



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101080275 B

(45) 授权公告日 2010.05.05

(21) 申请号 200580042968.X

B01J 23/46(2006.01)

(22) 申请日 2005.12.05

B01J 23/656(2006.01)

(30) 优先权数据

B01J 23/89(2006.01)

361616/2004 2004.12.14 JP

F01N 3/10(2006.01)

(85) PCT申请进入国家阶段日

(56) 对比文件

2007.06.14

JP 11-246227 A, 1999.09.14, 全文.

(86) PCT申请的申请数据

Kai Man K. Yu et al., Aerogel-

PCT/JP2005/022285 2005.12.05

coated metal nanoparticle colloids as

(87) PCT申请的公布数据

novel entities for the synthesis of

W02006/064684 JA 2006.06.22

defined supported metal catalysts.

(73) 专利权人 日产自动车株式会社

Journal of Physical Chemistry B107

地址 日本神奈川县

19, 2003, 107(19), 4515-4526.

(72) 发明人 安田博文 菅克雄 青山诚

审查员 马玉

宫村利春

(74) 专利代理机构 北京林达刘知识产权代理事

务所 11277

代理人 刘新宇 李茂家

(51) Int. Cl.

B01J 37/02(2006.01)

B01D 53/94(2006.01)

B01J 23/42(2006.01)

B01J 23/44(2006.01)

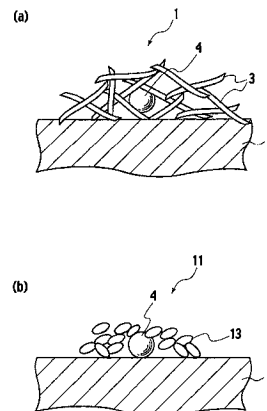
权利要求书 1 页 说明书 16 页 附图 5 页

(54) 发明名称

催化剂、排气净化催化剂以及催化剂的制造方法

(57) 摘要

一种催化剂,其具有:耐热性载体,其选自 Al₂O₃、SiO₂、ZrO₂ 以及 TiO₂ 之中;和复合颗粒,其包含选自 Pt、Pd 和 Rh 中的贵金属以及过渡金属,所述复合颗粒被负载于所述载体的外表面,并且在至少一部分露出的状态下,被包含所述载体成分的包含材包合。



1. 一种催化剂,其具有:
耐热性载体,其选自 Al_2O_3 、 SiO_2 、 ZrO_2 以及 TiO_2 之中,和
复合颗粒,其包含选自 Pt、Pd 和 Rh 中的贵金属以及过渡金属,所述复合颗粒被负载于所述载体的外表面,并且在至少一部分露出的状态下,被包含所述载体成分的包合材包合。
2. 根据权利要求 1 所述的催化剂,其中,所述过渡金属为选自 Co、Ni、Fe 以及 Mn 中的过渡金属。
3. 根据权利要求 1 所述的催化剂,其还具有选自 Ce、La、Zr 以及 Ba 中的第二金属。
4. 根据权利要求 3 所述的催化剂,其中,所述第二金属包含负载于所述第一金属的附近区域的 Ce。
5. 一种排气净化催化剂,其具有由权利要求 1 ~ 权利要求 4 任一项的催化剂形成的催化剂层。

催化剂、排气净化催化剂以及催化剂的制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及催化剂、排气净化催化剂以及催化剂的制造方法,特别涉及对从内燃机排出的排气进行净化的排气净化用催化剂。

背景技术

[0002] 汽车的排气限制正全球性扩大,因而,将铂(Pt)、钯(Pd)、铑(Rh)等贵金属微粒负载于作为多孔体的氧化铝(Al_2O_3)等载体上并将该载体涂敷到堇青石制的蜂窝等基材上得到的三元催化剂,被用于净化排气中的碳氢化合物(HC)、一氧化碳(CO)、氮氧化物(NO_x)。

[0003] 作为催化活性部位的贵金属由于在数百 $^{\circ}C$ 水平的高温下产生烧结,活性部位的表面积降低。为了抑制烧结,可列举控制贵金属微粒间的距离以及控制贵金属微粒的粒径,有效的是将贵金属微粒以一定程度的大小、并均匀地分散负载于载体表面。但是,由于汽车用催化剂通常暴露于 $800 \sim 900^{\circ}C$ 的高温,有时为超过 $1000^{\circ}C$ 的高温,因而以微粒的状态维持制作催化剂时的催化活性是困难的。

[0004] 因此,在日本特许第3466856号公报中提出了一种催化剂,其催化活性颗粒以露出于载体表面的状态被负载,并且催化活性颗粒被载体覆盖。此外,日本特开2003-80077号公报中提出了一种催化剂,其用贵金属或贵金属氧化物包覆纳米级催化剂基础颗粒表面的至少一部分,进而在催化剂基础颗粒的表面具有防烧结剂。

发明内容

[0005] 但是,上述专利文献1所公开的技术中,虽然制作时的催化剂载体的表面积大,但如果温度变高,则载体成分热劣化导致催化剂载体的表面积减小,作为活性成分的催化活性颗粒的烧结会进展。此外,由于催化活性颗粒被载体成分覆盖,因此催化活性颗粒与气体的接触率降低。并且,在上述专利文献2所公开的技术中,由于使用浸渍法制作催化剂,因而贵金属和防烧结剂仅仅为被负载于催化剂基础颗粒表面上的状态。因此,无法有效地抑制贵金属的烧结。

[0006] 本发明是为解决上述课题而进行的,作为第1发明的催化剂,其要点在于,该催化剂具有:耐热性载体,其选自 Al_2O_3 、 SiO_2 、 ZrO_2 以及 TiO_2 之中;和复合颗粒,其包含选自Pt、Pd和Rh中的贵金属以及过渡金属,所述复合颗粒被负载于所述载体的外表面,并且在至少一部分露出的状态下,被包含所述载体成分的包含材包含。

[0007] 作为第2发明的催化剂的制造方法,其要点在于,制备选自 Al_2O_3 、 SiO_2 、 ZrO_2 以及 TiO_2 中的耐热性载体,用包含载体成分的包含材包含第一金属而形成催化剂前体,将催化剂前体浸渍于所述载体的外表面。

[0008] 作为第3发明的排气净化催化剂,其要点在于,该排气净化催化剂具有由第1发明的催化剂形成的催化剂层。

附图说明

[0009] 图 1 之 (a) 为表示本发明具体实施方式的催化剂的要部截面图。图 1 之 (b) 为表示本发明具体实施方式的其它例子的催化剂的要部截面图。

[0010] 图 2 为说明本发明具体实施方式的催化剂的制造方法的流程图。

[0011] 图 3 为实施例 4 中得到的催化剂的透射式电子显微镜照片。

[0012] 图 4 为表示各实施例中催化剂前体和耐热性载体的组成、烧成后的贵金属的粒径、露出率以及 T50 的图。

[0013] 图 5 为表示比较例 2、实施例 1、实施例 7 以及实施例 15 的 T50 的图。

具体实施方式

[0014] 以下,基于具体实施方式对本发明的催化剂、排气净化催化剂以及催化剂的制造方法进行详细说明。

[0015] (催化剂)

[0016] 对本发明的催化剂的具体实施方式进行说明。本具体实施方式的催化剂的特征在于,具有:耐热性载体,其选自 Al_2O_3 (氧化铝)、 SiO_2 (二氧化硅)、 ZrO_2 (氧化锆) 以及 TiO_2 (二氧化钛) 之中;第一金属,其被负载于载体外表面,且被包含载体成分的包含材包含。

[0017] 图 1 中表示作为本具体实施方式催化剂的一例的、在耐热性载体 2 上负载有作为第一金属的贵金属 4 的催化剂 1 的要部截面图。图 1 之 (a) 为表示本发明具体实施方式的催化剂 1 的要部截面图。图 1 之 (b) 为表示本发明具体实施方式其它例子的催化剂 11 的要部截面图。如图 1 之 (a) 所示,本具体实施方式的催化剂 1 在耐热性载体 2 的外表面具有贵金属 4,该贵金属 4 被包含构成载体 2 的成分的包含材 3 所包含。该催化剂 1 由于贵金属 4 被负载于耐热性载体 2 的外表面上、进而贵金属 4 的周围被包含材 3 包含,因而,包围贵金属 4 的周围的包含材 3 将贵金属 4 物理固定。此外,包含材 3 由于含有耐热性载体成分,因而与耐热性载体同样具有耐热性。因此,作为活性成分的贵金属 4 在载体 2 的外表面稳定、不活动。因此,本具体实施方式的催化剂 1 中,即便在高温下,也可以抑制贵金属 4 的移动所导致的烧结。此外,由于负载有贵金属 4 的载体 2 的耐热性,因而载体 2 的热劣化导致的贵金属 4 的烧结得以抑制,即便加热后也可以维持制造催化剂时的状态。因此,能够得到维持了催化活性、且耐热性优异的催化剂。

[0018] 这里,载体 2 的外表面是指在载体 2 上形成凹洼状或缝状等的细孔的表面,也就是指不包含载体 2 的内表面的载体 2 的外面。而且,贵金属 4 由于如图 1 之 (a) 所示那样地只被负载于载体 2 的外表面,因而,在该催化剂 1 中活性部位的露出率提高。通常,作为催化剂有效地发挥作用的是存在于催化剂表面的原子,因而露出率越高,排气净化性能越高。

[0019] 如图 1 之 (a) 所示那样,当耐热性载体 2 为氧化铝时,包含材 3 呈纤维状,贵金属 4 以被该纤维状的包含材 3 包含的状态被负载。像这样,包含材 3 为纤维状时,即便在被包含的状态,贵金属 4 与排气的接触也变好,可以有效地净化排气。

[0020] 如图 1 之 (b) 所示那样,当耐热性载体 12 为氧化锆时,催化剂 11 的包含材 13 不是纤维状,而是由一次颗粒聚集而成的二次颗粒形成。贵金属 4 以配置于由二次颗粒形成的包含材 13 的细孔内的状态而被负载于载体 12 上。与催化剂 1 同样,该催化剂 11 即便在贵金属 4 被包含的状态,贵金属 4 与排气的接触也变好,可以有效地净化排气。

[0021] 第一金属优选包含选自 Pt(铂)、Pd(钯) 以及 Rh(铑) 中的贵金属。这些贵金属的催化活性高,在用作催化剂时是有效的。此外,可以将这些当中的两种以上的贵金属,例如 Pt 与 Rh 混合使用。

