

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6893779号
(P6893779)

(45) 発行日 令和3年6月23日(2021.6.23)

(24) 登録日 令和3年6月4日(2021.6.4)

(51) Int.Cl.		F I			
B O 1 J 37/02	(2006.01)		B O 1 J 37/02		1 O 1 E
B O 1 J 32/00	(2006.01)		B O 1 J 32/00		Z A B
B O 1 J 35/04	(2006.01)		B O 1 J 35/04		3 3 1 B
B O 1 J 23/46	(2006.01)		B O 1 J 23/46		3 1 1 A

請求項の数 7 (全 14 頁)

(21) 出願番号	特願2016-242148 (P2016-242148)	(73) 特許権者	000228198
(22) 出願日	平成28年12月14日 (2016.12.14)		エヌ・イーケムキャット株式会社
(65) 公開番号	特開2018-94508 (P2018-94508A)		東京都港区浜松町2丁目4番1号
(43) 公開日	平成30年6月21日 (2018.6.21)	(74) 代理人	110000590
審査請求日	令和1年7月17日 (2019.7.17)		特許業務法人 小野国際特許事務所
		(72) 発明者	舟部 進一
			東京都港区浜松町2丁目4番1号 エヌ・イーケムキャット株式会社内
		(72) 発明者	伊藤 友章
			東京都港区浜松町2丁目4番1号 エヌ・イーケムキャット株式会社内
		審査官	安齋 美佐子

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 無機酸化物粒子担持構造担体の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

ランダムな三次元網目構造を有し、通気可能な構造担体を、無機酸化物粒子を含むスラリーに減圧下で浸漬し、次いで、前記構造担体に遠心力を加えて余分なスラリーを除去した後、焼成する無機酸化物粒子担持構造担体の製造方法であって、

ランダムな三次元網目構造を有し、通気可能な構造担体が、金属ワイヤーを集積成型したものであり、

無機酸化物粒子を含むスラリーのB型粘度計により測定される粘度が、1,000~6,000cpsである、

ことを特徴とする無機酸化物粒子担持構造担体の製造方法。

10

【請求項2】

無機酸化物粒子が、触媒作用を有するものである請求項1記載の無機酸化物粒子担持構造担体の製造方法。

【請求項3】

減圧が、-0.001MPa以下である請求項1または2記載の無機酸化物粒子担持構造担体の製造方法。

【請求項4】

前記構造担体の金属ワイヤーの線径が0.2~0.8mmであり、空隙率が60~90体積%である請求項1~3の何れか1に記載の無機酸化物粒子担持構造担体の製造方法。

【請求項5】

20

金属ワイヤーが酸により粗面処理されたステンレスである請求項 1 ~ 4 の何れか 1 に記載の無機酸化物粒子担持構造担体の製造方法。

【請求項 6】

無機酸化物粒子を含むスラリー中の固形分濃度が 5 ~ 40 wt % である請求項 1 ~ 5 の何れか 1 に記載の無機酸化物粒子担持構造担体の製造方法。

【請求項 7】

ランダムな三次元網目構造を有し、通気可能な構造担体を、無機酸化物粒子を含むスラリーに減圧下で浸漬し、次いで、前記構造担体に遠心力を加えて余分なスラリーを除去する無機酸化物粒子の塗工方法であって、

ランダムな三次元網目構造を有し、通気可能な構造担体が、金属ワイヤーを集積成型したものであり、

無機酸化物粒子を含むスラリーの B 型粘度計により測定される粘度が、1,000 ~ 6,000 cps である、

ことを特徴とする前記構造担体への無機酸化物粒子の塗工方法。

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、無機酸化物粒子担持構造担体の製造方法に関し、更に詳細には、ランダムな三次元網目構造を有する触媒用の構造担体に、無機酸化物粒子を構造担体内部にまで被覆した無機酸化物粒子担持構造担体の製造方法に関するものである。

20

【背景技術】

【0002】

自動車用エンジン等から排出される排ガスは環境問題として近年ますますその注目を集めている。このような排ガス中に含まれる有害物質の排出を抑制する手段としてはエンジンの制御は無論のこと、エンジンから排出された排ガスを触媒に接触させることで浄化する手段もかねてより検討されており、排ガスの浄化手段として極めて重要な技術として当業者においても広く認識されている。

【0003】

排ガスには様々な有害成分が含まれているが、排ガス浄化用触媒はそのような様々な有害成分について浄化対象を定め、この定めた対象を浄化するものとして検討されることが一般的である。そのような触媒は酸化触媒、還元触媒、三元触媒等として知られている。このような排ガス浄化用触媒は、三次元構造体に被覆して実用化されている。

30

【0004】

また、排ガス中の有害成分の組成は発生源であるエンジンの種類によって固有なものもある。例えばディーゼル自動車においてはその排ガスに含まれる煤 (soot) や未燃焼の有機成分 (SOF: soluble organic function) が微粒子として多く含まれており、そのような微粒子成分を浄化することを目的に、フィルター型のハニカム (ウォールフローフィルター) を使用した DPF (Diesel Particulate Filter) が利用されている。またこのような DPF における微粒子成分の浄化 (燃焼除去) を促進するため、DPF を酸化触媒で触媒化することがあり、このように触媒化した DPF は CSF (Catalyzed Soot Filter) として知られている。なお、前記の DPF や CSF に利用されるウォールフローフィルター以外のタイプのハニカムには、隔壁で区切られた排ガスが通気する孔が集積したフロールーハニカムがあり、前記の三元触媒や酸化触媒に用いられることが多い。

