

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2017年3月2日(02.03.2017)



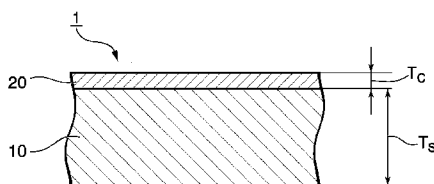
(10) 国際公開番号
WO 2017/033994 A1

- (51) 国際特許分類:
B01J 23/89 (2006.01) C23C 14/24 (2006.01)
B01D 53/94 (2006.01) C23C 14/56 (2006.01)
B01J 37/02 (2006.01) F01N 3/10 (2006.01)
B01J 37/34 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/074783
- (22) 国際出願日: 2016年8月25日(25.08.2016)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2015-166264 2015年8月25日(25.08.2015) JP
- (71) 出願人: 国立大学法人熊本大学(NATIONAL UNIVERSITY CORPORATION KUMAMOTO UNIVERSITY) [JP/JP]; 〒8608555 熊本県熊本市中央区黒髪二丁目39番1号 Kumamoto (JP).
- (72) 発明者: 町田 正人(MACHIDA Masato); 〒8608555 熊本県熊本市中央区黒髪二丁目39番1号 国立大学法人熊本大学内 Kumamoto (JP). 芳田 嘉志(YOSHIDA Hiroshi); 〒6068501 京都府京都市左京区吉田本町36番地1 国立大学法人京都大学内 Kyoto (JP). 日隈 聡士(HINOKUMA Satoshi); 〒8608555 熊本県熊本市中央区黒髪二丁目39番1号 国立大学法人熊本大学内 Kumamoto (JP). 三角 仁志(MISUMI Satoshi); 〒8608555 熊本県熊本市中央区黒髪二丁目39番1号 国立大学法人熊本大学内 Kumamoto (JP).
- (74) 代理人: 棚井 澄雄, 外(TANAI Sumio et al.); 〒1006620 東京都千代田区丸の内一丁目9番2号 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: METAL FOIL CATALYST, METHOD FOR PRODUCING SAME AND CATALYST CONVERTER

(54) 発明の名称: 金属箔触媒及びその製造方法、並びに触媒コンバータ



(57) Abstract: Provided, as a metal foil catalyst which has enhanced catalytic activity without requiring a base (carrier) of a specific shape and which is able to be shaped with a high degree of freedom, is a metal foil catalyst that is provided with a metal foil and a catalyst layer arranged on the metal foil, and wherein the catalyst layer contains a noble metal and the thickness T_s (nm) of the metal foil and the thickness T_c (nm) of the catalyst layer satisfy the following formula (1). $20 < T_s/T_c$ (1) In addition, a method for producing this metal foil catalyst with high productivity comprises a catalyst layer formation step wherein a catalyst layer is formed by vapor depositing a catalyst layer forming material that contains a noble metal on a metal foil by means of arc discharge.

(57) 要約: 所定形状の基材(担体)を必要とせず、高い自由度での成形も可能であり、かつ、触媒活性が高められた金属箔触媒として、金属箔と、金属箔上に設けられた触媒層と、を備え、触媒層は、貴金属を含有し、金属箔の厚さ T_s (nm) 及び触媒層の厚さ T_c (nm) が次式(1)を満たす、金属箔触媒を提供する。 $20 < T_s/T_c \cdots (1)$ 。そして、製造性に優れた当該金属箔触媒の製造方法として、金属箔上に、アーク放電によって、貴金属を含む触媒層形成用材料を蒸着させて触媒層を形成する触媒層形成工程を有する。



WO 2017/033994 A1

明 細 書

発明の名称：

金属箔触媒及びその製造方法、並びに触媒コンバータ

技術分野

[0001] 本発明は、金属箔触媒及びその製造方法、並びに触媒コンバータに関する。本願は、2015年8月25日に日本に出願された特願2015-166264号に基づき優先権を主張し、その内容をここに援用する。

背景技術

[0002] ガソリンを燃料とする自動車（ガソリン車）の排ガスには、炭化水素（HC）、一酸化炭素（CO）、窒素酸化物（NO_x）等が含まれる。このため、大気汚染等の点から、ガソリン車の排ガス浄化は、大きな社会問題となっている。

[0003] ガソリン車には、前記の排ガス中の成分を還元・酸化によって浄化する装置（触媒コンバータ）が備えられている。

従来、触媒コンバータは、主に湿式含浸法によって製造されている。

例えば、下記の工程（i）～（v）により、ハニカム形状の基材がパウダー状の触媒成分で被覆された触媒コンバータ（いわゆるハニカム触媒）が製造される。

（i）地金の貴金属を粉砕して粉末にする。

（ii）この粉末を溶媒に溶解して、貴金属塩の溶液を調製する。

（iii）この貴金属塩の溶液に、アルミナ等の多孔質パウダーを添加して攪拌し、貴金属塩の溶液が含浸した多孔質パウダーの分散液（スラリー）を調製する。

（iv）別途、ハニカム形状の基材を用意し、当該基材の表面にウォッシュコート層を予め形成する。

（v）前記スラリーを、ウォッシュコート層が形成されたハニカム形状の基材に塗布し、焼成する。

[0004] 図12は、従来のハニカム触媒の一実施形態を示している。

図12に示すハニカム触媒200は、ハニカム形状の基材210（担体）と、基材210上に設けられた触媒層220と、を備える。好ましくは、基材210の厚さは40 μ m以上、触媒層220の厚さは約10～30 μ mとされる。

基材210には、例えば、メタル製のメタルハニカム基材（厚さ40～50 μ m）、セラミックス製のセラミックスハニカム基材（厚さ100～200 μ m）が用いられる。

触媒層220には、アルミナ等の多孔質パウダーとこれに担持される貴金属とが含まれる。

[0005] 特許文献1には、ステンレス製のメタルハニカム基材表面に、 γ アルミナ粉末と金属成分粉末と水とを混練して得たスラリーを塗布し乾燥させることにより触媒層が形成されてなる、触媒コンバータが開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開2006-223925号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 特許文献1等で提案されているようなハニカム触媒は、湿式プロセスによって、ハニカム形状の基材に貴金属を担持させて製造される。このため、ハニカム触媒を製造する際には、所定形状の基材（担体）が必要となる。加えて、湿式プロセスによるハニカム触媒の製造方法においては、製造工程数が多くなる、その製造工程毎で貴金属の損失が生じやすい、といったような製造性の点で不具合がある。

また、近年、自動車エンジン性能の向上、排出ガス規制の強化等に伴い、従来の触媒コンバータには、触媒活性の向上や、高温（例えば900℃以上）使用での耐久性の更なる向上が要求される。

[0008] 本発明は、上記事情に鑑みてなされたものであり、所定形状の基材（担体）を必要とせず、高い自由度での成形も可能であり、かつ、触媒活性が高められた金属箔触媒、製造性に優れた当該金属箔触媒の製造方法、並びに触媒コンバータを提供することを課題とする。

課題を解決するための手段

[0009] ハニカム触媒は、従来、ハニカム形状の基材（担体）を用意し、湿式プロセスによって、当該担体を、アルミナ等に貴金属が担持されたパウダー状の触媒成分でコーティングすることにより製造されている。

これに対し、本発明者らは、検討の中で、担体として金属箔を採用し、当該金属箔上に、貴金属を含有する触媒層を特定の厚さで薄く形成して、これまでよりも貴金属の使用量を大幅に抑えても、より高い触媒機能を発揮し得る金属箔が得られることを見出し、本発明を完成するに至った。

[0010] すなわち、本発明の金属箔触媒は、金属箔と、当該金属箔上に設けられた触媒層と、を備え、前記触媒層は、貴金属を含有し、前記金属箔の厚さ T_s (nm) 及び前記触媒層の厚さ T_c (nm) が下式 (1) を満たすことを特徴とする。

$$20 < T_s / T_c \quad \dots (1)$$

[0011] 前記貴金属は、ロジウム、パラジウム、白金、銀、イリジウム、及びこれらの1種以上を含む合金からなる群より選択されることが好ましい。

[0012] 本発明の金属箔触媒としては、前記金属箔と前記触媒層との間に配置され、これらの両方に隣接する中間層をさらに備え、前記触媒層は、ロジウムを含む層であり、前記中間層は、ジルコニウムを含む層であるものも好適に挙げられる。

[0013] また、本発明の金属箔触媒の製造方法は、前記本発明の金属箔触媒の製造方法であって、前記金属箔上に、アーク放電によって、前記貴金属を含む触媒層形成用材料を蒸着させて前記触媒層を形成する触媒層形成工程を有することを特徴とする。

[0014] 前記触媒層形成工程においては、前記金属箔をロールツーロール方式で搬送

しながら、前記金属箔上に連続的にアーク放電によって前記触媒層形成用材料を蒸着させることが好ましい。

前記金属箔として、予め表層を酸化させた金属箔を用いることが好ましい。

[0015] また、本発明の触媒コンバータは、前記本発明の金属箔触媒の加工品であることを特徴とする。

発明の効果

[0016] 本発明によれば、所定形状の基材（担体）を必要とせず、高い自由度での成形が可能であり、かつ、触媒活性が高められた金属箔触媒、及び製造性に優れたその製造方法、並びに触媒コンバータを提供できる。

図面の簡単な説明

[0017] [図1]金属箔触媒の一実施形態を示す断面図である。

[図2]金属箔触媒の他の実施形態を示す断面図である。

[図3]金属箔触媒の製造装置の一実施形態についての概略構成を示す模式図である。

[図4]アーク蒸着源からのプラズマ照射の回数（ショット数）と、触媒層（Rh層）の厚さ及び貴金属（Rh）の担持量と、の関係を示すグラフである。

[図5]実施例1～4の金属箔触媒（fresh）とこれらに加熱処理を施した金属箔触媒（aged）に混合ガスを接触させた際の、反応温度に対するNO転化率、CO転化率、C₃H₆転化率の各変化を示すグラフである。

[図6]Rh/耐熱性SUS箔触媒における、加熱処理前（上段；fresh）及び加熱処理後（下段；900℃ aged）の各表面状態を示す画像である。

[図7]耐熱性SUS箔における、加熱処理の前後の各表面状態を示す画像である。

[図8]図8（a）は、耐熱性SUS箔についての、反応温度に対する表層組成の変化を示すグラフであり、図8（b）はX線回折（XRD）法による測定結果を示すグラフである。

[図9]予め加熱処理を施した耐熱性SUS箔を用いて製造されたRh/耐熱性

SUS箔触媒に混合ガスを接触させた際の、反応温度に対するNO転化率、CO転化率、C₃H₆転化率の各変化を示すグラフである。

[図10]各例の触媒に混合ガスを接触させた際の、反応温度に対するNO転化率、CO転化率、C₃H₆転化率の各変化を示すグラフであり、図10(a)は本発明を適用したRh/耐熱性SUS箔触媒を用いた場合についてのグラフ、図10(b)はパウダー状触媒成分(従来タイプ)を用いた場合についてのグラフである。

[図11]各例の触媒に混合ガスを接触させた際の、反応温度に対するNO転化率、CO転化率、C₃H₆転化率の各変化を示すグラフであり、図11(a)は実施例7の金属箔触媒(Rh/耐熱性SUS箔触媒)を用いた場合についてのグラフ、図11(b)は実施例8の金属箔触媒(Rh/Zr/耐熱性SUS箔触媒)を用いた場合についてのグラフである。

[図12]従来のハニカム触媒の一実施形態を示す断面図である。

発明を実施するための形態

[0018] (金属箔触媒)