[0022] 进而,本具体实施方式的催化剂中,第一金属优选为还含有过渡金属的复合颗粒,过渡金属优选为选自 Co(钴)、Ni(镍)、Fe(铁) 以及 Mn(锰) 中的过渡金属。此时,可认为通过贵金属与过渡金属接触,催化性能提高。可认为该原因在于如下的所谓“溢出(spillover)”现象,即,排气吸附到贵金属表面上之后,移动到过渡金属表面,并在过渡金属表面上净化排气。即,可认为原因在于,通过贵金属与过渡金属接触而形成复合颗粒,贵金属不仅仅作为催化剂,其还承担作为吸附排气的吸附部位的作用,因此,与贵金属接触的过渡金属被活化并起到进行催化反应的活性部位的作用。这样,本具体实施方式的催化剂中,由于可得到过渡金属补充贵金属的催化活性的效果,因而可以提高催化活性。

[0023] 此外,本具体实施方式的催化剂中,优选还具有选自 Ce(铈)、La(镧)、Zr(锆) 以及 Ba(钡) 中的第二金属。通过将第二金属负载于载体,载体的耐热性提高。此外,已知这些第二金属具有储氧能力(OSC)功能,在本具体实施方式的催化剂中具有第二金属,从而提高了低温下的排气净化性能。为了进一步提高第二金属的效果,较佳的是在作为催化活性成分的第一金属的附近区域负载第二金属。这些第二金属中,实验确认了 Ce 抑制贵金属的烧结的效果好。因此,使用 Ce 作为第二金属时,通过在第一金属的附近区域选择性地配置 Ce,可以得到具有好的烧结抑制效果的催化剂。

[0024] 这样,本具体实施方式的催化剂中具有:耐热性载体,其选自 Al_2O_3 、 SiO_2 、 ZrO_2 以及 TiO_2 之中;第一金属,其被负载于载体的外表面,且被包含载体成分的包合材包含。由此可以抑制加热导致的第一金属的烧结,因此可得到制造催化剂时第一金属的分散状态得到维持、且耐热性优异的催化剂。并且,第一金属为包含贵金属和过渡金属的复合颗粒时,通过贵金属与过渡金属接触,可以引导出过渡金属的催化作用,因此可提高催化活性。

[0025] (催化剂的制造方法)

[0026] 接着,对本发明催化剂的制造方法的具体实施方式进行说明。该催化剂的制造方法,其特征在于,制备选自 Al_2O_3 、 SiO_2 、 ZrO_2 以及 TiO_2 中的耐热性载体,用包含载体成分的包合材包含第一金属而形成催化剂前体,将催化剂前体浸渍于前述载体的外表面。本具体实施方式的催化剂的制造方法中,通过将催化剂前体浸渍于耐热性载体,可以在载体的外表面负载被包含载体成分的包合材包含的第一金属。

[0027] 催化剂前体优选通过反胶束法(reversed micelle method)制备。反胶束法是指,在有机溶剂中将表面活性剂与具有作为催化活性成分的贵金属等的水溶液混合,在有机溶剂中表面活性剂集合,形成内部保持有具有贵金属等的水溶液的反胶束,在反胶束内部通过沉淀或者还原将贵金属等析出,从而形成微粒的方法。反胶束的直径大致取决于表面活性剂与水的比例,可以控制为规定的大小。并且,最终产物由于不会超过反胶束的大小因而是小于反胶束的大小,可以控制性良好地制作大小均匀的微粒。本发明具体实施方式的催化剂的制造方法中,通过反胶束法,在反胶束内部用由载体成分形成的包合材包合作为活性成分的第一金属而形成催化剂前体,因此,第一金属的周围形成被包合材包合的状态,即在第一金属的周围形成包合材的障壁。因此,可得到包合材对第一金属的物理固定作用,抑制了第一金属的烧结。此外,由于将催化剂前体浸渍于载体,因而第一金属仅负载于载体的

外表面。这样,通过本发明具体实施方式的催化剂的制造方法所制造的催化剂,由于可以抑制加热导致的第一金属的烧结,因而可得到制造催化剂时的第一金属的分散状态得以维持、且耐热性优异的催化剂。

[0028] 此外,为了得到上述的效果,第一金属优选为选自 Pt、Pd 以及 Rh 中的贵金属。此外,可以将这些当中的 2 种以上贵金属,例如 Pt 和 Rh 混合使用。此外,第一金属优选为还含有过渡金属的复合颗粒,过渡金属优选为选自 Co、Ni、Fe 以及 Mn 组成的组中至少一种过渡金属。此外,还可以进一步添加选自 Ce、La、Zr 以及 Ba 中的第二金属。优选使用 Ce 作为第二金属,为了得到高耐热性的催化剂,包含材优选含有 Ce。

[0029] 图 2 为说明催化剂的制造方法的概略工序的流程图。图 2 中表示只负载贵金属作为第一金属的情形。说明工序 P1。由步骤 S0 进入工序 P1 时,首先进行反胶束分散液制备处理 S1。在该处理 S1 中,调制出在有机溶剂中溶解表面活性剂而成的混合溶液。其中,作为有机溶剂,可以使用环己烷、环庚烷、辛醇、异辛烷、正己烷、正癸烷、苯、甲苯、二甲苯等。此外,还可以使用 2 种以上这些物质的混合溶液。作为表面活性剂,可以使用聚乙二醇-单 4-壬基苯醚、五乙二醇十二烷醚等。在该混合溶液中投入贵金属的盐的水溶液并搅拌,调制出反胶束分散液。反胶束中,在直径为十几 nm 左右的球状液滴的周围,表面活性剂排列成亲水基朝向内侧、疏水基朝向外侧,并且在反胶束内部的水相中含有含贵金属盐的水溶液。其中,作为贵金属的盐,可以使用硝酸盐、醋酸盐、氯化物、胺化物、羰基化物、金属醇盐等。此外,还可以使用 2 种以上这些物质的混合溶液。

[0030] 接着,进行处理 S2,即,在反胶束内析出贵金属的金属。在该处理 S2 中,向反胶束分散液中投入贵金属的还原剂并搅拌,将反胶束内部的贵金属的盐在反胶束内部还原而作为贵金属的金属析出。作为还原剂,例如可以使用氨、四甲铵、氢氧化钠等碱金属氢氧化物盐、肼、硼氢化钠等。

[0031] 然后,进行处理 S3,即,用包含剂包含反胶束内的贵金属的金属,形成催化剂前体。S3 中,在反胶束分散液中添加离子交换水之后,加入包含材的前体的分散液,在反胶束内用包含材的前体包含贵金属的金属,形成催化剂前体。包含材的前体包含选自 Al_2O_3 、 SiO_2 、 ZrO_2 以及 TiO_2 的耐热性载体成分,以氢氧化物的状态使用。这里,关于包含第一金属的包含材的原料的盐,除了使用金属醇盐在反胶束内进行水解并析出以外,还可以如下制备:通过在反胶束内内包具有包含材原料的离子的盐并控制反胶束内的 pH,由此析出包含材的原料的氢氧化物。

[0032] 接着,进行反胶束破坏处理 S4。S4 中,将耐热性载体投入到由 S3 中得到的分散液中并充分搅拌,然后添加醇,以此破坏反胶束。通过破坏反胶束,可得到在耐热性载体上浸渍有催化剂前体的沉淀物。这里,耐热性载体使用选自 Al_2O_3 、 SiO_2 、 ZrO_2 以及 TiO_2 的耐热性载体,为了减少热劣化,较佳的是将载体预先在高温下烧成后使用。此外,浸渍工序中,搅拌时间越长越好,较佳的是将反胶束内的 pH 调整为碱性。此外,浸渍有催化剂前体的载体可进行喷雾烧成而从溶液中分离。另外,作为醇,例如可以使用甲醇、乙醇等。

[0033] 接着,进行过滤和干燥处理 S5。S5 中,用膜过滤器过滤 S4 中得到的沉淀物后,使用醇洗涤,除去沉淀物中所含的例如表面活性剂等杂质,在 120°C 下干燥沉淀物。

[0034] 然后,进行烧成处理 S6。S6 中,在空气气流中以 400°C 的温度烧成 S5 中得到的干燥后的沉淀物。然后,由步骤 7 结束工序 P1,可得到目标催化剂。

[0035] 所得的催化剂中,贵金属以被包含耐热性载体成分的包含材包含的状态被负载于载体的外表面,因而可抑制贵金属的移动导致的烧结以及耐热性载体的热劣化导致的贵金属的烧结。此外,由于催化活性部位为露出于耐热性载体的外表面的状态,因而催化性能提高。

[0036] 另外,使用贵金属和过渡金属作为第一金属时,S1 中在向混合溶液中投入贵金属的盐的水溶液时添加过渡金属的盐。此外,加入第二金属时,在 S2 将贵金属作为金属析出之后,添加第二金属的盐的水溶液。此时,可以在作为活性部位成分的贵金属和过渡金属的周围选择性地配置第二金属,低温下的催化性能提高。

[0037] 另外,可以通过反胶束法以外的方法制造催化剂。例如,在制备 Ce 内部具有第一金属的前体之后,将其暂时干燥,然后再次将其分散到溶液中。通过在该溶液中析出载体成分的前体,可以制备在贵金属的周围析出有 Ce 的、被包含载体成分的包含材包含的第一金属。此外,也可以使用共沉淀法、溶胶凝胶法等微粒制备法来制备催化剂。

[0038] 这样,根据本发明具体实施方式中的催化剂的制造方法,制备选自 Al_2O_3 、 SiO_2 、 ZrO_2 以及 TiO_2 中的耐热性的载体,用包含载体成分的包含材包含第一金属而形成催化剂前体,将催化剂前体浸渍于前述载体的外表面,从而可以得到如下的催化剂,其具有:耐热性载体,其选自 Al_2O_3 、 SiO_2 、 ZrO_2 以及 TiO_2 之中;第一金属,其被负载于载体的外表面,且被包含载体成分的包含材包含。

[0039] 另外,本具体实施方式的催化剂的制造方法中,催化剂的催化活性因其元素的种类、使用条件等而不同,因此,为了得到期望的催化活性,还可以适当地改变所使用的元素、还原剂的种类、反应温度、反应时间、搅拌强度以及搅拌方法等。

