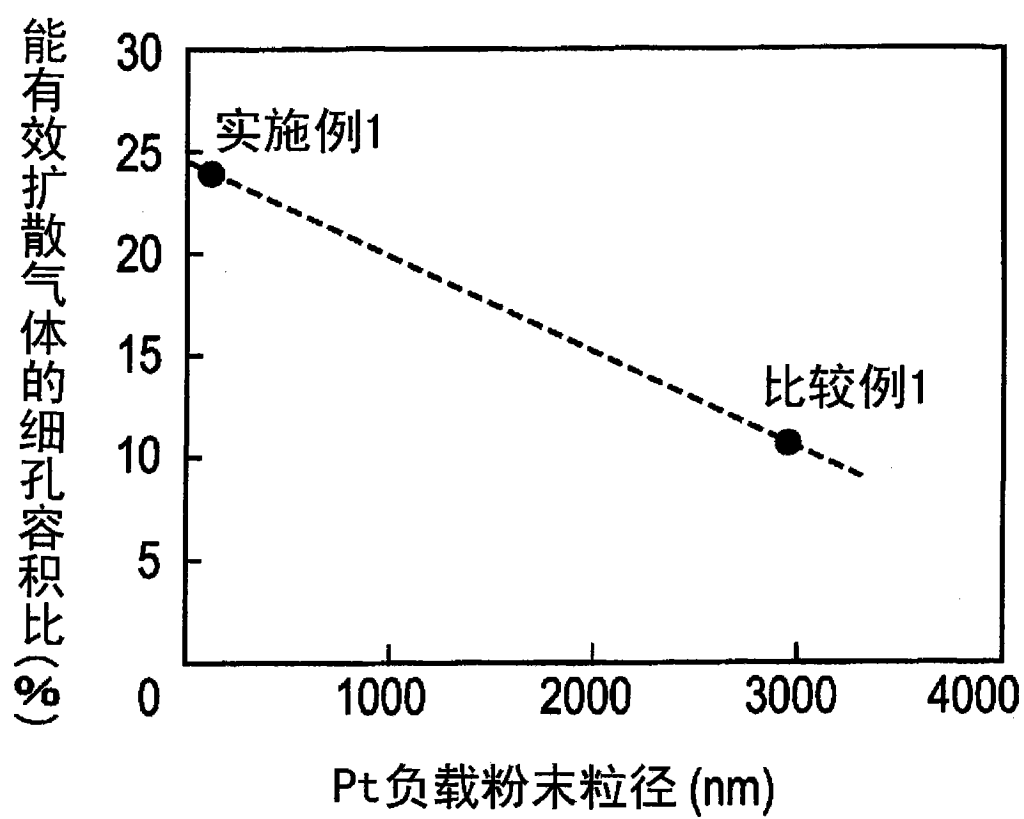


图 15