本発明の金属箔触媒は、金属箔と、当該金属箔上に設けられた触媒層と、を備えるものである。

[0019] 図1は、金属箔触媒の一実施形態を示している。

本実施形態の金属箔触媒1は、金属箔10と、金属箔10上に設けられた触媒層20と、を備える。

図1では、金属箔10の厚さをT_s、触媒層20の厚さをT_cとしている。

金属箔触媒1は、金属箔10の厚さT_s(nm)及び触媒層20の厚さT_c(nm)が下式(1)を満たすものである。

$$20 < T_s / T_c \quad \dots (1)$$

[0020] 金属箔触媒1において、T_s/T_cは、20超であり、好ましい下限値は50以上であり、より好ましくは100以上であり、さらに好ましくは500以上、特に好ましくは1000以上、最も好ましくは2000以上である。一方、好ましい上限値は20000以下であり、加えて好ましくは1000

0以下、より好ましくは6000以下、さらに好ましくは5000以下、特に好ましくは4000以下、最も好ましくは3000以下である。

T_s/T_c が前記の下限值超であれば、触媒層20が金属箔10に対して薄く設けられていても、十分な触媒機能が発揮され、本発明の技術的意義がある。

T_s/T_c が前記の好ましい上限値以下であれば、金属箔触媒1として十分な強度が保たれやすくなる。

[0021] 金属箔触媒1の厚さ(T_s+T_c)は、好ましくは5000~70000nmであり、より好ましくは10000~70000nm、さらに好ましくは30000~70000nm、特に好ましくは40000~60000nmである。

[0022] <金属箔>

金属箔10の材料としては、用途に応じて要求される耐熱性などを勘案して適宜選択され、例えばステンレス鋼、アルミニウム、チタン等が挙げられる。これらの中でも、耐久性及び加工性などの点から、ステンレス鋼が好ましい。

例えば、金属箔触媒1がガソリン車の触媒コンバータに利用される場合、高温の排ガスに晒されるため、金属箔10の材料として、高い耐熱性を有するステンレス鋼(耐熱性ステンレス鋼)を用いることが好ましい。例えば、600~1000℃に対して耐熱性を有するステンレス鋼が挙げられ、より好ましくは900~1000℃に対して耐熱性を有するステンレス鋼が挙げられる。

好ましい耐熱性ステンレス鋼としては、耐熱性ステンレス鋼を構成する成分の総量(100質量%)に対し、例えば、鉄75~80質量%と、クロム15~20質量%と、アルミニウム5~10質量%と、を含有するものが挙げられる。

[0023] 金属箔10の厚さ T_s (nm)は、用途等に応じて適宜決定され、例えば5000~70000nmが好ましく、より好ましくは10000~70000

nm、さらに好ましくは30000~70000nm、特に好ましくは40000~60000nmである。

[0024] <触媒層>

触媒層20は、触媒成分である貴金属を含有する。

かかる貴金属の好ましいものとしては、例えば、ロジウム、パラジウム、白金、銀、イリジウム、及びこれらの1種以上を含む合金からなる群より選択されるものが挙げられる。

合金としては、ロジウムと白金との合金（例えば、質量比が前者：後者=1：6）、パラジウムと白金との合金（例えば、質量比が前者：後者=1：1）等が挙げられる。

かかる貴金属は、1種単独で用いてもよいし2種以上を用いてもよい。

上記の中でも、かかる貴金属としては、触媒活性がより高められることから、ロジウム、パラジウム、白金、及びこれらの1種以上を含む合金からなる群より選択されるものがより好ましく、ロジウムを含むものが特に好ましい。

[0025] 触媒層20中、かかる貴金属の含有量は、触媒層20の総量（100質量%）に対して50質量%以上であり、好ましくは70質量%以上、より好ましくは80質量%以上、さらに好ましくは90質量%以上であり、100質量%でもよい。

[0026] 触媒層20は、貴金属以外の成分を含有してもよい。

貴金属以外の成分としては、例えばセリウム、ジルコニウム等が挙げられる。

[0027] 触媒層20の厚さ T_c （nm）は、用途等に応じて適宜決定され、例えば1000nm以下が好ましく、より好ましくは500nm以下、さらに好ましくは200nm以下、特に好ましくは100nm以下、最も好ましくは50nm以下である。

一方、好ましい下限値は1nm以上であり、好ましくは2nm以上、より好ましくは5nm以上、さらに好ましくは10nm以上、特に好ましくは15

nm以上、最も好ましくは20nm以上である。

[0028] 以上説明したように、本実施形態の金属箔触媒1は、金属箔10上に、貴金属を含有する触媒層20が特定の厚さ ($20 < T_s / T_c$) で設けられたものである。

金属箔触媒1は、所定形状の基材(担体)を必要とせずに製造でき、箔形状であることから、高い自由度での成形が可能である。

加えて、金属箔触媒1は、その表面に触媒層20を備えることから触媒機能を有し、触媒活性が高められている。そして、金属箔触媒1は、排ガス浄化反応において触媒作用を奏する。

また、本実施形態の金属箔触媒1によれば、金属箔10に対して触媒層20が従来に比べて格段に薄く設けられているため、貴金属の使用量が抑えられる。

[0029] 上述した実施形態の金属箔触媒1は、金属箔10と触媒層20との積層体であったが、本発明はこれに限定されず、他の実施形態であってもよい。

[0030] 図2は、金属箔触媒の他の実施形態を示している。

図2に示す金属箔触媒2は、金属箔12と、ロジウムを含む触媒層22と、ジルコニウムを含む中間層60と、の積層体である。中間層60は、金属箔12と触媒層22との間に配置され、これらの両方に隣接している。

図2では、金属箔12の厚さを T_s 、触媒層22の厚さを T_c 、中間層60の厚さを T_l としている。

金属箔触媒2は、金属箔12の厚さ T_s (nm) 及び触媒層22の厚さ T_c (nm) が下式(2)を満たすものである。

$$20 < T_s / T_c \quad \dots (2)$$

金属箔触媒2において、 T_s / T_c の好適な範囲は、上記 T_s / T_c と同様である。

[0031] $T_s / (T_l + T_c)$ は、好ましい下限値は20以上、より好ましくは50以上、さらに好ましくは100以上である。一方、好ましい上限値は1000以下、より好ましくは500以下、さらに好ましくは200以下である。

金属箔触媒2の厚さ ($T_s + T_l + T_c$) は、好ましくは5000~70000 nmであり、より好ましくは10000~60000 nmである。

[0032] 金属箔12についての説明は、上記金属箔10と同様である。

[0033] 触媒層22は、貴金属として少なくともロジウムを含む層である。

触媒層22中、ロジウムの含有量は、触媒層22の総量(100質量%)に対して50質量%以上であり、好ましくは70質量%以上、より好ましくは80質量%以上、さらに好ましくは90質量%以上であり、100質量%でもよい。

触媒層22は、ロジウム以外の成分を含有してもよい。ロジウム以外の成分としては、例えば、パラジウム、白金、銀、イリジウム等が挙げられる。触媒層22は、これらのロジウム以外の成分とロジウムとの合金を含む層でもよい。

触媒層22の厚さ T_c は、用途等に応じて適宜決定され、例えば1000 nm以下が好ましく、より好ましくは500 nm以下、さらに好ましくは200 nm以下、特に好ましくは100 nm以下、最も好ましくは50 nm以下である。一方、下限値は1 nm以上が好ましく、より好ましくは2 nm以上、さらに好ましくは5 nm以上、特に好ましくは10 nm以上である。

[0034] <中間層>

中間層60は、ジルコニウムを含む層である。

中間層60中、ジルコニウムの含有量は、中間層60の総量(100質量%)に対して50質量%以上であり、好ましくは70質量%以上、より好ましくは80質量%以上、さらに好ましくは90質量%以上であり、100質量%でもよい。

中間層60は、ジルコニウム以外の成分を含有してもよい。ジルコニウム以外の成分としては、例えばセリウム、イットリウム等が挙げられる。

中間層60の厚さ T_l (nm) は、用途等に応じて適宜決定され、例えば50 nm以上が好ましく、より好ましくは100 nm以上、さらに好ましくは200 nm以上である。一方、上限値は1000 nm以下が好まし

く、より好ましくは500nm以下、さらに好ましくは300nm以下である。

- [0035] 上述した図2に示す金属箔触媒2は、金属箔触媒1と同様、所定形状の基材（担体）を必要とせずに製造できる。加えて、金属箔触媒2は、その表面に触媒層22を備えることから触媒機能を有し、触媒活性が高められている。そして、金属箔触媒2は、排ガス浄化反応において触媒作用を奏する。また、金属箔触媒2においては、中間層60を介して金属箔12と触媒層22とが配置されているため、触媒層22に含まれるロジウムの均一に密な状態での分布が維持されて、高い触媒作用を安定的に奏し得る。これによって、特に高温使用での耐久性がより高められている。また、かかる金属箔触媒2は、中間層60が介在していても全体としての厚みが極めて薄く、箔形状であることから、高い自由度、表面積、開口率およびセル密度での成形が可能である。

[0036] （金属箔触媒の製造方法）

本発明の金属箔触媒の製造方法は、上述した金属箔触媒の製造方法であって、前記金属箔上に、アーク放電によって、前記貴金属を含む触媒層形成用材料を蒸着させて前記触媒層を形成する触媒層形成工程を有する。

- [0037] 触媒層形成用材料は、貴金属と、必要に応じて貴金属以外の成分と、を含む。ここでの貴金属、貴金属以外の成分としては、上述した触媒層20が含有する貴金属、触媒層20が含有してもよい貴金属以外の成分と同様のものが挙げられる。

触媒層形成用材料中、かかる貴金属の含有量は、触媒層形成用材料の総量（100質量%）に対して50質量%以上であり、好ましくは70質量%以上、より好ましくは80質量%以上、さらに好ましくは90質量%以上であり、100質量%でもよい。

- [0038] 例えば、図1に示す金属箔触媒1は、図3に示す製造装置を用いることによって製造できる。

- [0039] 図3は、金属箔触媒の製造装置の一実施形態を示している。

図3に示す製造装置100は、アーク蒸着源30と金属箔走行部40とから構成される。アーク蒸着源30と金属箔走行部40とは、触媒層が形成される金属箔10面がアーク蒸着源30と対向するように配置されている。

[0040] アーク蒸着源30は、円筒状の碍子31と、触媒層形成用材料からなり、碍子31の内周面に接するように配置された円柱状のカソード50と、碍子31の外周面に接するように配置された円筒状のトリガ電極32と、トリガ電極32の外周側に同心状に離間して配置されたアノード33と、電源ユニット34と、を備える。

電源ユニット34は、アーク電源34aとトリガ電源34bとコンデンサ34cとを有する。

アーク電源34aは、配線35aを介してアノード33と接続され、配線35cを介してカソード50と接続され、アノード33とカソード50との間に電圧を印加できるように構成されている。

トリガ電源34bは、配線35bを介してトリガ電極32と接続され、配線35cを介してカソード50と接続され、トリガ電極32とカソード50との間に電圧を印加できるように構成されている。

コンデンサ34cは、アーク電源34aによって充電されるように接続されている。

[0041] 金属箔走行部40には、相互に平行に配置された一对の搬送ロール41、42を備えるロールツーロール（roll-to-roll）方式が採用されている。

図3において、金属箔10は、搬送ロール41側から搬送ロール42側へ（矢印方向に）送り出され、その先で巻き取られる。

尚、図3では、アーク放電によってプラズマ（Plasma）とされた触媒層形成用材料が、金属箔走行部40を走行する金属箔10上へ照射（パルス放電）されている状態、が波線矢印で表現されている。

