

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4858463号
(P4858463)

(45) 発行日 平成24年1月18日(2012.1.18)

(24) 登録日 平成23年11月11日(2011.11.11)

(51) Int. Cl.	F I		
B O 1 J 23/63 (2006.01)	B O 1 J 23/56	3 O 1 A	
B O 1 J 37/03 (2006.01)	B O 1 J 37/03	Z A B B	
B O 1 J 37/08 (2006.01)	B O 1 J 37/08		
B O 1 J 37/02 (2006.01)	B O 1 J 37/02	1 O 1 C	
F O 1 N 3/10 (2006.01)	F O 1 N 3/10	A	
請求項の数 7 (全 22 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号	特願2008-48163 (P2008-48163)	(73) 特許権者	000003137
(22) 出願日	平成20年2月28日(2008.2.28)		マツダ株式会社
(65) 公開番号	特開2008-290065 (P2008-290065A)		広島県安芸郡府中町新地3番1号
(43) 公開日	平成20年12月4日(2008.12.4)	(74) 代理人	100077931
審査請求日	平成22年3月29日(2010.3.29)		弁理士 前田 弘
(31) 優先権主張番号	特願2007-118105 (P2007-118105)	(74) 代理人	100110939
(32) 優先日	平成19年4月27日(2007.4.27)		弁理士 竹内 宏
(33) 優先権主張国	日本国(JP)	(74) 代理人	100110940
			弁理士 嶋田 高久
		(74) 代理人	100113262
			弁理士 竹内 祐二
		(74) 代理人	100115059
			弁理士 今江 克実
		(74) 代理人	100115691
			弁理士 藤田 篤史
最終頁に続く			

(54) 【発明の名称】 排気ガス浄化用触媒およびその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

担体上にCe及びZrを含有する酸素吸蔵材とアルミナと触媒金属とを含有する触媒層を備えた排気ガス浄化用触媒において、

上記酸素吸蔵材の一次粒子と上記アルミナの一次粒子とが凝集して複合酸化物粒子が形成されており、

上記触媒金属として、上記Ce及びZrと共に上記酸素吸蔵材粒子を構成するように該粒子にドーブされて該粒子の表面に露出しているPdと、上記酸素吸蔵材粒子及び上記アルミナ粒子各々の表面に固着しているPdとを備えていることを特徴とする排気ガス浄化用触媒。

【請求項2】

請求項1において、

上記酸素吸蔵材粒子にドーブされたPd量と、上記酸素吸蔵材粒子及び上記アルミナ粒子各々の表面に固着しているPd量との合計量の中で、上記酸素吸蔵材粒子にドーブされたPd量が占めるドーブ比率が1質量%以上60質量%以下であることを特徴とする排気ガス浄化用触媒。

【請求項3】

請求項1において、

上記酸素吸蔵材粒子にドーブされたPd量と、上記酸素吸蔵材粒子及び上記アルミナ粒子各々の表面に固着しているPd量との合計量の中で、上記酸素吸蔵材粒子にドーブさ

れたPd量が占めるドーブ比率が5質量%以上40質量%以下であることを特徴とする排気ガス浄化用触媒。

【請求項4】

請求項1乃至請求項3のいずれか一において、

上記複合酸化物粒子は、 $(Ce + Zr) / Al$ のモル比が0.08以上0.97以下であることを特徴とする排気ガス浄化用触媒。

【請求項5】

請求項1乃至請求項4のいずれか一において、

上記複合酸化物粒子を含有する触媒層に加えて、Rhを含有する触媒層を備え、

上記複合酸化物粒子を含有する触媒層は、上記Rhを含有する触媒層よりも上記担体表面に近い下層に配置されていることを特徴とする排気ガス浄化用触媒。

10

【請求項6】

請求項5において、

上記Rhを含有する触媒層には、さらにPtが含まれていることを特徴とする排気ガス浄化用触媒。

【請求項7】

Ce及びZrを含有する酸素吸蔵材とアルミナと触媒金属とを含有する排気ガス浄化用触媒の製造方法であって、

Ce、Zr及びPdの共沈水酸化物とAl水酸化物との混合物を焼成することによって、Ce、Zr及びPdを含有し且つ少なくとも一部のPdが表面に露出した酸素吸蔵材の一次粒子とアルミナの一次粒子とが凝集してなる複合酸化物粒子を調製する工程と、

20

上記複合酸化物粒子にPd溶液を接触させることによって、上記酸素吸蔵材粒子及び上記アルミナ粒子各々の表面にPdを固着させる工程とを備えていることを特徴とする排気ガス浄化用触媒の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、排気ガス浄化用触媒およびその製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

エンジンからの排気ガスを浄化するための排気ガス浄化触媒には、酸素吸蔵放出能を有するセリア、或いはCeZr複合酸化物等が使われている。このような酸素吸蔵材は、三元触媒に使用されるときは、該触媒のA/Fウインドウを広げる作用を発揮し、排気ガスのA/Fが理論A/Fから少しずれたときでも、該触媒によるHC（炭化水素）、CO（一酸化炭素）、NOx（窒素酸化物）の浄化を可能とする。また、上記酸素吸蔵材は、希薄燃焼するディーゼルエンジン用の酸化触媒に使用されるときは、吸蔵した酸素を活性酸素として放出することにより、その触媒機能を高める。

30

【0003】

上記CeZr複合酸化物は、セリアに比べて耐熱性が高いものの、同じく排気ガス浄化用触媒材であるアルミナと比べると耐熱性が低いことが知られている。耐熱性が低いとは、例えば1000程度の高温排気ガスに長時間晒されると結晶構造が変化したり、比表面積が小さくなったり、或いは粒子同士が凝集したりすることを意味する。

40

【0004】

この問題に対して、CeZr複合酸化物にCe以外の希土類金属を添加するとともに、該セリアとは実質的に固溶しないアルミナを複合化し、これに触媒金属を後担持することが知られている（特許文献1、2参照）。

【0005】

また、特許文献3には、触媒金属、Al、Ce及びZrの塩を含む溶液にアルカリ性溶液を添加することによって、それら金属成分を共沈させ、その共沈物を乾燥・焼成することによって、触媒金属を含有する複合酸化物を生成することが記載されている。

50

【0006】

特許文献4には、Ce、Zr及びPdの塩を含む溶液にアンモニア水を添加することによって、それら金属成分を共沈させ、その共沈物を乾燥・焼成することにより、触媒活性物質を得ること、並びにこの触媒活性物質粉末とアルミナとを脱イオン水に投入し、湿式粉碎してスラリーとし、これをハニカム担体にコートして排気ガス浄化用触媒とすることが記載されている。

【特許文献1】特開2000-271480号公報

【特許文献2】特開2005-224792号公報

【特許文献3】特開平10-182155号公報

【特許文献4】特開2000-300989号公報

10

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

上記特許文献1, 2に記載されている触媒の場合、触媒金属がアルミナ、セリア及びジルコニアを含有する複合酸化物の表面に後担持されるものであるため、高温排気ガスに晒されると触媒金属がシンタリングするという問題がある。これに対して、上記特許文献3に記載されている触媒の場合、触媒金属をAl、Ce及びZrと共に沈殿させることから、得られる複合酸化物に触媒金属が複合化された状態になり、触媒金属のシンタリングを生じ難くなる。

【0008】

20

ところが、本願発明者が特許文献3に記載された複合酸化物についてさらに詳しく検討したところ、触媒金属として特許文献4に記載されているPdを採用した場合、このPdはCeとZrとの複合酸化物の表面には存在するが、アルミナ表面には存在しないこと(Pdがアルミナに完全に固溶してしまい、アルミナ表面に露出していないこと)がわかった。

【0009】

このため、アルミナ側に含まれているPdが触媒として有効に機能しないことから、Pdの一部が無駄になり、また、アルミナは単にCeZr複合酸化物粒子同士の凝集を抑制する働きをするに過ぎず、Pdを担持するサポート材として有効に利用できていないことになる。