40

【0005】

ハニカム構造体は、排ガスの流れ方向に延伸された隔壁で区切られたセルからなるが、前記のような排ガス浄化用触媒はこのようなセル (隔壁) の表面または、隔壁の内部に触媒成分を含浸させることで構成されている。このように構成された排ガス浄化触媒は、ハニカムに由来する広い幾何学的な表面積により、有害成分に対して高い浄化性能を発揮す

50

ることができる。排ガス浄化触媒に利用されるハニカム構造体は、多孔質の無機酸化物を焼成したセラミックス製であったり、ステンレス等の金属の箔を折り曲げて積層させた金属製のものが広く普及している。

【0006】

ハニカムのような三次元構造体に触媒組成物を被覆または含浸させる方法は、一般にウオッシュコート法と言われ、その概要は「触媒組成物スラリーにハニカムの通孔の一端もしくは全部を浸漬して通孔内部に触媒組成物スラリーを供給する工程」と「通孔内部に供給された触媒組成物スラリーに対して気流を供給し（エアブロー）することで余剰の触媒組成物スラリーを除去すると共に通孔を形成する隔壁表面を触媒組成物スラリーで被覆する」ものである。触媒組成物スラリーが被覆されたハニカムは、通常、乾燥、焼成を経て定着させることでハニカム構造型触媒となり、自動車等の排ガスの浄化に利用される。

10

【0007】

ウオッシュコート法による触媒組成物の被覆方法では、前記エアブロー手段に替えて遠心力を使用した手法も提案されている（特許文献1）。これは触媒組成物スラリーに浸漬した後のハニカムなどの三次元構造体に遠心力を加えることで、余剰のスラリーを除去し、三次元構造体表面を触媒組成物スラリーで被覆するものである。

【0008】

一方、排ガス浄化用触媒としては、上記のようなハニカムタイプその他、古くはペレットタイプやワイヤーを集積したタイプの構造担体（特許文献2）も検討されていた。ペレット状の構造担体については、自動車などに搭載した際に振動でペレット表面に担持した触媒組成物が剥離してしまうことがあり、現時点の自動車排ガス用浄化用途には使用されなくなっている。ワイヤーを集積したタイプの構造担体については、ペレットのような剥離の懸念は少なく、ランダムな通気孔が形成されることから気流の流れにも乱れが生じ易く高い活性が期待でき、高い熱伝導率から後述するような加熱手段との相性が良いものの、ワイヤーの集積によって構成される排ガスの通気孔がランダムであることから、排ガスに対する圧力損失が懸念される。このような圧力損失は自動車排ガス浄化に用いる場合にエンジンの出力低下の要因とされ、自動車排ガス浄化用に使用される主たる触媒には使用されることは少なくなってきた。

20

【0009】

上記のように排ガスの浄化ではハニカム構造型触媒を使用することが一般的になり、公道を走行するような自動車ではほぼ全ての自動車に使用されるようになってきている。しかし、近年益々強化される排ガス中の有害物質の排出規制に対しては、従来使用されてきた各種触媒を排ガス流の中に配置するのみではその規制を満たすことは難しくなっている。そのような規制を満たすため排ガス流中に触媒における浄化反応を促進するための成分を供給するようにもなっている。特に希薄燃焼で稼働されるディーゼルエンジンにおいては、排ガス中の有害物質との触媒反応の促進に有効な還元成分が少なく、その還元成分を補う目的で燃料や尿素が供給されることがある。

30

【0010】

前記のように排ガス中に燃料を供給する場合、従来は主にDPFやCSFにおけるsootやSOFを燃焼させるための加熱を目的に使用されることが多い。また、尿素の場合は還元触媒の前方で供給されて還元触媒表面でNOxを還元浄化するために使用される。なお、尿素を使用した触媒反応はアンモニアSCR（Selective Catalyzed Reduction）とも言われ、今日広く普及しているものであるが、ここで尿素はアンモニア源として利用されるものであり、SCR触媒上に尿素分解成分を加え、尿素をアンモニアに分解のうえSCR触媒における還元利用されることがある。また、更なる効率の向上を目的としてSCR触媒上流の尿素供給部位の間に別途尿素分解触媒を配置する事もある。

40

【0011】

還元触媒としては上記のようなSCR触媒が広く普及しているが、近年の排ガス中の有害物質の排出規制はこのようなSCR触媒のみでは達成することが困難な場合がある。ま

50

た、SCR触媒は触媒と共に尿素供給手段を設ける必要があることから、自動車に適用するとコスト高になる問題もある。

【0012】

このようなコスト高に対応する手段として、またSCR触媒と組み合わせて更なる浄化能力の向上を目的として、またはコスト低減を目的にしたSCR触媒に替わる手段としてLNC(Lean NOx Catalyst)やLNT(Lean NOx Trap)と言われる技術も知られている。LNCやLNTはその定義の仕方によっても作用の細部が異なる場合もあるが、基本的には排ガス中に含まれ一般的に有害成分として認識されているHCやCOを還元成分として利用し排ガス中のNOxを浄化する手段である。また、LNCやLNTにおいてはその還元反応を更に促進するために、エンジンを稼働するための燃料を還元成分として利用することがある。

