

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2014-172775

(P2014-172775A)

(43) 公開日 平成26年9月22日(2014.9.22)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
CO1G 49/08 (2006.01)	CO1G 49/08 ZABZ	4D048
BO1D 53/94 (2006.01)	BO1D 53/36 IO4A	4G002

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願2013-45706 (P2013-45706)
 (22) 出願日 平成25年3月7日 (2013.3.7)

(71) 出願人 504157024
 国立大学法人東北大学
 宮城県仙台市青葉区片平二丁目1番1号

(74) 代理人 100087480
 弁理士 片山 修平

(74) 代理人 100137615
 弁理士 横山 照夫

(72) 発明者 阿尻 雅文
 宮城県仙台市青葉区片平二丁目1番1号
 国立大学法人東北大学内

Fターム(参考) 4D048 AA06 AA13 AA18 AB05 BA03X
 BA06X BA07X BA08X BA30X BA36X
 BA41X BB01 BB17 EA04
 4G002 AA04 AB02 AD04 AE05

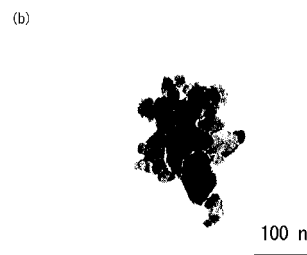
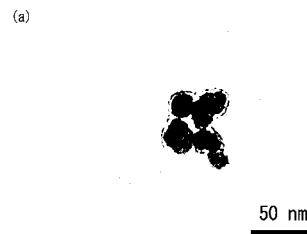
(54) 【発明の名称】 粉体の製造方法

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 希少元素を削減し、かつ排気ガス浄化用触媒としての性能が高い粉体を提供すること。

【解決手段】 本発明では、鉄イオンの塩と、ジルコニウム、シリコン、チタンおよびアルミニウムの少なくとも1つと、を含む溶液を用い、超臨界水または亜臨界水の反応場において粉体を生成する。生成する粉末は、ナノ粒子であることが好ましく、酸素収蔵放出能の大きいマグネタイトを含む酸化鉄、及び高耐熱なシリカ、ジルコニア、チタニア、アルミナを含む粉末である。

【選択図】 図3



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

鉄イオンの塩と、ジルコニウム、シリコン、チタンおよびアルミニウムの少なくとも1つと、を含む溶液を用い、超臨界水または亜臨界水の反応場において粉体を生成することを特徴とする粉体の製造方法。

【請求項 2】

前記粉体は、ジルコニアを含むことを特徴とする請求項 1 記載の粉体の製造方法。

【請求項 3】

前記粉体は、マグネタイトを含むことを特徴とする請求項 1 または 2 記載の粉体の製造方法。

【請求項 4】

前記超臨界水または亜臨界水の反応場は、超臨界水の反応場であることを特徴とする請求項 1 から 3 のいずれか一項記載の粉体の製造方法。

【請求項 5】

前記粉体は、排気ガス浄化用触媒用粉体であることを特徴とする請求項 1 から 4 のいずれか一項記載の粉体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、粉体の製造方法に関し、例えば、超臨界水または亜臨界水を用いた粉体の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

排気ガス浄化用触媒として、セリウム (Ce) を含む担体に、白金 (Pt) またはロジウム (Rh) 等の貴金属が担持された触媒が用いられている。例えば、特許文献 1 および 2 には、セリウムを含まない触媒用担体が記載されている。例えば、特許文献 1 には、酸化鉄粉末にシリカを共存させた粉末を触媒に用いることが記載されている。例えば、特許文献 2 には、鉄を含む粒子を触媒に用いることが記載されている。さらに、例えば、特許文献 3 には、超臨界状態の水の反応場を用い生成した酸化物微結晶粒子を担体に用いることが記載されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0003】

【特許文献 1】特開 2000 - 290018 号公報

【特許文献 2】特開 2012 - 135716 号公報

【特許文献 3】特開 2009 - 172593 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

セリウムは、希少元素であり、セリウムの枯渇が深刻な問題となりつつある。また、セリウムは価格が高く、セリウムを用いた触媒は高コストとなってしまう。一方、特許文献 1 および 2 のように、セリウムを含まない担体を用いた触媒は、セリウムを含む担体に比べ、酸素吸蔵放出能が低い。このため、セリウムを含まない担体を用いた触媒は、触媒としての性能も劣ってしまう。