[0042] <触媒層形成工程>

触媒層形成工程では、例えば、製造装置100を用いて、金属箔10上に、

アーク放電により触媒層形成用材料を蒸着させて触媒層を形成する。すなわち、金属箔10をロールツーロール方式で搬送しながら、金属箔10上に、連続的にアーク放電によって触媒層形成用材料を蒸着させて触媒層20が形成されて、金属箔触媒1が製造される。

[0043] 触媒層形成工程は、一例として以下のように行われる。

まず、真空チャンバ（不図示）内に、アーク蒸着源30と金属箔走行部40とを、触媒層20が形成される金属箔10面がアーク蒸着源30と対向するように配置する。また、金属箔10が搬送ロール41側から搬送ロール42側へ走行するように金属箔走行部40を配置する。

次いで、真空槽内を、所定の真空雰囲気調整する。

次いで、アーク電源34aによって、アノード33とカソード50との間に電圧を印加しつつ、トリガ電源34bによって、トリガ電極32とカソード50との間に電圧を印加する。これにより、トリガ電極32とカソード50との間でトリガ放電が発生して、触媒層形成用材料が蒸発し始める。この後、コンデンサ34cに充電された電荷によって、アノード33とカソード50との間でアーク放電が発生する。かかるアーク放電の発生により、触媒層形成用材料の蒸発粒子のプラズマが形成されて、当該蒸発粒子は金属箔10面へ飛行して蒸着し、金属箔10上に触媒層20が形成される。

所定のプラズマ照射の回数（ショット数）に達して触媒層20が形成された金属箔10部分は、搬送ロール42側へ順次送り出され、巻き取られていく。これと同時に、搬送ロール41側からアーク蒸着源30と対向する位置に新たな金属箔10部分が送り出される。そして、新たな金属箔10部分には、上記と同様にして触媒層20が形成される。

[0044] アーク電源34aによって、アノード33とカソード50との間に印加する電圧（放電電圧）は、好ましくは80～150Vとされる。

トリガ電源34bによって、トリガ電極32とカソード50との間に印加する電圧は、好ましくは2～5kVとされる。

コンデンサ34cの容量は、好ましくは250～500 μ Fとされる。

アーク放電の周波数は、好ましくは1～5 Hzとされる。

[0045] アーク蒸着源30からのプラズマ照射の回数（ショット数）は、用途に応じて要求される耐熱性などを勘案して適宜決定され、例えば4000ショット以上が好ましく、より好ましくは6000ショット以上、さらに好ましくは8000ショット以上、特に好ましくは8000～10000ショットとされる。

金属箔10上に担持されている貴金属の担持量は、用途に応じて要求される耐熱性などを勘案して適宜決定され、例えば10～40 $\mu\text{g} \cdot \text{cm}^{-2}$ が好ましく、より好ましくは15～30 $\mu\text{g} \cdot \text{cm}^{-2}$ とされる。

プラズマ照射のショット数、又は貴金属の担持量が前記の好ましい下限値以上であれば、金属箔触媒の触媒活性及び高温使用での耐久性がより高められる。当該ショット数又は貴金属の担持量が前記の好ましい上限値を超えても、金属箔触媒の触媒活性及び高温使用での耐久性の向上効果は頭打ちの傾向にある。

[0046] 金属箔10上における触媒層20の厚さ T_c 及び貴金属の担持量は、アーク蒸着源30からのプラズマ照射の回数（ショット数）によって制御が可能である。

製造された金属箔触媒の表面状態等については、例えば、X線回折（XRD）法、蛍光X線元素分析（XRF）法、X線光電子分光（XPS）法、走査型電子顕微鏡／エネルギー分散型X線（SEM／EDX）による方法などを用いて確認できる。

[0047] 以上説明した金属箔触媒の製造方法は、完全な乾式プロセスであり、しかも、金属箔10上にアーク放電により触媒層形成用材料を蒸着させて巻き取る、という1段階の操作で金属箔触媒を製造できる。すなわち、かかる製造方法は、従来の湿式によるハニカム触媒の製造方法に比べて、製造工程数が大幅に少なく省プロセス化が図れている。加えて、かかる製造方法は、製造途中での貴金属の損失も生じにくく、製造性に優れる。

[0048] かかる製造方法により製造された金属箔触媒は、触媒層が形成された後も、

金属箔が延性を有することから、加工が容易である。

かかる製造方法によれば、金属箔表面に貴金属が均一に、かつ、直接に蒸着する。このため、製造された金属箔触媒は、従来の湿式によるハニカム触媒に比べて、金属箔（担体）と貴金属との相互作用がより強められ、排ガス浄化反応において高い触媒作用を奏する。

また、かかる製造方法によれば、触媒機能を有する金属箔が簡便に得られる。

[0049] 図2に示す金属箔触媒2についても、図3に示す製造装置を用いることによって製造できる。

例えば、金属箔12上に、アーク放電によって、ジルコニウムを含む中間層形成用材料を蒸着させて中間層60を形成する中間層形成工程と、中間層形成工程で形成された中間層60上に、アーク放電によって、ロジウムを含む触媒層形成用材料(2)を蒸着させて触媒層22を形成する触媒層形成工程(2)と、を有する製造方法が用いられる。

[0050] 中間層形成用材料は、ジルコニウムと、必要に応じてジルコニウム以外の成分と、を含む。

中間層形成用材料中、ジルコニウムの含有量は、中間層形成用材料の総量(100質量%)に対して50質量%以上であり、好ましくは70質量%以上、より好ましくは80質量%以上、さらに好ましくは90質量%以上であり、100質量%でもよい。

[0051] 触媒層形成用材料(2)は、ロジウムと、必要に応じてロジウム以外の成分と、を含む。

触媒層形成用材料(2)中、ロジウムの含有量は、触媒層形成用材料(2)の総量(100質量%)に対して50質量%以上であり、好ましくは70質量%以上、より好ましくは80質量%以上、さらに好ましくは90質量%以上であり、100質量%でもよい。

[0052] <中間層形成工程>

中間層形成工程では、上述した<触媒層形成工程>において、触媒層形成用

材料を前記中間層形成用材料に変更する以外は、図3に示す製造装置100を用いて同様の操作を行えばよい。

[0053] 中間層形成工程において、アーク蒸着源30からのプラズマ照射の回数（ショット数）は、用途に応じて要求される耐熱性などを勘案して適宜決定され、例えば5000ショット以上が好ましく、より好ましくは10000ショット以上、さらに好ましくは20000ショット以上、特に好ましくは20000～40000ショットとされる。

金属箔12上に担持されているジルコニウムの担持量は、用途に応じて要求される耐熱性などを勘案して適宜決定され、例えば50～300 $\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$ が好ましく、より好ましくは100～200 $\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$ とされる。

[0054] 金属箔12上における中間層60の厚さ T_1 及びジルコニウムの担持量は、アーク蒸着源30からのプラズマ照射の回数（ショット数）によって制御が可能である。

[0055] <触媒層形成工程（2）>

触媒層形成工程（2）では、例えば、図3に示す製造装置100を用いて、中間層60上に、アーク放電により触媒層形成用材料（2）を蒸着させて触媒層22を形成する。触媒層形成工程（2）の操作については、上述した<触媒層形成工程>の操作を同様にして行えばよい。

中間層60上における触媒層22の厚さ T_2 及び貴金属の担持量は、アーク蒸着源30からのプラズマ照射の回数（ショット数）によって制御が可能である。

[0056] 上述した金属箔触媒の製造方法では、ロールツーロール方式を採用した金属箔走行部40を備えた製造装置100を用いて連続的にアーク放電による蒸着が行われているが、本発明に係る製造方法はこれに限定されず、金属箔走行部40を、金属箔保持部、例えば一定形状の金属箔を、蒸着の都度新たな金属箔に交換してアーク放電による蒸着を行うようにしてもよい。

但し、製造装置100を用いることにより、省プロセス化に加えて、生産ラインの連続化も同時に実現できる。

[0057] また、上述した金属箔触媒の製造方法においては、金属箔として、予め表層を酸化させた金属箔を用いることが好ましい。これによって、高温使用での耐久性がさらに高められる、及び貴金属の使用量をより抑えられる、という効果が得られる。

かかる効果が得られるのは、予め表層を酸化させた金属箔を用いてなる金属箔触媒は、例えば排ガス浄化の反応の際に加えられる熱による、金属箔の酸化が生じにくく、表面に露出している触媒成分である貴金属の濃度が維持されやすいためである。

表層が酸化した金属箔は、例えば900～1000℃程度で5～30時間の加熱処理を施すことによって作製できる。

[0058] (触媒コンバータ)

本発明の触媒コンバータは、上述した金属箔触媒の加工品である。かかる触媒コンバータとしては、例えばメタルハニカム触媒等が挙げられる。

かかる触媒コンバータによれば、ガソリン車の排ガス（炭化水素（HC）、一酸化炭素（CO）、窒素酸化物（NO_x）等）が十分に浄化される。例えば、HCは二酸化炭素と水とに、COは二酸化炭素に、NO_xは窒素（N₂）にそれぞれ酸化又は還元される。

特に、耐熱性ステンレス鋼を材料とする金属箔上に、ロジウムを含有する触媒層が設けられた金属箔触媒の加工品である触媒コンバータは、ガソリン車用として特に好適なものであり、CO-NO-C₃H₆-O₂反応（理論空燃比）に対して触媒活性を示し、300℃以上の反応温度領域で全ての排ガス成分が浄化される。

[0059] 上述した金属箔触媒は、金属箔に触媒層が特定の厚さ（ $20 < T_s / T_c$ ）で薄く設けられた箔形状であり、かつ、触媒活性が高められたものである。かかる金属箔触媒を採用した本発明の触媒コンバータによれば、小型化及び高性能化が図れる。

また、上述した金属箔触媒は、乾式プロセスにより製造でき、加えて、ハニカム形状など種々の形状に加工でき、高い自由度での成形が可能である。か

かる金属箔触媒を採用することで、触媒コンバータ生産において、最終製品の形状に依存せず、これまでと異なる革新的生産ラインを実現し得る。

実施例

[0060] 以下、実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの例によって限定されるものではない。

[0061] <金属箔触媒の製造(1)>

(実施例1~4)

金属箔として耐熱性ステンレス鋼箔(耐熱性SUS箔)と、触媒層形成用材料としてロジウム(Rh)と、を用いた。

耐熱性SUS箔には、サイズ30mm×30mm、厚さ T_s が $51\mu\text{m}$ 、組成が鉄75質量%とクロム20質量%とアルミニウム5質量%とからなるものを用いた。

アーク蒸着源には、図3中のアーク蒸着源30と同様の形態を有するアークプラズマガン(アルバック理工株式会社製)を用いた。

得られた金属箔触媒(fresh、aged)に対するキャラクタリゼーションには、X線回折(XRD)法、X線光電子分光(XPS)法、走査型電子顕微鏡/エネルギー分散型X線(SEM/EDX)による方法を用いた。

[0062] <<金属箔触媒(fresh)の作製>>

真空チャンバ内に、Rhカソードターゲットをもつアーク蒸着源を設置し、耐熱性SUS箔の片面に、アーク放電(コンデンサ容量 $360\mu\text{F}$ 、放電電圧125V、周波数1Hz)によって、Rhを蒸着させて触媒層を形成し、プラズマ照射のショット数の異なる金属箔触媒(Rh/耐熱性SUS箔触媒)を得た。

[0063] 図4は、上述した製造における、アーク蒸着源からのプラズマ照射のショット数と、触媒層(Rh層)の厚さ T_c 及び貴金属(Rh)の担持量と、の関係を示すグラフである。