[0040] (排气净化催化剂)

[0041] 接着,对本发明的排气净化催化剂的具体实施方式进行说明。本具体实施方式的排气净化催化剂的特征在于,其含有催化剂层,所述催化剂层通过将上述催化剂涂敷于蜂窝载体等的壁表面而形成。如上述那样,本具体实施方式的排气净化催化剂具有由催化剂形成的催化剂层,其中,该催化剂具有:耐热性载体,其选自 Al_2O_3 、 SiO_2 、 ZrO_2 以及 TiO_2 之中;第一金属,其被负载于载体的外表面,且被包含载体成分的包含材包含。由此可抑制加热导致的第一金属的烧结,因此,可得到制造催化剂时第一金属的分散状态得以维持、且耐热性优异的排气净化催化剂。

[0042] 实施例

[0043] 以下,通过实施例 1~实施例 18 以及比较例 1~比较例 3,对本发明的催化剂、催化剂的制造方法以及排气净化用催化剂进行更具体的说明,但本发明的范围并不限于这些实施例。这些实施例只是对本发明的排气净化用催化剂的有效性进行了研究,例示了采用不同材料调制的排气净化用催化剂的例子。

[0044] <试样的制备>

[0045] 实施例 1

[0046] 实施例 1 中,在反胶束中形成用氧化铝包含了 Pt 的催化剂前体之后,将催化剂前体负载于 700°C 下烧成的氧化铝上。在 5L 环己烷中添加 330g 聚乙二醇-单 4-壬基苯醚(NP5)作为表面活性剂,然后混合 0.35g 用 40.13ml 离子交换水稀释了的 8.46%二硝基二胺铂溶液作为贵金属盐溶液,搅拌 2 小时,制备含 Pt 离子的反胶束分散液(S1)。接着,在反

胶束分散液中添加 0.02g 硼氢化钠作为还原剂,将 Pt 离子金属化,得到在反胶束内含有 Pt 金属的分散液 (S2)。在由 S2 制备的分散液中添加 229.47ml 离子交换水,然后将 20g 异丙醇铝作为包合材前体分散到 80ml 环己烷中并滴加到由 S2 制备的分散液中,得到在反胶束内用氢氧化铝包合 Pt 金属的分散液 (S3)。在一容器中混合由 S3 制备的分散液以及 5g 作为耐热性载体的 700°C 下烧成的比表面积为 200m²/g 的 Al₂O₃,搅拌 2 小时,进一步添加 500ml 甲醇,破坏分散液中的反胶束 (S4)。用膜滤器过滤所得的沉淀物后,用醇洗涤,在 120°C 下干燥沉淀物 (S5)。干燥后,在空气气流中 400°C 的温度下烧成沉淀物,得到相对于 10g 氧化铝负载有 0.3wt% Pt 的催化剂粉末 (S6)。将 50g 重复 S1 ~ S6 的操作而得到的催化剂粉末、10g 勃姆石、157g 10% 的含硝酸水溶液投入到氧化铝制磁性罐中,与氧化铝球一起振荡粉碎,得到催化剂浆料。进而,将该催化剂浆料投入到堇青石制蜂窝载体 (900 小室 /2.5 密耳、容量 0.06L) 中,用空气流除去过剩浆料,在 120°C 下干燥,在 400°C 的空气气流中烧成,得到实施例 1 的催化剂。另外,小室表示的是每 1 平方英寸 (约 2.54cm) 的小室个数。密耳表示的是蜂窝的壁厚,1 密耳为千分之 1 英寸 (约 25.4 μm) 的长度。

[0047] 实施例 2

[0048] 实施例 2 中,在反胶束中形成用氧化铝包含了 Pd 的催化剂前体之后,将催化剂前体负载于 700°C 下烧成的氧化铝上。在 5L 环己烷中添加 330g NP5 作为表面活性剂,然后混合 0.145g 用 40.37ml 离子交换水稀释了的 20.76% 硝酸钯溶液作为贵金属盐溶液,搅拌 2 小时,制备含 Pd 离子的反胶束分散液 (S1)。接着,在反胶束分散液中添加 0.03g 硼氢化钠作为还原剂,将 Pd 离子金属化,得到在反胶束内含有 Pd 金属的分散液 (S2)。在 S2 中制备的分散液中添加 229.5ml 离子交换水,然后将 20g 异丙醇铝作为包合材前体分散到 80ml 环己烷中并滴加到由 S2 制备的分散液中,得到在反胶束内用氢氧化铝包合 Pd 金属的分散液 (S3)。在一容器中混合由 S3 制备的分散液以及 5g 作为耐热性载体的 700°C 下烧成的比表面积为 200m²/g 的 Al₂O₃,搅拌 2 小时,进一步添加 500ml 甲醇来破坏反胶束 (S4)。用膜滤器过滤所得的沉淀物后,用醇洗涤,在 120°C 下干燥沉淀物 (S5)。干燥后,在空气气流中 400°C 的温度下烧成沉淀物,得到相对于 10g 氧化铝负载有 0.3wt% Pd 的催化剂粉末 (S6)。将 50g 重复 S1 ~ S6 的操作而得到的催化剂粉末、10g 勃姆石、157g 10% 的含硝酸水溶液投入到氧化铝制磁性罐中,与氧化铝球一起振荡粉碎,得到催化剂浆料。进而,将该催化剂浆料投入到堇青石制蜂窝载体中,用空气流除去过剩浆料,在 120°C 下干燥,在 400°C 的空气气流中烧成,得到实施例 2 的催化剂。

[0049] 实施例 3

[0050] 实施例 3 中,在反胶束中形成用氧化铝包含了 Rh 的催化剂前体之后,将催化剂前体负载于 700°C 下烧成的氧化铝上。在 5L 环己烷中添加 330g NP5 作为表面活性剂,然后混合 0.22g 用 40.29ml 离子交换水稀释了的 13.81% 硝酸铑溶液作为金属盐溶液,搅拌 2 小时,制备含 Rh 离子的反胶束分散液 (S1)。接着,在反胶束分散液中添加 0.03g 硼氢化钠作为还原剂,将 Rh 离子金属化,得到在反胶束内含有 Rh 金属的分散液 (S2)。在由 S2 制备的分散液中添加 229.5ml 离子交换水,然后将 20g 异丙醇铝作为包合材前体分散到 80ml 环己烷中并滴加到由 S2 制备的分散液中,得到在反胶束内用氢氧化铝包合 Rh 金属的分散液 (S3)。在一容器中混合由 S3 制备的分散液以及 5g 作为耐热性载体的 700°C 下烧成的比表面积为 200m²/g 的 Al₂O₃,搅拌 2 小时,进一步添加 500ml 甲醇来破坏反胶束 (S4)。用膜滤器过滤所

得的沉淀物后,用醇洗涤,在 120℃ 下干燥沉淀物 (S5)。干燥后,在空气气流中 400℃ 的温度下烧成沉淀物,得到相对于 10g 氧化铝负载有 0.3wt% Rh 的催化剂粉末 (S6)。将 50g 重复 S1 ~ S6 的操作而得到的催化剂粉末、10g 勃姆石、157g 10% 的含硝酸水溶液投入到氧化铝制磁性罐中,与氧化铝球一起振荡粉碎,得到催化剂浆料。进而,将该催化剂浆料投入到堇青石制蜂窝载体中,用空气流除去过剩浆料,在 120℃ 下干燥,在 400℃ 的空气气流中烧成,得到实施例 3 的催化剂。

[0051] 实施例 4

[0052] 实施例 4 中,在反胶束中形成用氧化铝包含了 Pt 和 Co 的催化剂前体之后,将催化剂前体负载于 700℃ 下烧成的氧化铝上。在 5L 环己烷中添加 330g NP5 作为表面活性剂,然后混合 0.35g 用 39.17ml 离子交换水稀释了的 8.46% 二硝基二胺铂溶液和 2.60g 硝酸钴作为金属盐溶液,搅拌 2 小时,制备含 Pt 离子和 Co 离子的反胶束分散液 (S1)。接着,在反胶束分散液中添加 1.36g 肼作为还原剂,将 Pt 离子和 Co 离子金属化,得到在反胶束内含有 Pt 金属和 Co 金属的分散液 (S2)。接着,在由 S2 制备的分散液中添加 229.5ml 离子交换水,然后将 20g 异丙醇铝作为包合材前体分散到 80ml 环己烷中并滴加到由 S2 制备的分散液中,得到在反胶束内用氢氧化铝包合 Pt 金属和 Co 金属的分散液 (S3)。在一容器中混合由 S3 制备的分散液以及 5g 作为耐热性载体的 700℃ 下烧成的比表面积为 200m²/g 的 Al₂O₃,搅拌 2 小时,进一步添加 500ml 甲醇来破坏反胶束 (S4)。用膜滤器过滤所得的沉淀物后,用醇洗涤,在 120℃ 下干燥沉淀物 (S5)。干燥后,在空气气流中 400℃ 的温度下烧成沉淀物,得到相对于 10g 氧化铝负载有 0.3wt% Pt、5wt% Co 的催化剂粉末 (S6)。将 50g 重复 S1 ~ S6 的操作而得到的催化剂粉末、10g 勃姆石、157g 10% 的含硝酸水溶液投入到氧化铝制磁性罐中,与氧化铝球一起振荡粉碎,得到催化剂浆料。进而,将该催化剂浆料投入到堇青石制蜂窝载体中,用空气流除去过剩浆料,在 120℃ 下干燥,在 400℃ 的空气气流中烧成,得到实施例 4 的催化剂。