【0005】

本発明は、上記課題に鑑みなされたものであり、希少元素を削減し、かつ排気ガス浄化用触媒としての性能が高い粉体を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明は、鉄イオンの塩と、ジルコニウム、シリコン、チタンおよびアルミニウムの少

10

20

30

40

50

なくとも1つと、を含む溶液を用い、超臨界水または亜臨界水の反応場において粉体を生成することを特徴とする粉体の製造方法である。

【0007】

上記構成において、前記粉体は、ジルコニアを含む構成とすることができる。また、上記構成において、前記粉体は、マグネタイトを含む構成とすることができる。

【0008】

上記構成において、前記超臨界水または亜臨界水の反応場は、超臨界水の反応場である構成とすることができる。また、上記構成において、前記粉体は、排気ガス浄化用触媒用粉体である構成とすることができる。

【発明の効果】

10

【0009】

本発明によれば、希少元素を削減し、かつ排気ガス浄化用触媒としての性能が高い粉体を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0010】

【図1】図1は、実施例に係る粉体を製造する製造装置を示す模式図である。

【図2】図2(a)および図2(b)は、それぞれ実施例1および3のXRD解析結果を示す図である。

【図3】図3(a)および図3(b)は、それぞれ実施例1および3のTEM画像の示す図である。

20

【図4】図4は、各実施例における酸素吸蔵放出能を示す図である。

【図5】図5(a)および図5(b)は、実施例1および比較例2の温度に対する除去率を示す図である。

【図6】図6(a)および図6(b)は、初期状態の温度に対する除去率を示す図である。

【図7】図7(a)および図7(b)は、エージング後の温度に対する除去率を示す図である。

【発明を実施するための形態】

【0011】

本発明者は、鉄を含む排気ガス浄化用触媒用粉体であって、酸素吸蔵放出能等の特性がよい粉体の製造方法について検討した。

30

【実施例】

【0012】

図1は、実施例に係る粉体を製造する製造装置を示す模式図である。図1を参照し、製造装置10は、ポンプ12および13、加熱部14、シリンダーポンプ16、冷却部18、回収シリンダー20および配管22を備えている。ポンプ12は、配管22に純水を供給する。ポンプ13は、原料溶液を配管22内に導入する前に配管22内の圧力を維持するためのポンプである。加熱部14は、ヒータであり、配管22内の純水を加熱する。シリンダーポンプ16は、配管22内に原料溶液を導入する。冷却部18は、ウォータバス内に配管22を通したものであり、配管22内の粉体を含む水をほぼ室温に冷却する。回収シリンダー20は、配管22内の圧力を調整する。また、粉体を回収する。加熱部14から冷却部18までの配管22内の水が超臨界状態となる。配管22内の超臨界状態の水に原料が導入されてから冷却部18までの領域24において、超臨界水の反応場が形成される。位置22aから22dは配管22の位置を示す。

40

【0013】

実施例1においては、以下の条件を用いた。

ポンプ12が供給する純水の流量 : 30 mリットル/分

領域24の配管22内の圧力 : 30 MPa

シリンダーポンプ16が供給する原料溶液の流量 : 10 mリットル/分

50

配管 2 2 の径	: 1 / 8 インチ
領域 2 4 の長さ	: 1 m
位置 2 2 a の温度	: 4 5 2
位置 2 2 b の温度	: 4 3 5
位置 2 2 c の温度	: 4 0 0
位置 2 2 d の温度	: 2 4
純水の比抵抗率	: 1 5 ~ 1 8 M · c m
反応時間	: 1 秒

【 0 0 1 4 】

表 1 は、実施例 1 および 2 に係る製造方法の条件を示す表である。

10

【表 1】

	乾燥方法	FeSO ₄ [mol/l]	NaSiO ₃ [mol/l]	pH	反応温度 [°C]	反応時間 [秒]
実施例1	凍結	0.15	0.03	7	400	1秒
実施例2	凍結	0.45	0.09	7	400	1秒

