

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6954796号
(P6954796)

(45) 発行日 令和3年10月27日(2021.10.27)

(24) 登録日 令和3年10月4日(2021.10.4)

(51) Int.Cl.	F 1	
B O 1 J 27/053 (2006.01)	B O 1 J 27/053	Z A B A
B O 1 J 35/04 (2006.01)	B O 1 J 35/04	3 O 1 L
B O 1 D 53/94 (2006.01)	B O 1 D 53/94	2 2 2
F O 1 N 3/10 (2006.01)	B O 1 D 53/94	2 8 0
F O 1 N 3/28 (2006.01)	B O 1 D 53/94	2 4 5
請求項の数 2 (全 15 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2017-195646 (P2017-195646)	(73) 特許権者	000003207 トヨタ自動車株式会社 愛知県豊田市トヨタ町1番地
(22) 出願日	平成29年10月6日(2017.10.6)	(73) 特許権者	000104607 株式会社キャタラー 静岡県掛川市千浜7800
(65) 公開番号	特開2019-69402 (P2019-69402A)	(74) 代理人	110002572 特許業務法人平木国際特許事務所
(43) 公開日	令和1年5月9日(2019.5.9)	(72) 発明者	鈴木 宏昌 愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内
審査請求日	令和2年5月21日(2020.5.21)	(72) 発明者	齊藤 良典 愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内
最終頁に続く			

(54) 【発明の名称】 自動車用排ガス浄化用触媒

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

基材と、該基材の表面に形成された触媒コート層とを備える排ガス浄化用触媒であって、

触媒コート層が、基材表面に近い方を下層とし相対的に遠い方を上層とする上下層を含み、

触媒コート層の上層が、R h 及び P d と担体とを含有し、

触媒コート層の上層が、上流側の端部から下流方向に 3 0 m m 以上 5 0 m m 以下 の範囲の表面に、上層の他の部位より相対的に P d 濃度が高い P d 最表面層を含み、

触媒コート層の下層が、P d 及び P t から選択される少なくとも1種の貴金属と担体とを含有し、

P d 最表面層に含有される P d の 6 0 質量%以上が、基材表面に相対的に遠い P d 最表面層の表面から上層の厚さ 5 0 % までの層に存在する、排ガス浄化用触媒。

【請求項2】

P d 最表面層に含有される P d の 8 0 質量%以上が、基材表面に相対的に遠い P d 最表面層の表面から上層の厚さ 5 0 % までの層に存在する、請求項1に記載の排ガス浄化用触媒。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0 0 0 1】

本発明は、排ガス浄化用触媒に関する。

【背景技術】

【0002】

自動車の排ガス浄化用触媒は、エンジンから排出される排気ガスに含まれる炭化水素（HC）及び一酸化炭素（CO）を酸化して水及び二酸化炭素に、窒素酸化物（NO_x）を還元して窒素に、それぞれ変換する。このような触媒活性を有する排ガス浄化用触媒（以下、「三元触媒」とも記載する）としては、通常は、パラジウム（Pd）、ロジウム（Rh）及び白金（Pt）等の触媒貴金属の粒子を含有する触媒層を、耐熱性の基材に被覆した貴金属担持触媒が使用される。

【0003】

将来の触媒開発では、特にA/Fがリッチであり、低体格化に伴う高SV領域においてHC浄化を向上させることが望まれており、HCに特化した触媒が求められている。加えて、触媒の暖機性の向上も望まれている。

【0004】

例えば、特許文献1には、基材と、該基材の表面に形成された触媒コート層と、を備える排ガス浄化用触媒であって、前記触媒コート層は、前記基材表面に近い方を下層とし相対的に遠い方を上層とする上下層を有する積層構造に形成されており、前記触媒コート層は、貴金属触媒としてRhとPdとを備えており、前記触媒コート層は、担体として酸素吸蔵能を有するOSC材を備えており、前記Rhは、前記触媒コート層の上層に配置されており、前記Pdは、前記触媒コート層の上層と下層の双方に配置されており、前記上層及び下層において、前記Pdの少なくとも一部は前記OSC材に担持されており、前記下層に配置されたPdに対する前記上層に配置されたPdの質量比が、0.4以下である、排ガス浄化用触媒が開示されている。特許文献1に記載の排ガス浄化用触媒によれば、NO_x浄化能を低下させることなく、触媒全体のOSC能を効果的に向上できるとされている。しかしながら、上層においてPdとRhが均等に混合されていると上層でのPdのHC浄化能を十分に活用することができず、HC浄化能を改善することが望まれていた。また特定の性能の向上を目的としてPd等の触媒金属を特定の位置に配置した触媒に関する従来技術も存在するが（特許文献2 - 4）、これらの従来技術において、高いHC浄化能及び暖機性を両立させることは未だ達成されていなかった。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献1】特開2013-136032号公報

【特許文献2】特開平6-205983号公報

【特許文献3】特開2012-40547号公報

【特許文献4】特開2009-273986号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

それ故、本発明は、HC浄化能及び暖機性に優れる排ガス浄化用触媒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】

【0007】

本発明者らは、上記課題を解決するための手段を種々検討した結果、触媒上層の表面に上流側の端部から下流方向に特定の長さを有するPd最表面層、すなわち上層の他の部位より相対的にPd濃度が高い層を配置し、さらに触媒上層において基材表面に相対的に遠いPd最表面層の表面から上層の厚さ50%までの層（以下、表面層ともいう）に特定量のPdを配置することにより、高いHC浄化能及び暖機性を両立させることができることを見出し、本発明を完成した。