10

【0013】

ここで、燃料を還元成分として利用する場合は、その構成成分である炭化水素をそのまま使用する場合もあるが、燃料をより反応性(還元性)の高いCOや、短鎖のHC、または水素に変換して使用する場合もある。このような燃料成分から高活性の還元成分を得る事を燃料改質とも言い、燃料改質に使用される触媒を改質触媒ということがある。改質触媒は、前記のLNTやLNCにおいてはSCR同様にその触媒中に含ませる形で使用しても良いが、反応の効率向上を目的に、専用の改質触媒構造体を還元に利用するための燃料の供給経路に配置しても良く、具体的な検討も行われている(特許文献3)。

20

【0014】

そして、触媒反応はその活性を発揮するために、ある程度の温度が必要であることが多いが、排ガス浄化触媒においても同様である。排ガス浄化触媒では一般的に排ガスの温度による触媒温度の上昇により高活性を得ているが、近年は燃費低減を目的にエンジンのシリンダーに供給される燃料の量が少なくなる傾向にあり、エンジンの始動後、触媒が十分な活性を発揮する温度に至る時間が長くなる事がある。そのため、排ガスの温度のみによらず積極的に触媒の温度を上げる手段も検討されている。このような触媒温度の上昇手段としては、排ガス中に燃焼の燃料を供給し、供給された燃料を酸化触媒上で酸化もしくは燃焼させ、その発熱を利用することがある。また、このような触媒反応による発熱の他、別途熱源をもって触媒を直接加熱する方法も検討されている(特許文献4)。触媒を直接加熱する場合、触媒を担持する構造体が金属製であれば、その熱伝導率の良さからこのような加熱手段との組合せにおいて優れた効果が期待できる。

30

【先行技術文献】

【特許文献】

【0015】

【特許文献1】特開昭57-7881号公報

【特許文献2】特開2005-180262号公報

【特許文献3】再公表2013/039091号公報

【特許文献4】特開2012-21488号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

40

【0016】

このように、排ガス浄化用触媒といってもその使用状況や市場や規制の要求によって様々な手法が適用されているが、厳しさを増す有害物質の排出規制をクリアするためには、これらの技術を組み合わせて使用することが検討されている。そして、前記の様な技術の中からは、「LNT、LNC技術」の利用と、その活性を向上するための「燃料改質触媒」の利用、「燃料改質触媒用担体としてランダムな三次元網目構造を有し、通気可能な構造担体(以下、単に「ランダム構造体」ともいう)」の利用、「ランダム構造体による燃料の改質能力を向上するための触媒に対する外部加熱」の利用、またそれらの組合せが有力な手段として考えられる。

【0017】

50

LNT、LNC技術においては活性を向上するために、改質触媒をもって燃料を改質することの有効性が見込まれる事は前記のとおりである。そのための有効な改質触媒は「燃料改質触媒用担体としてランダム構造体」を利用することと「ランダム構造体による燃料の改質能力を向上するための触媒に対する外部加熱」を利用することを組み合わせることが好ましい。このような組合せにより、高い幾何学的な表面積と、ランダムな細孔による気流の乱れと、加熱手段との相性の良さの相乗効果により、改質触媒のような用途では優れた効果が期待される。

【0018】

また、改質触媒のような用途では、触媒担体中における燃料の滞留時間が短すぎると十分な改質が行えず、触媒による有害成分の浄化作用が向上しない。他方、滞留時間が長すぎると燃料の改質が進み過ぎて酸化してしまう事が有り、この場合も浄化作用の向上が難しくなる。ランダム構造体は、ランダムな網目構造を立体的に有しているため、燃料をランダム構造体中に適切な時間滞留することができるものである。一方、一般的な排ガスの流方向に延設された通孔を有するハニカム触媒を改質触媒のような用途に使った場合、ハニカムを構成する通孔が直線的であり、構造型触媒における被改質成分の滞留時間が短くなってしまふ。特に排ガスのように一方向にのみ流れる気流を伴う環境での使用においては燃料の滞留時間が短くなってしまふ傾向は強くなる。

【0019】

改質触媒のような用途では、燃料のような被改質成分の改質は迅速に行われることが望ましいことから、ランダム構造体に被覆される触媒組成物そのものが高活性であることが望まれるが、そのためには、貴金属等の活性種が高分散に担持される必要がある。それを実現する手段としては、比表面積値の大きな無機酸化物粒子に活性種を担持させることが効果的である。このような活性種を担持した無機酸化物粒子を含む懸濁液をスラリーと呼ぶが、活性種をスラリー化することで分散性が向上し活性が上がるだけでなく、構造担体との密着性も増す場合がある。しかし、このような活性種担持無機酸化物を含む触媒組成物スラリーは粘度が高くなる傾向がある。また高比表面積の無機酸化物であると、触媒組成物スラリーの粘性にも特異性を表す事がある。例えば、前記のような触媒スラリーの被覆工程において加えられる応力により増粘する場合もある。

【0020】

ところで、ランダム構造体は、フロースルーハニカムやウォールフローハニカムのように直線の通孔を持たないことから、余剰スラリーの排出が困難であった。また、無機酸化物粒子を含む高粘度な触媒組成物スラリーをランダム構造体に被覆しようとした場合には、スラリーの粘度粘性との相乗作用により、ランダム構造体の中心部には無機酸化物粒子が被覆されない部位（塗り残し）を作ってしまうという問題があった。さらに、ランダム構造体の網目部分同士を覆うように無機酸化物粒子の膜（メニスカス）が形成されることがあり、このようなメニスカスを有する担体を、例えば燃料改質用に使用した場合、上記したように供給された燃料が担体中に滞留する時間が長くなり、燃料の改質が行き過ぎて酸化されてしまふという問題もあった。