30

【0010】

そこで本発明は、Ce及びZrを含有する酸素吸蔵材とアルミナと触媒金属Pdとを含有する排気ガス浄化用触媒に関し、アルミナによって酸素吸蔵材の耐熱性向上を図ること、該アルミナをPdのサポート材として有効に利用すること、並びにPdを排気ガスの浄化、特にHC及びCOの酸化に有効に利用することを課題とする。

【課題を解決するための手段】

【0011】

本発明では、上記課題を解決するために、アルミナと酸素吸蔵材とを複合化させた複合酸化物とする一方、触媒金属としてのPdは、酸素吸蔵材に複合化させてその表面に露出させるとともに、アルミナ及び酸素吸蔵材の表面に後担持させるようにした。

40

【0012】

まず、請求項1に係る発明は、担体上にCe及びZrを含有する酸素吸蔵材とアルミナと触媒金属とを含有する触媒層を備えた排気ガス浄化用触媒において、

上記酸素吸蔵材の一次粒子と上記アルミナの一次粒子とが凝集して複合酸化物粒子が形成されており、

上記触媒金属として、上記Ce及びZrと共に上記酸素吸蔵材粒子を構成するように該粒子にドーブされて該粒子の表面に露出しているPdと、上記酸素吸蔵材粒子及び上記アルミナ粒子各々の表面に固着しているPdとを備えていることを特徴とする。

【0013】

すなわち、Pdが酸化触媒として有用であることは従来より知られており、特にPd

50

が酸化された状態にあるとき、その酸化触媒機能が高くなる。しかし、排気ガスの空燃比がリッチになると、H C や C O を酸化するための酸素濃度が低下するとともに、P d が金属状態に還元されて、該 P d の酸化触媒機能が低下する傾向がある。

【 0 0 1 4 】

重要な点の一つは、本発明では、空燃比がリッチになったときでも、P d は、酸素吸蔵材から放出される酸素によって、酸化触媒機能が高い酸化状態を保ち易くなることである。その結果、空燃比リッチ時の H C 及び C O の浄化性能が高くなる。換言すれば、三元触媒のケースでは、その空燃比ウィンドウがリッチ側に拡大される。

【 0 0 1 5 】

別の重要な点は、上記酸素吸蔵材に P d がドーブされていることによって、この酸素吸蔵材の酸素吸蔵放出能が良くなることである。

10

【 0 0 1 6 】

しかし、P d を酸素吸蔵材にドーブすると、この酸素吸蔵材の粒子表面に露出する P d 量は少なくなる。特に、C e、Z r 及び P d の共沈水酸化物と A l 水酸化物との混合物を焼成することによって、酸素吸蔵材の一次粒子とアルミナの一次粒子とが凝集した複合酸化物粒子を形成するケースでは、P d がアルミナに固溶するため、酸素吸蔵材粒子表面に露出する P d 量が少なくなる。これでは、P d を排気ガス浄化、特に H C 及び C O の酸化に有効に利用することができない。

【 0 0 1 7 】

この点に関し、本発明で重要なことは、P d の全量を酸素吸蔵材粒子にドーブするのではなく、一部の P d を当該ドーブに供し、P d の残部は、酸素吸蔵材粒子及びアルミナ粒子各々の表面に固着させたことである。これにより、アルミナが P d のサポート材として有効に利用されるとともに、酸素吸蔵材側に担持された P d と、アルミナ側に担持された P d とによって、排気ガス浄化性能を効果的に高めることができる。

20

【 0 0 1 8 】

また、上記複合酸化物粒子においては、アルミナ粒子が立体障害となって酸素吸蔵材粒子同士のシンタリングが抑制される。また、酸素吸蔵材粒子の表面に露出している P d は該酸素吸蔵粒子にドーブされて一体となっているから、該 P d のシンタリングも抑制される。

【 0 0 1 9 】

C e 及び Z r を含有する酸素吸蔵材粒子には、P d の他、C e 以外の 3 価の希土類金属、例えば L a、Y、N d 等をドーブするようにしてもよい。その場合、この希土類金属のドーブ量は、P d を除く複合酸化物粒子の 0 . 6 モル%以上 4 . 0 モル%以下とすればよい。

30

【 0 0 2 0 】

請求項 2 に係る発明は、請求項 1 において、

上記酸素吸蔵材粒子にドーブされた P d 量と、上記酸素吸蔵材粒子及び上記アルミナ粒子各々の表面に固着している P d 量との合計量の中で、上記酸素吸蔵材粒子にドーブされた P d 量が占めるドーブ比率が 1 質量%以上 6 0 質量%以下であることを特徴とする。

【 0 0 2 1 】

すなわち、酸素吸蔵材粒子にドーブされた P d は、その全てが当該粒子表面に露出するのではなく、その一部の P d のみが露出することになる。従って、酸素吸蔵材粒子表面に露出して触媒金属として有効に働く P d を得るためには、上記ドーブ比率を 1 質量%以上にすることが好ましい。また、P d ドーブ量の増大による酸素吸蔵材の酸素吸蔵放出能の向上にも限界があり、過剰にドーブされた P d は無駄になる。さらに、P d ドーブ比率が高くなると、それだけ酸素吸蔵材粒子表面及びアルミナ粒子表面に担持される P d 量が少なくなる。よって、酸素吸蔵材側に担持された P d とアルミナ側に担持された P d とによって、排気ガス浄化性能を効果的に高めるには、上記ドーブ比率を 6 0 質量%以下とすることが好ましい。さらに好ましいのは上記ドーブ比率の上限を 5 0 質量%とすることである。

40

50

【 0 0 2 2 】

請求項 3 に係る発明は、請求項 1 において、

上記酸素吸蔵材粒子にドーブされた P d 量と、上記酸素吸蔵材粒子及び上記アルミナ粒子各々の表面に固着している P d 量との合計量の中で、上記酸素吸蔵材粒子にドーブされた P d 量が占めるドーブ比率が 5 質量% 以上 4 0 質量% 以下であることを特徴とする。

【 0 0 2 3 】

従って、上記請求項 2 に係る発明の説明から明らかなように、酸素吸蔵材の酸素吸蔵放出能を高めながら、排気ガス浄化性能を高める上でより有利になる。

【 0 0 2 4 】

請求項 4 に係る発明は、請求項 1 乃至請求項 3 のいずれか一において、

上記複合酸化物粒子は、(C e + Z r) / A l のモル比が 0 . 0 8 以上 0 . 9 7 以下であることを特徴とする。

【 0 0 2 5 】

このようにアルミナの比率を大きくすることにより、当該アルミナ粒子を立体障害として有効に利用することができ、酸素吸蔵粒子のシンタリングを抑制する上で有利になる。

【 0 0 2 6 】

請求項 5 に係る発明は、請求項 1 乃至請求項 4 のいずれか一において、

上記複合酸化物粒子を含有する触媒層に加えて、R h を含有する触媒層を備え、

上記複合酸化物粒子を含有する触媒層は、上記 R h を含有する触媒層よりも上記担体表面に近い下層に配置されていることを特徴とする。

【 0 0 2 7 】

すなわち、R h は排気ガス中の N O x の還元の有効に働くものの、P d と反応して合金化し易く、それによって触媒活性が低下する。また、R h は、P d とは違って、酸化された状態よりもメタル状態（還元された状態）にあるときに、N O x の還元浄化性能が高い。しかし、この酸化状態が好ましい P d と、メタル状態が好ましい R h とが近接していると、この両触媒金属が互い影響しあって各々の電子状態が不安定になり、活性の低下を招く。