【0008】

すなわち、本発明の要旨は以下の通りである。

[1] 基材と、該基材の表面に形成された触媒コート層とを備える排ガス浄化用触媒であって、

触媒コート層が、基材表面に近い方を下層とし相対的に遠い方を上層とする上下層を含み、

触媒コート層の上層が、Rh及びPdと担体とを含有し、

触媒コート層の上層が、上流側の端部から下流方向に20mm以上の範囲の表面に、上層の他の部位より相対的にPd濃度が高いPd最表面層を含み、

触媒コート層の下層が、Pd及びPtから選択される少なくとも1種の貴金属と担体とを含有し、

Pd最表面層に含有されるPdの60質量%以上が、基材表面に相対的に遠いPd最表面層の表面から上層の厚さ50%までの層に存在する、排ガス浄化用触媒。

[2] 触媒コート層の上層が、上流側の端部から下流方向に30mm以上50mm以下の範囲の表面にPd最表面層を含む、上記[1]に記載の排ガス浄化用触媒。

[3] Pd最表面層に含有されるPdの80質量%以上が、基材表面に相対的に遠いPd最表面層の表面から上層の厚さ50%までの層に存在する、上記[1]又は[2]に記載の排ガス浄化用触媒。

【発明の効果】

【0009】

本発明による排ガス浄化用触媒はHC浄化能及び暖機性に優れる。

【図面の簡単な説明】

【0010】

【図1】図1は、本願発明の一実施形態を示す図である。

【図2】図2は、耐久試験後の実施例1-2及び比較例1-2についての、表面層に存在するPd量の割合とHC50%浄化率に達するまでの時間との関係を示す図である。

【図3】図3は、耐久試験後の実施例2-6及び比較例2-5についての、Pd最表面層の幅とHC50%浄化率に達するまでの時間との関係を示す図である。

【図4】図4は、耐久試験後の実施例2-6及び比較例2-5についての、Pd最表面層の幅とHC浄化率との関係を示す図である。

【発明を実施するための形態】

【0011】

以下、本発明の好ましい実施形態について詳細に説明する。

本明細書では、適宜図面を参照して本発明の特徴を説明する。図面では、明確化のために各部の寸法及び形状を誇張しており、実際の寸法及び形状を正確に描写してはいない。それ故、本発明の技術的範囲は、これら図面に表された各部の寸法及び形状に限定されるものではない。

【0012】

本発明は、排気ガス浄化用触媒に関する。具体的には、本発明は、基材と、該基材の表面に形成された触媒コート層とを備える排ガス浄化用触媒に関し、触媒コート層が、基材表面に近い方を下層とし相対的に遠い方を上層とする上下層を含み、触媒コート層の上層が、Rh及びPdと担体とを含有し、触媒コート層の上層が、上流側の端部から下流方向に20mm以上の範囲の表面に、上層の他の部位より相対的にPd濃度が高いPd最表面層を含み、触媒コート層の下層が、Pd及びPtから選択される少なくとも1種の貴金属と担体とを含有し、Pd最表面層に含有されるPdの60質量%以上が、基材表面に相対的に遠いPd最表面層の表面から上層の厚さ50%までの層(表面層)に存在することを特徴とする(以下、本発明の触媒ともいう)。表面層に存在するPdの割合は、FE-EPMAでPd最表面層が存在する部分の触媒コート層を観察し、触媒コート層断面の厚さ方向に対してPdのライン分析を行い、Pd最表面層にあるPd量と、表面から上層の厚さ50%までの範囲にあるPd量を積算することにより得た上層の上半分にあるPd量とを比較することで、表面層に存在するPdの割合を算出することができる。この割合の数

10

20

30

40

50

値は、Pd最表面層の厚さが、上層の厚さの50%（表面層）の厚さより薄い場合は100%となり、Pd最表面層の厚さが、上層の厚さの50%（表面層）の厚さより厚い場合は100%未満となる。尚、例えば従来技術では上層の厚さに対して均一にPdが分布している為、上層厚さの50%に存在するPd量割合は50%となる。本発明者らは、よりガス当りのよい触媒表層部にリッチにおけるHC浄化活性の高いPdを配置することにより、HC排出を低減させるとともに暖機性を向上させることができ、さらに、上流側に位置するPd最表面層の幅を制御することにより高いHC浄化能及び暖機性を両立させることができることを見出した。尚、触媒層の「幅」とは、排ガス流れに沿った方向の触媒層の「長さ」のことを言う。本発明の触媒によれば、特定の幅を有するPd最表面層が上流側に配置されているため、PdとRhとの合金化を抑制することが可能となる。また、本発明の触媒によれば、ガスの接触性の良好な表層かつ上流側にPd最表面層が配置されているため、低温かつA/F振幅が小さい領域においても酸素吸蔵放出が起こりやすく、排気ガス浄化用触媒としての性能が向上する。

10

【0013】

本発明の触媒の一実施形態の構成を示す模式図を図1に示す。本発明の触媒は、基材と、該基材の表面に形成された触媒コート層とを備える。触媒コート層は、基材表面に近い方を下層とし相対的に遠い方を上層とする上下層を含み、上層は上流側の端部から下流方向に特定の範囲の表面にPdを含有するPd最表面層を含む。

【0014】

本発明の触媒は、基材と、該基材の表面に形成された触媒コート層とを備える。基材は、ハニカム、ペレット又は粒子の形態であることが好ましく、ハニカムの形態のモノリス基材であることがさらに好ましい。また、基材は、コーゼライト等の耐熱性無機物又は金属を含有することが好ましい。上記の特徴を有する基材を用いることにより、高温条件下でも高い排気ガス浄化能力を発揮することができる。尚、本明細書において「基材容量1リットル当たり」とは、基材の純体積にセル通路の容積も含めた全体の嵩容積1L当たりをいう。

20

【0015】

本発明の触媒において、触媒コート層は、基材表面に近い方を下層とし相対的に遠い方を上層とする上下層を含み、触媒コート層の上層は、Rh及びPdと担体とを含有し、触媒コート層の下層は、Pd及びPtから選択される少なくとも1種の貴金属と担体とを含有する。ここで上層は触媒コート層の最上層であることが好ましく、また、上下層は接触していることが好ましい。また、触媒コート層の上層は、上流側の端部から下流方向に20mm以上の範囲の表面にPdを含有するPd最表面層を含む。Pd及びPtは主として一酸化炭素(CO)及び炭化水素(HC)の浄化性能(酸化浄化能)に寄与する。Rhは主としてNOxの浄化性能(還元浄化能)に寄与する。

