

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5795083号
(P5795083)

(45) 発行日 平成27年10月14日 (2015. 10. 14)

(24) 登録日 平成27年8月21日 (2015. 8. 21)

(51) Int. Cl.	F I
B O 1 J 23/89 (2006. 01)	B O 1 J 23/89 Z A B A
B O 1 J 35/02 (2006. 01)	B O 1 J 35/02 H
B O 1 D 53/94 (2006. 01)	B O 1 D 53/94 2 2 2

請求項の数 6 (全 17 頁)

(21) 出願番号	特願2013-546850 (P2013-546850)	(73) 特許権者	000003207 トヨタ自動車株式会社 愛知県豊田市トヨタ町1番地
(86) (22) 出願日	平成23年2月7日 (2011. 2. 7)	(73) 特許権者	513167119 ケンブリッジ エンタープライズ リミテ ィド イギリス国, ケンブリッジシャー, シービ ー21ティーエヌ, ケンブリッジ, トリニ ティレーン, ジ オールドスクールズ
(65) 公表番号	特表2014-508636 (P2014-508636A)	(74) 代理人	100099759 弁理士 青木 篤
(43) 公表日	平成26年4月10日 (2014. 4. 10)	(74) 代理人	100077517 弁理士 石田 敬
(86) 国際出願番号	PCT/JP2011/052974	(74) 代理人	100087413 弁理士 古賀 哲次
(87) 国際公開番号	W02012/108060		
(87) 国際公開日	平成24年8月16日 (2012. 8. 16)		
審査請求日	平成25年7月2日 (2013. 7. 2)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 NOX浄化用触媒

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

窒素酸化物浄化用触媒であって、平均粒径が0.2～100nmでありAu原子とFe原子とが、ナノ粒子である一次粒子中でAu原子の少なくとも1つがFe原子の少なくとも1つと隣接している状態で含まれる粒子からなる、窒素酸化物浄化用触媒。

【請求項 2】

前記AuとFeとの組成が、Au:Fe=7:93～91:9(at%)である請求項1に記載の触媒。

【請求項 3】

前記AuとFeとの組成が、Au:Fe=8:92～26:74(at%)である請求項1に記載の触媒。

【請求項 4】

前記ナノ粒子が、金属酸化物担体に担持されてなるものである請求項1～3のいずれか1項に記載の触媒。

【請求項 5】

前記平均粒径が0.2～30nmである請求項1～4のいずれか1項に記載の触媒。

【請求項 6】

前記金属酸化物担体が、Al₂O₃、SiO₂、CeO₂又はCeO₂-ZrO₂である請求項4に記載の触媒。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、窒素酸化物（以下、 NO_x と略記することもある。）浄化用触媒に関し、さらに詳しくはAu原子とFe原子とを含む粒子からなる低温および／又は酸化雰囲気で NO_x 浄化が可能である新規な NO_x 浄化用触媒に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、地球環境保護の観点から、排気ガス規制が世界的に年々強化されている。この対応策として、内燃機関においては、排気ガス浄化触媒が用いられる。この排気ガス浄化触媒において、排ガス中のHC（ヒドロカーボン）、COおよび NO_x を効率的に除去するために、触媒成分としてPt、Au、Rh等の貴金属が使用されている。

10

【0003】

この浄化用触媒を用いた自動車、例えばガソリンエンジン車およびディーゼルエンジン車では、触媒活性とともに燃費の向上を図るために種々のシステムが用いられている。例えば、燃費を上げるために定常運転中では空燃比（A/F）がリーン（酸素過剰）の条件で燃焼させ、触媒活性を向上させるために一時的にストイキ（理論空燃比、 $A/F = 14.7$ ）～リッチ（燃料過剰）の条件で燃焼させている。

【0004】

これは、従来公知のPt、Au、Rh等の貴金属触媒は低温および酸化条件での NO_x 浄化性能が低く、浄化性能を高めるために浄化用触媒を高温にすることとHC又はCO等を加えることによる還元雰囲気を必要とするためである。従って、定常運転中でも空燃比（A/F）を大きくできない。

20

【0005】

このように従来公知の貴金属触媒では、燃費の向上に限界がある。また、従来公知の貴金属触媒では、浄化性能を得るために浄化用触媒を高温にするためのエネルギー、浄化用触媒を一時的に還元雰囲気にするための燃料、およびエンジンでの空燃比（A/F）を低くすることが必要であり、自動車用エンジンを始め内燃機関の燃費を向上するために、低温および／又は酸化雰囲気では NO_x 浄化性能を発揮し得る新たな浄化用触媒が求められている。

【0006】

30

一方、前記の貴金属触媒はいずれも資源枯渇の問題を抱えており、他の金属を用いて従来の貴金属触媒と同程度以上の浄化性能を有するか又は貴金属の使用量を少なくし得る NO_x 浄化用触媒が求められている。

【0007】

例えば、特開平10-216518号公報には、Auと金属M：Pt、Pd、Ag、Cu、およびNiから選択される1種以上との金合金触媒であって、質量比が $Au/M = 1/9 \sim 9/1$ であり、合金中のAu固溶量が20～80質量%である金合金触媒が記載されている。そして、前記公報に具体例として示されている触媒は、AuとPd又はPtとの金合金を Al_2O_3 担体に担持した触媒であり、還元雰囲気では高い NO_x 浄化性能を発揮するものの低温および／又は酸化雰囲気では NO_x 浄化性能が低いものである。

40

【0008】

また、特開平10-216519号公報には、Au、Pt、Pd、Rh、Ag、Ir、Ru、およびOsから選ばれる1種以上の元素と、金属M：Sr、Nb、Li、La、Al、Si、Mg、Ca、Ba、Ce、Nd、Ti、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Zr、V、Ta、Cr、Mo、W、Na、K、Be、Sc、Y、In、Sn、Pb、およびBiから選ばれる1種以上の元素で構成される金属化合物を、酸素を含有する雰囲気中で熱処理して製造される金属微粒子担持酸化物触媒が記載されている。そして、前記公報に具体例として示されている触媒は、AuとSr又はLaとの金合金を Al_2O_3 担体に担持した触媒であり、還元雰囲気では比較的高い NO_x 浄化性能を発揮するものの低温および／又は酸化雰囲気では NO_x 浄化性能が極めて低いものである。