[0053] 实施例 5

[0054] 实施例 5 中,在反胶束中形成用氧化铝包含了 Pt 和 Mn 的催化剂前体之后,将催化剂前体负载于 700℃ 下烧成的氧化铝上。在 5L 环己烷中添加 330g NP5 作为表面活性剂,然后混合 0.35g 用 39.17ml 离子交换水稀释了的 8.46% 二硝基二胺铂溶液和 2.12g 醋酸锰作为金属盐溶液,搅拌 2 小时,制备含 Pt 离子和 Mn 离子的反胶束分散液 (S1)。接着,在反胶束分散液中添加 1.36g 肼作为还原剂,将 Pt 离子和 Mn 离子金属化,得到在反胶束内含有 Pt 金属和 Mn 金属的分散液 (S2)。在由 S2 制备的分散液中添加 229.5ml 离子交换水,然后将 20g 异丙醇铝作为包合材前体分散到 80ml 环己烷中并滴加到由 S2 制备的溶液中,得到在反胶束内用氢氧化铝包合 Pt 金属和 Mn 金属的分散液 (S3)。在一容器中混合由 S3 制备的分散液以及 5g 作为耐热性载体的 700℃ 下烧成的比表面积为 200m²/g 的 Al₂O₃,搅拌 2 小时,进一步添加 500ml 甲醇来破坏反胶束 (S4)。用膜滤器过滤所得的沉淀物后,用醇洗涤,在 120℃ 下干燥沉淀物 (S5)。干燥后,在空气气流中 400℃ 的温度下烧成沉淀物,得到相对于 10g 氧化铝负载有 0.3wt% Pt、5wt% Mn 的催化剂粉末 (S6)。将 50g 重复 S1 ~ S6 的操作而得到的催化剂粉末、10g 勃姆石、157g 10% 的含硝酸水溶液投入到氧化铝制磁性罐中,与氧化铝球一起振荡粉碎,得到催化剂浆料。进而,将该催化剂浆料投入到堇青石制蜂窝载体中,用空气流除去过剩浆料,在 120℃ 下干燥,在 400℃ 的空气气流中烧成,得到实施例 5

的催化剂。

[0055] 实施例 6

[0056] 实施例 6 中,在反胶束中形成用氧化铝包含了 Pd 和 Co 的催化剂前体之后,将催化剂前体负载于 700℃ 下烧成的氧化铝上。在 5L 环己烷中添加 330g NP5 作为表面活性剂,然后混合 0.145g 用 40.37ml 离子交换水稀释了的 20.76% 硝酸钯溶液和 2.60g 硝酸钴作为金属盐溶液,搅拌 2 小时,制备含 Pd 离子和 Co 离子的反胶束分散液 (S1)。接着,在反胶束分散液中添加 1.38g 肼作为还原剂,将 Pd 离子和 Co 离子金属化,得到在反胶束内含有 Pd 金属和 Co 金属的分散液 (S2)。在由 S2 制备的分散液中添加 229.5ml 离子交换水,然后将 20g 异丙醇铝作为包含材前体分散到 80ml 环己烷中并滴加到由 S2 制备的溶液中,得到在反胶束内用氢氧化铝包含 Pd 金属和 Co 金属的分散液 (S3)。在一容器中混合由 S3 制备的分散液以及 5g 作为耐热性载体的 700℃ 下烧成的比表面积为 200m²/g 的 Al₂O₃,搅拌 2 小时,添加 500ml 甲醇来破坏反胶束 (S4)。用膜滤器过滤所得的沉淀物后,用醇洗涤,在 120℃ 下干燥沉淀物 (S5)。干燥后,在空气气流中 400℃ 的温度下烧成沉淀物,得到相对于 10g 氧化铝负载有 0.3wt% Pd、5wt% Co 的催化剂粉末 (S6)。将 50g 重复 S1 ~ S6 的操作而得到的催化剂粉末、10g 勃姆石、157g 10% 的含硝酸水溶液投入到氧化铝制磁性罐中,与氧化铝球一起振荡粉碎,得到催化剂浆料。进而,将该催化剂浆料投入到堇青石制蜂窝载体中,用空气流除去过剩浆料,在 120℃ 下干燥,在 400℃ 的空气气流中烧成,得到实施例 6 的催化剂。

[0057] 实施例 7

[0058] 实施例 7 中,在反胶束中形成用氧化铝包含了 Pt、Mn 和 Ce 的催化剂前体之后,将催化剂前体负载于 700℃ 下烧成的氧化铝上。在 5L 环己烷中添加 330g NP5 作为表面活性剂,然后混合 0.35g 用 39.17ml 离子交换水稀释了的 8.46% 二硝基二胺铂溶液和 2.12g 醋酸锰作为金属盐溶液,搅拌 2 小时,制备含 Pt 离子和 Mn 离子的反胶束分散液 (S1)。接着,在反胶束分散液中添加 1.36g 肼作为还原剂,将 Pt 离子和 Mn 离子金属化,得到在反胶束内含有 Pt 金属和 Mn 金属的分散液 (S2)。在由 S2 制备的分散液中添加由 3.86g 硝酸铈分散在 20ml 离子交换水中得到的分散液并使 CeO₂ 最终成为全体的 10%,然后添加 209.5ml 氨水。进一步将 20g 异丙醇铝作为包含材前体分散到 80ml 环己烷中并滴加到由 S2 制备的分散液中,得到在反胶束内用氢氧化铝包含 Pt 金属、Mn 金属以及氢氧化铈的分散液 (S3)。在一容器中混合由 S3 制备的分散液以及 5g 作为耐热性载体的 700℃ 下烧成的比表面积为 200m²/g 的 Al₂O₃,搅拌 2 小时,添加 500ml 甲醇来破坏反胶束 (S4)。用膜滤器过滤所得的沉淀物后,用醇洗涤,在 120℃ 下干燥沉淀物 (S5)。干燥后,在空气气流中 400℃ 的温度下烧成沉淀物,得到相对于 10g 氧化铝负载有 0.3wt% Pt、5wt% Mn 和 10wt% CeO₂ 的催化剂粉末 (S6)。将 50g 重复 S1 ~ S6 的操作而得到的催化剂粉末、10g 勃姆石、157g 10% 的含硝酸水溶液投入到氧化铝制磁性罐中,与氧化铝球一起振荡粉碎,得到催化剂浆料。进而,将该催化剂浆料投入到堇青石制蜂窝载体中,用空气流除去过剩浆料,在 120℃ 下干燥,在 400℃ 的空气气流中烧成,得到实施例 7 的催化剂。

[0059] 实施例 8

[0060] 实施例 8 中,在反胶束中形成用氧化铝包含了 Pt、Mn 和 La 的催化剂前体之后,将催化剂前体负载于 700℃ 下烧成的氧化铝上。其中,与实施例 7 同样处理,得到在反胶束内用氢氧化铝包含 Pt 金属、Mn 金属以及氢氧化镧的分散液,以使相对于 10g 氧化铝, Pt 为

0.3wt%、Mn 为 5wt%、La 为 10wt% (S3)。在一容器中混合由 S3 制备的分散液以及 5g 作为耐热性载体的 700℃ 下烧成的比表面积为 200m²/g 的 Al₂O₃, 搅拌 2 小时, 添加 500ml 甲醇来破坏反胶束 (S4)。用膜滤器过滤所得的沉淀物后, 用醇洗涤, 在 120℃ 下干燥沉淀物 (S5)。干燥后, 在空气气流中 400℃ 的温度下烧成沉淀物, 得到相对于 10g 氧化铝负载有 0.3wt% Pt、5wt% Mn 和 10wt% La 的催化剂粉末 (S6)。将 50g 重复 S1 ~ S6 的操作而得到的催化剂粉末、10g 勃姆石、157g 10% 的含硝酸水溶液投入到氧化铝制磁性罐中, 与氧化铝球一起振荡粉碎, 得到催化剂浆料。进而, 将该催化剂浆料投入到堇青石制蜂窝载体中, 用空气流除去过剩浆料, 在 120℃ 下干燥, 在 400℃ 的空气气流中烧成, 得到实施例 8 的催化剂。

[0061] 实施例 9

[0062] 实施例 9 中, 在反胶束中形成用氧化铝包含了 Pd、Mn 和 Ce 的催化剂前体之后, 将催化剂前体负载于 700℃ 下烧成的氧化铝上。其中, 与实施例 7 同样处理, 得到在反胶束内用氢氧化铝包含 Pd 金属、Mn 金属以及氢氧化铈的分散液, 以使相对于 10g 氧化铝, Pd 为 0.3wt%、Mn 为 5wt%、Ce 为 10wt% (S3)。在一容器中混合由 S3 制备的分散液以及 5g 作为耐热性载体的 700℃ 下烧成的比表面积为 200m²/g 的 Al₂O₃, 搅拌 2 小时, 添加 500ml 甲醇来破坏反胶束 (S4)。用膜滤器过滤所得的沉淀物后, 用醇洗涤, 在 120℃ 下干燥沉淀物 (S5)。干燥后, 在空气气流中 400℃ 的温度下烧成沉淀物, 得到相对于 10g 氧化铝负载有 0.3wt% Pd、5wt% Mn 和 10wt% Ce 的催化剂粉末 (S6)。将 50g 重复 S 1 ~ S6 的操作而得到的催化剂粉末、10g 勃姆石、157g 10% 的含硝酸水溶液投入到氧化铝制磁性罐中, 与氧化铝球一起振荡粉碎, 得到催化剂浆料。进而, 将该催化剂浆料投入到堇青石制蜂窝载体中, 用空气流除去过剩浆料, 在 120℃ 下干燥, 在 400℃ 的空气气流中烧成, 得到实施例 9 的催化剂。

[0063] 实施例 10

[0064] 实施例 10 中, 在反胶束中形成用氧化铝包含了 Pd、Co 和 Ce 的催化剂前体之后, 将催化剂前体负载于 700℃ 下烧成的氧化铝上。其中, 与实施例 7 同样处理, 得到在反胶束内用氢氧化铝包含 Pd 金属、Co 金属以及氢氧化铈的分散液, 以使相对于 10g 氧化铝, Pd 为 0.3wt%、Co 为 5wt%、Ce 为 10wt% (S3)。在一容器中混合由 S3 制备的分散液以及 5g 作为耐热性载体的 700℃ 下烧成的比表面积为 200m²/g 的 Al₂O₃, 搅拌 2 小时, 添加 500ml 甲醇来破坏反胶束 (S4)。用膜滤器过滤所得的沉淀物后, 用醇洗涤, 在 120℃ 下干燥沉淀物 (S5)。干燥后, 在空气气流中 400℃ 的温度下烧成沉淀物, 得到相对于 10g 氧化铝负载有 0.3wt% Pd、5wt% Co 和 10wt% Ce 的催化剂粉末 (S6)。将 50g 重复 S 1 ~ S6 的操作而得到的催化剂粉末、10g 勃姆石、157g 10% 的含硝酸水溶液投入到氧化铝制磁性罐中, 与氧化铝球一起振荡粉碎, 得到催化剂浆料。进而, 将该催化剂浆料投入到堇青石制蜂窝载体中, 用空气流除去过剩浆料, 在 120℃ 下干燥, 在 400℃ 的空气气流中烧成, 得到实施例 10 的催化剂。