ショット数とRh層の厚さとの関係、及び、ショット数とRhの担持量との関係は、それぞれ、ほぼ比例関係にあることが確認できる(点線:近似直線

)。

[0064] 各例のRh/耐熱性SUS箔触媒について、Rh層の厚さ T_C 、Rhの担持量、 T_S/T_C をそれぞれ表1に示した。

[0065] [表1]

	アーク蒸着源からの プラズマ照射のショット数 AP / shots	Rh層の厚さ T_C Rh Thickness / nm	Rhの担持量 Rh Weight / $\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$	T_S / T_C
実施例 1	2000	5.07	6.2	10059
実施例 2	4000	9.53	11.8	5352
実施例 3	6000	14.18	17.6	3597
実施例 4	8000	19.70	24.5	2589

[0066] ≪金属箔触媒 (aged) の作製≫

各例の金属箔触媒 (fresh) に対し、 $10\% \text{H}_2\text{O} / \text{air}$ が $25 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ で通流する雰囲気下、 900°C で25時間の加熱処理を施すことにより、劣化させた金属箔触媒 (aged) を得た。

[0067] <金属箔触媒の触媒活性についての評価 (1)>

評価用試料として、 $2 \text{ mm} \times 30 \text{ mm}$ の短冊状の金属箔触媒を切り出して用意した。

固定床流通型反応装置を用い、前記の評価用試料 (金属箔触媒) が配置された反応装置内に、昇温しながら、混合ガスを、金属箔触媒に接触するように通流して、ガスの浄化を行った。

混合ガスの組成、混合ガスの流量、反応温度、昇温速度、ガス分析方法を以下のように設定した。

[0068] 混合ガスの組成： $0.050\% \text{NO}$ ， $0.51\% \text{CO}$ ， $0.039\% \text{C}_3\text{H}_6$ ， $0.40\% \text{O}_2$ ，He balance

混合ガスの流量： $100 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$

反応温度：室温 (25°C) から 600°C の範囲

昇温速度： $10^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$

ガス分析方法：非分散赤外線吸収法（NDIR）

[0069] ガスの浄化を行った際、NDIRにより、NO転化率、CO転化率、C₃H₆転化率をそれぞれ求めた。

[0070] 図5は、ショット数の異なる実施例1～4の金属箔触媒（fresh）とこれらに加熱処理を施した金属箔触媒（aged）とにそれぞれ混合ガスを接触させた際の、反応温度に対するNO転化率、CO転化率、C₃H₆転化率の各変化を示すグラフである。

[0071] 金属箔触媒（fresh）について：

いずれの金属箔触媒も、400～500℃で全てのガスが反応しており、高い転化率を示している。

[0072] 金属箔触媒（aged）について：

実施例1（2000shots）における金属箔触媒（aged）では、加熱処理による著しい触媒活性の低下が見られる。

ショット数が増加する（すなわちRhの担持量が多くなる）のに伴い、触媒活性が高まること、ショット数8000shotsであれば、約500℃で全てのガスがほぼ100%で浄化されること、が確認できる。

[0073] ≪金属箔触媒の表層状態についての評価≫

図6は、上段の画像が実施例4の金属箔触媒（fresh）についての表面状態、下段の画像が実施例4の金属箔触媒（fresh）に加熱処理を施した金属箔触媒（aged）についての表面状態を示している。各金属箔触媒の表面状態は、SEM/EDXによる方法を用いて解析した。

[0074] 金属箔触媒（fresh）及び金属箔触媒（aged）のいずれも、表層にはRhが均一に密な状態で分布していること、900℃で25時間の加熱処理後もその状態がほぼ維持されていること、が確認できる。

また、金属箔触媒（aged）において、Al、Fe及びCrが不均一に分布していること（加熱処理により隆起したAlがFe及びCrの一部を被覆していること）；加熱処理によっても、Rhが表層に存在していること、が確認できる。

[0075] 図7の上段の画像は、金属箔として用いた耐熱性SUS箔の表面状態を示すSEM像である。

図7の下段の画像は、耐熱性SUS箔に対し、air雰囲気下、1000℃で25時間の加熱処理を施した後の表面状態を示すSEM像である。

[0076] 図8(a)は、耐熱性SUS箔に対し、air雰囲気下、各反応温度で25時間の加熱処理を施した後の、耐熱性SUS箔の表層組成(XPS法による解析結果)を示している。

耐熱性SUS箔を1000℃で加熱した場合、表層を構成する成分として検出された元素のほぼ100%がアルミニウムであること、が確認できる。

[0077] 図8(b)は、X線回折(XRD)法による測定結果を示すグラフであり、横軸は入射角、縦軸は回折強度を表している。

図8(b)中、(X1)は、air雰囲気下、1000℃で25時間の加熱処理が施された耐熱性SUS箔についての結果を示している。(X2)は、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ についての結果を示している。(X3)は、 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ についての結果を示している。

(X1)で観察されるピークの位置と、(X2)で観察されるピークの位置と、がほぼ一致していること、が確認できる。

[0078] 図7及び図8より、耐熱性SUS箔においては、1000℃の加熱処理によって酸化を生じ、表面にアルミニウムの酸化皮膜($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 皮膜)が形成されていること、が分かる。

[0079] また、XPS法による解析から、金属箔触媒(fresh)と金属箔触媒(aged)との間で、反応温度に対するNO転化率、CO転化率、 C_3H_6 転化率の挙動が大きく異なるのは、Rhの酸化状態(Rh^0 、 Rh^{3+} 、 Rh^{4+} 等)が異なること、又は、Rhの分布状態が異なることに起因する、と考えられる。

Rhの分布状態について：

金属箔触媒(fresh)においては、耐熱性SUS箔上にRhが分布してRh層を形成している(図6)。これに対し、金属箔触媒(aged)にお

いては、アルミニウムの酸化皮膜が表層に形成されるのに伴い、耐熱性 SUS 箔の内部に Rh が拡散し、表層には Rh 酸化物 (Rh_2O_3 等) が存在していること、が確認された (XPS depth 分析)。

[0080] <金属箔触媒の製造 (2)>

(実施例 5)

金属箔として、実施例 1~4 で用いた耐熱性 SUS 箔に対し、air 雰囲気下、 $1000^{\circ}C$ で 25 時間の加熱処理を施したもの (厚さ T_s 52000 nm) を用いた。

この予め加熱処理を施した耐熱性 SUS 箔と、触媒層形成用材料として Rh と、を用い、上述した <金属箔触媒 (fresh) の作製> と同様にして、実施例 5 の金属箔触媒 (fresh) を得た。

アーク蒸着源からのプラズマ照射のショット数を 2000 shots とした。

この実施例 5 の金属箔触媒について、Rh 層の厚さ T_c は 5.07 nm、Rh の担持量は $6.2 \mu g \cdot cm^{-2}$ 、 $T_s/T_c = 10256$ である。

[0081] また、実施例 5 の金属箔触媒 (fresh) に対し、 $10\% H_2O / air$ が $25 mL \cdot min^{-1}$ で通流する雰囲気下、 $900^{\circ}C$ で 25 時間の加熱処理を施すことにより、劣化させた金属箔触媒 (aged) を得た。

[0082] <金属箔触媒の触媒活性についての評価 (2)>

上述した評価 (1) と同様にして、ガスの浄化を行い、NDIR により、NO 転化率、CO 転化率、 C_3H_6 転化率をそれぞれ求めた。

[0083] 図 9 は、実施例 5 の金属箔触媒 (fresh) とこれに加熱処理を施した金属箔触媒 (aged) に混合ガスを接触させた際の、反応温度に対する NO 転化率、CO 転化率、 C_3H_6 転化率の各変化を示すグラフである。

[0084] 実施例 1 (2000 shots) における金属箔触媒 (aged) では、加熱処理による著しい触媒活性の低下が見られたが、実施例 5 (2000 shots) における金属箔触媒 (aged) においては、触媒活性の低下は認められず、約 $500^{\circ}C$ で全てのガスがほぼ 100% で浄化されていること、

が確認できる。

実施例5 (2000 shots) における金属箔触媒 (fresh, aged) は、実施例4 (8000 shots) における金属箔触媒 (fresh, aged) と、反応温度に対するNO転化率、CO転化率、C₃H₆転化率の挙動が似ている。すなわち、金属箔として、予め加熱処理を施した耐熱性SUS箔 (予め表層を酸化させた金属箔) を用いたことで、金属箔触媒は、高温使用での耐久性が高められている、また、貴金属の使用量が抑えられている。

[0085] <金属箔触媒の製造 (3)>

(実施例6)

金属箔として、実施例1~4で用いた耐熱性SUS箔に対し、air雰囲気下、1000℃で25時間の加熱処理を施したもの (厚さT_s52000nm) を用いた。

この予め加熱処理を施した耐熱性SUS箔と、触媒層形成用材料としてRhと、を用い、上述した<<金属箔触媒 (fresh) の作製>>と同様にして、実施例6の金属箔触媒 (Rh/耐熱性SUS箔触媒) を得た。

アーク蒸着源からのプラズマ照射のショット数を2000 shotsとした。

この実施例6の金属箔触媒について、Rh層の厚さT_cは5.07nm、Rhの担持量は6.2μg・cm⁻²、T_s/T_c=10256であった。

[0086] (比較例1)

多孔質パウダーのAl₂O₃に、アーク放電によって、Rhを蒸着させてパウダー状触媒成分を得た。その際、多孔質パウダーのAl₂O₃とRhとの合計 (100質量%) に占めるRhの割合を0.7質量%とした。

この比較例1のパウダー状触媒成分 (0.7wt%Rh/Al₂O₃) について、Al₂O₃に担持されたRhの担持量は350μg・cm⁻²であった。

[0087] <金属箔触媒の触媒活性についての評価 (3)>

上述した評価 (1) と同様にして、ガスの浄化を行い、NDIRにより、N

O転化率、CO転化率、C₃H₆転化率をそれぞれ求めた。

[0088] 図10は、各例の触媒に混合ガスを接触させた際の、反応温度に対するNO転化率、CO転化率、C₃H₆転化率の各変化を示すグラフである。

図10(a)は、本発明を適用した実施例6の金属箔触媒(Rh/耐熱性SUS箔触媒)を用いた場合の結果を示している。

図10(b)は、比較例1の触媒(パウダー状触媒成分(従来タイプ))を用いた場合の結果を示している。

実施例6と比較例1との対比から、本発明を適用した金属箔触媒は、従来タイプの触媒に比べて、貴金属の使用量を少なく抑えることができ(約1/100に抑えられ)、かつ、排ガス浄化反応においてより高い触媒作用を奏すること、が確認できる。

[0089] <金属箔触媒の製造(4)>

(実施例7)

金属箔として、実施例1~4で用いた耐熱性SUS箔と、触媒層形成用材料としてRhと、を用い、上述した《金属箔触媒(fresh)の作製》と同様にして、実施例7の金属箔触媒(fresh)を得た。

アーク蒸着源からのプラズマ照射のショット数を2000shotsとした。

この実施例7の金属箔触媒(Rh/耐熱性SUS箔触媒)について、触媒層の厚さT_cは5.07nm、Rhの担持量は6.2μg・cm⁻²、T_s/T_c=10059である。

[0090] また、実施例7の金属箔触媒(fresh)に対し、10%H₂O/airが25mL・min⁻¹で通流する雰囲気下、900℃で25時間の加熱処理を施すことにより、劣化させた金属箔触媒(aged)を得た。

[0091] (実施例8)