50

【 0 0 0 9 】

また、特開 2 0 0 1 - 2 3 9 1 6 1 号公報には、金属酸化物又は炭素質材料の担体に高温高圧流体を用いて P t、P d、R h、R u、I r、O s、A u、A g、C u、M n、F e、および N i からなる群から選択される少なくとも 1 種の金属の超微粒子を担持させた低温有害ガス浄化触媒が記載されている。そして、前記公報に具体例として示されている触媒は、P t、P d、R h、R u、N i 又は A u の 1 種類を担持させた浄化触媒であり還元雰囲気で N O_x 浄化性能を奏することが示されている。

【 0 0 1 0 】

さらに、特開 2 0 0 3 - 1 9 0 7 8 7 号公報には、主成分の 1 2 C a O ・ 7 A l₂ O₃ に金、銀、鉄、亜鉛、マンガン、セリウム及び白金族元素の中から選ばれた 1 種以上を担持したエンジン排ガス浄化用触媒が記載されている。そして、前記公報には具体例として主成分の 1 2 C a O ・ 7 A l₂ O₃ に金、銀、白金、パラジウム、銅、鉄、亜鉛、マンガン、セリウム又はロジウムの 1 種又は銀とロジウム、ルテニウム又は銅との 2 種類を 6 0 0 で焼成し担持させた浄化用触媒は、酸素ラジカルによる微粒子物質 (Particulate Matter: P M) の酸化反応によって燃焼温度を低下させる効果を奏することが示されている。しかし、前記公報には 2 種類の金属の位置関係については規定されてなく、前記公報に具体例として示される触媒が N O_x 浄化性能を発揮するものであるか不明である。

【 先行技術文献 】

【 特許文献 】

【 0 0 1 1 】

【 特許文献 1 】 特開平 1 0 - 2 1 6 5 1 8 号公報

【 特許文献 2 】 特開平 1 0 - 2 1 6 5 1 9 号公報

【 特許文献 3 】 特開 2 0 0 1 - 2 3 9 1 6 1 号公報

【 特許文献 4 】 特開 2 0 0 3 - 1 9 0 7 8 7 号公報

【 発明の概要 】

【 発明が解決しようとする課題 】

【 0 0 1 2 】

従って、これら公知の浄化用触媒では貴金属の使用量を低減し且つ低温および / 又は酸化雰囲気中 N O_x 浄化性能を奏することは困難である。

【 0 0 1 3 】

従って、本発明の目的は、貴金属の使用量を低減し且つ低温および / 又は酸化雰囲気中 N O_x 浄化性能を奏し得る触媒を提供することである。

【 課題を解決するための手段 】

【 0 0 1 4 】

本発明者らは、前記目的を達成することを目的として鋭意研究を行った結果、本発明を完成した。

【 0 0 1 5 】

本発明は、窒素酸化物浄化用触媒であって、平均粒径が 0 . 2 ~ 1 0 0 n m であり A u 原子と F e 原子とが、ナノ粒子である一次粒子中で A u 原子の少なくとも 1 つが F e 原子の少なくとも 1 つと隣接している状態で含まれる粒子からなる、窒素酸化物浄化用触媒に関する。

本発明における平均粒径とは、後述の実施例の欄に詳述する測定法によって測定される粒子径の平均値である。

【 発明の効果 】

【 0 0 1 6 】

本発明によれば、貴金属の使用量を低減し且つ低温および / 又は酸化雰囲気中 N O_x 浄化性能を奏し得る触媒を得ることができる。

【 図面の簡単な説明 】

【 0 0 1 7 】

【 図 1 A 】 図 1 A は、本発明の実施態様の N O_x 浄化用触媒におけるナノ粒子モデルであ

10

20

30

40

50

る。

【図 1 B】図 1 B は、本発明の実施態様の NO_x 浄化用触媒の模式図である。

【図 2 A】図 2 A は、図 1 A のモデルにおける Fe 濃度と粒子径との関係を示すグラフである。

【図 2 B】図 2 B は、図 2 A を部分拡大したグラフである。

【図 3 A】図 3 A は、実施例で得られた $\text{AuFe} / \text{Al}_2\text{O}_3$ 系 NO_x 浄化用触媒の AuFe ($\text{Au} : \text{Fe} = 50 : 50$ 、原子比、以下同じ) ナノ粒子の TEM 像である。

【図 3 B】図 3 B は、図 3 A の倍率を変えた TEM 像である。

【図 4 A】図 4 A は、他の実施例で得られた $\text{AuFe} / \text{SiO}_2$ 系 NO_x 浄化用触媒の AuFe ($\text{Au} : \text{Fe} = 50 : 50$) ナノ粒子の TEM 像である。

10

【図 4 B】図 4 B は、図 4 A の倍率を変えた TEM 像である。

【図 4 C】図 4 C は、他の実施例で得られた $\text{AuFe} / \text{SiO}_2$ 系 NO_x 浄化用触媒の AuFe ($\text{Au} : \text{Fe} = 50 : 50$) ナノ粒子の TEM 像である。

【図 4 D】図 4 D は、図 4 C の倍率を変えた TEM 像である。

【図 5 A】図 5 A は、他の実施例で得られた $\text{AuFe} / \text{SiO}_2$ 系 NO_x 浄化用触媒の AuFe ($\text{Au} : \text{Fe} = 25 : 75$) ナノ粒子の TEM 像である。

【図 5 B】図 5 B は、図 5 A の倍率を変えた TEM 像である。

【図 6】図 6 は、実施例で得られた $\text{AuFe} / \text{Al}_2\text{O}_3$ 系 NO_x 浄化用触媒の AuFe ($\text{Au} : \text{Fe} = 50 : 50$) ナノ粒子について得られた HRTEM 像での 100 個のナノ粒子の粒径分布を示すヒストグラムである。

20

【図 7】図 7 は、他の実施例で得られた $\text{AuFe} / \text{SiO}_2$ 系 NO_x 浄化用触媒の AuFe ($\text{Au} : \text{Fe} = 50 : 50$) ナノ粒子について得られた HRTEM 像での 100 個のナノ粒子の粒径分布を示す粒子サイズの分散ヒストグラムである。

【図 8】図 8 は、実施例で得られた $\text{AuFe} / \text{Al}_2\text{O}_3$ 系 NO_x 浄化用触媒の AuFe ($\text{Au} : \text{Fe} = 50 : 50$) ナノ粒子の TEM - EDS スペクトルである。