【課題を解決するための手段】

【0021】

本発明は、上記のようなその独特の構成に由来する作用が期待されるランダムな三次元網目構造を持つ担体に対して、無機酸化物粒子を、塗り残さず、かつメニスカスを形成せずに被覆することができる技術を提供するものである。

【0022】

すなわち本発明は、ランダムな三次元網目構造を有し、通気可能な構造担体を、無機酸化物粒子を含むスラリーを減圧下に浸漬し、次いで、前記構造担体に遠心力を加えて余分なスラリーを除去した後、焼成することを特徴とする無機酸化物粒子担持構造担体の製造方法である。

【0023】

また、本発明は、無機酸化物粒子担持構造担体であって、ランダムな三次元網目構造を

10

20

30

40

50

有し、通気可能な構造担体に、無機酸化物粒子が被覆していることを特徴とする無機酸化物粒子担持構造担体である。

【0024】

さらに、本発明は、ランダムな三次元網目構造を有し、通気可能な構造担体を、無機酸化物粒子を含むスラリーに減圧下で浸漬し、次いで、構造担体に遠心力を加えて余分なスラリーを除去することを特徴とする構造担体への無機酸化物粒子の塗工方法である。

【発明の効果】

【0025】

本発明の無機酸化物粒子担持構造担体の製造方法は、無機酸化物粒子を被覆させる担体がランダムな三次元網目構造を有する担体であるにも関わらず、メニスカスを形成せずに無機酸化物粒子を塗り残さず被覆することができるものである。また、本発明の無機酸化物粒子担持構造担体は、ランダム構造体に無機酸化物粒子がメニスカスを形成せず、また塗り残し無く被覆されたものである。さらに、本発明の無機酸化物粒子の塗工方法は、ランダム構造体を、無機酸化物粒子を含むスラリーを減圧下に浸漬した後、遠心力を加えて余分なスラリーを除去することによって、無機酸化物粒子を塗り残さず、メニスカスを形成せずに被覆することができるものである。

【図面の簡単な説明】

【0026】

【図1】ワイヤー担体の模式図である。

【図2】図1の模式図におけるB部分の拡大図である。

【図3】減圧含浸装置の略示図である。

【図4】遠心装置の略示図である。

【図5】実施例1のスラリー減圧含浸後におけるワイヤー担体のA-A断面図である。

【図6】実施例1の焼成後におけるワイヤー担体のA-A断面図である。

【図7】図6の断面図におけるC部分の拡大図である。

【図8】比較例1の解放系スラリー含浸装置の略示図である。

【図9】比較例1におけるワイヤー担体のA-A断面図である。

【図10】比較例2のスラリー膜形成の模式図である。

【発明を実施するための形態】

【0027】

本発明の無機酸化物粒子担持構造担体の製造方法（以下、「本発明方法」という）は、ランダムな三次元網目構造を有し、通気可能な構造担体を、無機酸化物粒子を含むスラリーに減圧下で浸漬し、構造担体に遠心力を加えて余分なスラリーを除去した後、焼成することを含むものである。

【0028】

1. [ランダム構造体]

本発明方法に使用されるランダム構造体は、ランダムな三次元網目構造を有し、通気可能なものであれば特に限定されず、ハニカム構造のようなランダムではない三次元網目構造は含まれない。このようなランダム構造体としては、例えば、マクロポア金属多孔質体、金属フィラメント、金属ワイヤー等の熱伝導率が高い金属の物を集積成型したものが挙げられる。金属の種類は特に限定されず、例えば、ステンレス、アルミ、銅、銀、金、鉄、真鍮等が挙げられる。また、金属は酸により粗面処理されていてもよい。これらランダム構造体中でも、その空隙率の高さ、すなわちマクロ孔から構成される幾何学的な表面積の大きさから金属ワイヤーを集積成型した担体（以下、「ワイヤー担体」ということがある。）が好ましく、酸により粗面処理されたステンレスのワイヤー担体がより好ましい。

【0029】

上記ランダム構造体の大きさとしては、特に限定されるものではないが、例えば、 $1 \sim 1000 \text{ cm}^3$ が好ましく、 $10 \sim 500 \text{ cm}^3$ がより好ましい。また、ランダム構造体の長さとしては、特に限定されるものではないが、例えば、 $10 \sim 500 \text{ mm}$ が好ましく、 $20 \sim 100 \text{ mm}$ がより好ましい。さらに、ランダム構造体の形状としては、特に限定

10

20

30

40

50

されないが、円柱や楕円柱、立方体のような多角柱などが挙げられる。ランダム構造体を構成するマクロポア金属多孔質体、金属フィラメント、金属ワイヤー等の線径は、特に限定されるものではないが、例えば、0.2～0.8mmであることが好ましく、0.2～0.5mmであることがより好ましい。線径が0.2mm以上であれば、集積して外形を形成した際に自動車用途の様に様々な振動や応力が加わる環境でも構造的な強さを維持可能になり、構成される空隙についても改質触媒として使用した時に改質されて発生したガスの流通（通気）が阻害される事が無い。また、線径が0.8mm以下であれば、集積して外形を形成する事が容易であり、改質触媒用途として線径に由来する幾何学的な表面積も広く触媒を被覆した際にも十分な活性表面を得ることが出来る。

【0030】

上記ランダム構造体における空隙率は、60～90体積%であることが好ましく、70～85体積%がより好ましい。空隙率が90体積%より大きすぎると燃料等の改質原料液を供給した際に液体の保持力が劣り、触媒化した際の単位体積あたりの幾何学的な表面積も少なくなり改質効率が低下することがある。また空隙率が60体積%より小さすぎると燃料等の改質原料がワイヤー担体に保持される時間が長くなる事が有り、改質された還元成分等が酸化され、触媒における反応の効率が低下することがある。