30

【0016】

本発明の触媒において、触媒コート層の下層は、Pd及びPtから選択される少なくとも1種の貴金属と担体とを含有する。触媒コート層の下層は、Pd又はPtの性能を損なわない程度に他の貴金属、例えば、ルテニウム(Ru)、イリジウム(Ir)、オスmium(Os)及びロジウム(Rh)等を含んでいてもよい。

40

【0017】

上記下層に含まれる担体としては、通常の排ガス浄化用触媒に使用することができるものであれば特に制限されずに用いることができ、例えば、特開2013-136032号公報に記載されるような酸素吸蔵能を有するOSC材を担体として用いることが好ましい。OSC材は、排ガスの空燃比がリーンであるとき(すなわち酸素過剰側の雰囲気)には排ガス中の酸素を吸蔵し、排ガスの空燃比がリッチであるとき(すなわち燃料過剰側の雰囲気)には吸蔵されている酸素を放出するという働きをする。このようなOSC材としては、例えば、酸化セリウム(セリア:CeO₂)や該セリアを含む複合酸化物(例えば、セリア-ジルコニア複合酸化物(CeO₂-ZrO₂複合酸化物)等が挙げられる。下層にPdが含まれる場合、担体にバリウム(Ba)が添加されてもよい。下層の担体にBa

50

を添加することにより、PdのHC被毒が抑えられ、触媒活性の向上が図られる。また、Pd等の貴金属を担持することから比表面積の高い材料を用いることが好ましい。

【0018】

上記下層に含まれるPd及びPtから選択される少なくとも1種の貴金属の含有量の合計は、十分な触媒活性を得られる限り特に制限されず、必要に応じた量を添加することができる。

【0019】

上記下層を形成するにあたっては、担体粉末を含むスラリーを基材（例えばハニカム基材）の表面にコーティングし、それにPd等を担持させてもよいし、担体粉末に予めPd等を担持した触媒粉末を含むスラリーを基材の表面にコーティングしてもよい。

10

【0020】

上記下層の担体にPd等の貴金属を担持させる方法としては特に制限されない。例えば、OSC材を含む担体粉末を、パラジウム塩（例えば硝酸塩）やパラジウム錯体（例えば、テトラアンミン錯体）を含有する水溶液に含浸させる方法が挙げられる。

【0021】

上記下層をコーティングにより形成するプロセスにおいて、基材の表面にスラリーを適当に密着させるため、スラリーにはバインダーを含有させることが好ましい。バインダーとしては、例えばアルミナゾル、シリカゾル等の使用が好ましい。スラリーの粘度は、該スラリーが基材（例えばハニカム基材）のセル内へ容易に流入し得るように適宜調整するとよい。

20

【0022】

上記下層の成形量（コート量）は特に制限されないが、例えば、基材の体積1リットル当たり、20g～200g程度であることが好ましい。下層の成形量（コート量）をこのような範囲とすることにより、担持されている貴金属の粒成長を防ぎ、また、基材のセル内を排気ガスが通過する際の圧力損失の上昇を防ぐことができる。

【0023】

上記下層のコート幅は特に制限されず、例えば、上流側の端部から下流方向に20mm以上基材全長以下であることができる。

【0024】

基材の表面にコーティングされたスラリーの乾燥条件は基材又は担体の形状及び寸法により左右されるが、典型的には80～150程度（例えば100～130）で1時間～10時間程度であり、焼成条件は約300～800程度（例えば400～600）で約1時間～4時間程度である。

30

【0025】

本発明の触媒において、触媒コート層の上層は、Rh及びPdと担体とを含有する。触媒コート層の上層は、Rh及びPdの性能を損なわない程度に他の貴金属、例えば、白金（Pt）、ルテニウム（Ru）、イリジウム（Ir）及びオスミウム（Os）等を含んでもよい。後述のPd最表面層以外の部分は、RhのみでもよいしRhに加えてPdを含有してもよい。

【0026】

上記上層に含まれる担体としては、通常の排ガス浄化用触媒に使用することができるものであれば特に制限されずに用いることができ、例えば、特開2013-136032号公報に記載されるような、セリア（CeO₂）、ジルコニア（ZrO₂）、アルミナ（Al₂O₃）、これらの固溶体又は複合酸化物等を担体として用いることが好ましい。例えば、ZrO₂を含む担体であることが好ましい。ZrO₂に担持されたRhは、排ガス中のHCから水素改質反応によって水素を発生させる。この水素の還元力によって排ガス中のNO_xがよりよく浄化される。触媒コート層の上層に含まれる担体は、ZrO₂複合酸化物以外の担体材料が含まれていてもよい。このような担体材料としては、多孔質であり、且つ、耐熱性に優れた金属酸化物が好ましく用いられる。例えば、Al₂O₃の使用が好ましい。Al₂O₃は、ZrO₂複合酸化物に比べて比表面積が大きく、かつ耐久性（

40

50

特に耐熱性)が高い。そのため、 Al_2O_3 にRhを担持させることにより、担体全体としての熱安定性が向上するとともに、担体全体に適量のRhを担持させることができる。

【0027】

上記上層を形成するにあたっては、担体粉末を含むスラリーを下層表面にコーティングし、それにRh等を担持させてもよいし、担体粉末に予めRh等を担持した触媒粉末を含むスラリーを下層表面にコーティングしてもよい。

【0028】

上記上層の担体にRh等の貴金属を担持させる方法としては特に制限されない。例えば、担体粉末を、ロジウム塩(例えば硝酸塩)やロジウム錯体(例えば、テトラアンミン錯体)を含有する水溶液に含浸させる方法が挙げられる。