【図 9】図 9 は、他の実施例で得られた $\text{AuFe} / \text{SiO}_2$ 系 NO_x 浄化用触媒の AuFe ($\text{Au} : \text{Fe} = 50 : 50$) ナノ粒子の TEM - EDS スペクトルである。

【図 10】図 10 は、他の実施例で得られた $\text{AuFe} / \text{SiO}_2$ 系 NO_x 浄化用触媒の AuFe ($\text{Au} : \text{Fe} = 25 : 75$) ナノ粒子の TEM - EDS スペクトルである。

【図 11】図 11 は、 AuFe ($\text{Au} : \text{Fe} = 25 : 75$) ナノ粒子の X 線回折スペクトルである。

30

【図 12】図 12 は、実施例で得られた AuFe ($\text{Au} : \text{Fe} = 50 : 50$) / Al_2O_3 系 NO_x 浄化用触媒と本発明の範囲外の NO_x 浄化用触媒の $\text{NO} - \text{CO}$ 触媒活性を比較して示すグラフである。

【図 13】図 13 は、他の実施例で得られた AuFe ($\text{Au} : \text{Fe} = 50 : 50$) / SiO_2 系 NO_x 浄化用触媒と本発明の範囲外の NO_x 浄化用触媒の $\text{NO} - \text{H}_2$ 触媒活性を比較して示すグラフである。

【図 14】図 14 は、他の実施例で得られた AuFe ($\text{Au} : \text{Fe} = 25 : 75$) / SiO_2 系 NO_x 浄化用触媒の $\text{NO} - \text{H}_2$ 触媒活性を示すグラフである。

【図 15】図 15 は、Binary Alloy Phase Diagram Vol . 2 P . 259 1984 年 から引用して複写した $\text{Au} - \text{Fe}$ の相図 (計算) である。

40

【発明を実施するための形態】

【0018】

本発明の NO_x 浄化用触媒は、粒子中で Au 原子と Fe 原子とが近接した状態で存在していることが必要である。

【0019】

前記の粒子中で Au 原子と Fe 原子とが近接した状態とは、ナノ粒子である一次粒子中で Au 原子の少なくとも 1 つが Fe 原子の少なくとも 1 つと隣接している状態のことをいう。

50

【0020】

以下、図面を参照して本発明の実施の形態を詳説する。

【0021】

本発明の NO_x 浄化用触媒は、図1Aのように、1つのモデルとして面心立方格子の近接原子間で切り取られる理想的な球状粒子（立方8面体）を想定して、図1Bに示すように、1つのモデルとして担体上に少なくとも1つのAu原子を表面第1層と第2層担体側半面をFe原子が覆うと仮定した場合のAu-Fe二元金属ナノ粒子として理解し得る。このモデルにおいては、微粒子最表面のFe原子がAu原子と近接するように設定されている。また、図1Bに示すモデルは、酸化性ガスの存在と担体酸素との相互作用で表面第1層と第2層担体側半面をFeが覆うと仮定しており、これは酸化性雰囲気ではFeがAuと比べて酸素(O)との結合力が大きく、表面に出やすく、酸素が含まれている担体とも結合しやすいために適当であると考えられる。

10

【0022】

このモデルによれば、本発明の NO_x 浄化用触媒は、図2Aに示すように、粒径が0.2~30nmでAu:Fe=7:93~91:9(at%)の濃度範囲を有する金属ナノ粒子として存在し得ることが、図2Bから、Au:Fe=8:92~26:74(at%)の濃度範囲であって、その場合、平均粒径は例えば約0.9~2.5nmの金属ナノ粒子を有し得ることが理解される。

【0023】

図3Aおよび図3Bを参照すると、実施例のAuFe(Au:Fe=50:50)/ Al_2O_3 系 NO_x 浄化用触媒はAuFe粒子の粒径が 4.97 ± 0.75 nmのナノ粒子である。

20

【0024】

図6を参照すると、このAuFe(Au:Fe=50:50)/ Al_2O_3 系 NO_x 浄化用触媒についてHRTEM像における100個の粒子について求めた粒径分布が3~6.5nmの範囲であることを示している。

【0025】

図8を参照すると、 NO_x 浄化用触媒(Au:Fe=50:50)粒子が、TEM-EDSスペクトルによりAuおよびFeの両成分を含むことを示している。

【0026】

そして、図12から、 Al_2O_3 を担体とする NO_x 浄化用触媒の中で、本発明の実施例によるAuFe系 NO_x 浄化用触媒は、Au、AuW、AuRe、およびAuMn系 NO_x 浄化用触媒がいずれも500でのNO転換率が0%であるのに比べて、いずれも特異的にNO-CO触媒活性を示すことが理解される。

30

【0027】

図4A、図4B、図4Cおよび図4Dを参照すると、実施例のAuFe(Au:Fe=50:50)/ SiO_2 系 NO_x 浄化用触媒はAuFe粒子の平均粒径が 3.94 ± 0.56 nm又は 4.72 ± 0.77 nmのナノ粒子からなる。

【0028】

図7を参照すると、このAuFe(Au:Fe=50:50)/ Al_2O_3 系 NO_x 浄化用触媒についてHRTEM像における100個の粒子について求めた粒径分布は、3~7.5nmの範囲であることを示している。

40

【0029】

図9を参照すると、 NO_x 浄化用触媒粒子が、TEM-EDSスペクトルによりAu、Feの両成分を含むことを示している。

【0030】

そして、図13から、 SiO_2 を担体とする触媒の中で、実施例で得られたAuFe(Au:Fe=50:50)/ SiO_2 系 NO_x 浄化用触媒は、本発明の範囲外の SiO_2 担体上にFe単独又はAu単独を担持させた NO_x 浄化用触媒に比べて200~400の範囲において高いNO-H₂触媒活性を有している。

50

【0031】

図5Aおよび図5Bを参照すると、実施例のAuFe (Au : Fe = 25 : 75) / SiO₂系NO_x浄化用触媒は、AuFe粒子の平均粒径が 3.86 ± 0.96 nmのナノ粒子からなる。

【0032】

図10を参照すると、NO_x浄化用触媒粒子が、TEM-EDSスペクトルによりAu、Feの両成分を含んでいる。

【0033】

図11を参照すると、X線回折スペクトルにおけるFe(-Au)ピークがブロードでありAu-Fe微粒子がアモルファスであることを示している。

10

【0034】

そして、図14から、実施例で得られたAuFe (Au : Fe = 25 : 75) / SiO₂系NO_x浄化用触媒は、200 ~ 400 の範囲において高いNO-H₂触媒活性を有している。