【0031】

2. [無機酸化物粒子含有スラリー]

本発明に使用されるスラリーは、無機酸化物粒子を含むものであれば特に限定されず、例えば、水、メタノールやエタノール等のアルコール等の溶媒に無機酸化物粒子を懸濁させたもの等が挙げられる。無機酸化物粒子は触媒作用を有するものが好ましく、例えば、触媒担体として広く使用されている無機酸化物に活性金属を担持させたものが挙げられる。活性金属としては、白金、ロジウム、パラジウム、イリジウム等が挙げられる。また、無機酸化物としては、例えば、アルミナ、シリカ、チタニア、ジルコニア、セリア、バナジウム、ゼオライト等が挙げられる。これら活性金属や無機酸化物は複数を組み合わせてもよい。また、複数の無機酸化物を組み合わせた複合酸化物となってもよい。無機酸化物粒子の大きさは特に限定されず、例えば、平均粒径が0.1～1000 μm 、好ましくは3～100 μm である。無機酸化物粒子の比表面積は特に限定されず、例えば0.1～1000 m^2/g 、好ましくは1～300 m^2/g である。また、無機酸化物粒子は従来公知の方法で製造することができる。

【0032】

また、スラリー中の固形分濃度は特に限定されないが、例えば、5～40wt%であることが好ましく、10～30wt%であることがより好ましい。本発明方法は高粘度のスラリーであっても、ランダム構造体に対して、その内部まで確実なスラリー塗工が可能なものであるが、固形分濃度が30wt%より高すぎるとスラリーの含浸や過剰なスラリーの除去に時間が掛かり効率低下を招く事がある。また、固形分濃度が10wt%より低すぎるとスラリーを使用すると、構造担体へのスラリーの被覆量が少なくなる場合があり、改質触媒としての活性が低下することがある。

【0033】

本発明方法によれば、高固形分濃度で高粘度なスラリーを、ランダム構造体に対して、効率的に塗工することが可能であるが、このようなスラリーの粘度は特に限定されず、例えば、B型粘度計により60rpm、室温で測定された粘度として1,000～6,000[cps]であるスラリーの使用が好ましく、3,000～5,000[cps]であるスラリーの使用がより好ましい。粘度が6,000[cps]より高すぎるとスラリーの含浸や過剰なスラリーの除去に時間が掛かり効率低下を招く事がある。また、粘度が1,000[cps]より低すぎるとランダム構造体へのスラリーの被覆量が少なくなる場合があり、改質触媒としての活性が低下することがある。

【0034】

上記のような粘度を決定する因子は多様であり、前記の固形分濃度の他、無機酸化物の粒子径、粒子の表面状態、無機酸化物以外の添加物、活性剤の有無、無機酸化物粒子の比

10

20

30

40

50

表面積、スラリーのpH、温度などの影響が考えられるが、本発明においてはこれら各々の因子については特に限定されるものではなく、本発明を適用する用途における公知の材料の中から適宜選択し、前記のような固形分濃度における粘度を実現することが好ましい。

【0035】

また、上記のような粘度になるスラリーの組成としては、以下のものが好ましい。

溶媒：1～10000g

無機酸化物粒子：1～10000g

(活性金属：0.1～1000g/L)

90%粒子径(D90)：0.1～100 μ m (レーザー散乱法により測定し、粒子量の体積基準の積算値が全体の90%に達した時の粒子の直径)

pH：0.01～13

温度：0～50

【0036】

3. [減圧操作下における無機酸化物粒子含有スラリーへの浸漬]

本発明方法では、ランダム構造体を、減圧下で前記のスラリー中に浸漬処理をするが、この浸漬処理は、ランダム構造体の一部または全部であっても良い。減圧下で浸漬処理を施すことで、ランダムな三次元網目構造内部からの脱気を促し、三次元網目構造体内部にまで確実にスラリーを行き渡らせることができ、後述する遠心処理により余剰のスラリーを除去した後は、ランダム構造体を構成する幾何学的な表面に均質スラリーが被覆される。

【0037】

このような減圧操作は特に限定されるものではなく、使用するスラリーの物性や組成、ランダム構造体の密度(空隙率)、また減圧に使用する装置によって適宜設定されるものであるが、その負圧は、例えば、-0.001[MPa]以下である事が好ましく、-0.05[MPa]以下であることがより好ましい。この程度の負圧であると、概ねランダム構造体内部に確実にスラリーを行き渡らせることができる。なお、スラリーへの浸漬にあたっては、減圧と併せて適宜振動を加えてランダム構造体からの脱気を促しても良い。このような振動を加える場合のタイミングは減圧の前、減圧中、減圧後のいずれであっても良く、加える振動の種類も、ランダム構造体に慣性力が加わるような鉛直方向の振盪であっても良く、超音波のような微細振動で有っても良い。

【0038】

ランダム構造体を減圧下でスラリーに浸漬する時間は特に限定されるものではなく、使用するスラリーの物性や組成、ランダム構造体の密度(空隙率)、また減圧に使用する装置や負圧によって適宜設定されるものであるが、例えば、1秒～300秒が好ましく、30秒～100秒がより好ましい。このような範囲の時間においてランダム構造体を浸漬することで、ランダム構造体内部にまでスラリーを含浸させることができる。