[0065] 实施例 11

[0066] 实施例 11 中, 在反胶束中形成用氧化铝包含了 Rh、Co 和 Zr 的催化剂前体之后, 将催化剂前体负载于 700℃ 下烧成的氧化铝上。其中, 与实施例 7 同样处理, 得到在反胶束内用氢氧化铝包含 Rh 金属、Co 金属以及氢氧化锆的分散液, 以使相对于 10g 氧化铝, Rh 为 0.3wt%、Co 为 5wt%、Zr 为 10wt% (S3)。在一容器中混合由 S3 制备的分散液以及 5g 作为耐热性载体的 700℃ 下烧成的比表面积为 200m²/g 的 Al₂O₃, 搅拌 2 小时, 添加 500ml 甲醇来破坏反胶束 (S4)。用膜滤器过滤所得的沉淀物后, 用醇洗涤, 在 120℃ 下干燥沉淀物 (S5)。

干燥后,在空气气流中 400℃ 的温度下烧成沉淀物,得到相对于 10g 氧化铝负载有 0.3wt% Rh、5wt% Co 和 10wt% Zr 的催化剂粉末 (S6)。将 50g 重复 S1 ~ S6 的操作而得到的催化剂粉末、10g 勃姆石、157g 10% 的含硝酸水溶液投入到氧化铝制磁性罐中,与氧化铝球一起振荡粉碎,得到催化剂浆料。进而,将该催化剂浆料投入到堇青石制蜂窝载体中,用空气流除去过剩浆料,在 120℃ 下干燥,在 400℃ 的空气气流中烧成,得到实施例 11 的催化剂。

[0067] 实施例 12

[0068] 实施例 12 中,在反胶束中形成用二氧化硅包含了 Pt、Mn 和 Ce 的催化剂前体之后,将催化剂前体负载于 700℃ 下烧成的二氧化硅上。在 5L 环己烷中添加 330g NP5 作为表面活性剂,然后混合 0.35g 用 39.17ml 离子交换水稀释了的 8.46% 二硝基二胺铂溶液和 2.12g 醋酸锰作为金属盐溶液,搅拌 2 小时,制备含 Pt 离子和 Mn 离子的反胶束分散液 (S1)。接着,在反胶束分散液中添加 1.36g 肼作为还原剂,将 Pt 离子和 Mn 离子金属化,得到在反胶束内含有 Pt 金属和 Mn 金属的分散液 (S2)。在由 S2 制备的分散液中添加由 3.86g 硝酸铈分散在 20ml 离子交换水中得到的分散液,以使最终 CeO₂ 成为全体的 10%,然后添加 209.5ml 氨水。进一步将 17.33g 四乙氧基硅烷作为包含材前体分散到 80ml 环己烷中并滴加到由 S2 制备的分散液中,得到在反胶束内用二氧化硅的氢氧化物包含 Pt 金属、Mn 金属以及 Ce 的溶液 (S3)。在一容器中混合由 S3 制备的分散液以及 5g 作为耐热性载体的 700℃ 下烧成的比表面积为 200m²/g 的 SiO₂,搅拌 2 小时,添加 500ml 甲醇来破坏反胶束 (S4)。用膜过滤器过滤所得的沉淀物后,用醇洗涤,在 120℃ 下干燥沉淀物 (S5)。干燥后,在空气气流中 400℃ 的温度下烧成沉淀物,得到相对于 10gSiO₂ 负载有 0.3wt% Pt、5wt% Mn 和 10wt% Ce 的催化剂粉末 (S6)。将 50g 重复 S1 ~ S6 的操作而得到的催化剂粉末、10g 勃姆石、157g 10% 的含硝酸水溶液投入到氧化铝制磁性罐中,与氧化铝球一起振荡粉碎,得到催化剂浆料。进而,将该催化剂浆料投入到堇青石制蜂窝载体中,用空气流除去过剩浆料,在 120℃ 下干燥,在 400℃ 的空气气流中烧成,得到实施例 12 的催化剂。

[0069] 实施例 13

[0070] 实施例 13 中,在反胶束中形成用二氧化硅包含了 Pd、Co 和 Ce 的催化剂前体之后,将催化剂前体负载于 700℃ 下烧成的氧化铝上。其中,与实施例 12 同样处理,得到在反胶束内用二氧化硅的氢氧化物包含 Pd 金属、Co 金属以及 Ce 的溶液,以使 Pd 为 0.3wt%、Co 为 5wt%、Ce 为 10wt% (S3)。在一容器中混合由 S3 制备的分散液以及 5g 作为耐热性载体的 700℃ 下烧成的比表面积为 200m²/g 的 SiO₂,搅拌 2 小时,添加 500ml 甲醇来破坏反胶束 (S4)。用膜过滤器过滤所得的沉淀物后,用醇洗涤,在 120℃ 下干燥沉淀物 (S5)。干燥后,在空气气流中 400℃ 的温度下烧成沉淀物,得到相对于 10gSiO₂ 负载有 0.3wt% Pd、5wt% Co 和 10wt% Ce 的催化剂粉末 (S6)。将 50g 重复 S1 ~ S6 的操作而得到的催化剂粉末、10g 勃姆石、157g 10% 的含硝酸水溶液投入到氧化铝制磁性罐中,与氧化铝球一起振荡粉碎,得到催化剂浆料。进而,将该催化剂浆料投入到堇青石制蜂窝载体中,用空气流除去过剩浆料,在 120℃ 下干燥,在 400℃ 的空气气流中烧成,得到实施例 13 的催化剂。

[0071] 实施例 14

[0072] 实施例 14 中,在反胶束中形成用二氧化硅包含了 Rh、Co 和 Zr 的催化剂前体之后,将催化剂前体负载于 700℃ 下烧成的二氧化硅上。其中,与实施例 12 同样处理,得到在反胶束内用二氧化硅的氢氧化物包含 Rh 金属、Co 金属以及 Zr 的溶液,以使 Rh 为 0.3wt%、Co

为 5wt%、Zr 为 10wt% (S3)。在一容器中混合由 S3 制备的分散液以及 5g 作为耐热性载体的 700℃ 下烧成的比表面积为 200m²/g 的 SiO₂, 搅拌 2 小时, 添加 500ml 甲醇来破坏反胶束 (S4)。用膜滤器过滤所得的沉淀物后, 用醇洗涤, 在 120℃ 下干燥沉淀物 (S5)。干燥后, 在空气气流中 400℃ 的温度下烧成沉淀物, 得到相对于 10gSiO₂ 负载有 0.3wt% Rh、5wt% Co 和 10wt% Zr 的催化剂粉末 (S6)。将 50g 重复 S1 ~ S6 的操作而得到的催化剂粉末、10g 勃姆石、157g 10% 的含硝酸水溶液投入到氧化铝制磁性罐中, 与氧化铝球一起振荡粉碎, 得到催化剂浆料。进而, 将该催化剂浆料投入到堇青石制蜂窝载体中, 用空气流除去过剩浆料, 在 120℃ 下干燥, 在 400℃ 的空气气流中烧成, 得到实施例 14 的催化剂。

[0073] 实施例 15

[0074] 实施例 15 中, 在反胶束中形成在 Pt 和 Mn 的周围选择性地析出 Ce 后再用氧化铝包合的催化剂前体, 将催化剂前体负载于 700℃ 下烧成的氧化铝上。在 5L 环己烷中添加 330g NP5 作为表面活性剂, 然后混合 0.35g 用 39.17ml 离子交换水稀释了的 8.46% 二硝基二胺铂溶液和 2.12g 醋酸锰作为金属盐溶液, 搅拌 2 小时, 制备含 Pt 离子和 Mn 离子的反胶束分散液 (S1)。接着, 在反胶束分散液中添加 1.36g 肼作为还原剂, 将 Pt 离子和 Mn 离子金属化, 得到在反胶束内含有 Pt 金属和 Mn 金属的分散液 (S2)。在由 S2 制备的分散液中添加由 3.86g 硝酸铈分散在 20ml 离子交换水中得到的分散液, 以使最终 CeO₂ 成为全体的 10%, 然后添加 209.5ml 氨水。在所得的溶液中添加 500ml 甲醇来破坏反胶束, 将由此得到的沉淀物通过膜滤器过滤, 使用醇洗涤, 在 120℃ 下干燥沉淀物。将所得的沉淀物振荡粉碎后, 使用高分子进行胶体化并将其再次分散到环己烷溶液中。接着, 将 20g 异丙醇铝作为包合材前体分散到 80ml 环己烷中并滴加到先前制备的含胶体环己烷中, 得到 Pt 金属、Mn 金属选择性地配置在氢氧化铈附近且被氢氧化铝包合着的分散液。在一容器中混合所制备的分散液以及 5g 作为耐热性载体的 700℃ 下烧成的比表面积为 200m²/g 的 Al₂O₃, 搅拌 2 小时, 将所得的沉淀物用膜滤器过滤, 进行干燥工序, 在空气气流中 400℃ 的温度下烧成沉淀物, 得到相对于 10g 氧化铝负载有 0.3wt% Pt、5wt% Mn 和 10wt% CeO₂ 的催化剂粉末。将 50g 重复这之前的操作而得到的催化剂粉末、10g 勃姆石、157g 10% 的含硝酸水溶液投入到氧化铝制磁性罐中, 与氧化铝球一起振荡粉碎, 得到催化剂浆料。进而, 将该催化剂浆料投入到堇青石制蜂窝载体中, 用空气流除去过剩浆料, 在 120℃ 下干燥, 在 400℃ 的空气气流中烧成, 得到实施例 15 的催化剂。

[0075] 实施例 16

[0076] 实施例 16 中, 在反胶束中形成在 Pd 和 Mn 的周围选择性地析出 Ce 后再用氧化铝包合的催化剂前体, 将催化剂前体负载于 700℃ 下烧成的氧化铝上。在此, 与实施例 15 同样处理, 得到相对于 10g 氧化铝负载有 0.3wt% Pd、5wt% Mn、10wt% CeO₂ 的催化剂粉末。将 50g 重复这之前的操作而得到的催化剂粉末、10g 勃姆石、157g 10% 的含硝酸水溶液投入到氧化铝制磁性罐中, 与氧化铝球一起振荡粉碎, 得到催化剂浆料。进而, 将该催化剂浆料投入到堇青石制蜂窝载体中, 用空气流除去过剩浆料, 在 120℃ 下干燥, 在 400℃ 的空气气流中烧成, 得到实施例 16 的催化剂。