【0029】

上記上層をコーティングにより形成するプロセスにおいて、下層の表面にスラリーを適当に密着させるため、スラリーにはバインダーを含有させることが好ましい。バインダーとしては、例えばアルミナゾル、シリカゾル等の使用が好ましい。スラリーの粘度は、該スラリーが基材(例えばハニカム基材)のセル内へ容易に流入し得るように適宜調整するとよい。

【0030】

上記上層の成形量(コート量)は特に制限されないが、例えば、基材の体積1リットル当たり、20g~200g程度であることが好ましい。上層の成形量(コート量)をこのような範囲とすることにより、担持されているRh及びPdの粒成長を防ぎ、また、基材のセル内を排気ガスが通過する際の圧力損失の上昇を防ぐことができる。

【0031】

上記上層のコート幅はPd最表面層の幅を含むものであれば特に制限されず、例えば、上流側の端部から下流方向に20mm以上基材全長以下であることができる。

【0032】

下層表面にコーティングされたスラリーの乾燥条件は基材又は担体の形状及び寸法により左右されるが、典型的には80~150程度(例えば100~130)で1時間~10時間程度であり、焼成条件は約300~800程度(例えば400~600)で約1時間~4時間程度である。

【0033】

本発明の触媒において、触媒コート層の上層は、上流側の端部から下流方向に20mm以上の範囲の表面に上層の他の部位より相対的にPd濃度が高いPd最表面層を含む。Pd最表面層の幅は、高いHC浄化能及び暖機性を両立させる観点から、上流側の端部から下流方向に好ましくは30mm以上50mm以下の範囲であることが好ましい。Pd最表面層の幅は、暖機性向上の観点から、上流側の端部から下流方向に20mm以上50mm以下であることが好ましい。Pd最表面層の幅は、HC浄化能向上の観点から、上流側の端部から下流方向に30mm以上であることが好ましい。また、高いHC浄化能及び暖機性を両立させる観点から、Pd最表面層の幅は、上流側の端部から下流方向に好ましくは基材全長の20%以上、好ましくは30%以上80%以下、さらに好ましくは35%以上65%以下である。

【0034】

上記Pd最表面層を形成するにあたっては、上述したように上層を下層表面にコーティングし、乾燥・焼成後、それにパラジウム塩(例えば硝酸塩)やパラジウム錯体(例えば、テトラアンミン錯体)を含有する水溶液を吸水させてPdを担持させる方法が挙げられる。上層表面に、コート法、含浸法、噴霧法によりPdを担持させてもよい。いずれの方法であっても、上層中に、上層の他の部位より相対的にPd濃度が高い領域を形成し、Pd最表面層とすればよい。Pd水溶液は、Pd溶液中に硝酸(他に酢酸、クエン酸等、酸種は制限されない)を添加することにより調製することができる。上層におけるPdの担持量は、使用するPd水溶液のpHを適宜調整することにより調節することができる。例えば、Pd水溶液のpHを1未満とすると、一般的にpHが低くなると上層材料へのPd

10

20

30

40

50

の吸着が阻害され、Pd水溶液が深くまで浸透するため、結果として、Pd最表面層が上層の深くまで形成されることにより、Pd最表面層に含有されるPdの約60～65質量%が、表面層に存在するようにPdを担持することができる。また、Pd水溶液のpHを1以上かつ2以下とすると、上層材料へのPdの吸着が阻害されないため、結果として、Pd最表面層がpH1以下の場合より上層の浅い部分まで形成されることにより、Pd最表面層に含有されるPdの約80～85質量%が、表面層に存在するようにPdを担持することができる。

【0035】

Pd最表面層の乾燥条件は基材又は担体の形状及び寸法により左右されるが、典型的には80～150程度(例えば100～130)で1時間～10時間程度であり、焼成条件は約300～800程度(例えば400～600)で約1時間～4時間程度である。

10

【0036】

本発明の触媒は、HC浄化能及び暖機性を向上させる観点から、Pd最表面層に含有されるPdの60質量%以上、好ましくは80質量%以上、例えば80質量%以上95質量%以下が表面層に存在する。表面層に含まれるPdの量は、FE-EPM A(電界放出型電子線マイクロアナライザ)を用いて、触媒コート層の上層におけるPGM分布を測定することにより算出することができる。例えば下記[II-1.物性評価]に記載した方法により測定することができる。ここで、「Pd最表面層に含有されるPd」は、Pd最表面層の形成時に添加したPd及び場合により上層形成時に添加したPdの内Pd最表面層中に存在するPdを意味する。上層におけるPd最表面層及び上層におけるPd最表面層以外の部分とは上層のコート材の元素及びPd分布をFE-EPM Aにて測定し、上層の深さと上層に含まれるPdの深さを特定することにより区別することができる。

20

【0037】

上記Pd最表面層に含まれるPdの含有量は、十分な触媒活性を得る観点から、Pd最表面層の幅に対応する基材容量、すなわちPd最表面層がない部分を除いたPd最表面層が存在する基材の部分の容量とPd担持量より算出した触媒担持密度として、好ましくは0.05g/L～30g/L、さらに好ましくは0.1g/L～12g/Lである。

【0038】

本発明の触媒は、加速時などの吸入空気量が多い条件、具体的にはGa条件が、好ましくは20g/s～100g/s、さらに好ましくは35g/s～100g/sのもとで高い浄化性能を発揮することができる。また本発明の触媒は、空燃比A/Fがリッチである条件、具体的にはA/Fが、好ましくは13.5～14.6、さらに好ましくは14.0～14.6のもとで高い浄化性能を発揮することができる。