【0039】

なお、ランダム構造体を減圧下でスラリーに浸漬するために使用する装置としては、適切に減圧できるものであれば特に制限されないが、例えば、真空ポンプ等とデシケータや吸引瓶、吸引鐘などを組み合わせてもよいし、市販の真空乾燥機(エスペック株式会社製)等を使用することができる。

【0040】

4. [遠心処理]

上記のようにしてランダム構造体をスラリーに浸漬した後は、この構造担体に遠心力を加えて余分なスラリーを除去する。遠心処理の方向性はランダム構造体の形状に対して特に限定されるものではなく、ランダム構造体を回転させながら遠心力を加えても良い。本発明方法において、複数のランダム構造体に同時に遠心処理を施す場合には、ランダム構造体の形状の同一方向に遠心力が加わる様に装置に配置したうえで遠心処理を施すことが好ましい。このように配置して遠心処理を行えば遠心装置を簡略化でき、余剰スラリーも

10

20

30

40

50

均等に除去することができる。

【0041】

本発明方法の遠心処理条件は、特に限定されるものではないが、適用されるランダム構造体の空隙率や、減圧浸漬処理したスラリーの物性、また、ランダム構造体の線径によって適宜設定すれば良い。前記のように例示されたスラリーを、前記のように例示されたランダム構造体に担持する場合には、遠心の処理時間は、例えば1～500秒が好ましく、30～180秒がより好ましい。このような範囲の時間においてランダム構造体を遠心処理することで、ランダム構造体内部に必要な量のスラリーを行き渡らせることができる。

【0042】

本発明方法において、スラリーを含浸したランダム構造体に加えられる遠心力は特に限定されるものではなく、使用するスラリーの物性や組成、ランダム構造体の密度（空隙率）、また遠心処理に使用する装置の構造やその加速度によって適宜設定されるものであるが、例えば、0.1～250Nで有る事が好ましく、10～100Nであることが好ましい。遠心力が0.1Nよりも小さすぎると余剰スラリーの除去が困難な場合があり、遠心力が250Nよりも大きすぎるとスラリーが除去され過ぎたり、ランダム構造体上のスラリーに偏りが生じる場合がある。

【0043】

また、遠心処理に使用する装置としては、例えば、小型遠心分離機（株式会社コクサン社製）を使用することができる。なお、ランダム構造体を、減圧下でスラリーに浸漬し、その後、遠心処理を行うという工程は、複数回行ってよい。

【0044】

5. [無機酸化物粒子含有スラリーを含浸したランダム構造体の焼成]

上記のようにスラリーを含浸した構造担体は、必要に応じて乾燥後、焼成することによって、ランダム構造体に無機酸化物粒子の定着が図られる。焼成することによりランダム構造体への無機酸化物粒子の密着が強固になり耐久性が増し、触媒としての使用中に無機酸化物粒子の剥離もおき難くなる。

【0045】

このような焼成工程における手法は特に限定されるものではなく、触媒分野において一般的に採用されている条件から適宜設定すれば良く、例えば、焼成温度としては400～600、焼成時間としては10分～2時間の条件が挙げられる。

【0046】

6. [繰り返し処理]

本発明方法は、上記したように、ランダム構造体を、無機酸化物含有スラリーに減圧下で浸漬し、遠心力により余分なスラリーを除去後、焼成することにより、ランダム構造体に、塗り残しがなく、更にメニスカスを形成せずに無機酸化物粒子を被覆することができるものであるが、必要に応じて、本発明の効果を損なわない限り、本発明方法を繰り返して行ってよい。同一の無機酸化物含有スラリーを用いることにより、無機酸化物粒子を厚付けすることができ、また、異なる無機酸化物含有スラリーを用いることにより、異なる無機酸化物粒子を被覆することができる。

【0047】

7. [従来公知のゾーンコート]

本発明方法は、さらに、必要に応じて、本発明の効果を損なわない限り、従来公知のゾーンコートを行ってもよい。ゾーンコートを行うことにより、ランダム構造体の一部に同様の無機酸化物粒子を厚付けすることができ、また、異なる無機酸化物粒子を被覆することもできる。

【0048】

ゾーンコートの方法としては、公知の方法が挙げられるが、例えば、本発明方法で使用する無機酸化物含有スラリーと同一の又は異なるスラリー（以下、これらを「ゾーンコート用スラリー」という）に、ランダム構造体の上方、下方等の一部を浸漬することが挙げ

10

20

30

40

50

られる。また、ランダム構造体が、円柱形、円錐形、円錐台形、球状等の転がる部位を有するものであれば、平らな容器中にゾーンコート用スラリーを入れ、その中でランダム構造体を転がすことにより、側面のラジアルゾーンを被覆することができる。さらに、ランダム構造体の中心部に、ゾーンコート用スラリーを加圧や吸引により流し入れ、ランダム構造体の中心部のラジアルゾーンを被覆してもよい。

【0049】

上記ゾーンコートを行う順序としては、特に限定されず、例えば、本発明方法における減圧下で浸漬する前や、ランダム構造体を遠心処理する前や後であってもよく、さらに、焼成後であってもよい。また、ゾーンコートを行った後に、遠心やエアブローにより余剰のゾーンコート用スラリーを除去してもよい。

10

【0050】

上記した本発明方法により製造される無機酸化物粒子担持構造担体は、ランダム構造体の三次元網目構造に、無機酸化物粒子が膜（メニスカス）を形成せずに被覆しているものであり、無機酸化物粒子の未被覆部分（塗り残し）が無いものである。