【0035】

本発明のNO_x浄化用触媒は、前述のように平均粒径が0.2 ~ 100 nmでありAu原子とFe原子とを近接した状態で含む粒子からなることによって、図15に示すようにAu-Feの相図においてAuとFeとの組成が、Au : Fe = 8 : 92 ~ 26 : 74 (at%)のバルク又は薄膜では固溶となり得ない、すなわち、Au : Fe = 7 : 93 ~ 91 : 9 (at%)の二元金属となり得ない組成範囲を含めて二元金属ナノ粒子を形成し得て、良好なNO_x浄化用触媒活性を示し得ると考えられる。

20

【0036】

本発明のNO_x浄化用触媒は、ナノ粒子中でAu原子とFe原子とが近接した状態で存在していることが必要である。このため、両原子が近接している部分には両原子と合金化可能な他の金属原子は含まれ得るが、両原子と合金化が不可能な不活性物質、例えば担体材料はAu、Feの両金属原子が近接した状態を確保し得る範囲でのみ含まれ得る。従って、担体を使用する必要がある場合は、本発明のNO_x浄化用触媒は、例えば担体を構成する材料のナノ粒子を核として両金属が近接したナノ粒子を得る(すなわち合金化する)ことによって得ることができる。

【0037】

前記のAu原子とFe原子の両原子と合金化可能な他の金属原子としては、例えば合金化によってAuの耐熱性を改善し得るW(タングステン)を挙げることができる。

30

【0038】

また、前記担体としては、Al₂O₃、SiO₂、CeO₂、CeO₂-ZrO₂などの金属酸化物や炭素、炭化ケイ素を挙げることが出来る。

【0039】

本発明のNO_x浄化用触媒は、前記の担体にAu原子とNi原子とが近接した状態で含まれるナノ粒子を担持させることによって得ることができる。

【0040】

前記のAu原子とFe原子とが近接した状態で含まれるナノ粒子は、例えば高分子保護材の存在下に、金塩と鉄塩との混合物を還元剤、例えばポリオール又はアルコールを用いて還元することによって得ることができる。前記の還元反応は溶液中、好適には水溶液中で攪拌下に行うことが好ましい。

40

【0041】

前記還元反応の終了後、高分子保護材を、例えば遠心分離や溶剤抽出法などによって分離除去し、得られたAu原子とFe原子とが近接した状態で含まれるコロイド状物と担体とを均一に混合することによって、担体にAu原子とFe原子とが近接した状態で含まれるナノ粒子を担持させ得る。

【0042】

前記のAu原子とFe原子とが近接した状態で含まれるAuFe粒子のサイズは0.2

50

～ 100 nm 程度、好適には 2 ～ 10 nm であり得る。

【0043】

前記金塩としては、塩化金酸 (HAuCl_4)、塩化金酸ナトリウム、塩化金酸カリウム、亜硫酸金ナトリウム、亜硫酸金カリウムなどが挙げられる。

【0044】

前記鉄塩として、例えば、硫酸鉄、硝酸鉄、塩化鉄、臭化鉄、酢酸鉄、水酸化鉄などが挙げられる。

【0045】

前記還元用のポリオールとして、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、1, 2 - プロパンジオール、ジプロピレングリコール、1, 2 - ブタンジオール、1, 3 - ブタンジオール、1, 4 - ブタンジオール、2, 3 - ブタンジオール、1, 5 - ペンタンジオール、ポリエチレングリコールなどが挙げられる。前記金イオンおよび鉄イオンの還元を完了させるために、還元の最終段階で例えばジメチルアミノホウ素、ジエチルアミノホウ素、水素化ホウ素ナトリウム、水素化ホウ素などのホウ素化合物を還元剤として用いてもよい。

10

前記高分子保護材としては、ポリ - N - ビニルピロリドン (PVP)、ポリアクリルアミド、ポリビニルピリジン、ポリ - n - ビニルピリジン (PVPN)、N - ビニルピロリドンとアクリル酸とのコポリマー、ポリビニルメチルケトン、ポリ (4 - ビニルフェノール)、オキサゾリンポリマー、ポリアルキレンイミンなどの官能基含有ポリマーが挙げられる。

20

【0046】

本発明の NO_x 浄化用触媒は、前記粒子が Au と Fe とを主成分とする一次粒子であって、粒子中の Au と Fe との組成が、 $\text{Au} : \text{Fe} = 7 : 93 \sim 91 : 9$ (at%) であることが好ましい。粒子中の Au と Fe との組成が前記の範囲外であると Au 原子と Fe 原子とが近接した状態で存在させる合金化が困難であり、Au 原子と Fe 原子との相互作用が得られず、 NO_x 浄化性能が低下する傾向がある。特に、従来薄膜では合金化が困難と考えられていた $8 : 92 \sim 26 : 74$ (at%) 組成比であっても、ナノ粒子化することによって合金化が可能となったものである。

【0047】

本発明の NO_x 浄化用触媒は、Au と Fe とを近接した状態で組み合わせて、単成分ではなし得なかった優れた NO_x 浄化性能をシナジー効果として有し、他の合金および Rh などの単一貴金属粒子と比較しても特に優れた NO_x 浄化の触媒活性を有している。

30

【0048】

本発明の NO_x 浄化用触媒によれば、 NO_x 浄化活性を上げるための加熱温度を従来のように高い温度にする必要がなく、酸化雰囲気でも NO_x 浄化活性を有することから、雰囲気を還元状態にするための燃料の使用が不必要になるか大幅に低減することが可能となる。

また、本発明の NO_x 浄化用触媒によれば、エンジンでの空燃比 (A/F) を低くすることが必要でない。例えば、定常運転時に高い空燃比 (例えば、理論的には $A/F = 14.7$ であるが) で、ガソリンエンジンの場合は $A/F = 20$ 、ディーゼルエンジンの場合は $A/F = 30$ を可能とし得る。

40

【実施例】

【0049】

以下、本発明の実施例を示す。

得られた触媒の評価は以下に示す測定法によって行った。以下に示す測定法は例示であって、これに限定されない。

【0050】

1. 触媒の合金組成の測定

測定方法: XRD (X線回折: X-Ray Diffraction) によりバルク全体の組成測定

測定装置: PHILIPS X'Pert MRD

50

【0051】

2. 合金ナノ粒子の粒子形状と粒度分布の測定

測定方法1: TEM (Transmission Electron Microscope 透過型電子顕微鏡) 測定

TEM測定装置: HITACHI HD-2000 STEM

測定方法2: HRTEM (High Resolution Transmission Electron Microscope 高分解能電子顕微鏡)