30

【0039】

本発明の触媒は、耐久試験後に、500におけるHC浄化率が、好ましくは79.0%以上、さらに好ましくは83.2%以上である。また、本発明の触媒は、耐久試験後に、HC50%浄化率に達するまでの時間が、好ましくは15.0秒以下、さらに好ましくは13.7秒以下である。ここで、これらは例えば下記[II-3.性能評価]に記載された方法により測定することができる。

40

【0040】

ここで、「耐久試験」とは、試験対象となる触媒等を、混合気を燃焼することにより発生する排ガス雰囲気若しくはその排ガスを模したガス組成を有するガス雰囲気に、800～1100程度の温度で1～70時間晒すことによって行われる試験のことをいう。尚、「耐久試験」は、通常排ガス浄化用触媒の耐久性を評価するために行われるものである。「耐久試験」は、例えば下記[II-2.耐久試験]に記載された方法により行うことができる。

【実施例】

【0041】

以下、実施例を用いて本発明をさらに具体的に説明する。但し、本発明の技術的範囲は

50

これら実施例に限定されるものではない。

【0042】

< I . 触媒の作製 >

[I - 1 . 原料]

(1) 担体として使用した原料は以下の通りである :

材料 1 (Al_2O_3)

La_2O_3 複合化 Al_2O_3 を使用した。 La_2O_3 : 1 wt % ~ 10 wt %。

材料 2 (ACZ)

Al_2O_3 - CeO_2 - ZrO_2 複合酸化物を使用した。 CeO_2 : 15 ~ 30 wt % 。 Nd_2O_3 、 La_2O_3 、 Y_2O_3 が微量添加され、高耐熱化が施されたもの。 10

材料 3 (CZ)

CeO_2 - ZrO_2 の複合酸化物を使用した。OSC 特性の観点から Pr_2O_3 が 1 ~ 10 wt % 添加されたもの。

(2) 基材として以下を使用した :

700 cc (600 セル六角、壁厚 2 mil) のコーゼライトハニカム基材 (基材長 84 mm)。

【0043】

[I - 2 . 触媒の作製]

比較例 1 - 5 及び実施例 1 - 6 の触媒 (2 層触媒) を以下のように作製した。

< 比較例 1 >

下層 Pd 層 : Pd (0.5) / ACZ (50) + Al_2O_3 (45) + 硫酸 Ba (5)

上層 Rh 層 : Rh (0.4) / ACZ (60) + Al_2O_3 (30) + CZ (10)
硝酸 Pd、 Al_2O_3 (材料 1)、ACZ (材料 2)、硫酸 Ba、 Al_2O_3 系バインダーを投入し懸濁した [スラリー 1] を調製した。さらに、調製した [スラリー 1] を基材へ流し込み、ブローで不要分を吹き払うことで、基材壁面に材料をコーティングした。その際にコーティング材料は、基材容量に対して、Pd が 0.5 g / L、 Al_2O_3 (材料 1) が 45 g / L、ACZ (材料 2) が 50 g / L、硫酸 Ba が 5 g / L になる下層 Pd 層を形成するように調製した。最後に、120 に保たれた乾燥機で 2 時間水分を飛ばした後、電気炉で 500、2 時間の焼成を加えた。 30

硝酸 Rh、 Al_2O_3 (材料 1)、ACZ (材料 2)、CZ (材料 3)、 Al_2O_3 系バインダーを投入し懸濁した [スラリー 2] を調製した。調製した [スラリー 2] を、下層 Pd 層を塗布した基材へ流し込み、ブローで不要分を吹き払うことで、下層 Pd 層表面に材料をコーティングした。その際にコーティング材料は、基材容量に対して、Rh が 0.4 g / L、 Al_2O_3 (材料 1) が 30 g / L、ACZ (材料 2) が 60 g / L、CZ が 10 g / L になる上層 Rh 層を形成するように調製した。最後に、120 に保たれた乾燥機で 2 時間水分を飛ばした後、電気炉で 500、2 時間の焼成を加えた。

【0044】

< 比較例 2 >

下層 Pd 層 : Pd (0.5) / ACZ (50) + Al_2O_3 (45) + 硫酸 Ba (5)

上層 Rh 層 : Rh (0.4) / ACZ (60) + Al_2O_3 (30) + CZ (10) + Pd (2.6 g / L (基材全体から算出した触媒担持密度。以下同じ。)) (排ガス上流側上層における Pd : 11 g / L - 上流側の端部から 20 mm (Pd が担持されている 20 mm 以内の部分の基材容量から算出した触媒担持密度をこのように記載する。以下同じ。))

比較例 1 の上層 Rh 層形成工程において、硝酸 Rh、硝酸 Pd、 Al_2O_3 (材料 1)、ACZ (材料 2)、CZ (材料 3)、 Al_2O_3 系バインダーを投入し懸濁した [スラリー 3] を調製した。 [スラリー 3] を、下層 Pd 層を塗布した基材の排ガス上流側の端部より流し込み、ブローで不要分を吹き払うことで、下層 Pd 層表面に材料をコーティ 50

ングした。その際、コートが基材長に対して20mmとなるように調整した。その後、[スラリー2]を基材の排ガス下流側の端部より64mmの長さになるようにコーティングした。コーティング材料は、基材容量に対して、Rhが0.4g/L、Pdが2.6g/L、Al₂O₃(材料1)が30g/L、ACZ(材料2)が60g/L、CZ(材料3)が10g/Lになる上層Rh層を形成するように調製した。最後に、120に保たれた乾燥機で2時間水分を飛ばした後、電気炉で500℃2時間の焼成を加えた。

その際、排ガス上流側の上層Rh層に配置されたPdは1.1g/L-20mmとなる。尚、Pdは上層Rh層の排ガス上流側の端部から20mmの範囲に均一に存在するので、基材表面に相対的に遠い上層の表面から上層の厚さ50%までの層に存在するPd量の割合は50質量%となる。

10

【0045】

<比較例3>

下層Pd層：Pd(0.5)/ACZ(50)+Al₂O₃(45)+硫酸Ba(5)