[0077] 实施例 17

[0078] 实施例 17 中, 在反胶束中形成在 Pt 和 Mn 的周围选择性地析出 Ce 后再用添加有 3wt% La 的氧化铝包合的催化剂前体, 将催化剂前体负载于 700℃ 下烧成的氧化铝上。

在此,与实施例 15 同样处理,得到相对于 10g 氧化铝负载有 0.3wt% Pt、5wt% Mn、10wt% CeO₂、1.5wt% La 的催化剂粉末。将 50g 重复这之前的操作而得到的催化剂粉末、10g 勃姆石、157g 10% 的含硝酸水溶液投入到氧化铝制磁性罐中,与氧化铝球一起振荡粉碎,得到催化剂浆料。进而,将该催化剂浆料投入到堇青石制蜂窝载体中,用空气流除去过剩浆料,在 120℃ 下干燥,在 400℃ 的空气气流中烧成,得到实施例 17 的催化剂。

[0079] 实施例 18

[0080] 实施例 18 中,在反胶束中形成在 Pd 和 Mn 的周围选择性地析出 Ce 后再用添加有 3wt% La 的氧化铝包合的催化剂前体,将催化剂前体负载于 700℃ 下烧成的氧化铝上。在此,与实施例 15 同样处理,得到相对于 10g 氧化铝负载有 0.3wt% Pd、5wt% Mn、10wt% CeO₂、1.5wt% La 的催化剂粉末。将 50g 重复这之前的操作而得到的催化剂粉末、10g 勃姆石、157g 10% 的含硝酸水溶液投入到氧化铝制磁性罐中,与氧化铝球一起振荡粉碎,得到催化剂浆料。进而,将该催化剂浆料投入到堇青石制蜂窝载体中,用空气流除去过剩浆料,在 120℃ 下干燥,在 400℃ 的空气气流中烧成,得到实施例 18 的催化剂。

[0081] 比较例 1

[0082] 比较例 1 中,将 Pt 负载于 700℃ 下烧成的氧化铝上。将二硝基二胺铂以 0.3wt% 的量负载于 700℃ 下烧成的比表面积为 200m²/g 的 Al₂O₃ 上,在 120℃ 下干燥一昼夜,在 400℃ 烧成 1 小时。将 500g 所得的催化剂粉末、50g 勃姆石、1570g 10% 的含硝酸水溶液投入到氧化铝制磁性罐中,与氧化铝球一起振荡粉碎,得到催化剂浆料。进而,将该催化剂浆料投入到堇青石制蜂窝载体中,用空气流除去过剩浆料,在 120℃ 下干燥,在 400℃ 的空气气流中烧成,得到比较例 1 的催化剂。

[0083] 比较例 2

[0084] 比较例 2 中,在反胶束中用氧化铝包合 Pt。在 5L 环己烷中添加 330g NP5 作为表面活性剂,然后混合 0.35g 用 40.13ml 离子交换水稀释了的 8.46% 二硝基二胺铂溶液作为金属盐溶液,搅拌 2 小时,制备含 Pt 离子的反胶束分散液。接着,在反胶束分散液中添加 0.02g 硼氢化钠作为还原剂,将 Pt 离子金属化,得到在反胶束内含有 Pt 金属的分散液。在所制备的分散液中添加 229.47ml 离子交换水,然后将 40g 异丙醇铝作为包合材前体分散到 160ml 环己烷中并滴加到所制备的分散液中,得到在反胶束内用氢氧化铝包合 Pt 金属的分散液。将所制备的分散液搅拌 2 小时,添加 500ml 甲醇来破坏反胶束。用膜滤器过滤所得的沉淀物后,用醇洗涤,在 120℃ 下干燥沉淀物。干燥后,在空气气流中 400℃ 的温度下烧成沉淀物,得到相对于 5gAl₂O₃ 负载有 0.3wt% Pt 的催化剂粉末。将 50g 重复这之前的操作而得到的催化剂粉末、10g 勃姆石、157g 10% 的含硝酸水溶液投入到氧化铝制磁性罐中,与氧化铝球一起振荡粉碎,得到催化剂浆料。进而,将该催化剂浆料投入到堇青石制蜂窝载体中,用空气流除去过剩浆料,在 120℃ 下干燥,在 400℃ 的空气气流中烧成,得到比较例 2 的催化剂。

[0085] 比较例 3

[0086] 比较例 3 中,在反胶束中用氧化铝包合 Rh。在 5L 环己烷中添加 330g NP5 作为表面活性剂,然后混合 0.22g 用 40.29ml 离子交换水稀释了的 13.81% 硝酸铑溶液作为金属盐溶液,搅拌 2 小时,制备含 Rh 离子的反胶束分散液。接着,在反胶束分散液中添加 0.03g 硼氢化钠作为还原剂,将 Rh 离子金属化,得到在反胶束内含有 Rh 金属的分散液。在所制备

的分散液中添加 229.5ml 离子交换水,然后将 40g 异丙醇铝作为包合材前体分散到 160ml 环己烷中并滴加到分散液中,得到在反胶束内用氢氧化铝包合 Rh 金属的分散液。将制备的分散液搅拌 2 小时,添加 500ml 甲醇来破坏反胶束。用膜滤器过滤所得的沉淀物后,用醇洗涤,在 120℃ 下干燥沉淀物。干燥后,在空气气流中 400℃ 的温度下烧成沉淀物,得到相对于 10gAl₂O₃ 负载有 0.3wt% Rh 的催化剂粉末。将 50g 重复这之前的操作而得到的催化剂粉末、10g 勃姆石、157g 10% 的含硝酸水溶液投入到氧化铝制磁性罐中,与氧化铝球一起振荡粉碎,得到催化剂浆料。进而,将该催化剂浆料投入到堇青石制蜂窝载体中,用空气流除去过剩浆料,在 120℃ 下干燥,在 400℃ 的空气气流中烧成,得到比较例 3 的催化剂。

[0087] 这里,通过上述试样制备得到的试样,其分别在空气气流中 700℃ 下烧成 3 小时后,通过 TEM(透射式电子显微镜)测定贵金属的粒径,计算露出率和转化率为 50% 时的温度(T50)。

[0088] < 贵金属颗粒的粒径测定 >

[0089] 对通过上述试样制备得到的催化剂实施烧成后的 TEM-EDX 测定。测定使用日立制作所制造的 HF-2000,加速电压为 200kV,切削条件在常温下进行。测定方法为:用环氧树脂对催化剂粉末进行包埋处理,将环氧树脂固化后,采用超薄切片机制成超薄切片。使用该切片,通过透射式电子显微镜(TEM)研究各种晶体颗粒的分散状态。在所得的影像中,聚焦到对照(影)部分来辨别金属种类,测定该金属的粒径。

[0090] < 单位 CO 吸附量的测定 >

[0091] 为求露出率而测定单位 CO 吸附量。单位 CO(一氧化碳)吸附量的测定使用 Japan Bell Company Ltd. 制造的金属分散度测定装置 BEL-META1-3,按照以下顺序进行测定。试样在 100% He 气气流中以 10℃ /min 升温至 400℃,接着,在 400℃、100% 氧气气流中进行 15 分钟氧化处理。然后,用 100% 氦气净化 5 分钟,在 400℃、40% H₂/He 平衡气体气流中进行 15 分钟还原处理。接着,在 100% He 气气流中降温到 50℃。然后,使 CO 10% /He 平衡气体以脉冲方式(pulsing manner)流入,以此求得单位 CO 吸附量。

[0092] < 露出率的计算 >

[0093] 露出率如下所述是由上述 CO 吸附算出的贵金属外表面面积(PMSA)与根据 TEM 观察结果得到的粒径理论上算出的颗粒表面积(TSA)之比来算出的,露出率是指存在于耐热性载体上的贵金属中,露出于载体外表面的贵金属的比例。通过 TEM 观察的颗粒还有可能观察到未露出载体表面的贵金属。因此,假设在贵金属全部露出于载体表面时,可得到相对于贵金属表面积以化学计量吸附的气体吸附量。但是,贵金属在载体表面被包合时,无法得到相对于通过粒径求得的贵金属表面积以化学计量吸附的气体吸附量。因此,由通过 TEM 观察的贵金属粒径和实际上吸附于试样的气体吸附量,算出露出于载体表面的贵金属表面积的比例,并作为露出率。

[0094] PMSA 通过以下所示的式子算出。

[0095]

$$PMSA(m^2/g) = \frac{\text{单位CO吸附量} \times 6.02 \times 10^{23} \times \text{原子截面积} \times 10^{18}}{22414 \times \text{化学计量比}} \dots (1)$$

[0096] * 单位 CO 吸附量 (cm³/g) = 总吸附量 / 试样重量

[0097] TSA 通过如下所示来算出。将在 TEM 中观察的贵金属颗粒的平均粒径设为 [D]。构

成 1 个 [D] 的贵金属的原子数设为 [A] 时,通过制备时放入的贵金属原子数 [N],可以算出催化剂所含的 [D] 的个数 (n)。

$$[0098] \quad [A] = \frac{\frac{4 \times \pi}{3} \times \left\{ \frac{[D]}{2} \right\}^3}{\frac{4 \times \pi}{3} \times \left\{ \frac{[\text{组成原子的半径}]}{2} \right\}^3} \dots\dots (2)$$

$$[0099] \quad [n] = \frac{[N]}{[A]} \dots\dots (3)$$

$$[0100] \quad TSA = 4 \times \pi \times \left\{ \frac{[D]}{2} \right\}^2 \times [n] \dots\dots (4)$$

[0101] 然后,通过所得的 PMSA 与 TSA 之比计算出露出率。

$$[0102] \quad \text{露出率}(\%) = (PMSA) / (TSA) \times 100 \dots\dots (5)$$

[0103] 另外,如果简化上述计算方法,可得到以下所示的式 (6)。可由下式得到露出率。

$$[0104] \quad \text{露出率}(\%) = 0.895 \times \frac{A \times B \times C \times D}{E \times F} \dots\dots (6)$$

[0105] 其中:

[0106] A:CO 吸附量 (cm³/g)