【 0 0 2 8 】

これに対して、本発明では、P d 及び R h を互いに別個の触媒層に配置しているから、この両触媒金属同士の反応による触媒活性の低下が防止されるとともに、各々が好ましい電子状態を保ち易くなる。また、P d は、劣化し易く、イオウ被毒やリン被毒を生じ易いが、本発明では、P d を下層の触媒層に配置したから、上層の R h を含有する触媒層によって P d が保護され、上記熱劣化及び被毒の問題が軽減される。

【 0 0 2 9 】

請求項 6 に係る発明は、請求項 5 において、

上記 R h を含有する触媒層には、さらに P t が含まれていることを特徴とする。

【 0 0 3 0 】

すなわち、P t も、R h と同じく、メタル状態にあるときに良好な触媒活性を示す。そこで、P t については、P d を含有する触媒層とは別個の触媒層、つまり、上記 R h を含有する触媒層に配置するようにした。この場合、P t と R h とは、共にメタル状態にあるときに良好な触媒活性を示すから、両触媒金属間で好ましくない相互作用を生ずるおそれは少ない。

【 0 0 3 1 】

請求項 7 に係る発明は、C e 及び Z r を含有する酸素吸蔵材とアルミナと触媒金属とを含有する排気ガス浄化用触媒の製造方法であって、

C e 、 Z r 及び P d の共沈水酸化物と A l 水酸化物との混合物を焼成することによって、C e 、 Z r 及び P d を含有し且つ少なくとも一部の P d が表面に露出した酸素吸蔵材の一次粒子とアルミナの一次粒子とが凝集してなる複合酸化物粒子を調製する工程と、

上記複合酸化物粒子に P d 溶液を接触させることによって、上記酸素吸蔵材粒子及び

10

20

30

40

50

上記アルミナ粒子各々の表面にPdを固着させる工程とを備えていることを特徴とする。

【0032】

これにより、酸素吸蔵材の一次粒子とアルミナの一次粒子とが凝集して複合酸化物粒子が形成され、Pdの一部はCe及びZrと共に上記酸素吸蔵材粒子を構成するように該粒子にドーブされ、Pdの残部は酸素吸蔵材粒子及びアルミナ粒子各々の表面に固着し、さらにドーブされたPdの一部が酸素吸蔵材粒子の表面に露出している触媒材が得られる。

【0033】

上記Ce、Zr及びPdの共沈水酸化物は、Ce、Zr及びPdの各塩を混合してなる溶液を攪拌しながら、これに塩基性溶液を加えることによって得ることができる。塩基性溶液としては、アンモニア水の場合はPd水酸化物を生じ難いことから、NaOHやKOH、 Na_2CO_3 、 K_2CO_3 等を用いることが好ましい。

【0034】

上記Ce、Zr及びPdの共沈水酸化物とAl水酸化物とは別個に調製して混合してもよい。しかし、Al塩の溶液にアンモニア水を添加してAl水酸化物の沈殿を得た場合には、その溶液に、NaOH又はKOH等の塩基性溶液と、上記Ce、Zr及びPdの各塩を含む混合溶液とを同時に添加することによって酸素吸蔵材前駆体である共沈水酸化物を生成すると、該共沈水酸化物とAl水酸化物とがよく混じり合った混合物を得ることができる。

【0035】

或いは、上記Al水酸化物の沈殿を生じた溶液に、NaOH又はKOH等の塩基性溶液を添加した後、上記Ce、Zr及びPdの各塩を含む混合溶液を添加することによって酸素吸蔵材前駆体である共沈水酸化物を生成すると、該共沈水酸化物とAl水酸化物とがよく混じり合った混合物を得ることができる。

【0036】

また、Al塩の溶液にNaOH水溶液を添加してAl水酸化物の沈殿を得た場合には、その溶液に、上記Ce、Zr及びPdの各塩を含む混合溶液を添加した後、NaOH又はKOH等の塩基性溶液を添加してもよい。或いは、上記Al水酸化物の沈殿を得た溶液に、上記Ce、Zr及びPdの各塩を含む混合溶液と、NaOH又はKOH等の塩基性溶液とを同時に添加してもよい。

【0037】

酸素吸蔵材粒子表面及びアルミナ粒子表面へのPdの固着は、蒸発乾固法を採用することができ、あるいは、複合酸化物粉末にPd溶液を含浸させて乾燥・焼成するようにしてもよい。

【0038】

上記酸素吸蔵材にCe以外の3価の希土類金属をドーブする場合には、Ce、Zr及びPdの各塩にCe以外の3価の希土類金属の塩を加えた混合溶液を調製するようによればよい。

【発明の効果】

【0039】

以上のように請求項1に係る発明によれば、Ce及びZrを含有する酸素吸蔵材の一次粒子とアルミナの一次粒子とが凝集して複合酸化物粒子が形成されており、触媒金属として、上記Ce及びZrと共に上記酸素吸蔵材粒子を構成するように該粒子にドーブされて該粒子の表面に露出しているPdと、酸素吸蔵材粒子及びアルミナ粒子各々の表面に固着しているPdとを備えているから、酸素吸蔵材粒子の酸素吸蔵放出能を高めて、Pdを触媒活性が高い酸化状態にすることができ、酸素吸蔵材側に担持されたPdとアルミナ側に担持されたPdとによって、排気ガス浄化性能を効果的に高めることができる。しかも、酸素吸蔵材粒子及びPdのシタリングが抑制される、すなわち、触媒の耐熱性が高くなる。

【0040】

請求項 2 に係る発明によれば、Pd のドーブ比率が 1 質量% 以上 60 質量% 以下であるから、また、請求項 3 に係る発明によれば、Pd のドーブ比率が 5 質量% 以上 40 質量% 以下であるから、排気ガス浄化性能を高める上で有利になる。

【0041】

請求項 4 に係る発明によれば、複合酸化物粒子は $(Ce + Zr) / Al$ のモル比が 0.08 以上 0.97 以下であるから、アルミナ粒子を立体障害として有効に利用して酸素吸蔵粒子のシンタリングを抑制する上で有利になる。

【0042】

請求項 5 に係る発明によれば、上記複合酸化物粒子を含有する触媒層に加えて、Rh を含有する触媒層を備え、上記複合酸化物粒子を含有する触媒層は、上記 Rh を含有する触媒層よりも上記担体表面に近い下層に配置されているから、Pd と Rh との合金化が防止され、この両触媒金属が触媒活性の高い状態を保ち、排気ガスの浄化に有利になるとともに、Pd の熱劣化及び被毒の問題が軽減される。

【0043】

請求項 6 に係る発明によれば、上記 Rh を含有する触媒層は、さらに Pt を含有するから、Pd、Rh 及び Pt 各々が触媒活性の高い状態を保ち、排気ガスの浄化に有利になる。

【0044】

請求項 7 に係る発明によれば、Ce、Zr 及び Pd の共沈水酸化物と Al 水酸化物との混合物を焼成することによって、Ce、Zr 及び Pd を含有し且つ少なくとも一部の Pd が表面に露出した酸素吸蔵材の一次粒子とアルミナの一次粒子とが凝集してなる複合酸化物粒子を調製する工程と、この複合酸化物粒子に Pd 溶液を接触させることによって、上記酸素吸蔵材粒子及び上記アルミナ粒子各々の表面に Pd を固着させる工程とを備えているから、請求項 1 に係るドーブ Pd と表面担持 Pd とを有する複合酸化物粒子よりなる排気ガス浄化用触媒材が得られる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0045】

以下、本発明の実施形態を図面に基づいて説明する。尚、以下の好ましい実施形態の説明は、本質的に例示に過ぎず、本発明、その適用物或いはその用途を制限することを意図するものではない。