上層Rh層：Rh(0.4)/ACZ(60)+Al₂O₃(30)+CZ(10)+Pd(2.6g/L)(排ガス上流側上層におけるPd：4.9g/L-上流側の端部から45mm)

比較例1の上層Rh層形成工程において、硝酸Rh、硝酸Pd、Al₂O₃(材料1)、ACZ(材料2)、CZ(材料3)、Al₂O₃系バインダーを投入し懸濁した[スラリー4]を調製した。[スラリー4]を、下層Pd層を塗布した基材の排ガス上流側の端部より流し込み、ブローで不要分を吹き払うことで、下層Pd層表面に材料をコーティングした。その際、コートが基材長に対して45mmとなるように調整した。その後、[スラリー2]を基材の排ガス下流側の端部より39mmの長さになるようにコーティングした。コーティング材料は、基材容量に対して、Rhが0.4g/L、Pdが2.6g/L、Al₂O₃(材料1)が30g/L、ACZ(材料2)が60g/L、CZ(材料3)が10g/Lになる上層Rh層を形成するように調製した。最後に、120に保たれた乾燥機で2時間水分を飛ばした後、電気炉で500℃2時間の焼成を加えた。

20

その際、排ガス上流側の上層Rh層に配置されたPdは4.9g/L-45mmとなる。尚、Pdは上層Rh層の排ガス上流側の端部から45mmの範囲に均一に存在するので、基材表面に相対的に遠い上層の表面から上層の厚さ50%までの層に存在するPd量の割合は50質量%となる。

30

【0046】

<比較例4>

下層Pd層：Pd(0.5)/ACZ(50)+Al₂O₃(45)+硫酸Ba(5)

上層Rh層：Rh(0.4)/ACZ(60)+Al₂O₃(30)+CZ(10)+Pd(2.6g/L)(排ガス上流側上層におけるPd：3.3g/L-上流側の端部から67mm)

比較例1の上層Rh層形成工程において、硝酸Rh、硝酸Pd、Al₂O₃(材料1)、ACZ(材料2)、CZ(材料3)、Al₂O₃系バインダーを投入し懸濁した[スラリー5]を調製した。[スラリー5]を、下層Pd層を塗布した基材の排ガス上流側の端部より流し込み、ブローで不要分を吹き払うことで、下層Pd層表面に材料をコーティングした。その際、コートが基材長に対して67mmとなるように調整した。その後、[スラリー2]を基材の排ガス下流側の端部より17mmの長さになるようにコーティングした。コーティング材料は、基材容量に対して、Rhが0.4g/L、Pdが2.6g/L、Al₂O₃(材料1)が30g/L、ACZ(材料2)が60g/L、CZ(材料3)が10g/Lになる上層Rh層を形成するように調製した。最後に、120に保たれた乾燥機で2時間水分を飛ばした後、電気炉で500℃2時間の焼成を加えた。

40

その際、排ガス上流側の上層Rh層に配置されたPdは3.3g/L-67mmとなる。尚、Pdは上層Rh層の排ガス上流側の端部から67mmの範囲に均一に存在するので

50

、基材表面に相対的に遠い上層の表面から上層の厚さ50%までの層に存在するPd量の割合は50質量%となる。

【0047】

<比較例5>

下層Pd層：Pd(0.5)/ACZ(50)+Al₂O₃(45)+硫酸Ba(5)

上層Rh層：Rh(0.4)/ACZ(60)+Al₂O₃(30)+CZ(10)+Pd(2.6g/L)(Pd:2.6g/L-上流側の端部から84mm)

比較例1の上層Rh層形成工程において、硝酸Rh、硝酸Pd、Al₂O₃(材料1)、ACZ(材料2)、CZ(材料3)、Al₂O₃系バインダーを投入し懸濁した[スラリー6]を調製した。[スラリー6]を、下層Pd層を塗布した基材の排ガス上流側の端部より流し込み、ブローアで不要分を吹き払うことで、下層Pd層表面に材料をコーティングした。その際、コートが基材長に対して84mmとなるように調整した。コーティング材料は、基材容量に対して、Rhが0.4g/L、Pdが2.6g/L、Al₂O₃(材料1)が30g/L、ACZ(材料2)が60g/L、CZ(材料3)が10g/Lになる上層Rh層を形成するように調製した。最後に、120に保たれた乾燥機で2時間水分を飛ばした後、電気炉で500 2時間の焼成を加えた。

その際、上層Rh層に配置されたPdは2.6g/L-84mmとなる。尚、Pdは上層Rh層の排ガス上流側の端部から84mmの範囲に均一に存在するので、基材表面に相対的に遠い上層の表面から上層の厚さ50%までの層に存在するPd量の割合は50質量%となる。

【0048】

<実施例1>

下層Pd層：Pd(0.5)/ACZ(50)+Al₂O₃(45)+硫酸Ba(5)

上層Rh層：Rh(0.4)/ACZ(60)+Al₂O₃(30)+CZ(10)+Pd(2.6g/L(基材全体から算出した触媒担持密度。以下同じ。))(Pd最表面層：11g/L-上流側の端部から20mm(Pdが担持されている20mm以内の部分の基材容量から算出した触媒担持密度をこのように記載する。以下同じ。))

比較例1において、乾燥・焼成した上層Rh層に基材の排ガス上流側の端部より硝酸Pd溶液を吸水させ、ブローアで不要分を吹き払うことで、上層Rh層にPdを担持してPd最表面層とした。その際、Pd最表面層の幅が基材長に対して20mmとなるように調整した。最後に、120に保たれた乾燥機で2時間水分を飛ばした後、電気炉で500 2時間の焼成を加えた。

その際、Pd最表面層に配置されたPdは11g/L-20mm(上層Rh層：2.6g/L)となる。尚、硝酸Pd溶液のpHを1未満とすることにより、表面層に存在するPd量の割合が約65質量%となるように条件を調整した。