【0051】

上記無機酸化物粒子担持構造担体は、例えば、排ガスの酸化触媒やパティキュレートフィルタや選択的還元触媒、燃料改質触媒等の用途に用いることができ、これらの用途の中でも特に、燃料改質触媒が好ましい。また、無機酸化物粒子が、アルミナやシリカの場合、燃料改質等の用途に用いることができる。特に、ランダム構造体がワイヤー担体の場合、ワイヤーに無機酸化物粒子が被覆しているため、特に活性種を有効に活用することができる。

20

【0052】

また、構造担体へ無機酸化物粒子を塗工する方法としては、上記詳しく説明したように、ランダム構造担体を、無機酸化物粒子を含むスラリーに減圧下で浸漬し、次いで、このランダム構造担体に遠心力を加えて余分なスラリーを除去することにより、無機酸化物粒子を塗工することができる。

【実施例】

【0053】

以下、本発明の実施形態について説明するが、本発明はその必須構成要素を実施するものであれば以下の実施例に限定されるものではない。

30

【0054】

[スラリーの調整]

水600gに、活性金属担持無機酸化物粒子としてロジウムが金属として150g担持された - アルミナ (BET: 150 [m²/g]) を1000g加えて混合した後、ポットミルにて粒径D90: 3.5 [μm]となるように粉碎してスラリーを得た。スラリーの粘度は、室温(約20)、回転数60rpmで2000cpsであり、スラリー中における - アルミナの固形分濃度は、25wt%であった。

【0055】

[ランダム構造体]

ランダム構造体としては、粗面処理されたステンレス製のワイヤー(線径: 0.35 [mm])を公知の方法により集積成型した。ワイヤー担体の大きさは、半径2.5cm、高さ5cmであり、空隙率は75体積%であった。ワイヤー担体の模式図を図1に、その拡大図を図2に示す。

40

【0056】

[実施例1]

上記ワイヤー担体の全部分を、減圧含浸装置(桐山製作所社製、吸引鐘)を用いて(図3)、上記スラリーに浸漬し、-0.075 [MPa]で60秒間減圧処理し、ワイヤー担体からの脱気処理を行った。次に、ワイヤー担体を、遠心装置(株式会社コクサン社製、小型遠心分離機(H-122))(図4)を用いて、21Nの遠心力(900回転)を90秒間加え余剰なスラリーを除去した。余剰なスラリーを除去したワイヤー担体を、2

50

00 で乾燥後、電気炉を使用し大気雰囲気中で450℃、30分焼成した。

【0057】

上記方法により作成された無機酸化物粒子が担持されたワイヤー担体を、ダイヤモンドカッターで中心部から切断したところ、ワイヤー担体内部にまで完全に無機酸化物粒子が被覆されていることが確認された。なお、図5は、スラリー含浸直後のワイヤー担体の断面図を示し、図6は、焼成後のワイヤー担体の断面図を示す。焼成後のワイヤー担体は、図7に示すように、塗り残しが無く、また、メニスカスが形成されずに、無機酸化物粒子が被覆されていることが確認された。

【0058】

[実施例2]

実施例1で得られた無機酸化物粒子担持ワイヤー担体及び実施例1と同様のスラリーを用いて、さらにもう一度、実施例1と同様の方法を繰り返す。無機酸化物粒子がワイヤー担体に厚付けされた無機酸化物粒子担持ワイヤー担体を得る。

【0059】

[実施例3]

実施例1と同様のスラリーを用いて、実施例1で得られた無機酸化物粒子担持ワイヤー担体の下方の一部に公知のゾーンコート処理を行う。無機酸化物粒子がワイヤー担体の下方の一部に厚付けされた無機酸化物粒子担持ワイヤー担体を得る。

【0060】

[比較例1]

減圧をせずに開放系(図8)でスラリーにランダム構造体を浸漬した以外は実施例1と同様にして比較例1のワイヤー担体を得た。このワイヤー担体では、中心部で空隙が生じ、無機酸化物粒子が担持されていないアイランド状の未被覆部分(塗り残し)が確認された(図9)。

【0061】

[比較例2]

比較例1の解放系(図8)で無機酸化物粒子含有スラリーにワイヤー担体を浸漬した後、エアナイフを用いたブローにより余剰スラリーの除去を行った。エアブロー後のワイヤー担体では、隣接するワイヤーの間で、ところどころメニスカスが生じ、図10に示すような無機酸化物粒子含有スラリーによる膜が形成された。なお、無機酸化物粒子含有スラリー膜の多くはエアブローの気流の方向に延びて形成されていることが確認された。

【0062】

このような無機酸化物粒子含有スラリー膜が形成されてしまう理由は定かでは無いが、エアブローによりスラリー中の水分が揮発して増粘することや、エアブローが方向性を有することから、スラリーが引き伸ばされて隣接するワイヤーとの間にメニスカスが形成されること等、これらの要因が複合的に作用するためではないかと考えられる。

【産業上の利用可能性】

【0063】

本発明方法によれば、排ガス浄化用や燃料改質用等に用いることのできる無機酸化物粒子担持構造担体を製造することができる。

【符号の説明】

【0064】

- 1 ワイヤー担体
- 10 減圧含浸装置
- 11 スラリー
- 12 ワイヤー担体
- 13 気泡
- 14 吸引
- 20 遠心装置
- 21 ワイヤー担体