【0046】

< 排気ガス浄化用触媒材の構成 >

図 1 は本発明に係る排気ガス浄化用触媒材を模式的に示す。この触媒材は、同図に示すように、酸素吸蔵材（同図では、CeZrLaY 複酸化物を例示している。）の一次粒子とアルミナ（同図では、La-アルミナを例示している。）の一次粒子とが凝集してなる複合酸化物粒子（二次粒子）を備えている。その酸素吸蔵材粒子には、Ce 及び Zr と共に当該粒子を構成するように Pd がドーブされていて、その少なくとも一部の Pd が粒子表面に露出している。また、上記酸素吸蔵材粒子及び上記アルミナ粒子各々には、Pd が後担持されていて、この後担持 Pd がそれら粒子の表面に固着している。

【0047】

< 排気ガス浄化用触媒の製造方法 >

図 2 に上記排気ガス浄化用触媒の製造方法を工程順に示す。Al 塩としての硝酸 Al の水溶液に、これを攪拌しながら、塩基性溶液としてアンモニア水又は NaOH 水溶液を添加する。これにより、アルミナ粒子の前駆体である水酸化 Al の沈殿を生ずる。

【0048】

この沈殿を生じた溶液に、塩基性溶液として NaOH 水溶液を添加した後、Ce 塩、Zr 塩及び Pd 塩の各水溶液を添加して混合する。必要に応じて、La、Y、Nd 等の他の 3 価の希土類金属塩の溶液を添加して混合する。これにより、Ce、Zr 及び Pd（さらには La、Y 及び Nd 等）の各水酸化物が共に沈殿し、この共沈物と上記水酸化 Al との混合物が得られる。共沈物の生成にあたっては、上記混合溶液は室温から 80 程度の

10

20

30

40

50

温度とすればよく、また、塩基性溶液添加後の溶液のpHは9～12程度になるようにすればよい。

【0049】

得られた混合沈殿物を複数回水洗し、乾燥・焼成を行なう。乾燥は150～250程度の温度で数時間ないし十数時間、焼成は450～600程度の温度で数時間ないし十数時間行なえばよい。これにより、Ce及びZrを含有し且つPdがドーブされ、該ドーブPdうちの少なくとも一部のPdが表面に露出した酸素吸蔵材の一次粒子と、アルミナの一次粒子とが凝集してなる複合酸化物の粉末が得られる。

【0050】

次に上記複合酸化物の粉末にPd塩の水溶液を添加し、蒸発乾固を行なう(Pdの後担持)。これにより、上記酸素吸蔵材粒子及び上記アルミナ粒子各々の表面にPdが固着される。そして、乾固物を粉碎して触媒粉末(排気ガス浄化用触媒材)とする。

10

【0051】

しかる後、上記触媒粉末をハニカム担体にウォッシュコートする。すなわち、上記触媒粉末にバインダ及び水を合わせてスラリーを作る。その際、必要に応じて、アルミナ、その他の酸化物粉末、さらには他の触媒粉末を添加する。そうして、このスラリーにハニカム担体を浸漬して引き上げ、余分に付着したスラリーを除去し、乾燥・焼成を行なうことにより、ハニカム担体に触媒層が形成された排気ガス浄化用触媒(ハニカム触媒)を得る。この乾燥は150～200程度の温度で数時間、焼成は450～600程度の温度で数時間行なえばよい。

20

【0052】

ハニカム担体に複数の触媒層を層状に設けるには、複数種類の触媒粉末を適宜の順番ではハニカム担体にウォッシュコートすればよい。

【0053】

<実施形態1>

本実施形態は、バインダ以外には図1に示す触媒材のみを用いて調製した排気ガス浄化用触媒に関する。

【0054】

- 実施例 -

図2に示す排気ガス浄化用触媒の製造方法により、実施例に係るハニカム触媒を調製した。原料塩としては、硝酸アルミニウム9水和物、硝酸セリウム(III)6水和物、オキシ硝酸ジルコニウム2水和物、硝酸ランタン、硝酸イットリウム、硝酸パラジウムを採用した。複合酸化物粒子を得るための乾燥条件は200×12時間とし、焼成条件は500×10時間とした。得られた複合酸化物粒子のPdを除く組成比はCeO₂:ZrO₂:La₂O₃:Y₂O₃:Al₂O₃=11.0:8.0:1.0:0.4:79.6(質量%)であり、この複合酸化物粒子のPdドーブ量は0.1質量%である。また、蒸発乾固によるPdの後担持量は0.4質量%である。すなわち、当該触媒材はPdドーブ比率が20%の複合型触媒材である。

30

【0055】

ハニカム担体に付着させたスラリーの焼成条件は500×2時間とした。ハニカム担体1L当たりの複合酸化物粉末の担持量は80g/Lとした。従って、該担体のPd担持量はドーブPd及び後担持Pd合わせて0.4g/Lである。また、バインダとしてはZrバインダを採用し、バインダ量は8.9g/Lとした。

40

【0056】

- 比較例 -

上記6種類の原料塩の水溶液を混合し、これにNaOH水溶液を添加して全成分を共沈させた。共沈物の水洗、乾燥及び焼成を実施例における複合酸化物粒子の調製と同じ条件で行ない、得られた複合酸化物粒子をハニカム担体を実施例と同じ条件で担持させた。複合酸化物粒子はCeO₂:ZrO₂:La₂O₃:Y₂O₃:Al₂O₃=11.0:8.0:1.0:0.4:79.6(質量%)であり、Pdドーブ量は0.5質量%であ

50

る。蒸発乾固によるPdの後担持量は零である。ハニカム担体に対する複合酸化物粉末の担持量は80 g/L、Pd担持量は0.4 g/L、バインダ量は8.9 g/Lである。

【0057】

- ライトオフ性能の評価 -

上記実施例及び比較例のハニカム触媒について、熱エージング（大気雰囲気，1000 × 24時間）を施した後、モデル排気ガス流通反応装置にセットし、プリコンディショニングを行なった後、ライトオフ温度T50（ ）を測定した。プリコンディショニングは、A/F = 14.7のモデル排気ガス（表1参照）を空間速度120000/hで触媒に流しながら、ガス温度を30 /分の速度で室温から上昇させていき、600 の温度で20分間保持する、というものである。

10

【0058】

ライトオフ性能評価用のモデル排気ガスはA/F = 14.7 ± 0.9とした。すなわち、A/F = 14.7のメインストリームガスを定常的に流しつつ、所定量の変動用ガスを1Hzでパルス状に添加することにより、A/Fを±0.9の振幅で強制的に振動させた。A/F = 14.7、A/F = 13.8及びA/F = 15.6のときのガス組成を表1に示す。また、空間速度SVは60000/h、昇温速度は30 /分とした。

【0059】

【表1】

A / F	13.8	14.7	15.6
C ₃ H ₆ (ppm)	541	555	548
CO (%)	2.35	0.60	0.59
NO (ppm)	975	1000	980
CO ₂ (%)	13.55	13.90	13.73
H ₂ (%)	0.85	0.20	0.20
O ₂ (%)	0.58	0.60	1.85
H ₂ O (%)	10	10	10

20

30

【0060】

T50（ ）は、モデル排気ガス温度の上昇により、触媒下流で検出されるガスの各成分（HC、CO及びNO_x）濃度が、触媒に流入するガスの各成分（HC、CO及びNO_x）濃度の半分になった時点（すなわち浄化率が50%になった時点）の触媒入口ガス温度であって、触媒の低温浄化性能を表すものである。結果を表2に示す。

【0061】

【表2】

	ライトオフ温度 T50		
	HC	CO	NO _x
実施例	298℃	309℃	331℃
比較例	312℃	321℃	350℃

40

【0062】

実施例触媒は、HC、CO及びNO_xのいずれに関しても、ライトオフ温度T50が

50

比較例触媒よりも十数 低くなっている。この理由について、図 3 及び図 4 に基いて検討する。

【 0 0 6 3 】

図 3 は 5 質量 % の L a を含有する L a - アルミナに P d を蒸発乾固によって担持させた P d 後担持ケース (P d 後担持 A l / L a) と、 L a 、 A l 及び P d の各硝酸塩の混合溶液に N a O H 水溶液を添加し、共沈物の水洗、乾燥及び焼成した P d 共沈ケース (P d / A l / L a) とについて、表面 P d 濃度を X P S (X 線光電子分光) 分析により測定した結果を示す。