[0107] B:负载贵金属截面积 (nm²)

[0108] C:负载贵金属密度 (g/cm³)

[0109] D:TEM 颗粒半径 (nm)

[0110] E:化学计量比

[0111] F:负载浓度 (wt%)

[0112] <转化率的评价法>

[0113] 在空气流通下,将各试样在马弗炉中于 700℃ 下烧成 3 小时,然后通过表 1 所示的模型气体,求得以 10℃ / 分钟从室温升温至 400℃ 时 NO_x 的 50% 转化率温度 (T50)。

[0114] 表 1

反应气体成分	
组成	浓度
NO	1000PPm
CO	0.60%
H ₂	0.20%
O ₂	0.60%
CO ₂	13.90%
C ₃ H ₆	1665ppmC
H ₂ O	10%
N ₂	剩余部分

[0115]

[0116] < 装机评价 >

[0117] 使用日产制造的 VQ3.5L 发动机在 900°C 下对试样进行 30 小时的耐久后,使用日产制造的 RB 2.5L 发动机,以表 1 记载的气体成分测定 450°C 下 NO_x 的转化率。

[0118] 图 3 显示实施例 4 中得到的催化剂的 TEM 照片,图 4 显示实施例 1 ~ 实施例 18 以及比较例 1 ~ 比较例 3 中催化剂前体以及耐热性载体的组成、烧成后的贵金属粒径 (nm)、露出率 (%) 以及 T50 (°C)。

[0119] 根据 TEM-EDX 测定得到的结果,将比较例 1 中得到的粒径与各实施例中的粒径进行比较时,任何实施例都可以将贵金属的粒径抑制在比较例 1 的 1/5 ~ 1/4 左右。此外,任何实施例都可以大幅降低 T50。如图 3 所示,实施例 4 所得到的催化剂中,在图中显示为黑的氧化铝载体 22 的外表面负载有图中以白点显示的贵金属 24 和过渡金属 25。图 3 中,该贵金属 24 和过渡金属 25 被显示为白色纤维状的含氧化铝成分的纤维状包合材 23 包合。这样,在该试样中,由于包合材 23 为纤维状,因而即便作为催化剂成分的贵金属 24 与过渡金属 25 处于被包合的状态,催化剂成分与排气的接触也良好,可以有效地净化排气。

[0120] 此外,如实施例 4 ~ 实施例 18 所示,除贵金属之外还负载有过渡金属、第二金属时,与实施例 1 ~ 实施例 3 中得到的单独负载贵金属的试样相比,可以得到低温下催化性能高的催化剂。表 2 中示出图 3 的摘录,图 5 中示出比较例 2、实施例 1、实施例 7 以及实施例 15 的 T50。

[0121] 表 2

[0122]

	贵金属	过渡金属	第二金属	T50 (NO _x)
比较例 2	Pt	-	-	261
实施例 1	Pt	-	-	248
实施例 7	Pt	Mn	Ce	226
实施例 15	Pt	Mn	Ce	215

[0123] 图 5 中,比较例 2 的柱状图的高度、即 Tc 为 261°C,实施例 1 的柱状图的高度、即 T1 为 248°C,实施例 7 的柱状图的高度、即 T2 为 226°C,实施例 15 的柱状图的高度、即 T3 为 215°C。实施例 1 中,通过将 Pt 负载于耐热性载体,比较例 2 和实施例 1 中 T50 的温度差、即 Tc 与 T1 之差 $\Delta T1$ 成为 13°C,可将 T50 降低 13°C。此外,实施例 7 中除了 Pt 之外还负载作为过渡金属的 Mn 和作为第二金属的 Ce,从而使实施例 1 与实施例 7 的 T50 的温度差、即 T1 与 T2 的差 $\Delta T2$ 成为 18°C,可以使 T50 降低 18°C。进而,实施例 15 中通过在 Pt 的周围选择性地配置 Ce,从而使实施例 7 与实施例 15 的 T50 的温度差、即 T2 与 T3 之差 $\Delta T3$ 成为 11°C,可以使 T50 降低 11°C。

[0124] 接着,将实施例 15、实施例 17、比较例 1 以及比较例 2 中的装机评价结果示于表 3。

[0125] 表 3

[0126]

	贵金属	过渡金属	第二金属	包含材	转化率 (%)
实施例 15	Pt	Mn	Ce	Al ₂ O ₃	58
实施例 17	Pt	Mn	Ce	Al ₂ O ₃ +La	60
比较例 1	Pt	-	-	-	25
比较例 2	Pt	-	-	Al ₂ O ₃	45

[0127] 如表 3 所示可知,与比较例 1 和 2 相比,在 Pt 的周围选择性地配置有 Ce 的实施例 15 中,可得到 450℃下的 NO_x 的转化率高、催化性能高的催化剂。此外,将 La 分散于包含材的实施例 17 中,可得到转化率比实施例 15 还高、催化性能高的催化剂。

[0128] 根据以上结果,由含耐热性载体成分的包含材包含贵金属而形成催化剂前体,通过将该催化剂前体浸渍于载体的外表面,从而可以在耐热性载体的外表面负载贵金属,可得到耐热性优异的催化剂。进而,在存在过渡金属、第二金属的情形中,可以进一步提高催化性能。

[0129] 以上,举出具体例子并基于发明的具体实施方式对本发明进行了详细说明,但本发明并不限于上述内容,在不脱离本发明的范畴内可以进行任何变形和变更。

[0130] 在此,引用日本特愿 2004-361616 号(申请日:2004 年 12 月 14 日)的全部内容作参考。

[0131] 工业上的可利用性

[0132] 本发明的排气气体净化催化剂,可以抑制贵金属的分散度降低、将贵金属维持在粒径小的状态,由少量的贵金属就实现优异的耐热性,因此可将其用于汽车用的三元催化剂等。