【 0 0 1 5 】

20

実施例 1 および 2 は、硫化鉄 (FeSO₄) およびケイ酸ナトリウム (NaSiO₃) を原料とした。原料溶液の生成方法は以下である。

500 g の純水に 12 g (実施例 1) または 36 g (実施例 2) のケイ酸ナトリウム溶液 (水ガラス、55 重量%) を溶解させる。

500 g の純水に 75 g (実施例 1) または 225 g (実施例 2) の硫化鉄水和物を溶解させる。

ケイ酸ナトリウム溶液をマグネティックスターラを用い攪拌しながら硫化鉄溶液を加える。

攪拌している溶液に、3 モル / リットル (mol/l) の水酸化カリウム (KOH) 溶液を加え、pH を 7 に調整する。

30

溶液の体積が 1800 ml リットルとなるように、純水を加える。

【 0 0 1 6 】

表 2 は、実施例 3 および 4 に係る製造方法の条件を示す表である。

【表 2】

	乾燥方法	FeSO ₄ [mol/l]	ZrO(NO ₃) [mol/l]	pH	反応温度 [°C]	反応時間 [秒]
実施例3	凍結/ 超臨界場	0.15	0.06	7	400	1秒
実施例4	超臨界場	0.45	0.18	7	400	1秒

40

【 0 0 1 7 】

実施例 3 および 4 は、硫化鉄 (FeSO₄) およびオキシ硝酸ジルコニウム (ZrO(NO₃)) を原料とした。原料溶液の生成方法は以下である。

90 g の純水に 12.5 g (実施例 3) または 37.5 g (実施例 4) の硫化鉄水和物を溶解させる。

90 g の純水に 4.8 g (実施例 3) または 14.4 g (実施例 4) のオキシ硝酸ジルコニウムを溶解させる。

オキシ硝酸ジルコニウム溶液に硫化鉄溶液を加える。

50

攪拌している溶液に、3モル/リットルの水酸化カリウム（ KOH ）溶液を加え、 pH を7に調整する。

溶液の体積が300mリットルとなるように、純水を加える。

【0018】

次に、反応工程について説明する。

ポンプ12および13から純水を配管22に供給する。このとき、ポンプ12の流量は、反応時の流量と同じとする。ポンプ13の流量は、シリンダーポンプ16が配管に供給する原料溶液の流量と同じにする。

回収シリンダー20を用い、配管22内の圧力を調整する。

原料溶液をシリンダーポンプ16に導入する。

加熱部14を用い、所定の温度まで純水を加熱する。

ポンプ13を停止し、シリンダーポンプ16を用い原料溶液を配管22内に供給する。

シリンダーポンプ16を用い原料溶液を配管22内に供給しつつ、回収シリンダー20から排出される反応後の液を回収する。

原料溶液を供給し終えた後、ポンプ12を用い純水を供給しつつ純水の温度を下げる。

【0019】

次に、回収した反応液から粉末を回収する工程について説明する。

反応液を遠心分離し、上澄みの液体を廃棄する。遠心分離の加速度は10000G、時間は30分である。

沈殿物に250mリットルの純水を加え、再度同じ条件で遠心分離する。これを3回繰り返す。

実施例1から3においては、沈殿物を100mリットルの純水に再分散した後、凍結乾燥を行なう。

実施例3および4においては、沈殿物をエタノールに再分散した後、超臨界二酸化炭素乾燥を行なう。

実施例3は、上記凍結乾燥した粉体と超臨界二酸化炭素乾燥した粉体とを作製した。

【0020】

以上により、実施例1から4に係る粉体を回収する。

【0021】

実施例1および3を用い生成した粉体をX線回折（ XRD ：X Ray Diffraction）を用い解析した。実施例3は凍結乾燥したものである。図2（a）および図2（b）は、それぞれ実施例1および3の XRD 回折結果を示す図である。図2（a）および図2（b）は、2に対する信号強度（任意単位）を示している。実線矢印および破線矢印はそれぞれ Fe_3O_4 および Fe_2O_3 の信号を示す。括弧は Fe_3O_4 の面指数を示す。図2（a）を参照し、実施例1の粉体には酸化鉄としてマグネタイト（ Fe_3O_4 ）が含まれる。実施例1の粉体にはシリカ（ SiO_2 ）も含まれるが、シリカは結晶となっておらず、シリカの信号は観測されない。図2（b）を参照し、実施例3の粉体には酸化鉄としてマグネタイト（ Fe_3O_4 ）および Fe_2O_3 が含まれる。実施例3の粉体にはジルコニア（ ZrO_2 ）も含まれるが、ジルコニアは結晶となっておらず、ジルコニアの信号は観測されていない。