【0049】

<実施例2>

下層Pd層：Pd(0.5)/ACZ(50)+Al₂O₃(45)+硫酸Ba(5)

上層Rh層：Rh(0.4)/ACZ(60)+Al₂O₃(30)+CZ(10)+Pd(2.6g/L)(Pd最表面層：11g/L-上流側の端部から20mm)

比較例1において、乾燥・焼成した上層Rh層に基材の排ガス上流側の端部より硝酸Pd溶液を吸水させ、ブローアで不要分を吹き払うことで、上層Rh層にPdを担持してPd最表面層とした。その際、Pd最表面層の幅が基材長に対して20mmとなるように調整した。最後に、120に保たれた乾燥機で2時間水分を飛ばした後、電気炉で500 2時間の焼成を加えた。

その際、Pd最表面層に配置されたPdは11g/L-20mm(上層Rh層：2.6g/L)となる。尚、硝酸Pd溶液のpHを1以上かつ2以下とすることにより、表面層

10

20

30

40

50

に存在するPd量の割合が約85質量%となるように条件を調整した。

【0050】

<実施例3>

下層Pd層：Pd(0.5)/ACZ(50)+Al₂O₃(45)+硫酸Ba(5)

上層Rh層：Rh(0.4)/ACZ(60)+Al₂O₃(30)+CZ(10)
+Pd(2.6g/L)(Pd最表面層：7.4g/L-上流側の端部から30mm)

比較例1において、乾燥・焼成した上層Rh層に基材の排ガス上流側の端部より硝酸Pd溶液を吸水させ、ブローで不要分を吹き払うことで、上層Rh層にPdを担持してPd最表面層とした。その際、Pd最表面層の幅が基材長に対して30mmとなるように調整した。最後に、120に保たれた乾燥機で2時間水分を飛ばした後、電気炉で500

10

2時間の焼成を加えた。
その際、Pd最表面層に配置されたPdは7.4g/L-30mm(上層Rh層：2.6g/L)となる。尚、硝酸Pd溶液のpHを1以上かつ2以下とすることにより、表面層に存在するPd量の割合が約85質量%となるように条件を調整した。

【0051】

<実施例4>

下層Pd層：Pd(0.5)/ACZ(50)+Al₂O₃(45)+硫酸Ba(5)

上層Rh層：Rh(0.4)/ACZ(60)+Al₂O₃(30)+CZ(10)
+Pd(2.6g/L)(Pd最表面層：4.9g/L-上流側の端部から45mm)

比較例1において、乾燥・焼成した上層Rh層に基材の排ガス上流側の端部より硝酸Pd溶液を吸水させ、ブローで不要分を吹き払うことで、上層Rh層にPdを担持してPd最表面層とした。その際、Pd最表面層の幅が基材長に対して45mmとなるように調整した。最後に、120に保たれた乾燥機で2時間水分を飛ばした後、電気炉で500

20

2時間の焼成を加えた。
その際、Pd最表面層に配置されたPdは4.9g/L-45mm(上層Rh層：2.6g/L)となる。尚、硝酸Pd溶液のpHを1以上かつ2以下とすることにより、表面層に存在するPd量の割合が約85質量%となるように条件を調整した。

【0052】

<実施例5>

下層Pd層：Pd(0.5)/ACZ(50)+Al₂O₃(45)+硫酸Ba(5)

上層Rh層：Rh(0.4)/ACZ(60)+Al₂O₃(30)+CZ(10)
+Pd(2.6g/L)(Pd最表面層：3.3g/L-上流側の端部から67mm)

比較例1において、乾燥・焼成した上層Rh層に基材の排ガス上流側の端部より硝酸Pd溶液を吸水させ、ブローで不要分を吹き払うことで、上層Rh層にPdを担持してPd最表面層とした。その際、Pd最表面層の幅が基材長に対して67mmとなるように調整した。最後に、120に保たれた乾燥機で2時間水分を飛ばした後、電気炉で500

30

40

2時間の焼成を加えた。
その際、Pd最表面層に配置されたPdは3.3g/L-67mm(上層Rh層：2.6g/L)となる。尚、硝酸Pd溶液のpHを1以上かつ2以下とすることにより、表面層に存在するPd量の割合が約85質量%となるように条件を調整した。

<実施例6>

下層Pd層：Pd(0.5)/ACZ(50)+Al₂O₃(45)+硫酸Ba(5)

上層Rh層：Rh(0.4)/ACZ(60)+Al₂O₃(30)+CZ(10)
+Pd(2.6g/L)(Pd最表面層：2.6g/L-上流側の端部から84mm)

比較例1において、乾燥・焼成した上層Rh層に基材の排ガス上流側の端部より硝酸Pd溶液を吸水させ、ブローで不要分を吹き払うことで、上層Rh層にPdを担持してP

50

d最表面層とした。その際、Pd最表面層の幅が基材長に対して84mmとなるように調整した。最後に、120℃に保たれた乾燥機で2時間水分を飛ばした後、電気炉で500℃2時間の焼成を加えた。

その際、Pd最表面層に配置されたPdは2.6g/L-84mm(上層Rh層:2.6g/L)となる。尚、硝酸Pd溶液のpHを1以上かつ2以下とすることにより、表面層に存在するPd量の割合が約85質量%となるように条件を調整した。

【0053】

<II.触媒の評価方法>

[II-1.物性評価]

物性評価は、各触媒(耐久試験後)を所定のサイズに切り出し、樹脂埋め後、研磨、Au蒸着し、FE-EPMA(JXA-8530F JEO製)を用いて行った。

10

具体的には、表面層に存在するPd量の割合は、FE-EPMAで触媒コート層を観察し、触媒コート層断面の厚さ方向に対してPdのライン分析を行い、Pd最表面層にあるPd量と、表面から上層の厚さ50%までの範囲にあるPd元素を積算することにより得た上層の上半分にあるPd量とから算出した。