【 0 0 6 4 】

図 4 は C e 、 Z r 、 L a 及び Y の各硝酸塩の混合溶液に N a O H 水溶液を添加し、共沈物の水洗、乾燥及び焼成することによって得た C e Z r L a Y 複合酸化物に P d を蒸発乾固によって担持させた P d 後担持ケースと、上記混合溶液に P d 硝酸塩を添加し同様の共沈法によって C e Z r L a Y P d 複合酸化物を得た P d 共沈ケースとについて、表面 P d 濃度を X P S 分析により測定した結果を示す。

10

【 0 0 6 5 】

図 3 によれば、 P d 後担持ケースではアルミナ表面に P d が存在していることが認められるものの、 P d 共沈ケースではアルミナ表面には P d の存在が認められない。これは、共沈法を採用すると、 P d はアルミナに完全に固溶してしまい、アルミナ表面には殆ど露出しない結果と考えられる。図 4 によれば、 P d 後担持ケース及び P d 共沈ケースのいずれにおいても、当該複合酸化物粒子表面に P d が略同程度存在していることが認められた。

20

【 0 0 6 6 】

従って、上記ライトオフ性能の評価テストにおいて、比較例触媒のライトオフ性能が実施例触媒に比べて低くなっている原因の一つは、アルミナ表面に P d が実質的に存在しないことにある、すなわち、 P d の分散性が低くなっている、触媒金属として有効に働く P d 量が少なくなっている、アルミナが触媒金属の担持材として有効に働いていない、ことにあるといえることができる。換言すれば、実施例触媒は、アルミナが P d の担持材として有効に利用され、 P d の高分散担持により、ライトオフ性能が高くなっているといえることができる。

【 0 0 6 7 】

- 酸素吸蔵材粒子に対する P d ドープ比率について -

図 2 に示す製造方法において、複合酸化物粒子に対するトータルの P d 担持量は 0 . 5 質量 % の一定とし、 P d ドープ量 (共沈の際に硝酸 P d として添加する量) と、 P d 後担持量 (蒸発乾固による担持量) との比率を種々に変え、得られた八ニカム触媒について、先と同様の熱エージングを施した後、ライトオフ温度を先と同様にして測定した。供試材の組成は表 3 の通りである。結果を図 5 に示す。

30

【 0 0 6 8 】

【表 3】

サン プル	複合酸化物粒子組成 (質量%)					Pdドーブ 量(質量%)	Pd後担持 量(質量%)
	CeO ₂	ZrO ₂	La ₂ O ₃	Y ₂ O ₃	Al ₂ O ₃		
1	11.0	8.0	1.0	0.4	79.6	0	0.50
2	11.0	8.0	1.0	0.4	79.6	0.10	0.40
3	11.0	8.0	1.0	0.4	79.6	0.25	0.25
4	11.0	8.0	1.0	0.4	79.6	0.40	0.10
5	11.0	8.0	1.0	0.4	79.6	0.50	0

10

【0069】

図5によれば、Pdドーブ比率20質量%及びPdドーブ比率50質量%では、HC、CO及びNOxのいずれに関しても、ライトオフ温度T50がドーブ比率0質量%及び100質量%のケースよりも低くなっている。特にPdドーブ比率20質量%のケースでライトオフ性能の大きな向上が認められる。Pdドーブ比率80質量%のケースでも、NOxに関してはライトオフ性能がPdドーブ比率0質量%及び100質量%のケースよりも良くなっている。これより、Pdの一部をドーブし残部を後担持すると、ライトオフ性能の向上に有利になることがわかる。

20

【0070】

図5から、Pdドーブ比率は1質量%以上60質量%以下であることが好ましいこと、さらに好ましいのは1質量%以上50質量%以下であること、さらに好ましいのは5質量%以上40質量%以下である、ということが出来る。

【0071】

Pdドーブ比率100質量%のケースのライトオフ性能は表2の比較例と略同じである。従って、この実験では、AlをCe、Zr等と一緒に共沈させるか、或いはAl水酸化物を先に沈殿させるかで、ライトオフ性能に差が出ていないが、先の図3の結果から、Pdがアルミナに固溶し易いことを考慮すると、AlはCe、Zr等とは別に沈殿させることが良いと考えられる。

30

【0072】

- (Ce + Zr) / Alのモル比について -

図5ではPdドーブ比率20質量%のケースが最も良い結果を示していることから、この比率は20質量%に固定し、複合酸化物粒子を構成するCe、Zr、La、Y及びAlの比率を変えた複数のサンプル(ハニカム触媒)を調製し、先と同様の熱エージングを施した後、ライトオフ温度を先と同様にして測定した。各サンプルの組成及びライトオフ温度を表4に示す。

【0073】

40

【表 4】

サン プル	複合酸化物粒子組成 (質量%)					T 5 0 (°C)		
	Ce	Zr	La	Y	Al	H C	C O	N O x
2	3.76	3.82	0.36	0.21	91.85	298	309	331
6	7.25	7.35	0.69	0.41	84.29	303	315	337
7	11.87	12.04	1.16	0.67	74.25	300	309	327
8	23.48	23.86	2.27	1.33	49.06	302	310	331
備考	Pdドーブ量 ; 0.1質量% , Pd後担持量 ; 0.4質量%							

10

【0074】

表 4 によれば、Al の比率が多いケース、少ないケースいずれも良好なライトオフ性能を示している。サンプル 2 の (Ce + Zr) / Al モル比は 8 / 100 であり、サンプル 8 の (Ce + Zr) / Al モル比は 97 / 100 である。従って、(Ce + Zr) / Al のモル比が 0.08 以上 0.97 以下である複合酸化物粒子であれば、良好なライトオフ性能が得られることがわかる。また、希土類金属 (La 及び Y の合計量) は、Pd を除く複合酸化物粒子の 0.6 モル% 以上 4.0 モル% 以下とすればよい。

20

【0075】

<実施形態 2>

本実施形態は、図 1 に示す触媒材に他の触媒材を組み合わせて調製した排気ガス浄化用触媒に関する。

【0076】

- 実施例 1 -

次の A ~ E の触媒材及びバインダを混合してなる触媒層 (単層) をハニカム担体に形成した。

【0077】

A (10) 材 (Pdドーブ比率 10% の複合型触媒材) = 25 g / L

(Pd 合計量 (ドーブ量及び後担持量の合計。以下、同じ。)) = 0.13 g / L)

B 材 (Pd 担持アルミナ) = 45 g / L

(Pd 量 = 0.27 g / L)

C 材 (酸化セリウム) = 6 g / L

D 材 (Rh 担持 ZrCeNd 複合酸化物) = 65 g / L

(Rh 量 = 0.1 g / L)

E 材 (Pt 担持アルミナ) = 10 g / L

(Pt 量 = 0.2 g / L)

バインダ (硝酸ジルコニル) = 17 g / L

30

40

【0078】

単位「g / L」はハニカム担体 1 L 当たりの担持量である。「複合型触媒材」の Pd を除く組成は $CeO_2 : ZrO_2 : La_2O_3 : Y_2O_3 : Al_2O_3 = 11.0 : 8.0 : 1.0 : 0.4 : 79.6$ (質量%) である。「アルミナ」は全て La_2O_3 を 4 質量% 含有する La 含有アルミナである。「ZrCeNd 複合酸化物」の組成は $ZrO_2 : CeO_2 : Nd_2O_3 = 80 : 10 : 10$ (質量%) である。A 材の括弧内の数値は Pd ドーブ比率である。B 材、D 材及び E 材に関し、各触媒金属の担持には蒸発乾固法を採用した。以上の点は、以下に述べる他の実施例及び比較例も同じである。