【0022】

実施例1および3を用い生成した粉体を透過型電子顕微鏡（ TEM ：Transmission Electron Microscope）を用い観察した。実施例3は凍結乾燥したものである。図3（a）および図3（b）は、それぞれ実施例1および3の TEM 画像の示す図である。図3（a）および図3（b）を参照し、実施例1および3に係る粉体は、20nmから50nmの粒径を有することがわかる。このように、実施例1および3に係る粉体は、ナノメートルサイズの微細な粉体であり、いわゆるナノ粒子である。

【0023】

次に、実施例1から4について、熱重量分析装置を用い酸素吸蔵放出能を測定した。実施例3は超臨界二酸化炭素乾燥したものである。酸素吸蔵放出能の測定方法は特許文献1

10

20

30

40

50

の 0020 段落と同様である。

【0024】

図4は、各実施例における酸素吸蔵放出能を示す図である。各実施例において、左から1サイクル、2サイクルおよび3サイクル目に測定された酸素吸蔵放出能 ($\mu\text{mol} - \text{O} / \text{リットル}$: $\mu\text{mol} - \text{O} / \text{l}$) を示している。比較例1は、特許文献1の図2中の800において最も酸素吸蔵放出能が大きかった値を図示したものである。

【0025】

実施例1から実施例4のいずれにおいても酸素吸蔵放出能は比較例1より大きくなっている。実施例1と実施例2では酸素吸蔵放出能が同程度であるが、実施例3と実施例4では実施例4の方が酸素吸蔵放出能が大きくなる。原料溶剤中の原料濃度の最適化により、酸素吸蔵放出能はさらに高くなる可能性がある。酸素吸蔵放出能は乾燥方法に対して大きな差がない。このように、凍結乾燥、超臨界乾燥および真空乾燥のいずれの乾燥方法を用いてもよい。

10

【0026】

次に、実施例1および実施例3の触媒活性を測定した。一般に車両排気ガス浄化用触媒に用いられているセリウムを含む担体を用いた触媒を比較例2とする。触媒活性の測定方法は、特許文献3の0076段落および0077段落と同様である。

【0027】

図5(a)および図5(b)は、実施例1および比較例2の温度に対する除去率を示す図である。図5(a)は、初期状態の測定結果であり、図5(b)は、1000において20時間エージングした後の測定結果である。黒丸、黒三角および黒四角は、それぞれ実施例1における NO_x 、COおよび C_3H_6 の除去率を示す。実線は、近似曲線である。白丸、白三角および白四角は、それぞれ比較例2における NO_x 、COおよび C_3H_6 の除去率を示す。破線は近似曲線である。

20

【0028】

図5(a)を参照し、300以上において、実施例1および比較例2はともに各ガスの除去率が高い。実施例1と比較例2とは、各ガスの除去率はほぼ同程度である。このように、実施例1においては、比較例2と同程度のガス除去率が得られる。

【0029】

図5(b)を参照し、比較例2においては、各ガスの除去率はエージング前の図5(a)とほぼ同じである。一方、実施例1においては、300から450の範囲で比較例より除去率が大きく低下する。このように、実施例1においては、比較例2と同程度の触媒性能を示すものの、エージングにより触媒性能が低下する。

30

【0030】

図6(a)および図6(b)は、初期状態の温度に対する除去率を示す図である。図7(a)および図7(b)は、エージング後の温度に対する除去率を示す図である。エージング条件は温度が1000、時間が20時間である。実施例3は超臨界二酸化炭素乾燥したものである。図6(a)および図7(a)は、比較例2の測定結果であり、図6(b)および図7(b)は、実施例3の測定結果である。図6(a)および図7(a)について測定条件が異なるため図5(a)および図5(b)の比較例2とは単純には比較できない。図6(a)から図7(b)において、黒丸、黒三角および黒四角は、それぞれ NO_x 、COおよび C_3H_6 の除去率を示す。実線は、近似曲線である。