HRTEM測定装置: HITACHI HD-2000

【0052】

3. 合金ナノ粒子の元素分析の測定

測定方法: TEM-EDS (EDS: エネルギー分散型X線分光法) による組成測定

TEM-EDS測定装置: HITACHI HD-2000 STEM

10

【0053】

4. 触媒活性の測定

触媒ペレットをガラスの反応管につめ、ガラスウールで固定する。1000 ppmのNOと1000 ppmのH₂又はCOとN₂で流量をバランスし、あらかじめ混合したガスを、ガラスの反応管に流す。ガス温度は20 /minの昇温速度で100 から500 又は400 まで上昇させる。NO濃度は排ガス分析計 (HORIBA MEXA7100H) 若しくはMS (質量分析) で測定する。

なお、H₂ を含まないガスを流す場合は、500 で水素還元後に測定を行った。

5. AuFe 微粒子のX線回折

20

X線回折測定装置: Rigaku RINT2000

【0054】

実施例1

1) AuFe ナノ粒子の合成

二又フラスコ中で1.1gのポリ-n-ビニルピロリドン (PVP) 又はポリ-n-ビニルピリジンを120mLの無水エチレングリコールに加えた。この混合物に0.0574gの硫酸鉄 (FeSO₄ (II) · H₂O) を加えて80 で3時間攪拌して、溶液 (溶液1) を得た。

【0055】

別に、二又フラスコ中で蒸留水50mLに0.1809gのNaAuCl₄ を入れ、2 時間以上強く攪拌し溶解させて、明るいオレンジ色溶液 (溶液2) を得た。

30

【0056】

溶液1を0 まで冷却し、溶液1に溶液2を注ぎ均一に攪拌した。混合溶液のpHが9 ~ 10となるように1M NaOH溶液 (約7mL) で調整した。混合溶液をオイルバスで100 に加熱し、攪拌しながら2時間保持した。その後、オイルバスからフラスコを引き上げて、コロイド懸濁液が室温に冷却されるまで放置した。フラスコ内の全てのイオンを完全に還元するため、水素化ホウ素ナトリウム0.038gを加え、その後、懸濁液を攪拌しながら放置した。

【0057】

生成したナノ粒子は多量のアセトンで、所定量のナノ粒子を含む一定分量を処理し、精製した。これにより、PVP (又はポリ-n-ビニルピリジン) はアセトンの相に抽出され、メタルのナノ粒子が凝集した。上澄み液を移す (デカンテーション) 又は遠心分離してコロイドを取り出した。アセトン相を取り除いた後、精製したコロイドは純エタノール中に緩やかな攪拌で分散させた。

40

【0058】

2) AuFe ナノ粒子の担体への担持

100mLのシュレンク管に1gの担体 (例えば、Al₂O₃) を入れた。シュレンク管内を真空に引き、N₂ を流し込んで配管を洗浄し完全に空気を取り除いた。先に合成したコロイドの懸濁液 (精製したものと残りの液との両方) については濃度を把握しておき、Rh0.5wt%相当モルのAu、およびFe金属量を含む精製コロイド懸濁液を、ゴ

50

ムのセブタムを通してシュレンク管に注入した。混合物を室温で3時間攪拌し、溶媒は真空に引いて取り除いた。その後、コロイド沈殿物の残りの高分子保護材を200~1000で真空、空気又はH₂雰囲気加熱乾燥して取り除いた。得られた触媒粉末は圧力をかけて約2mmのペレットとした。

【0059】

3) 触媒の評価

得られたAuFe(50:50)/Al₂O₃触媒について、二元金属粒子の形状、粒度分布測定を行った。

【0060】

TEM像を図3Aに、倍率を変えたTEM像を図3Bに、HRTM像での100個の粒度分布を示すナノ粒子サイズを示す分散ヒストグラムを図6に示す。ナノ粒子の平均サイズは4.97±0.75nmであった。

【0061】

また、AuFe(50:50)ナノ粒子のTEM-EDSスペクトルを図8に示す。図8から、すべて個々の粒子がAuおよびFeを含むことを示している。

【0062】

さらに、得られたAuFe(50:50)/Al₂O₃触媒について、下記のガス流条件でNO-CO触媒活性を測定した。

ガス流条件:

ガス組成 NO 1000ppm、CO 1000ppm、N₂ bal./10L

流速: 500mL/min

ペレット: 150mg

空間速度: 3.3L/min·g

Au、Feメタル濃度: 各々0.0486mmol/g-cat

結果を他の結果とまとめて図12に示す。

【0063】

比較例1

溶液1を用いない他は実施例1と同様にして、Au/Al₂O₃触媒を得た。

得られたAu/Al₂O₃触媒について、実施例1と同様にしてNO-CO触媒活性を測定した。結果を他の結果とまとめて図12に示す。

【0064】

比較例2~4

実施例1において、硫酸鉄に代えて塩化タングステン(比較例2)、塩化レニウム(比較例3)又は酸化マンガンを(比較例4)を用いた他は実施例1と同様にして、AuW(50:50)/Al₂O₃触媒、AuRe(50:50)/Al₂O₃触媒、AuMn(50:50)/Al₂O₃触媒を得た。

【0065】

得られた触媒について、実施例1と同様にしてNO-CO触媒活性を測定した。結果を実施例1の触媒の結果とまとめて図12に示す。

【0066】

実施例2

担体をAl₂O₃からSiO₂に変えた他は実施例1と同様にして、AuFe(50:50)/SiO₂触媒を得た。

【0067】

得られたAuFe(50:50)/SiO₂触媒について、二元金属粒子の形状、粒度分布測定を行った。

【0068】

TEM像を図4Aに、倍率を変えたTEM像を図4Bに示す。ナノ粒子の平均サイズは3.94±0.56nmであった。また、Cu被覆グリッド上のAuFe(50:50)コロイドについて測定したTEM-EDSスペクトルを図9に示す。図9から、すべての