【0079】

- 実施例 2 -

50

ハニカム担体の触媒層を次の下層（触媒金属Pd）及び上層（触媒金属Rh）の二層構造とした。

【0080】

下層；A（20）材（Pdドープ比率20%の複合型触媒材）= 25 g / L
（Pd合計量 = 0.13 g / L）

B材（Pd担持アルミナ）= 45 g / L

（Pd量 = 0.27 g / L）

C材（酸化セリウム）= 6 g / L

バインダ = 9 g / L

上層；D材（Rh担持ZrCeNd複合酸化物）= 65 g / L

（Rh量 = 0.1 g / L）

F材（触媒金属を担持していないアルミナ）= 10 g / L

バインダ = 9 g / L

10

【0081】

F材としての、触媒金属を担持していないアルミナはLa₂O₃を4質量%含有するLa含有アルミナである（以下、同じ。）。

【0082】

- 実施例3 -

ハニカム担体の触媒層を次の下層（触媒金属Rh）及び上層（触媒金属Pd）の二層構造とした。

20

【0083】

下層；C材（酸化セリウム）= 6 g / L

D材（Rh担持ZrCeNd複合酸化物）= 65 g / L

（Rh量 = 0.1 g / L）

F材（触媒金属を担持していないアルミナ）= 10 g / L

バインダ = 9 g / L

上層；A（20）材（Pdドープ比率20%の複合型触媒材）= 25 g / L

（Pd合計量 = 0.13 g / L）

B材（Pd担持アルミナ）= 45 g / L

（Pd量 = 0.27 g / L）

バインダ = 9 g / L

30

【0084】

- 実施例4 -

ハニカム担体の触媒層を次の下層（触媒金属Pd）及び上層（触媒金属Rh, Pt）の二層構造とした。

【0085】

下層；A（40）材（Pdドープ比率40%の複合型触媒材）= 25 g / L
（Pd合計量 = 0.13 g / L）

B材（Pd担持アルミナ）= 45 g / L

（Pd量 = 0.27 g / L）

C材（酸化セリウム）= 6 g / L

バインダ = 9 g / L

上層；D材（Rh担持ZrCeNd複合酸化物）= 65 g / L

（Rh量 = 0.1 g / L）

E材（Pt担持アルミナ）= 10 g / L

（Pt量 = 0.2 g / L）

バインダ = 9 g / L

40

【0086】

- 実施例5 -

ハニカム担体の触媒層を次の下層（触媒金属Pd, Pt）及び上層（触媒金属Rh, Pt）の二層構造とした。

50

P t) の二層構造とした。

【 0 0 8 7 】

下層 ; A (5 0) 材 (P d ドープ比率 5 0 % の複合型触媒材) = 2 5 g / L

(P d 合計量 = 0 . 1 3 g / L)

B 材 (P d 担持アルミナ) = 4 5 g / L

(P d 量 = 0 . 2 7 g / L)

G 材 (P t 担持酸化セリウム) = 6 g / L

(P t 量 = 0 . 0 7 5 g / L)

バインダ = 9 g / L

上層 ; D 材 (R h 担持 Z r C e N d 複合酸化物) = 6 5 g / L

(R h 量 = 0 . 1 g / L)

E 材 (P t 担持アルミナ) = 1 0 g / L

(P t 量 = 0 . 1 2 5 g / L)

バインダ = 9 g / L

10

【 0 0 8 8 】

G 材に関し、P t の酸化セリウムへの担持には蒸発乾固法を採用した。

【 0 0 8 9 】

- 実施例 6 -

ハニカム担体の触媒層を次の下層 (触媒金属 P d) 及び上層 (触媒金属 R h , P d) の二層構造とした。

20

【 0 0 9 0 】

下層 ; A (6 0) 材 (P d ドープ比率 6 0 % の複合型触媒材) = 2 5 g / L

(P d 合計量 = 0 . 1 3 g / L)

B 材 (P d 担持アルミナ) = 4 5 g / L

(P d 量 = 0 . 2 2 g / L)

C 材 (酸化セリウム) = 6 g / L

バインダ = 9 g / L

上層 ; B 材 (P d 担持アルミナ) = 1 0 g / L

(P d 量 = 0 . 0 5 g / L)

D 材 (R h 担持 Z r C e N d 複合酸化物) = 6 5 g / L

(R h 量 = 0 . 1 g / L)

バインダ = 9 g / L

30

【 0 0 9 1 】

- 実施例 7 -

ハニカム担体の触媒層を次の下層 (触媒金属 P d) 、中層 (触媒金属 P t) 及び上層 (触媒金属 R h) の三層構造とした。

【 0 0 9 2 】

下層 ; A (2 0) 材 (P d ドープ比率 2 0 % の複合型触媒材) = 2 5 g / L

(P d 合計量 = 0 . 1 3 g / L)

B 材 (P d 担持アルミナ) = 4 5 g / L

(P d 量 = 0 . 2 7 g / L)

C 材 (酸化セリウム) = 6 g / L

バインダ = 9 g / L

中層 ; E 材 (P t 担持アルミナ) = 3 3 g / L

(P t 量 = 0 . 2 g / L)

バインダ = 4 g / L

上層 ; D 材 (R h 担持 Z r C e N d 複合酸化物) = 6 5 g / L

(R h 量 = 0 . 1 g / L)

F 材 (触媒金属を担持していないアルミナ) = 1 0 g / L

バインダ = 9 g / L

40

50

【 0 0 9 3 】

- 実施例 8 -

八ニカム担体の触媒層を次の下層（触媒金属 Pt）、中層（触媒金属 Pd）及び上層（触媒金属 Rh）の三層構造とした。

【 0 0 9 4 】

下層； E 材（ Pt 担持アルミナ） = 3 3 g / L

（ Pt 量 = 0 . 2 g / L ）

バインダ = 4 g / L

中層； A（ 2 0 ）材（ Pd ドープ比率 2 0 % の複合型触媒材） = 2 5 g / L

（ Pd 合計量 = 0 . 1 3 g / L ）

B 材（ Pd 担持アルミナ） = 4 5 g / L

（ Pd 量 = 0 . 2 7 g / L ）

C 材（酸化セリウム） = 6 g / L

バインダ = 9 g / L

上層； D 材（ Rh 担持 Z r C e N d 複合酸化物） = 6 5 g / L

（ Rh 量 = 0 . 1 g / L ）

F 材（触媒金属を担持していないアルミナ） = 1 0 g / L

バインダ = 9 g / L

10

【 0 0 9 5 】

- 実施例 9 -

八ニカム担体の触媒層を次の下層（触媒金属 Pd）、中層（触媒金属 Rh）及び上層（触媒金属 Pd）の三層構造とした。

【 0 0 9 6 】

下層； A（ 2 0 ）材（ Pd ドープ比率 2 0 % の複合型触媒材） = 2 5 g / L

（ Pd 合計量 = 0 . 1 g / L ）

B 材（ Pd 担持アルミナ） = 4 5 g / L

（ Pd 量 = 0 . 2 g / L ）

C 材（酸化セリウム） = 6 g / L

バインダ = 9 g / L

中層； D 材（ Rh 担持 Z r C e N d 複合酸化物） = 3 3 g / L

（ Rh 量 = 0 . 1 g / L ）

F 材（触媒金属を担持していないアルミナ） = 3 3 g / L

バインダ = 8 g / L

上層； A（ 2 0 ）材（ Pd ドープ比率 2 0 % の複合型触媒材） = 6 5 g / L

（ Pd 合計量 = 0 . 1 g / L ）

F 材（触媒金属を担持していないアルミナ） = 1 0 g / L

バインダ = 9 g / L

30

【 0 0 9 7 】

- 実施例 1 0 -

八ニカム担体の触媒層を次の下層（触媒金属 Pd）、中層（触媒金属 Rh, Pt）及び上層（触媒金属 Pd）の三層構造とした。

【 0 0 9 8 】

下層； A（ 2 0 ）材（ Pd ドープ比率 2 0 % の複合型触媒材） = 2 5 g / L

（ Pd 合計量 = 0 . 1 g / L ）

B 材（ Pd 担持アルミナ） = 4 5 g / L

（ Pd 量 = 0 . 2 g / L ）

C 材（酸化セリウム） = 6 g / L

バインダ = 9 g / L

中層； D 材（ Rh 担持 Z r C e N d 複合酸化物） = 3 3 g / L

（ Rh 量 = 0 . 1 g / L ）

40

50

E材 (Pt担持アルミナ) = 33 g / L
 (Pt量 = 0.2 g / L)
 バインダ = 8 g / L

上層 ; A (20)材 (Pdドーブ比率20%の複合型触媒材) = 65 g / L
 (Pd合計量 = 0.1 g / L)