40

【0031】

図6(a)および図6(b)を参照し、比較例2は200以上、実施例3は250以上においていずれのガスに対しても非常に高い除去率を示している。図7(a)および図7(b)を参照し、比較例2および実施例3ともに300以上においていずれのガスに対しても非常に高い除去率を示している。以上のように、実施例3は、エージング後においても比較例2と同程度の触媒性能を有することがわかった。

【0032】

実施例1から4によれば、酸素吸蔵放出能の大きい酸化鉄を含み、かつ高耐熱なシリカ

50

またはジルコニアを含む。これにより、図5(a)から図7(b)に示したように、一般的なセリウムを含む触媒用粉体と同程度の触媒性能を有する触媒用粉体を得ることができる。また、超臨界水または亜臨界水の反応場を用いることにより、ナノ粒子を形成できる。これにより、図4に示したように酸素収蔵放出能をより向上できる。

【0033】

高耐熱な酸化物として、シリカおよびジルコニア以外にチタニア(TiO_2)またはアルミナ(Al_2O_3)を用いることができる。よって、原料溶液として、鉄イオンの塩と、シリコン、ジルコニウム、チタン(Ti)およびアルミニウム(Al)の少なくとも1つと、を含んでいればよい。鉄イオンの塩として、例えば硝酸鉄、硫化鉄または塩化鉄を用いることができる。シリコン、ジルコニウム、チタンおよびアルミニウムを含む原料としては、例えばシリコン単体、ジルコニウム単体、チタン単体およびアルミニウム単体の少なくとも1つでもよいし、その酸化物でもよい。さらに窒化物でもよい。シリカ、ジルコニア、チタニアおよびアルミナは、化学量論的な組成でもよいが、化学量論的な組成でなくてもよい。

10

【0034】

実施例1から4のように、触媒用粉体は、マグネタイトを含む鉄酸化物と、シリカおよびジルコニアの少なくとも1つと、を主成分とする。これにより、酸素収蔵放出能を向上できる。

【0035】

特に、実施例3および4のように、耐熱性の観点から鉄酸化物とジルコニアを主成分とすることが好ましく、マグネタイトを含む鉄酸化物とジルコニアとを主成分とすることがより好ましい。

20

【0036】

原料溶液における鉄と、シリコン、ジルコニウム、チタンまたはアルミニウムとの濃度は、反応が生じる濃度の範囲で適宜変更できる。各濃度を例えば0.1モル/リットル以上かつ1モル/リットル以下の範囲とすることができる。

【0037】

反応温度はおよび圧力は、超臨界水の反応場または亜臨界水の反応場において反応が生じる範囲で任意に設定できる。水の臨界温度は374、臨界圧力は22.1MPaである。この臨界温度以上かつ臨界圧力以上の状態を超臨界状態という。しかしながら、温度および/または圧力が臨界点以下であっても、超臨界水の反応場と同様の反応場を実現できる。これを亜臨界状態という。例えば、温度が250以上、圧力が20MPa以上であればよい。温度および圧力はそれぞれ臨界点以上が好ましい。さらに、温度は350以上が好ましい。圧力は25MPa以上が好ましい。温度が高くなると配管等の耐熱性を高くすることになるため、温度は450以下が好ましい。圧力が高くなると配管等の耐圧性を高くすることになるため、圧力は40MPa以下が好ましい。

30

【0038】

反応時間として、1秒を用いたが、反応が生じる時間で任意に設定できる。例えば0.1秒以上であればよい。また、反応時間が長いと反応配管が長くなる。よって、反応時間は10秒以下が好ましい。

40

【0039】

溶液のpHは、反応が生じる範囲で適宜選択可能である。中間反応物としてFeOHを生成するため、OH⁻イオンの濃度が高いことが好ましい。例えばpHは6以上が好ましい。pHが大きくなると配管等の耐アルカリ性を大きくすることにあるため、pHは9以下が好ましい。pHを調整する溶液はKOH以外にもOH基を有していればよい。例えばNaOHを用いることができる。