10

20

30

40

50

個々の粒子がAuおよびFeを含むことを示した。

【0069】

また、再現性をみるために同様に行った実験の結果について、TEM像を図4Cに、倍率を変えたTEM像を図4Dに、そして測定したHRTEM像での100個の粒度分布を示すナノ粒子サイズの分散ヒストグラムを図7に示す。ナノ粒子の平均サイズは 4.72 ± 0.77 nmであった。

【0070】

さらに、得られたAuFe(50:50)/SiO₂触媒について、下記のガス流条件でNO-H₂触媒活性を測定した。

ガス流条件：

ガス組成 NO 1000 ppm、H₂ 1000 ppm、N₂ bal. / 10 L

流速：10 L/min

ペレット：2 g

空間速度：5 L/min·g

Au、Fe 金属濃度：各々0.0486 mmol/g-cat

得られた結果を、他の結果とまとめて図13および図14に示す。

【0071】

比較例5

担体をAl₂O₃からSiO₂に変えた他は比較例1と同様にして、Au/SiO₂触媒を得た。

【0072】

得られた触媒について、実施例2と同様にしてNO-H₂触媒活性を測定した。結果を他の結果とまとめて図13に示す。

【0073】

比較例6

実施例2と同じ量の酢酸鉄を100 mLの水に溶かした。別のフラスコにて攪拌しながら200 mLの水に50 gの担体(SiO₂)に入れてコロイド懸濁液を得た。これに酢酸鉄水溶液を流し入れ、2時間放置した。その後、水分を70~90 で蒸発させ、サンプルを120 で15時間乾燥し、500 で2時間焼成させた。得られた触媒粉末は圧力をかけて約2 mmのペレットにして、Fe/SiO₂触媒を得た。

【0074】

得られた触媒について、実施例2と同様にしてNO-H₂触媒活性を測定した。結果を他の結果とまとめて図13に示す。

【0075】

比較例7~8

酢酸鉄、同モルの塩化金酸を用い比較例6と同様にして、AuとFeとの混合金属イオン溶液の蒸発により金属を析出させて、Au、Fe/Al₂O₃触媒(比較例7)およびAu、Fe/SiO₂触媒(比較例8)を得た。

【0076】

得られた触媒について、実施例2と同様にして触媒活性を測定した。結果を他の結果とまとめて図13に示す。

【0077】

実施例3

AuとFeの割合を、Au:Fe=50:50からAu:Fe=25:75に変えた他は実施例2と同様にして、AuFe(25:75)/SiO₂触媒を得た。

【0078】

TEM像を図5Aに、倍率を変えたTEM像を図5Bに示す。ナノ粒子の平均サイズは 3.86 ± 0.96 nmであった。

【0079】

また、Mo被覆グリッド上のAuFe(Au:Fe=25:75)コロイドについて測

10

20

30

40

50

定したTEM-EDSスペクトルを図10に示す。図10から、すべての個々の粒子がAuおよびFeを含むことを示した。

【0080】

この触媒の1つのナノ粒子について、TEM-EDSの強度比から計算し以下の半定量的濃度比値を得た。

元素	強度	質量%	原子%
Fe K	4.22	56.6	82.1
Au L	0.68	43.4	17.9

【0081】

この結果は、仕込み値Au:Fe = 25:75(従って、ナノ粒子の平均値についても)に対して、1個のナノ粒子がAu:Fe = 17.9:82.1の濃度比を有していることを示す。

10

【0082】

また、Au-Fe微粒子のX線回折スペクトルを測定した。結果を図11に示す。図11から、微粒子がアモルファスであるためFe(-Au)ピークがブロードであり、ピーク高さ:204カウント、半値幅:0.815deg、半値幅/ピーク高さ=4.0E-3deg/カウントであった。なお、Au(111)回折ピーク:38deg、Fe(111)回折ピーク:44degである。

【0083】

さらに、得られたAuFe(25:75)/SiO₂触媒について、実施例2と同様にNO-H₂触媒活性を測定した。

20

結果を図14に示す。

【0084】

図13、図14および図15の結果は、本発明のNO_x浄化用触媒が良好な低温および/又は酸化雰囲気でNO_x浄化性能を有することを示している。

【産業上の利用可能性】

【0085】

本発明のNO_x浄化用触媒によれば、資源枯渇の観点からAuと地球上に大量に存在するFeとを広い組成比で近接した状態で存在させて合金化が可能であり、且つNO_x浄化活性を上げるための加熱温度を従来のように高い温度にする必要がなく、酸化雰囲気でもNO_x浄化活性を有することから、雰囲気を還元状態にするための燃料の使用が不必要になるか又は少なくとも大幅に低減することが可能となり、定常時の空燃比(A/F)をストイキ(A/F=14.7)近くにする必要がなく、高い空燃比(A/F)での、例えば理論的にはガソリンエンジンの場合はA/F=20、ディーゼルエンジンの場合はA/F=30での運転を可能とし得る。

30

【0086】

本発明は説明の目的のために特定の実施態様を参照して述べられているが、本発明の概念および範囲から離れることなく多くの変形がなされ得ることは当業者にとって明らかである。