F材 (触媒金属を担持していないアルミナ) = 10 g / L
 バインダ = 9 g / L

【0099】

- 実施例11 -

ハニカム担体の触媒層を次の下層 (触媒金属Pd, Pt)、中層 (触媒金属Rh) 及び上層 (触媒金属Pd) の三層構造とした。 10

【0100】

下層 ; A (20)材 (Pdドーブ比率20%の複合型触媒材) = 25 g / L
 (Pd合計量 = 0.1 g / L)

B材 (Pd担持アルミナ) = 45 g / L
 (Pd量 = 0.2 g / L)

C材 (酸化セリウム) = 6 g / L

E材 (Pt担持アルミナ) = 33 g / L
 (Pt量 = 0.2 g / L)

バインダ = 13 g / L 20

中層 ; D材 (Rh担持ZrCeNd複合酸化物) = 33 g / L
 (Rh量 = 0.1 g / L)

バインダ = 4 g / L

上層 ; A (20)材 (Pdドーブ比率20%の複合型触媒材) = 65 g / L
 (Pd合計量 = 0.1 g / L)

F材 (触媒金属を担持していないアルミナ) = 10 g / L
 バインダ = 9 g / L

【0101】

- 実施例12 -

ハニカム担体の触媒層を次の下層 (触媒金属Pd)、中層 (触媒金属Rh) 及び上層 (触媒金属Pd, Pt) の三層構造とした。 30

【0102】

下層 ; A (20)材 (Pdドーブ比率20%の複合型触媒材) = 25 g / L
 (Pd合計量 = 0.1 g / L)

B材 (Pd担持アルミナ) = 45 g / L
 (Pd量 = 0.2 g / L)

C材 (酸化セリウム) = 6 g / L

バインダ = 9 g / L

中層 ; D材 (Rh担持ZrCeNd複合酸化物) = 33 g / L
 (Rh量 = 0.1 g / L) 40

バインダ = 4 g / L

上層 ; A (20)材 (Pdドーブ比率20%の複合型触媒材) = 65 g / L
 (Pd合計量 = 0.1 g / L)

E材 (Pt担持アルミナ) = 33 g / L
 (Pt量 = 0.2 g / L)

F材 (触媒金属を担持していないアルミナ) = 10 g / L
 バインダ = 13 g / L

【0103】

- 比較例1~12 -

比較例1~12は、各々が対応する実施例1~12のA材に代えて、Pdドーブ比率 50

0%のA(0)材(Pdを全て後担持したA材)を採用した。

【0104】

- ライトオフ性能の評価 -

実施例1～12及び比較例1～12の各触媒についてエージング処理を行なった。すなわち、触媒を2Lのガソリンエンジンの排気管に接続し、触媒入口の排気ガス温度が900の状態において、排気ガスの空燃比をストイキ状態60秒間 リーン状態10秒間リッチ状態30秒間と変化させるサイクルを50時間繰り返した。各触媒のハニカム担体の容量は1Lとした。

【0105】

上記エージング処理を行なった触媒から、直径25mm、高さ50mmの円柱形の供試触媒を切り出し、モデル排気ガス流通反応装置により、ライトオフ温度T50()を測定した。先に説明したライトオフ温度の評価の場合と同じく、モデル排気ガスはA/F = 14.7 ± 0.9、空間速度SVは60000/h、昇温速度は30 /分とした。結果を表5、図6及び図7に示す。

【0106】

【表5】

	触媒材構成			下層Pd(g/L)		中層Pd(g/L)		上層Pd(g/L)		T50 (°C)		
	下層	中層	上層	A材	B材	A材	B材	A材	B材	HC	CO	NOx
実施例 1	単層構造: A(10)+B+C+D+E			A材のPd; 0.13g/L, B材のPd; 0.27g/L						277	263	259
実施例 2	A(20)+B+C	—	D+F	0.13	0.27					270	259	256
実施例 3	C+D+F	—	A(20)+B					0.13	0.27	281	270	267
実施例 4	A(40)+B+C	—	D+E	0.13	0.27					264	253	251
実施例 5	A(50)+B+G	—	D+E	0.13	0.27					269	254	250
実施例 6	A(60)+B+C	—	B+D	0.13	0.22				0.05	274	262	259
実施例 7	A(20)+B+C	E	D+F	0.13	0.27					263	250	249
実施例 8	E	A(20)+B+C	D+F			0.13	0.27			268	254	253
実施例 9	A(20)+B+C	D+F	A(20)+F	0.1	0.2			0.1		272	260	258
実施例 10	A(20)+B+C	D+E	A(20)+F	0.1	0.2			0.1		259	247	246
実施例 11	A(20)+B+E	D	A(20)+F	0.1	0.2			0.1		263	251	250
実施例 12	A(20)+B+C	D	A(20)+E+F	0.1	0.2			0.1		267	254	252
比較例 1	単層構造: A(0)+B+C+D+E			A材のPd; 0.13g/L, B材のPd; 0.27g/L						293	280	276
比較例 2	A(0)+B+C	—	D+F	0.13	0.27					287	277	274
比較例 3	C+D+F	—	A(0)+B					0.13	0.27	297	289	286
比較例 4	A(0)+B+C	—	D+E	0.13	0.27					280	268	264
比較例 5	A(0)+B+C	—	D+E	0.13	0.27					281	271	266
比較例 6	A(0)+B+C	—	B+D	0.13	0.22				0.05	293	282	277
比較例 7	A(0)+B+C	E	D+F	0.13	0.27					280	268	267
比較例 8	E	A(0)+B+C	D+F			0.13	0.27			284	273	272
比較例 9	A(0)+B+C	D+F	A(0)+F	0.1	0.2			0.1		288	275	273
比較例 10	A(0)+B+C	E+D	A(0)+F	0.1	0.2			0.1		274	261	260
比較例 11	A(0)+B+C	D	A(0)+F	0.1	0.2			0.1		280	267	266
比較例 12	A(0)+B+C	D	A(0)+E+F	0.1	0.2			0.1		282	268	266

* 各比較例は同じ実施例番号のものにおいてA材をPdドーブ比率0%に代えたもの

A: Pd(担持+ドーブ)複合型触媒材, 括弧内の数値はPdドーブ比率

B: Pd担持アルミナ材

C: 酸化セリウム

D: Rh担持CeZrNd複合酸化物

E: Pt担持アルミナ材

F: 触媒金属を担持していないアルミナ材

G: Pt担持酸化セリウム

【0107】

実施例1～12の各触媒はいずれも、対応する比較例1～12の各触媒よりも、ライトオフ温度が低くなっている。

【0108】

実施例2は、Pd系触媒材(A材及びB材)を下層に、Rh系触媒材(D材)を上層に配置しており、当該配置を逆にした実施例3よりも、ライトオフ温度が低くなっている。実施例2では、上記エージング処理を施したときのPd系触媒材の熱劣化が上層(Rh系触媒材)によって抑制され、その影響が現れたものと認められる。