【0040】

粉体の径は、ナノ粒子として機能するため1nm以上かつ100nm以下が好ましく、5nm以上がより好ましく10nm以上がより好ましい。70nm以下がより好ましい。粉体の径は、例えば平均径またはメジアン径などで表される。

50

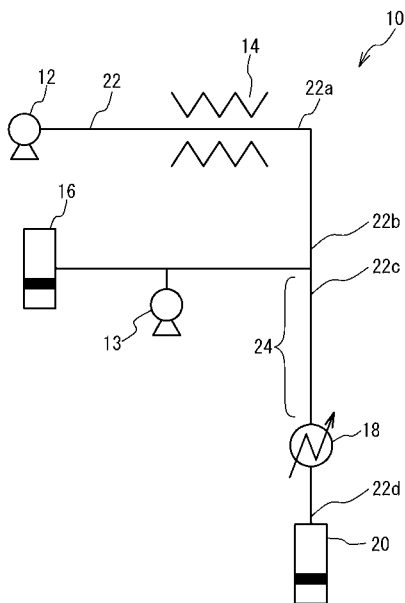
【 0 0 4 1 】

本発明の触媒用粉体を排気ガス浄化用触媒の形態にする場合の形態は特に制限されない。例えばペレット等の所定の形状に成型してもよい。触媒用基材に担持してもよい。基材は、ハニカム構造等を採用してもよい。

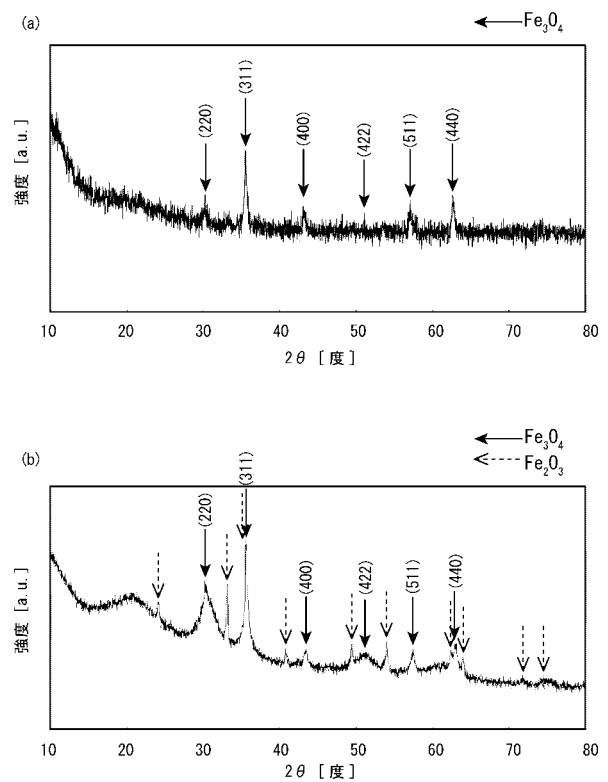
【 0 0 4 2 】

以上、発明の好ましい実施例について詳述したが、本発明に係る特定の実施例に限定されるものではなく、特許請求の範囲に記載された本発明の要旨の範囲内において、種々の変形・変更が可能である。