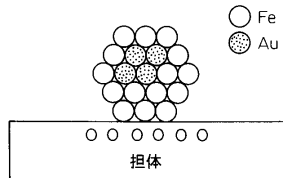
【図 1 A】

図1A



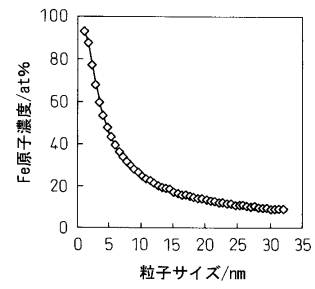
【図 1 B】

図1B



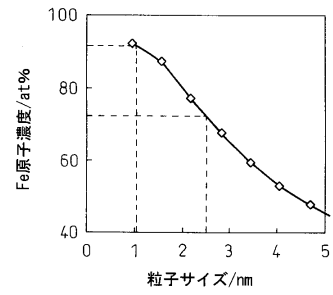
【図 2 A】

図2A



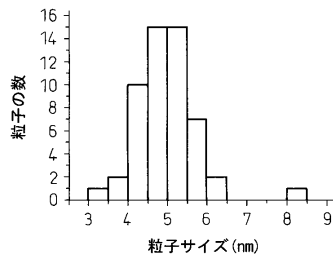
【図 2 B】

図2B



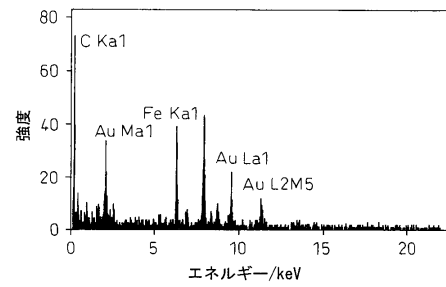
【図 6】

図6



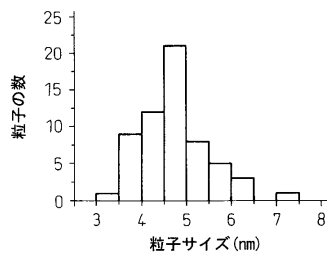
【図 8】

図8



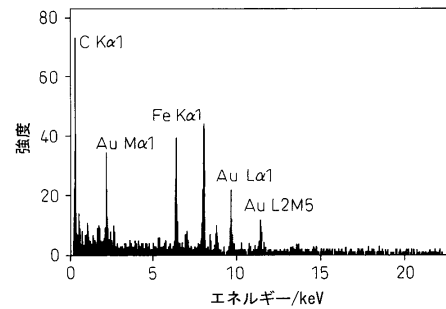
【図 7】

図7

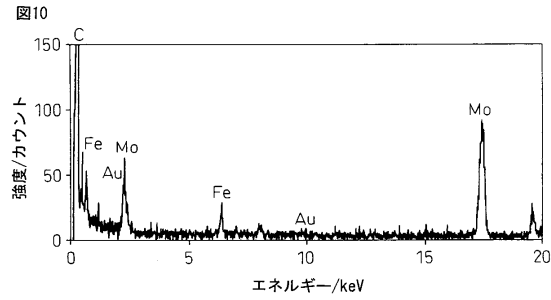


【図 9】

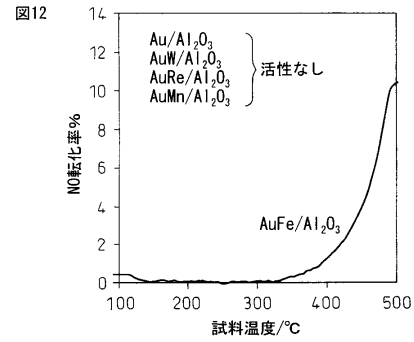
図9



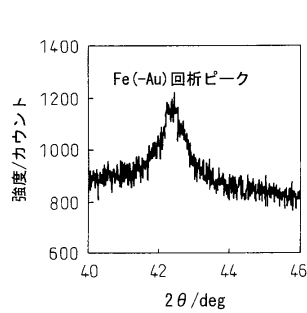
【図10】



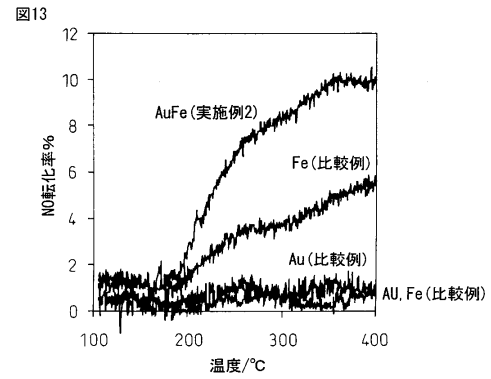
【図12】



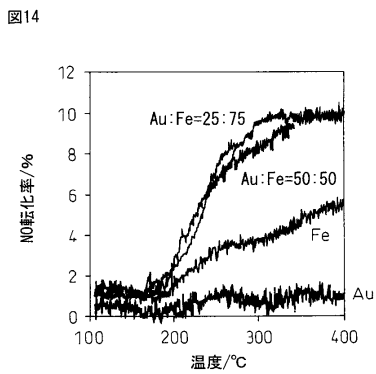
【図11】



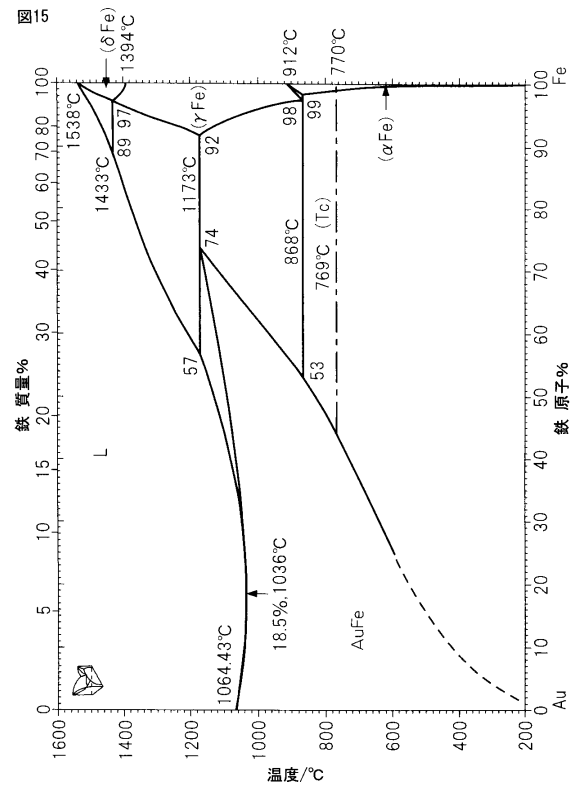
【図13】



【図14】

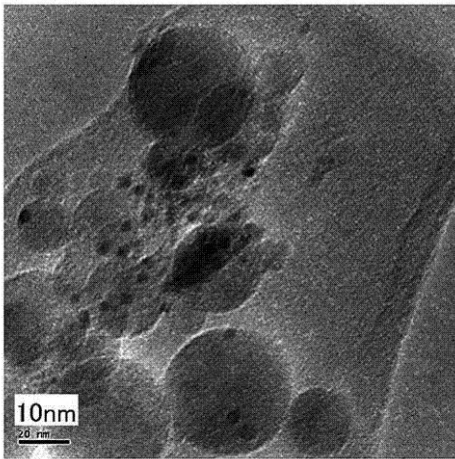


【図15】



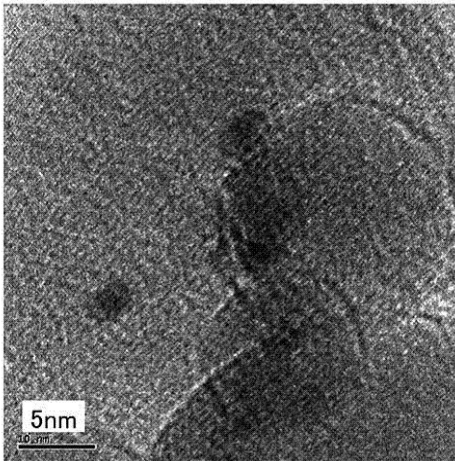
【図 3 A】

図3A



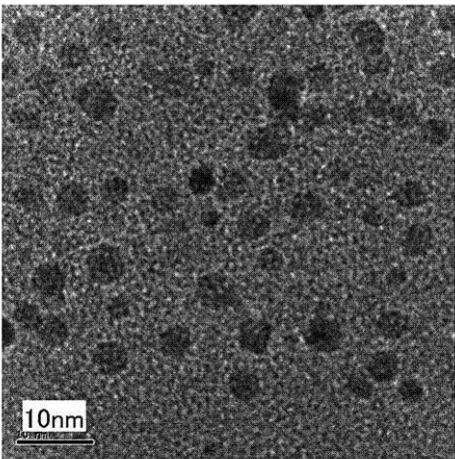
【図 3 B】

図3B



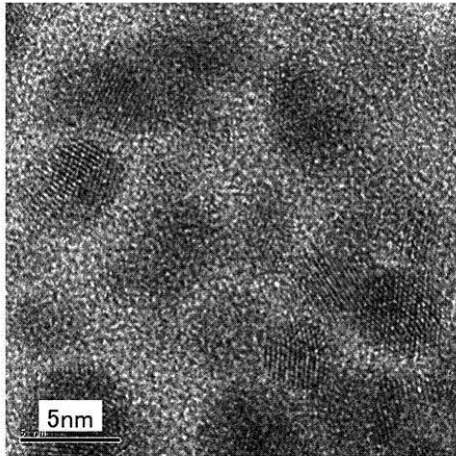
【図 4 A】

図4A



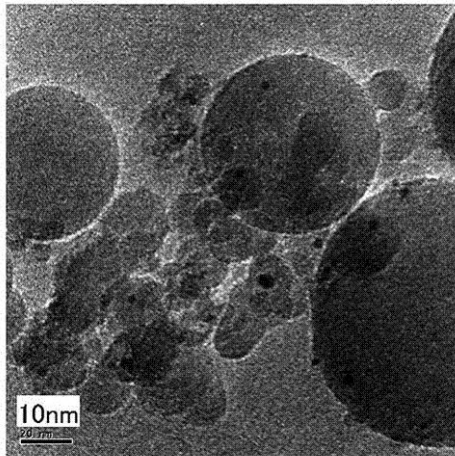
【図 4 B】

図4B