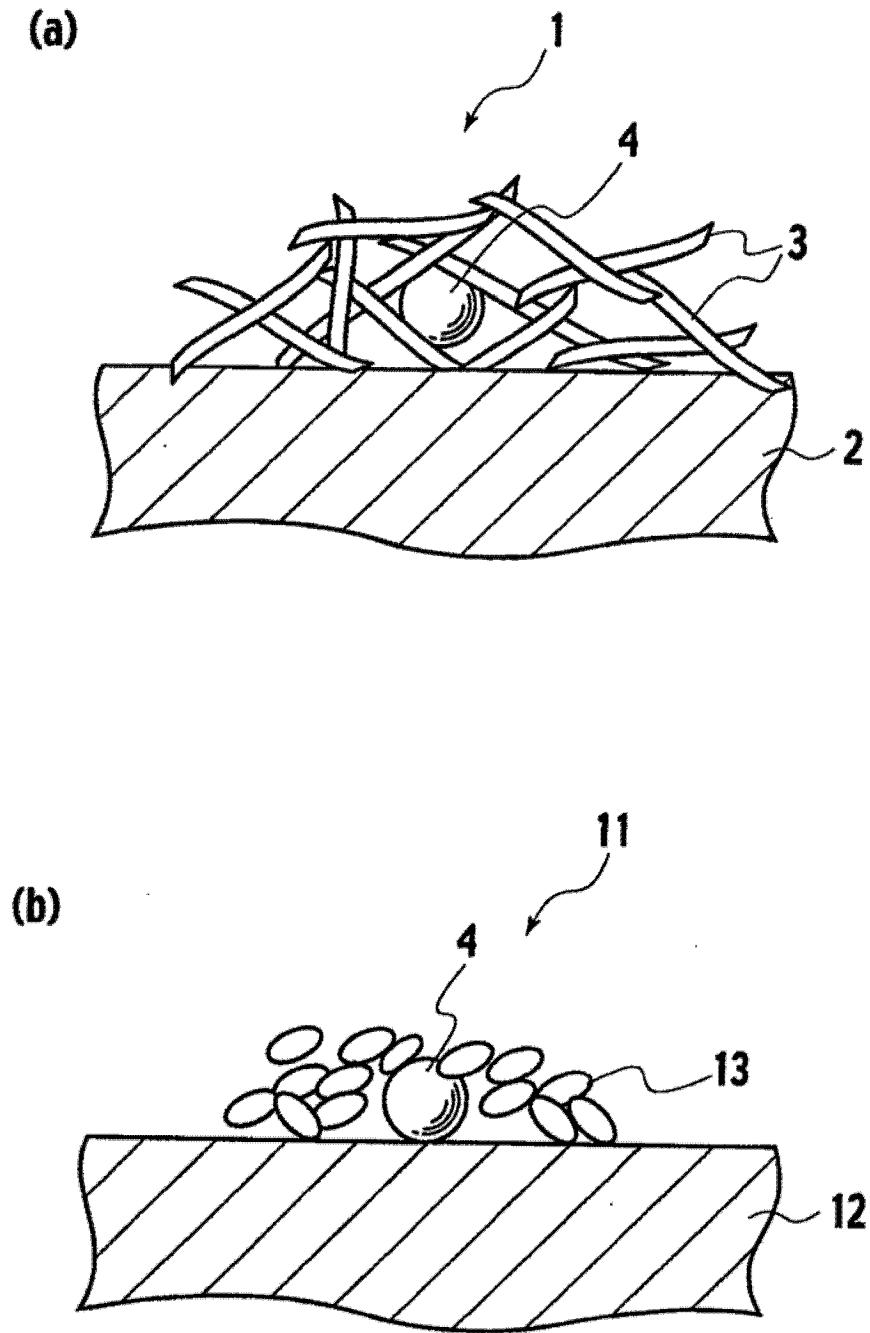


图 1

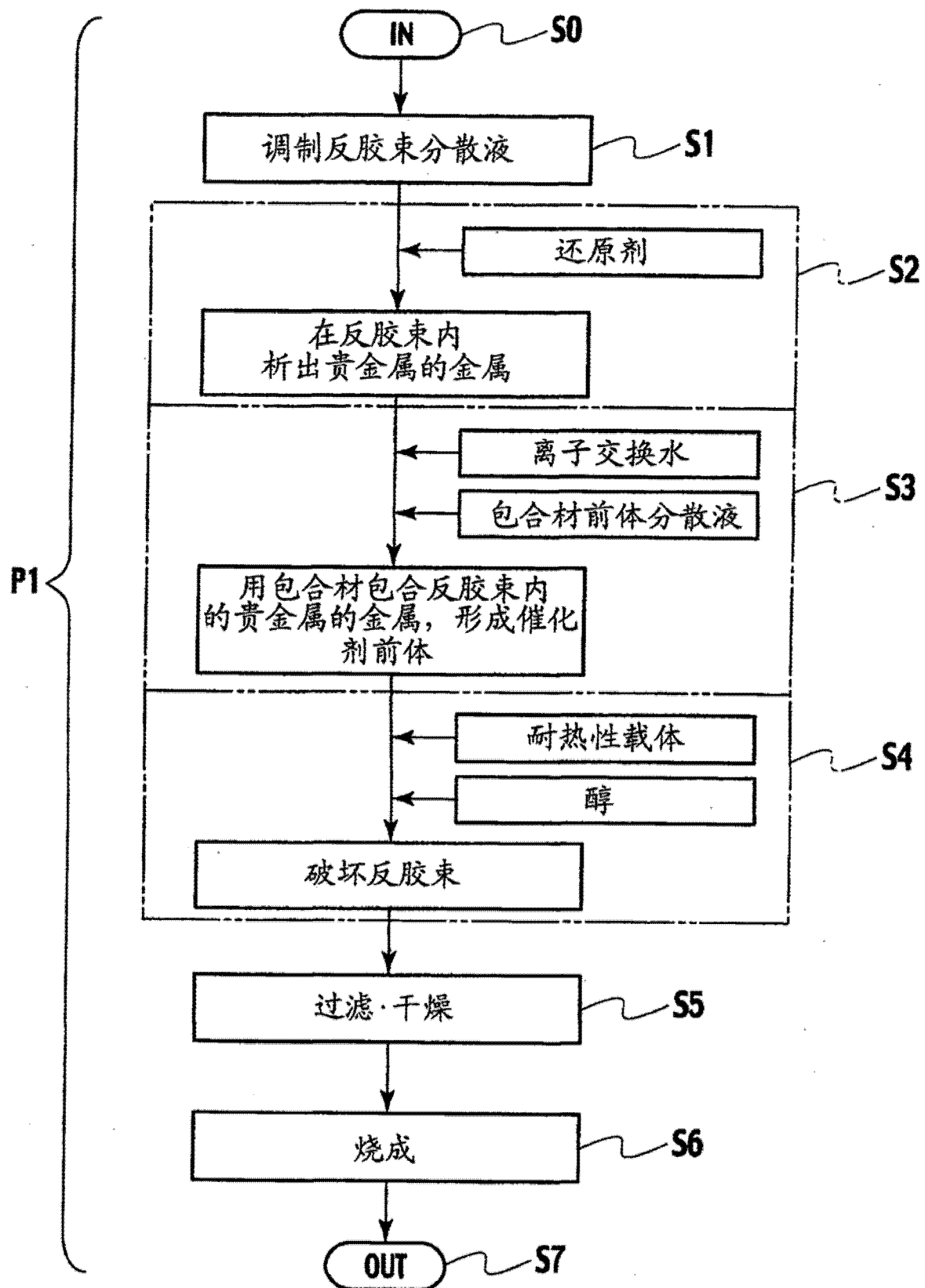


图 2

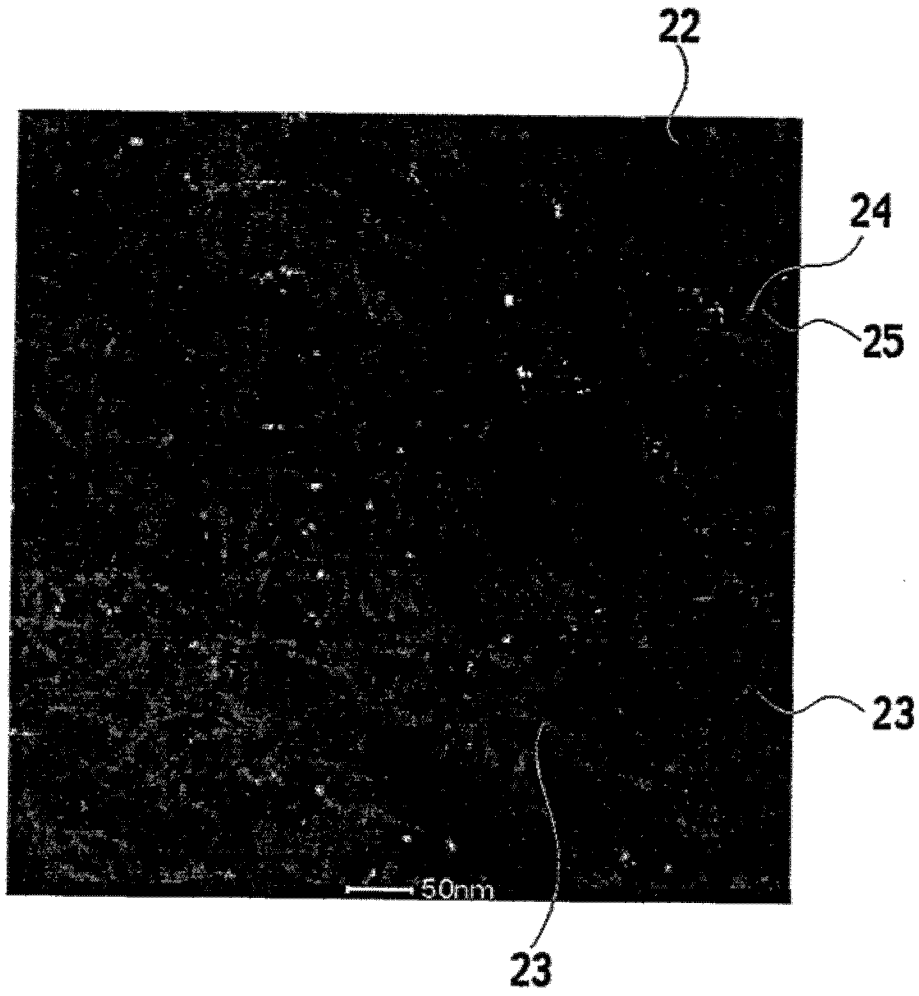


图 3

	催化剂前体				耐热性载体	700°C×3h烧成后		
	贵金属	过渡金属	第二金属	包合材		贵金属粒径 (nm)	露出率 (%)	T50(NO _x)
实施例1	Pt	-	-	Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	4.1	78	248
实施例2	Pd	-	-	Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	4.9	69	267
实施例3	Rh	-	-	Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	3.2	38	215
实施例4	Pt	Co	-	Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	4.9	72	234
实施例5	Pt	Mn	-	Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	4.8	75	239
实施例6	Pd	Co	-	Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	4.8	61	253
实施例7	Pt	Mn	Ce	Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	3.8	66	226
实施例8	Pt	Mn	La	Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	4.4	68	234
实施例9	Pd	Mn	Ce	Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	4.8	59	259
实施例10	Pd	Co	Ce	Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	4.5	61	248
实施例11	Rh	Co	Zr	Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	3.3	45	209
实施例12	Pt	Mn	Ce	SiO ₂	SiO ₂	3.2	71	231
实施例13	Pd	Co	Ce	SiO ₂	SiO ₂	3.5	62	254
实施例14	Rh	Co	Zr	SiO ₂	SiO ₂	3.2	46	213
实施例15	Pt	Mn	Ce	Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	2.7	66	215
实施例16	Pd	Mn	Ce	Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	3.1	66	238
实施例17	Pt	Mn	Ce	Al ₂ O ₃ +La	Al ₂ O ₃	66	2.6	211
实施例18	Pd	Mn	Ce	Al ₂ O ₃ +La	Al ₂ O ₃	66	3.7	235
比较例1	Pt	-	-	-	Al ₂ O ₃	20.8	96	315
比较例2	Pt	-	-	Al ₂ O ₃	-	3.7	48	261
比较例3	Rh	-	-	Al ₂ O ₃	-	1.2	12	226

图 4

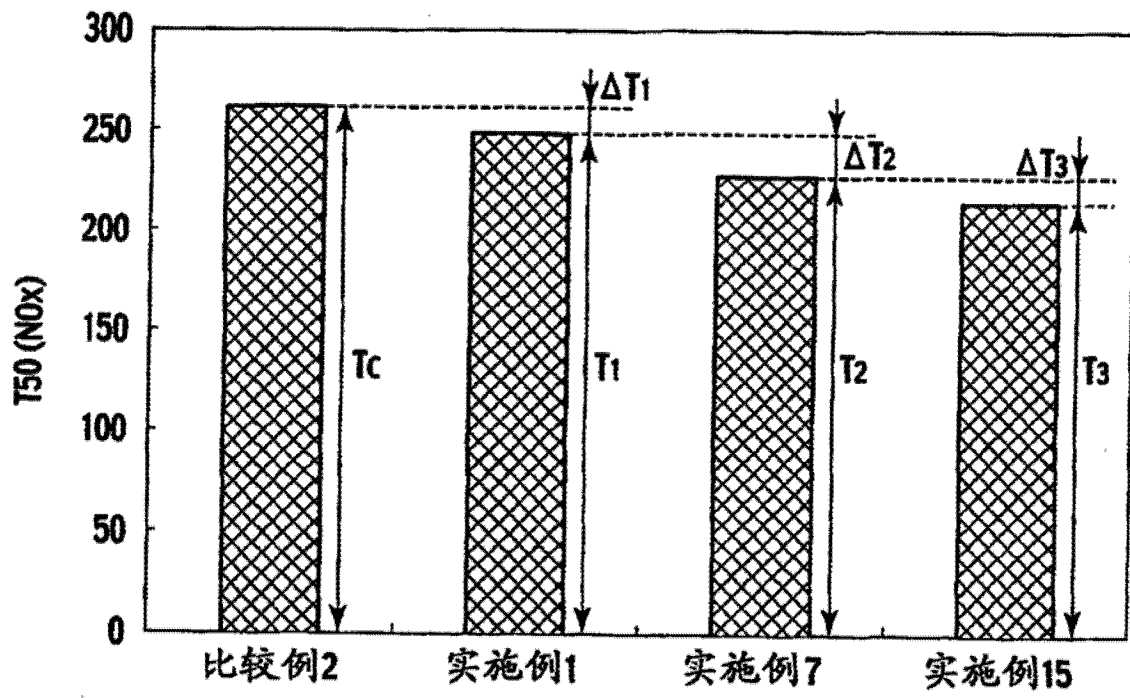


图 5