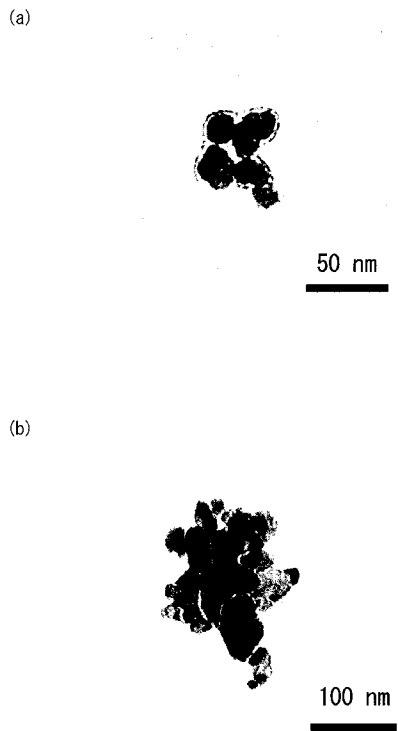
【 図 1 】



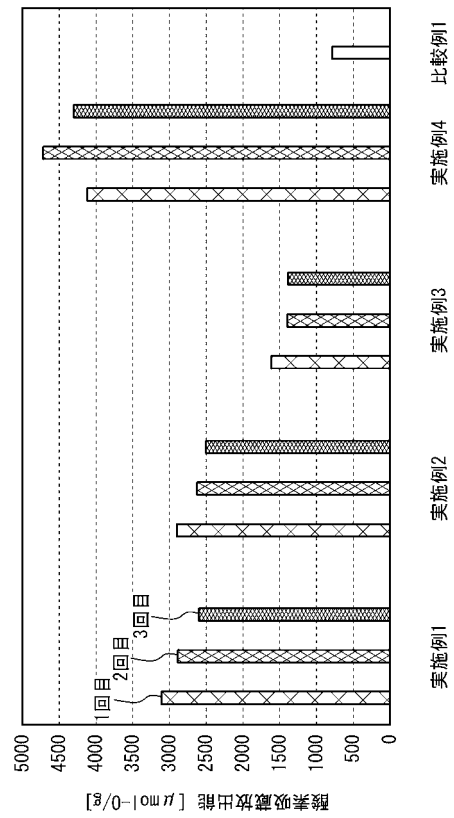
【 図 2 】



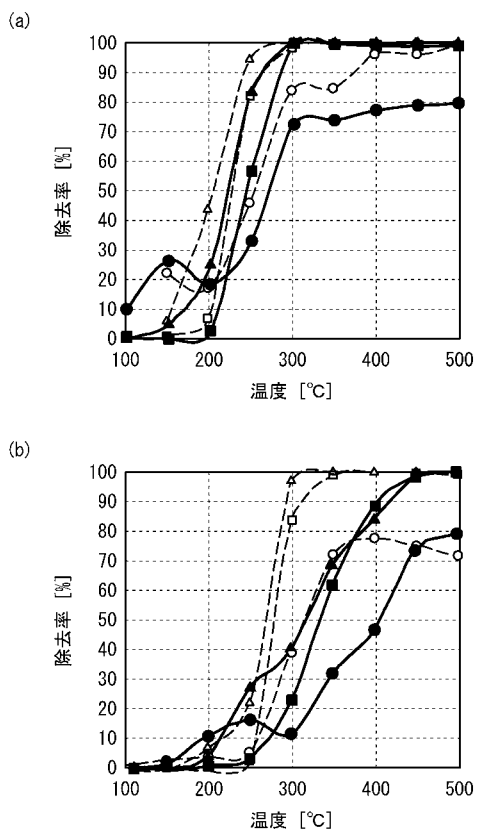
【 図 3 】



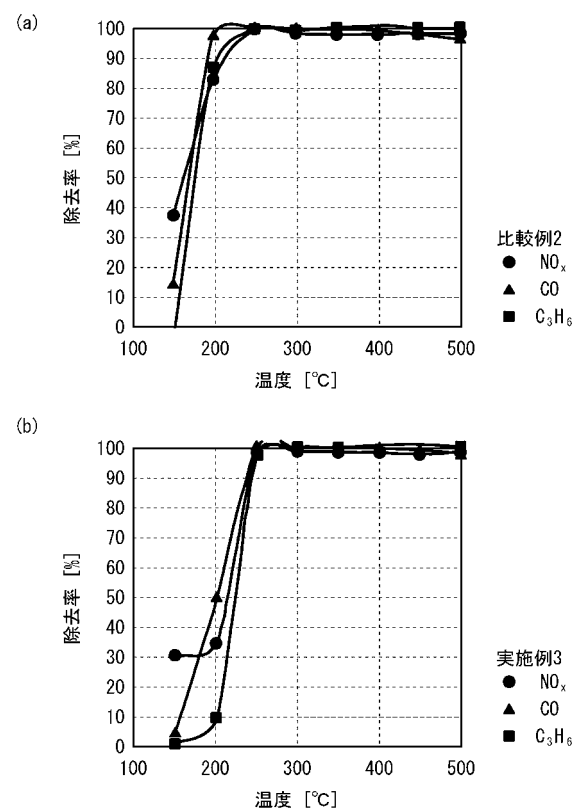
【 図 4 】



【 図 5 】



【 図 6 】



【 図 7 】