金属箔として、実施例1~4で用いた耐熱性SUS箔と、中間層形成用材料としてジルコニウム(Zr)と、触媒層形成用材料としてRhと、を用いた。

中間層形成工程：

真空チャンバ内に、Zrカソードターゲットをもつアーク蒸着源を設置し、耐熱性SUS箔の片面に、アーク蒸着源からのプラズマ照射のショット数を20000shotsとして、アーク放電（コンデンサ容量360 μ F、放電電圧125V、周波数1Hz）により、Zrを蒸着させて中間層を形成した。

触媒層形成工程：

次いで、Rhカソードターゲットをもつアーク蒸着源を設置し、中間層上に、アーク蒸着源からのプラズマ照射のショット数を2000shotsとして、アーク放電（コンデンサ容量360 μ F、放電電圧125V、周波数1Hz）により、Rhを蒸着させて触媒層を形成して、実施例8の金属箔触媒（fresh）を得た。

この実施例8の金属箔触媒（Rh/Zr/耐熱性SUS箔触媒）について、中間層の厚さ T_1 は259nm、触媒層の厚さ T_c は5.07nm；Zrの担持量は168 μ g \cdot cm $^{-2}$ 、Rhの担持量は6.2 μ g \cdot cm $^{-2}$ 、 $T_s/T_c = 10059$ 、 $T_s/(T_1+T_c) = 193$ である。

[0092] また、実施例8の金属箔触媒（fresh）に対し、10% H_2O/air が25mL \cdot min $^{-1}$ で通流する雰囲気下、900 $^{\circ}$ Cで25時間の加熱処理を施すことにより、劣化させた金属箔触媒（aged）を得た。

[0093] 各例の金属箔触媒について、触媒層の厚さ T_c 、Rhの担持量、中間層の厚さ T_1 、Zrの担持量、 T_s/T_c 、 $T_s/(T_1+T_c)$ をそれぞれ表2に示した。

[0094]

[表2]

	中間層			触媒層			T_s / T_c	$T_s / (T_r + T_c)$
	アーク蒸着源からのプラズマ照射のショット数 AP / shots	厚さ T_1 Zr Thickness / nm	Zrの担持量 Zr Weight / $\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$	アーク蒸着源からのプラズマ照射のショット数 AP / shots	厚さ T_c Rh Thickness / nm	Rhの担持量 Rh Weight / $\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$		
実施例 7	—	—	—	2000	5.07	6.2	10059	—
実施例 8	20000	259	168	2000	5.07	6.2	10059	193

[0095] <金属箔触媒の触媒活性についての評価 (4)>

上述した評価 (1) と同様にして、ガスの浄化を行い、NDIRにより、N

O転化率、CO転化率、C₃H₆転化率をそれぞれ求めた。

[0096] 図11は、各例の触媒に混合ガスを接触させた際の、反応温度に対するNO転化率、CO転化率、C₃H₆転化率の各変化を示すグラフである。

図11(a)は、図1と同一の実施形態である実施例7の金属箔触媒(Rh/耐熱性SUS箔触媒)を用いた場合の結果を示している。

図11(b)は、図2と同一の実施形態である実施例8の金属箔触媒(Rh/Zr/耐熱性SUS箔触媒)を用いた場合の結果を示している。

実施例7(中間層無し)における金属箔触媒(aged)では、加熱処理による著しい触媒活性の低下が見られたが、実施例8(中間層有り)における金属箔触媒(aged)においては、触媒活性の低下は認められず、約500°Cで全てのガスがほぼ100%で浄化されていること、が確認できる。すなわち、金属箔と、Rhの触媒層と、の間にZrの中間層を設けることで、金属箔触媒は、高温使用での耐久性が高められている。

産業上の利用可能性

[0097] 本発明に係る金属箔触媒は、二輪又は四輪のガソリン車に搭載する触媒コンバータの材料として有用である。かかる金属箔触媒は、成形の自由度が高いことから、幅広い車種に対して利用可能である。

また、かかる金属箔触媒は、貴金属を選択することで、更なる触媒性能の向上、ディーゼル車向けの触媒コンバータへの利用が期待できる。

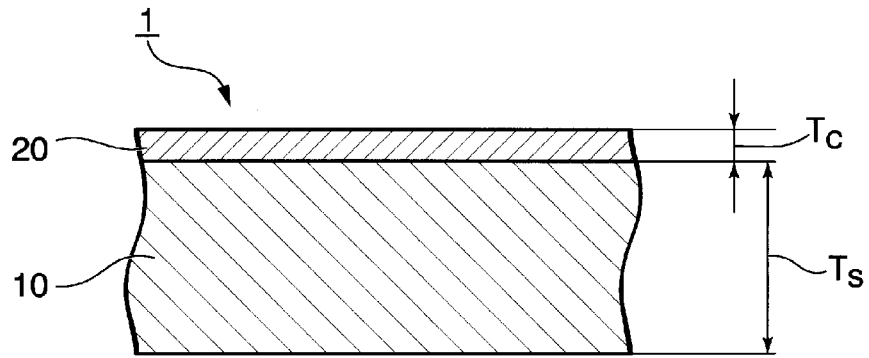
符号の説明

[0098] 1 金属箔触媒、2 金属箔触媒、10 金属箔、12 金属箔、20 触媒層、22 触媒層、30 アーク蒸着源、31 碍子、32 トリガ電極、33 アノード、34 電源ユニット、34a アーク電源、34b トリガ電源、34c コンデンサ、40 金属箔走行部、41 搬送ロール、42 搬送ロール、50 カソード、60 中間層、100 製造装置、200 ハニカム触媒、210 基材、220 触媒層。

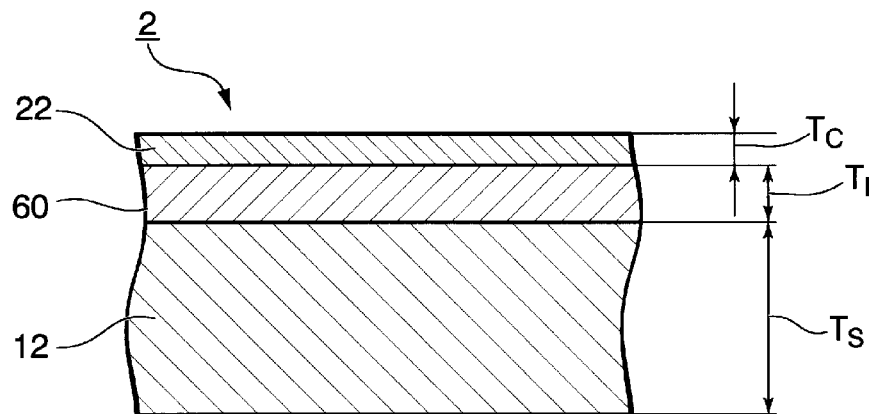
請求の範囲

- [請求項1] 金属箔と、当該金属箔上に設けられた触媒層と、を備え、
前記触媒層は、貴金属を含有し、
前記金属箔の厚さ T_s (nm) 及び前記触媒層の厚さ T_c (nm) が
下式(1)を満たす、金属箔触媒。
$$20 < T_s / T_c \dots (1)$$
- [請求項2] 前記貴金属は、ロジウム、パラジウム、白金、銀、イリジウム、及び
これらの1種以上を含む合金からなる群より選択される、請求項1に
記載の金属箔触媒。
- [請求項3] 前記金属箔と前記触媒層との間に配置され、これらの両方に隣接する
中間層をさらに備え、
前記触媒層は、ロジウムを含む層であり、
前記中間層は、ジルコニウムを含む層である、請求項2に記載の金属
箔触媒。
- [請求項4] 請求項1又は2に記載の金属箔触媒の製造方法であって、
前記金属箔上に、アーク放電によって、前記貴金属を含む触媒層形成
用材料を蒸着させて前記触媒層を形成する触媒層形成工程を有する、
金属箔触媒の製造方法。
- [請求項5] 前記触媒層形成工程において、前記金属箔をロールツーロール方式で
搬送しながら、前記金属箔上に連続的にアーク放電によって前記触媒
層形成用材料を蒸着させる、請求項4に記載の金属箔触媒の製造方法
。
- [請求項6] 前記金属箔として、予め表層を酸化させた金属箔を用いる、請求項4
又は5に記載の金属箔触媒の製造方法。
- [請求項7] 請求項1～3のいずれか一項に記載の金属箔触媒の加工品である、触
媒コンバータ。

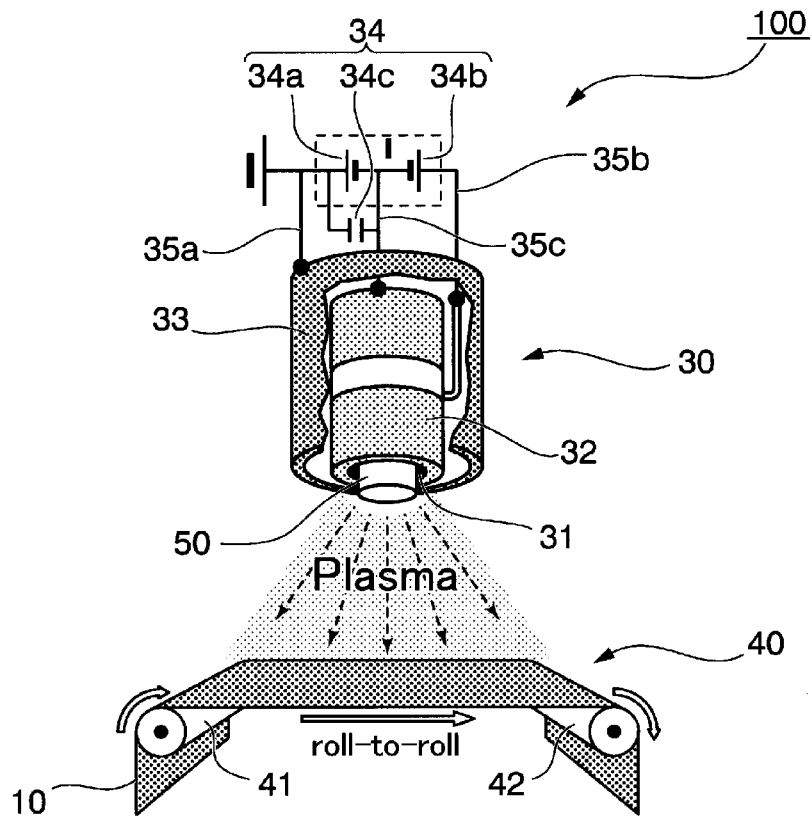
[図1]