10

20

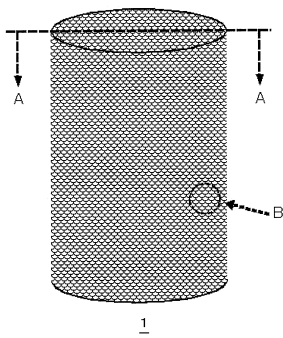
30

40

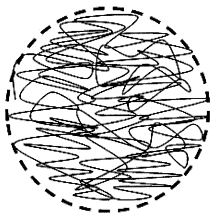
50

- 2 2 余剰スラリー
- 2 3 遠心
- 3 0 解放系スラリー含浸装置
- 3 1 スラリー
- 3 2 ワイヤー担体
- 3 3 空隙
- 3 4 気泡

【図1】

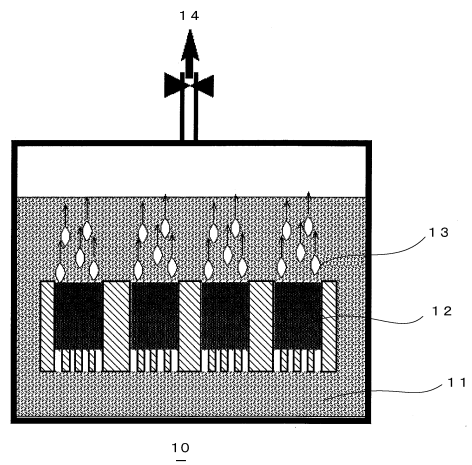


【図2】

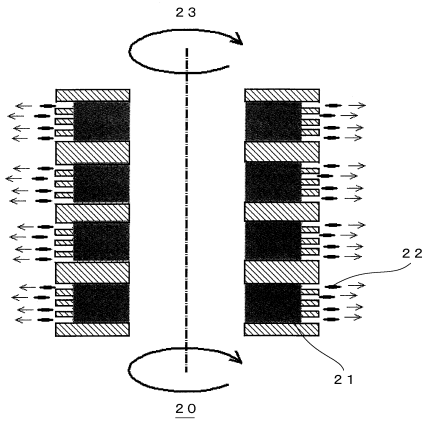


——:ワイヤー

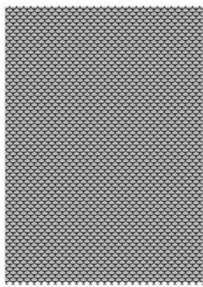
【図3】



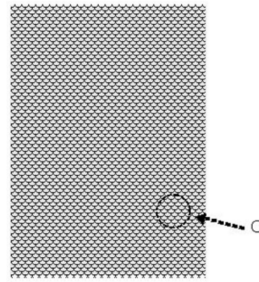
【図4】



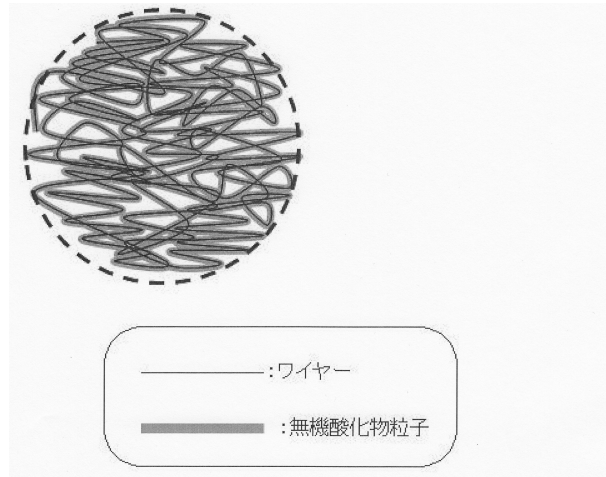
【図5】



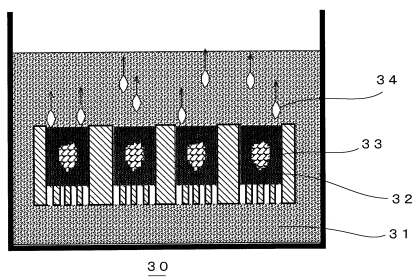
【図6】



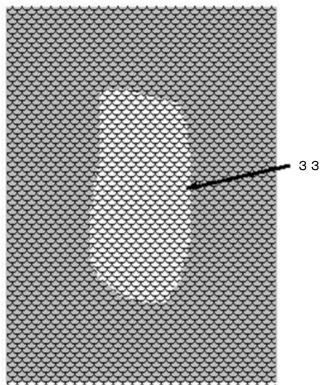
【図7】



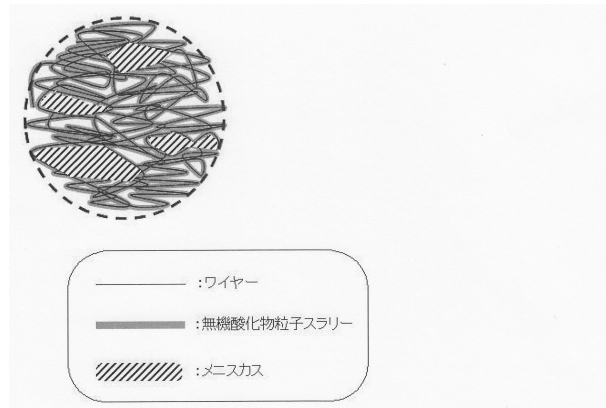
【図8】



【図9】



【図10】



フロントページの続き

- (56)参考文献 特開平10-272324(JP,A)
特開2005-270714(JP,A)
特許第4423818(JP,B2)
特開2016-110846(JP,A)
特開平11-192430(JP,A)
特表2006-526726(JP,A)
特開平06-178935(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

- B01J 21/00-38/74
B01D 53/86-53/90, 53/94-53/96