【0054】

[II-2.耐久試験]

各触媒について、実際のエンジンを用いて耐久試験を実施した。具体的には、各触媒をV型8気筒エンジンの排気系にそれぞれ装着し、触媒床温950℃で50時間にわたり、ストイキ及びブリーンの各雰囲気での排ガスを一定時間ずつ繰り返して流すことにより行った。

20

【0055】

[II-3.性能評価]

各触媒の活性をL4エンジンを用いて評価した。

(1)暖機性評価(W.U.):空燃比(A/F)14.4の排ガスを供給し、Ga条件(Ga=16g/s)での入りガスを導入し、HCがT50(50%浄化率)に達するまでの時間を評価した。

(2)温度特性評価:空燃比(A/F)14.4の排ガスを供給し、高Ga条件(Ga=35g/s)での昇温特性(~500℃)を評価した。入りガス温度が500℃となった際の、浄化率により触媒活性を評価した。

30

【0056】

<III.触媒の評価結果>

上記[II-1.物性評価]及び[II-3.性能評価]により得られた各触媒の評価結果を表1に示す。

【0057】

【表 1】

No	上層におけるPdの添加位置	上層におけるPd最表面層の幅(mm)	表面層に存在するPd量の割合(質量%)	暖機性	
				T50-HC(秒)	HC浄化率(%)
1	比較例 1	-	0	19.5	500°C 71.8
2	比較例 2	20	50	13.8	76.0
3	比較例 3	45	50	14.8	81.9
4	比較例 4	67	50	15.1	82.9
5	比較例 5	84	50	15.5	83.1
6	実施例 1	20	65	12.4	79.2
7	実施例 2	20	84	12.0	80.8
8	実施例 3	30	84	12.1	83.5
9	実施例 4	45	84	13.2	85.1
10	実施例 5	67	84	14.4	86.7
11	実施例 6	84	84	14.9	86.9

【0058】

耐久試験後の実施例 1 - 2 及び比較例 1 - 2 の触媒についての、表面層に存在する Pd

10

20

30

40

50

量の割合とHC50%浄化率に達するまでの時間との関係を図2に示す。図2より、上層にPdを添加することにより暖機性が向上し、表面層に存在するPd量の割合が増えるほど暖機性が向上することがわかる。

【0059】

耐久試験後の実施例2-6及び比較例2-5の触媒についての、Pd最表面層の幅とHC50%浄化率に達するまでの時間との関係を図3に示す。図3より、Pd最表面層の幅が短いほど暖機性が向上し、また表面層に存在するPd量の割合が多い実施例に係る触媒は対応する比較例に対して暖機性が向上することがわかる。

【0060】

耐久試験後の実施例2-6及び比較例2-5の触媒についての、Pd最表面層の幅とHC浄化率との関係を図4に示す。図4より、Pd最表面層の幅が長いほどHC浄化能が向上し、また表面層に存在するPd量の割合が多い実施例に係る触媒は対応する比較例に対してHC浄化能が向上することがわかる。

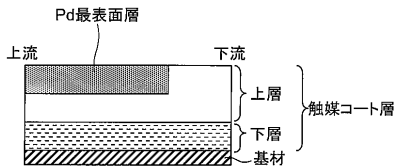
【産業上の利用可能性】

【0061】

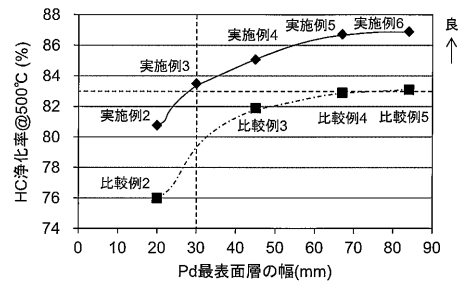
本発明の排ガス浄化用触媒は、特に自動車排ガス浄化用触媒に好ましく適用できる。

10

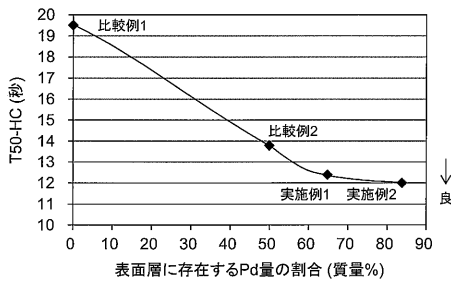
【図1】



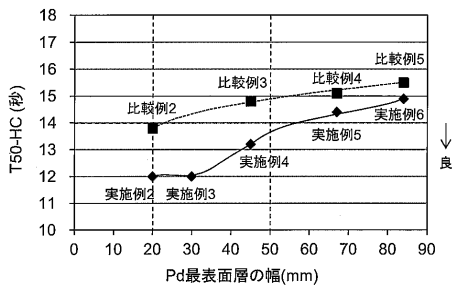
【図4】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
F 0 1 N 3/10 A
F 0 1 N 3/28 Q

(72)発明者 大橋 達也
静岡県掛川市千浜7800番地 株式会社キャタラー内
(72)発明者 大石 隼輔
静岡県掛川市千浜7800番地 株式会社キャタラー内
(72)発明者 太田 貴也
静岡県掛川市千浜7800番地 株式会社キャタラー内

審査官 若土 雅之

(56)参考文献 特表2010-501337(JP,A)
特開平10-328566(JP,A)
特開2015-009163(JP,A)
特開2004-209324(JP,A)
特開平11-123306(JP,A)
特開平06-190283(JP,A)
特開2002-035585(JP,A)
国際公開第2007/040248(WO,A1)
特開平01-107847(JP,A)
特開2007-105583(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B 0 1 D 5 3 / 7 3
5 3 / 8 6 - 5 3 / 9 0
5 3 / 9 4
5 3 / 9 6
B 0 1 J 2 1 / 0 0 - 3 8 / 7 4