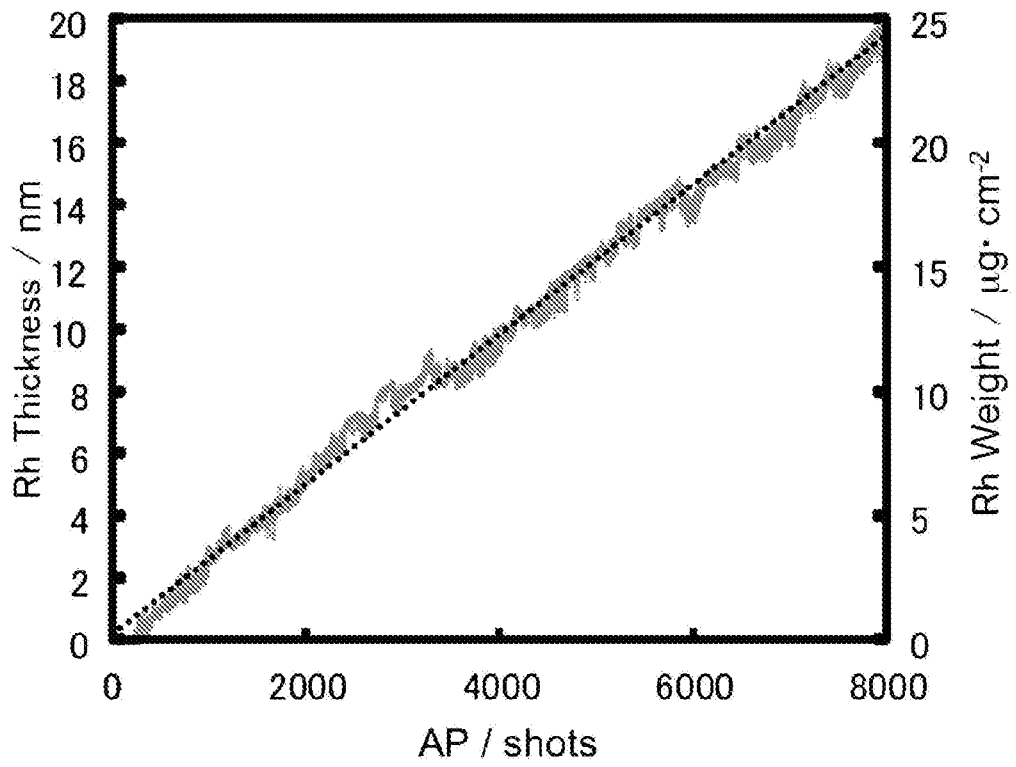
[図2]



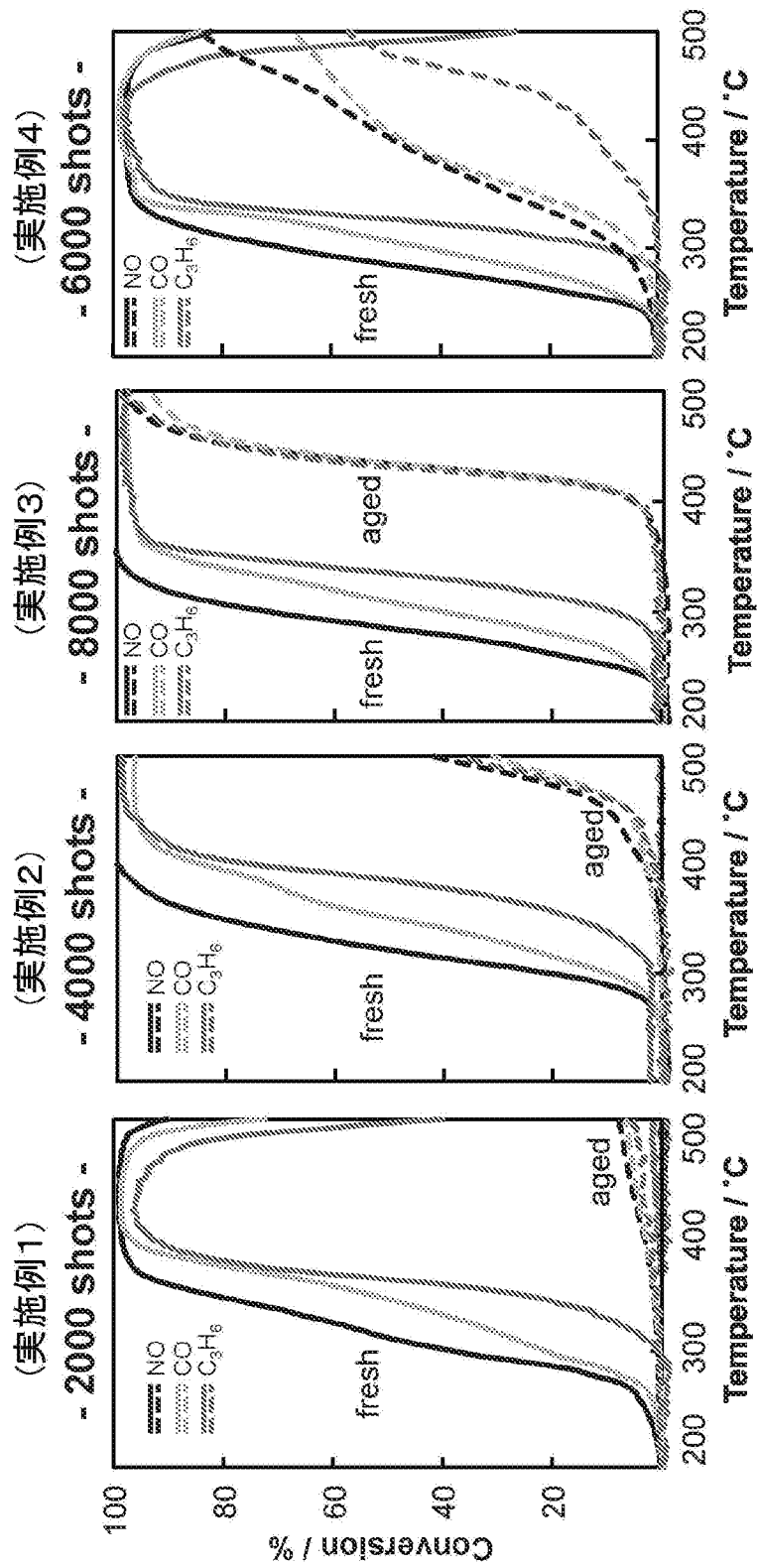
[図3]



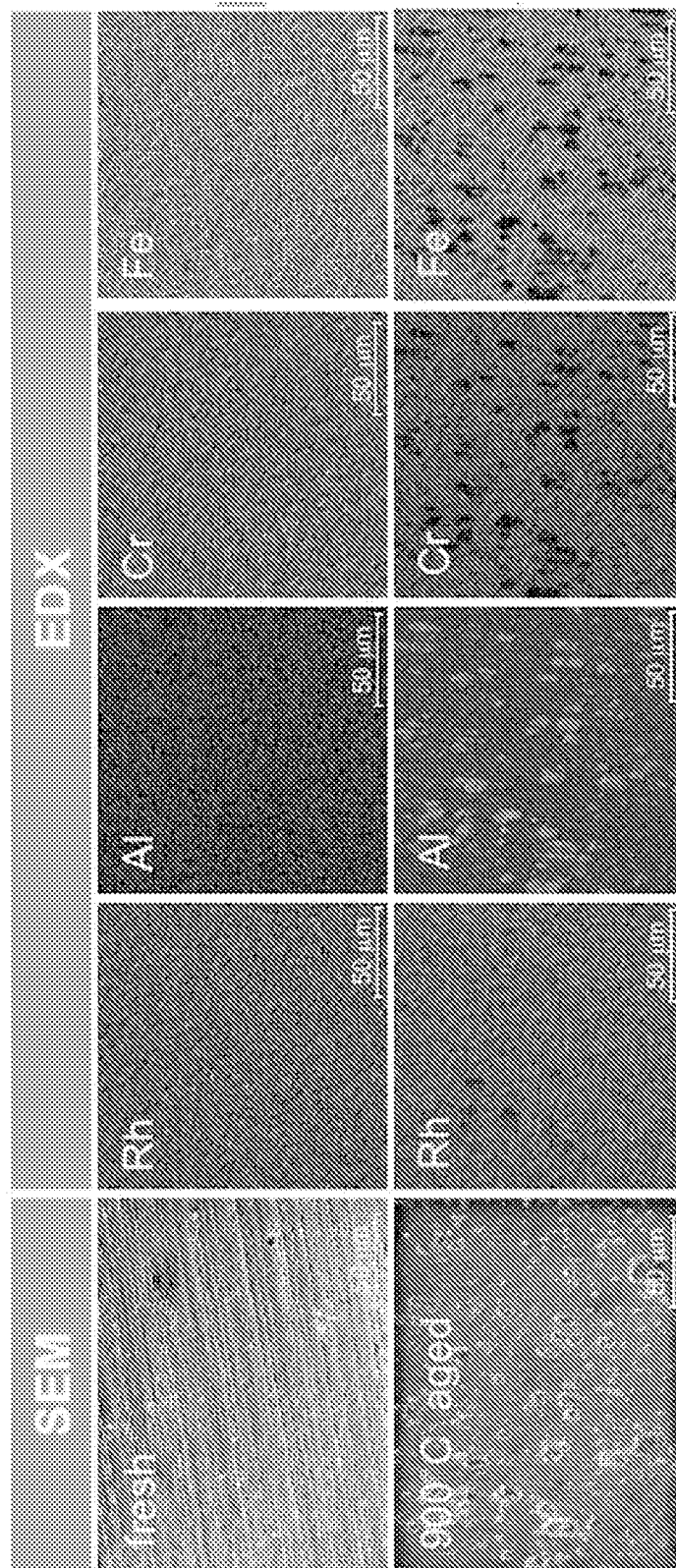
[図4]



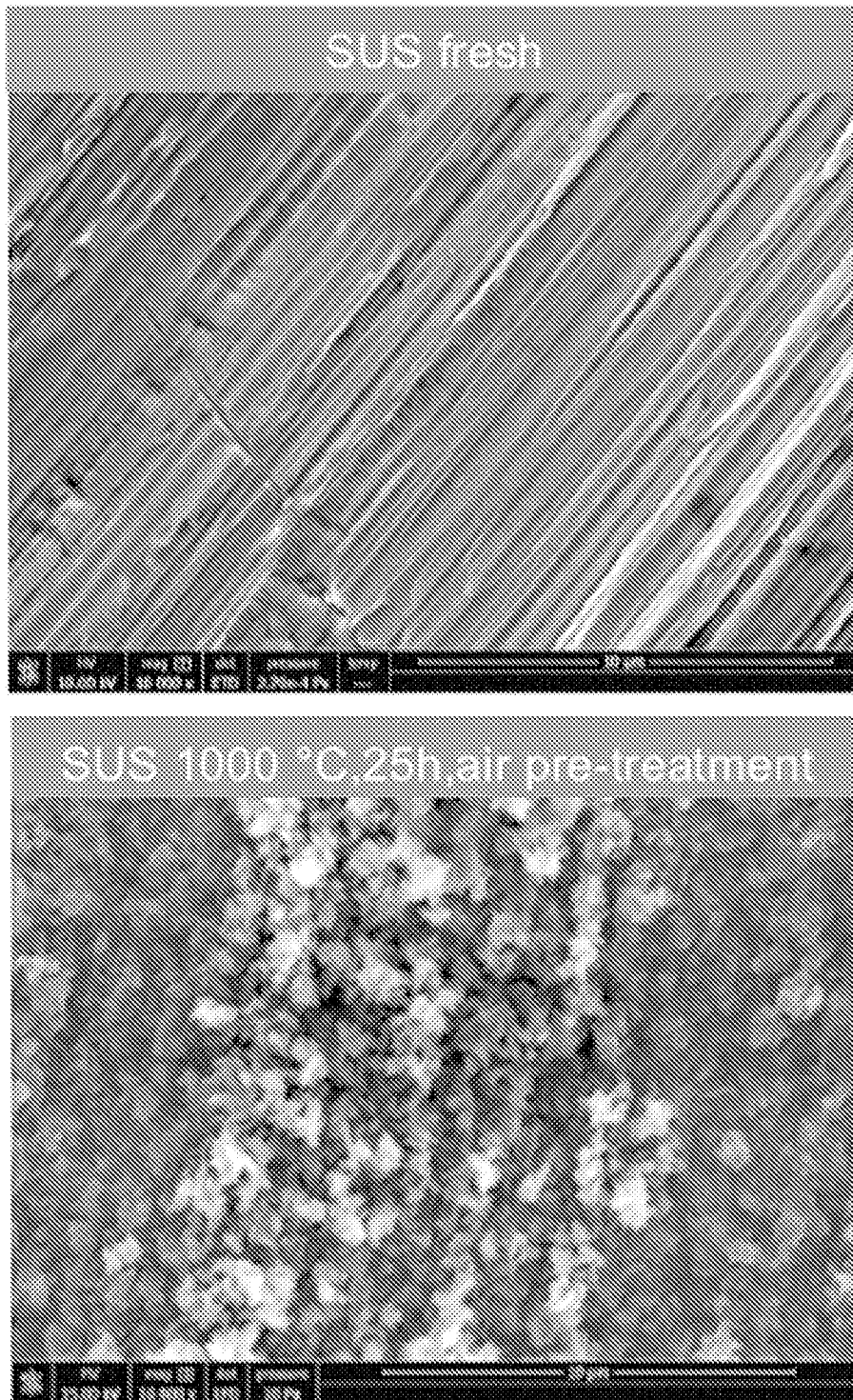
[図5]