【0109】

実施例9は、実施例2のPd系触媒材(A材)の一部をRh系触媒層(D材+F材)の上側に配置して三層構造としたものであるが、実施例2よりもライトオフ温度が高くなっている。これは、上層のPd系触媒材(A材)の熱劣化が一因になっていると認められる。

10

20

30

40

50

【0110】

実施例7と実施例8とは同じく三層構造において、Pd系触媒材(A材及びB材)を前者では下層に、後者は中層に配置した点で相違する。両者を比べると、前者の方が後者よりもライトオフ温度は低い。実施例7では実施例8よりも、Pd系触媒材の熱劣化が少ないことが一因と認められる。

【0111】

実施例9と実施例10とは同じく三層構造において、後者はRh系触媒材(D材)を有する中層に、さらにPt系触媒材(E材)を含ませた点で、前者と相違する。両者を比べると、後者の方が前者よりもライトオフ温度が低い。これは、Pt系触媒材による効果であるとともに、Pt系触媒材とRh系触媒材とを同じ層に混合して配置しても、両者間には好ましくない相互作用が生じないことを意味すると考えられる。

10

【0112】

実施例10と実施例12とは同じく三層構造において、Pt系触媒材(E材)を、前者はRh系触媒材(D材)と同じ中層に配置し、後者ではPd系触媒材(A材)と同じ上層に配置した点で相違する。両者を比べると、後者の方が前者よりもライトオフ温度が高くなっている。これは、Pt系触媒材(E材)は、Rh系触媒材(D材)との関係では相互に悪影響を及ぼさないが、Pd系触媒材(A材)との関係では相互に悪影響を及ぼすためと考えられる。

【図面の簡単な説明】

【0113】

【図1】本発明に係る排気ガス浄化用触媒を模式的に示す図である。

【図2】本発明に係る排気ガス浄化用触媒の製造方法を工程順に示す図である。

【図3】アルミナ表面のPd濃度を示すグラフ図である。

【図4】CeZrLaYPd複合酸化物表面のPd濃度を示すグラフ図である。

【図5】Pdドーブ比率とライトオフ性能との関係を示すグラフ図である。

【図6】実施例1～6及び比較例1～6のライトオフ温度T50を示すグラフ図である。

【図7】実施例7～12及び比較例7～12のライトオフ温度T50を示すグラフ図である。

20

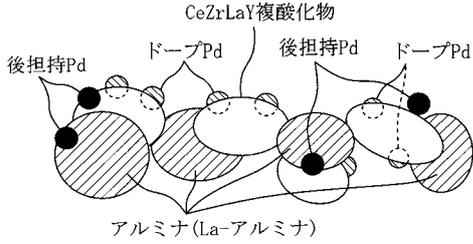
【符号の説明】

【0114】

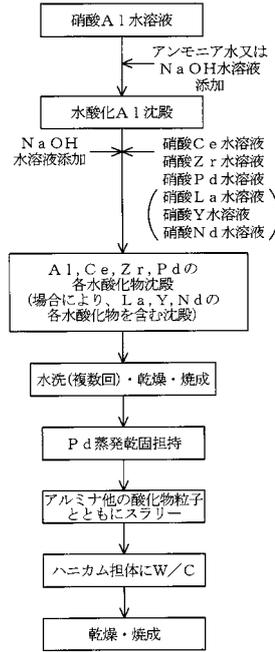
なし

30

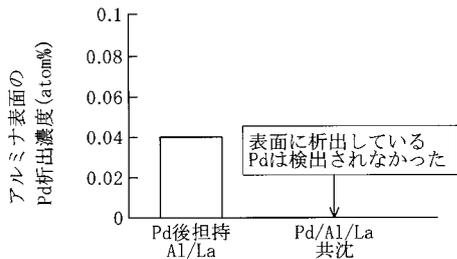
【図1】



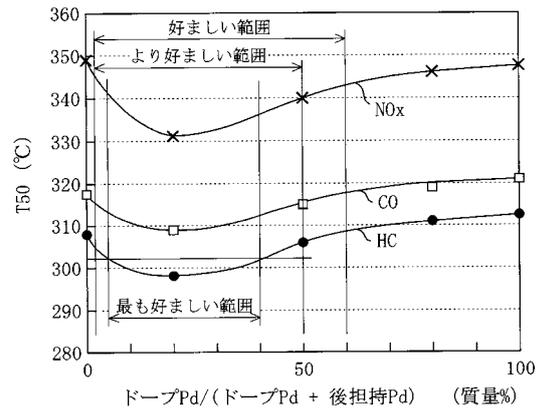
【図2】



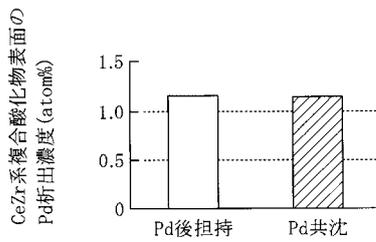
【図3】



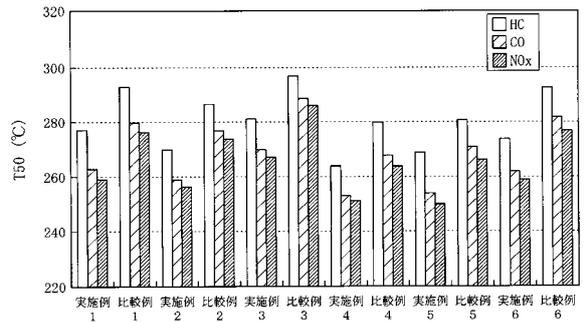
【図5】



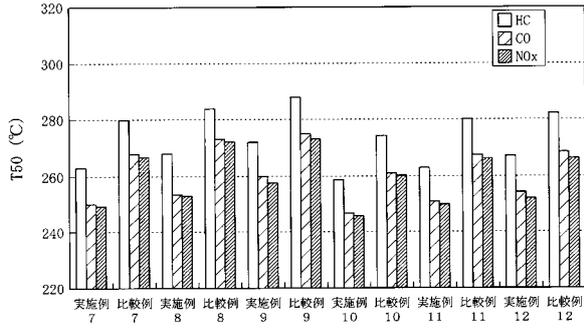
【図4】



【図6】



【 図 7 】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
 F 0 1 N 3/28 (2006.01) F 0 1 N 3/28 3 0 1 Q

- (74)代理人 100117581
 弁理士 二宮 克也
- (74)代理人 100117710
 弁理士 原田 智雄
- (74)代理人 100121728
 弁理士 井関 勝守
- (74)代理人 100124671
 弁理士 関 啓
- (74)代理人 100131060
 弁理士 杉浦 靖也
- (72)発明者 蓑島 浩二
 広島県安芸郡府中町新地 3 番 1 号 マツダ株式会社内
- (72)発明者 三好 誠治
 広島県安芸郡府中町新地 3 番 1 号 マツダ株式会社内
- (72)発明者 岩国 秀治
 広島県安芸郡府中町新地 3 番 1 号 マツダ株式会社内
- (72)発明者 高見 明秀
 広島県安芸郡府中町新地 3 番 1 号 マツダ株式会社内
- (72)発明者 住田 弘祐
 広島県安芸郡府中町新地 3 番 1 号 マツダ株式会社内

審査官 後藤 政博

- (56)参考文献 特開 2 0 0 6 - 1 6 9 0 3 5 (J P , A)
 特開 2 0 0 5 - 2 2 4 7 9 2 (J P , A)
 特開平 1 0 - 2 9 6 0 8 7 (J P , A)
 特開昭 6 3 - 3 0 2 9 5 0 (J P , A)
 国際公開第 2 0 0 6 / 0 9 5 5 5 7 (W O , A 1)

(58)調査した分野(Int.Cl. , DB名)
 B 0 1 J 2 1 / 0 0 - 3 8 / 7 4