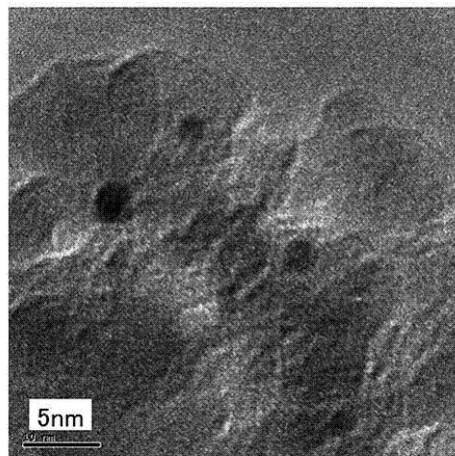
【図 4 C】

図4C



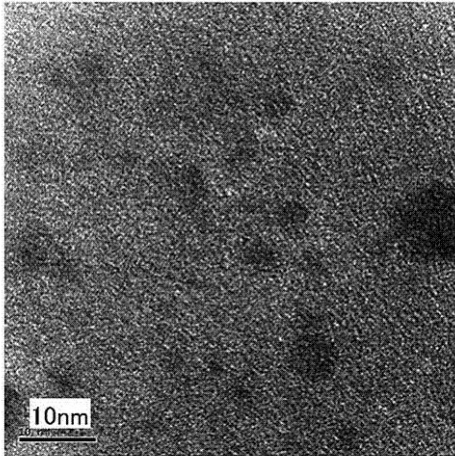
【図 4 D】

図4D



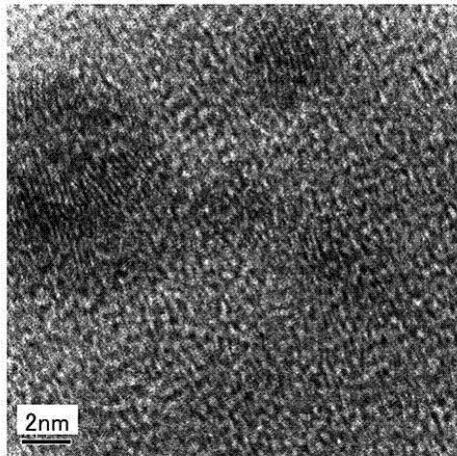
【図 5 A】

図5A



【図 5 B】

図5B



フロントページの続き

- (74)代理人 100123593
弁理士 関根 宣夫
- (74)代理人 100144417
弁理士 堂垣 泰雄
- (72)発明者 大崎 真由子
愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内
- (72)発明者 平田 裕人
愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内
- (72)発明者 原 尚之
愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内
- (72)発明者 ジョンソン, ブライアン
イギリス国, ケンブリッジシャー, シービー21ティーエヌ, ケンブリッジ, トリニティレーン,
ジ オールドスクールズ, シー/オー ケンブリッジ ユニバーシティ
- (72)発明者 ウィトレー, アンドリュー
イギリス国, ケンブリッジシャー, シービー21ティーエヌ, ケンブリッジ, トリニティレーン,
ジ オールドスクールズ, シー/オー ケンブリッジ ユニバーシティ
- (72)発明者 スケルトン, ヘレン
イギリス国, ケンブリッジシャー, シービー21ティーエヌ, ケンブリッジ, トリニティレーン,
ジ オールドスクールズ, シー/オー ケンブリッジ ユニバーシティ
- (72)発明者 レパージュ, ムリエ
ベルギー国, ベー1930 ザベンタム, オジュバイ 33ベー, シー/オー トヨタ モーター
ウーロープ ナームロゼ フェンノートシャップ/ソシエテ アノニム

審査官 西山 義之

- (56)参考文献 特開2005-185969(JP, A)
特開2010-088957(JP, A)

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