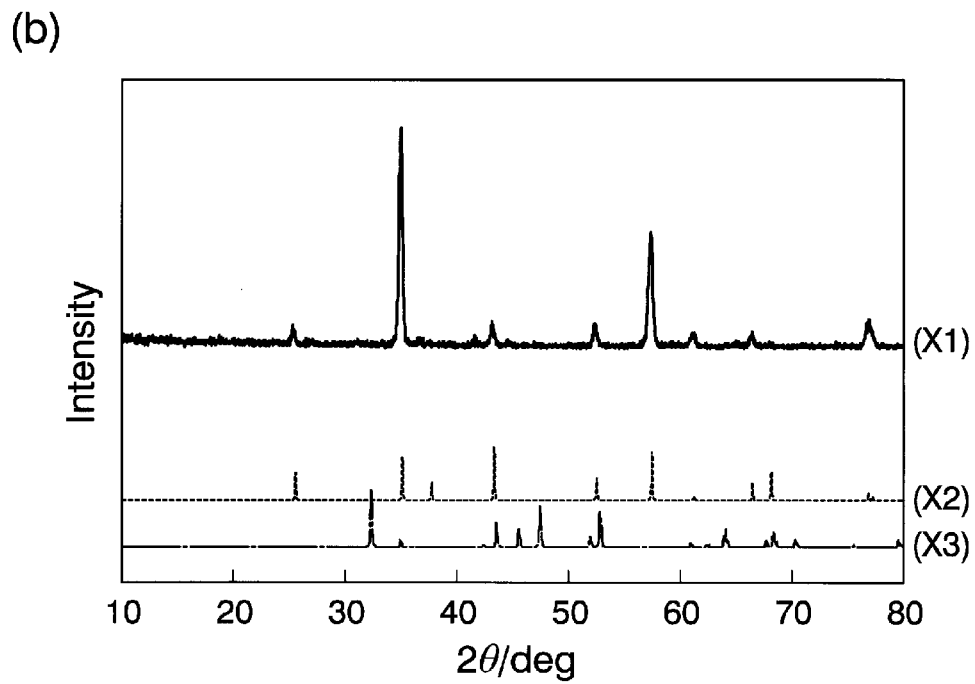
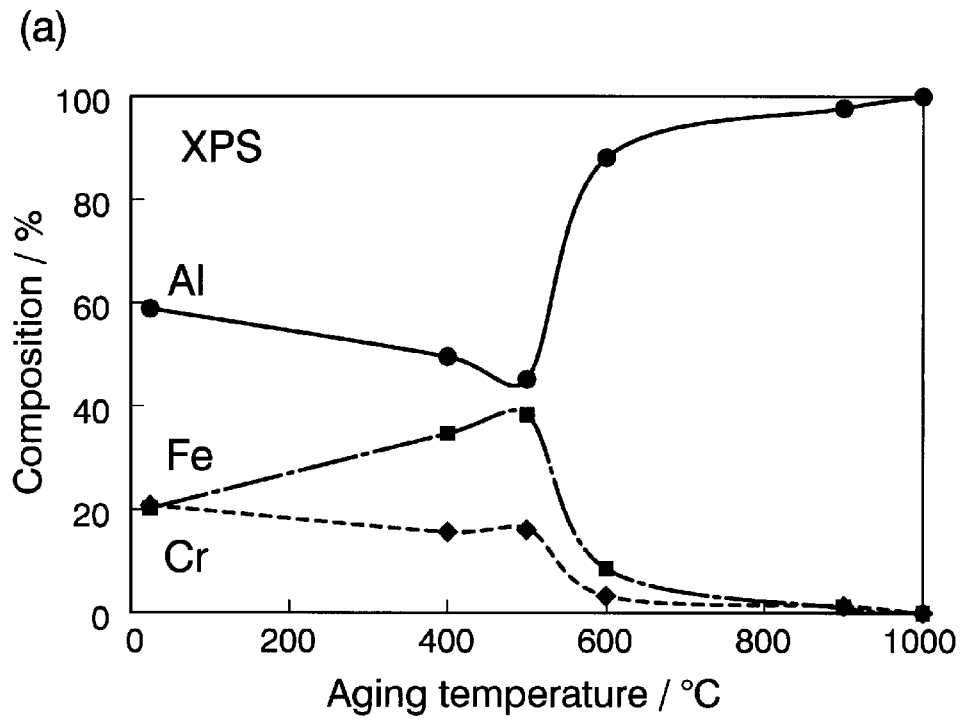
[図6]



[図7]



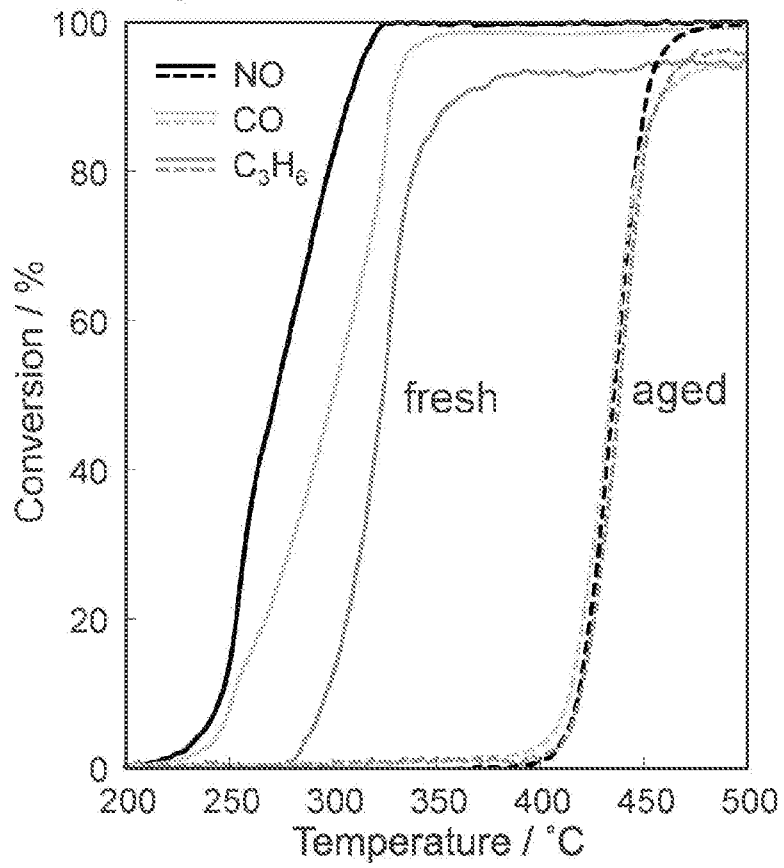
[圖8]



[図9]

(実施例5)

予め加熱処理を施した耐熱性SUS箔を用いて製造されたRh/耐熱性SUS箔触媒

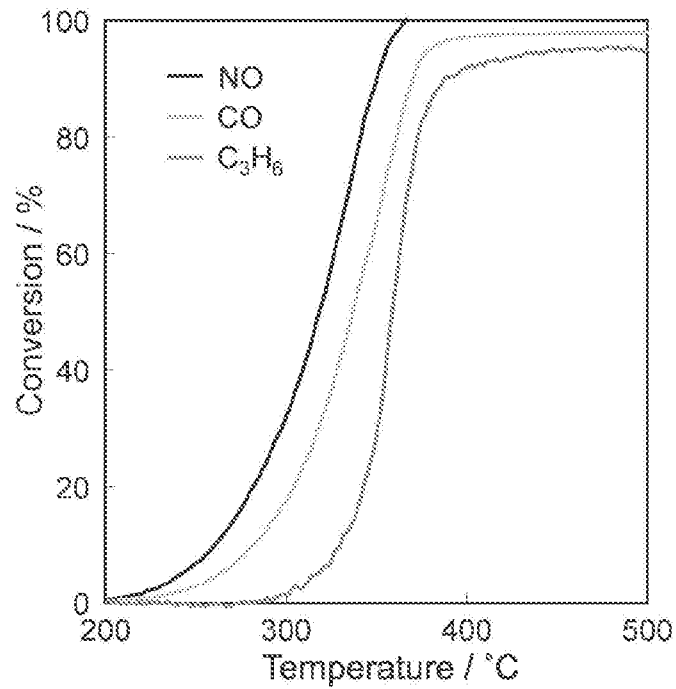


[図10]

(a)

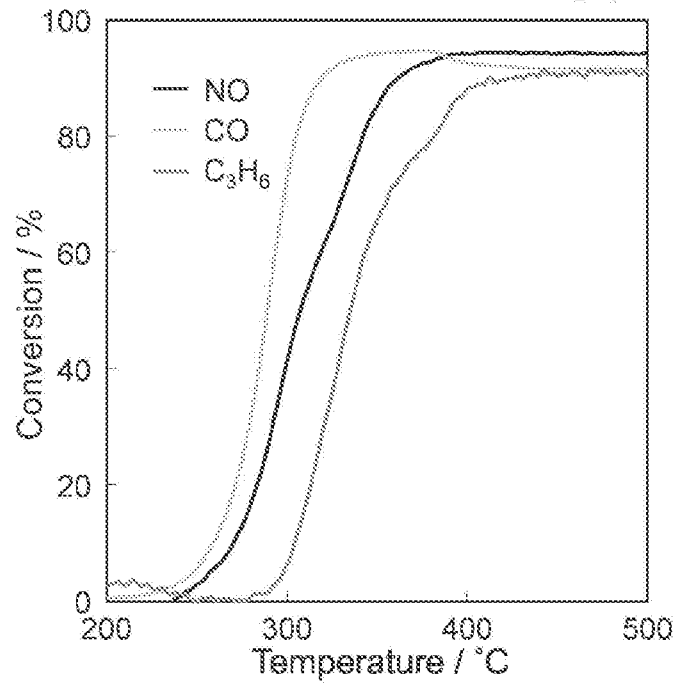
(実施例6)

予め加熱処理を施した耐熱性SUS箔を用いて製造されたRh/耐熱性SUS箔触媒

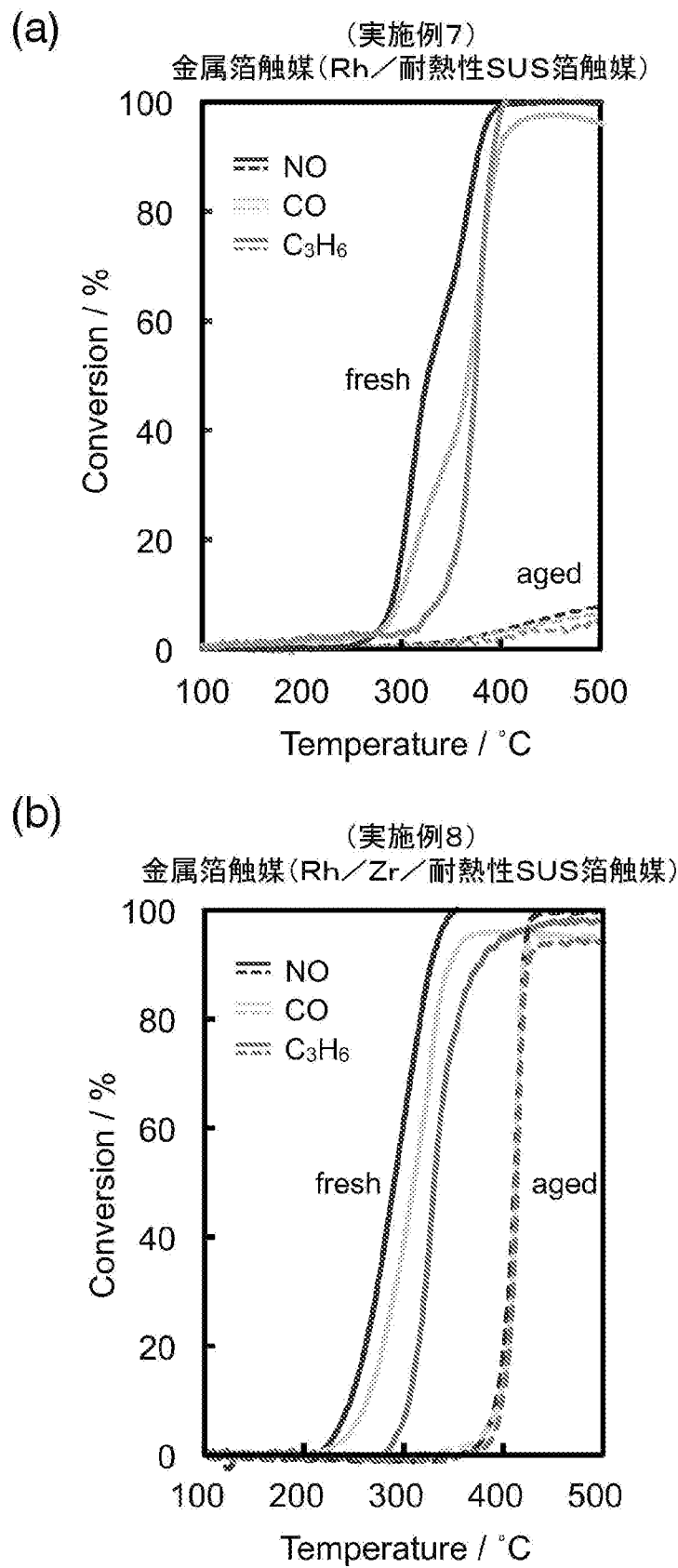


(b)

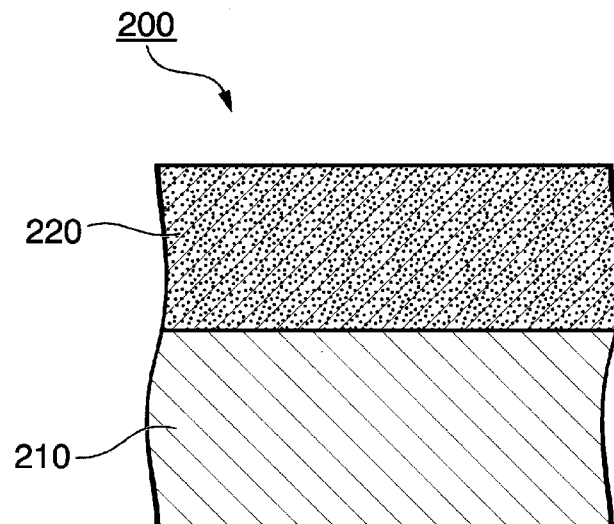
(比較例1)

パウダー状触媒成分(0.7 wt% Rh/Al₂O₃)

[図11]



[図12]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2016/074783

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B01J23/89(2006.01)i, B01D53/94(2006.01)i, B01J37/02(2006.01)i, B01J37/34(2006.01)i, C23C14/24(2006.01)i, C23C14/56(2006.01)i, F01N3/10(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

B01J23/89, B01D53/94, B01J37/02, B01J37/34, C23C14/24, C23C14/56, F01N3/10

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

JSTPlus (JDreamIII), JST7580 (JDreamIII), JSTChina (JDreamIII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 05-154381 A (Nippon Steel Corp.), 22 June 1993 (22.06.1993), claims 1, 4; paragraph [0011]; tables 1 to 6; fig. 1 (Family: none)	1-2, 7 3-6
X A	JP 2012-016707 A (Sumitomo Electric Industries, Ltd.), 26 January 2012 (26.01.2012), claim 1; paragraph [0056] (Family: none)	1-2 3-7
Y	JP 05-049945 A (Mitsubishi Heavy Industries, Ltd.), 02 March 1993 (02.03.1993), claim 1; paragraph [0028] (Family: none)	3

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
28 September 2016 (28.09.16)

Date of mailing of the international search report
11 October 2016 (11.10.16)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/074783

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2013-532234 A (Dreistegen GmbH), 15 August 2013 (15.08.2013), claims 1, 3 & US 2013/0146445 A1 claims 15, 17 & WO 2012/007469 A2 & EP 2593577 A2	4-5
Y	JP 09-272968 A (Kobe Steel, Ltd.), 21 October 1997 (21.10.1997), paragraphs [0014] to [0018]; fig. 2 (Family: none)	5
Y	JP 02-280310 A (Kobe Steel, Ltd.), 16 November 1990 (16.11.1990), claims; page 4, upper right column, lines 2 to 9; examples; fig. 6 (Family: none)	5
Y	JP 08-332394 A (Calsonic Corp.), 17 December 1996 (17.12.1996), claim 1; paragraph [0028] (Family: none)	6
Y	JP 2007-203256 A (Nippon Steel Materials Co., Ltd.), 16 August 2007 (16.08.2007), claims 1 to 2; paragraph [0016] (Family: none)	6
P,X P,A	Hitoshi MISUMI et al., "Arc Plasma-ho ni yoru Stainless-Haku no Shokubai Kinoka", Shokubai Toronkai Toronkai A Yokoshu, 09 September 2015 (09.09.2015), vol.116, page 369	1-2,4,6 3,5,7
P,X P,A	Hiroshi YOSHIDA et al., "Arc Plasma-ho ni yoru Stainless-Haku no Shokubai Kinoka (2)", Shokubai Toronkai Koen Yokoshu, 10 March 2016 (10.03.2016), vol.117, page 210	1-2,4 3,5-7

<p>A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))</p> <p>Int.Cl. B01J23/89(2006.01)i, B01D53/94(2006.01)i, B01J37/02(2006.01)i, B01J37/34(2006.01)i, C23C14/24(2006.01)i, C23C14/56(2006.01)i, F01N3/10(2006.01)i</p>															
<p>B. 調査を行った分野</p> <p>調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))</p> <p>Int.Cl. B01J23/89, B01D53/94, B01J37/02, B01J37/34, C23C14/24, C23C14/56, F01N3/10</p>															
<p>最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの</p> <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2016年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2016年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2016年</td> </tr> </table>				日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2016年	日本国実用新案登録公報	1996-2016年	日本国登録実用新案公報	1994-2016年				
日本国実用新案公報	1922-1996年														
日本国公開実用新案公報	1971-2016年														
日本国実用新案登録公報	1996-2016年														
日本国登録実用新案公報	1994-2016年														
<p>国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)</p> <p>JSTPlus (JDreamIII), JST7580 (JDreamIII), JSTChina (JDreamIII)</p>															
<p>C. 関連すると認められる文献</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>引用文献の カテゴリー*</th> <th>引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示</th> <th>関連する 請求項の番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X Y</td> <td>JP 05-154381 A (新日本製鐵株式会社) 1993.06.22, 請求項 1, 4, [0011], 表 1-6, 図 1 (ファミリーなし)</td> <td>1-2, 7 3-6</td> </tr> <tr> <td>X A</td> <td>JP 2012-016707 A (住友電気工業株式会社) 2012.01.26, 請求項 1, [0056] (ファミリーなし)</td> <td>1-2 3-7</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>JP 05-049945 A (三菱重工業株式会社) 1993.03.02, 請求項 1, [0028] (ファミリーなし)</td> <td>3</td> </tr> </tbody> </table>				引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号	X Y	JP 05-154381 A (新日本製鐵株式会社) 1993.06.22, 請求項 1, 4, [0011], 表 1-6, 図 1 (ファミリーなし)	1-2, 7 3-6	X A	JP 2012-016707 A (住友電気工業株式会社) 2012.01.26, 請求項 1, [0056] (ファミリーなし)	1-2 3-7	Y	JP 05-049945 A (三菱重工業株式会社) 1993.03.02, 請求項 1, [0028] (ファミリーなし)	3
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号													
X Y	JP 05-154381 A (新日本製鐵株式会社) 1993.06.22, 請求項 1, 4, [0011], 表 1-6, 図 1 (ファミリーなし)	1-2, 7 3-6													
X A	JP 2012-016707 A (住友電気工業株式会社) 2012.01.26, 請求項 1, [0056] (ファミリーなし)	1-2 3-7													
Y	JP 05-049945 A (三菱重工業株式会社) 1993.03.02, 請求項 1, [0028] (ファミリーなし)	3													
<p><input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。</p>		<p><input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。</p>													
<p>* 引用文献のカテゴリー</p> <p>「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの</p> <p>「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの</p> <p>「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)</p> <p>「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</p> <p>「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願</p>		<p>の日の後に公表された文献</p> <p>「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの</p> <p>「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの</p> <p>「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの</p> <p>「&」 同一パテントファミリー文献</p>													
<p>国際調査を完了した日</p> <p>28.09.2016</p>		<p>国際調査報告の発送日</p> <p>11.10.2016</p>													
<p>国際調査機関の名称及びあて先</p> <p>日本国特許庁 (ISA/J P)</p> <p>郵便番号 100-8915</p> <p>東京都千代田区霞が関三丁目4番3号</p>		<p>特許庁審査官 (権限のある職員)</p> <p>磯部 香</p> <p>電話番号 03-3581-1101 内線 3416</p>													
		4G	3637												

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 2013-532234 A (ドライステゲン ゲーエムベーハー) 2013.08.15, 請求項 1, 3 & US 2013/0146445 A1, claims 15, 17 & WO 2012/007469 A2 & EP 2593577 A2	4-5
Y	JP 09-272968 A (株式会社神戸製鋼所) 1997.10.21, [0014]-[0018], 図 2 (ファミリーなし)	5
Y	JP 02-280310 A (株式会社神戸製鋼所) 1990.11.16, 特許請求の範 囲, 第 4 頁右上欄第 2-9 行, 実施例, 第 6 図 (ファミリーなし)	5
Y	JP 08-332394 A (カルソニック株式会社) 1996.12.17, 請求項 1, [0028] (ファミリーなし)	6
Y	JP 2007-203256 A (新日鉄マテリアルズ株式会社) 2007.08.16, 請 求項 1-2, [0016] (ファミリーなし)	6
P, X P, A	三角仁志他, アークプラズマ法によるステンレス箔の触媒機能化, 触媒討論会討論会 A 予稿集, 2015.09.09, Vol.116, p.369	1-2, 4, 6 3, 5, 7
P, X P, A	芳田嘉志他, アークプラズマ法によるステンレス箔の触媒機能化 (2), 触媒討論会講演予稿集, 2016.03.10, Vol.117, p.210	1-2, 4 3, 5-7