

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3915694号

(P3915694)

(45) 発行日 平成19年5月16日(2007.5.16)

(24) 登録日 平成19年2月16日(2007.2.16)

(51) Int. Cl.

F I

B O 1 J 29/74 (2006.01)

B O 1 J 29/74 Z A B A

B O 1 D 53/94 (2006.01)

B O 1 D 53/36 1 O 4 A

B O 1 J 37/02 (2006.01)

B O 1 J 37/02 3 O 1 D

請求項の数 21 (全 23 頁)

(21) 出願番号	特願2002-375121 (P2002-375121)	(73) 特許権者	000003997
(22) 出願日	平成14年12月25日(2002.12.25)		日産自動車株式会社
(65) 公開番号	特開2003-305369 (P2003-305369A)		神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地
(43) 公開日	平成15年10月28日(2003.10.28)	(74) 代理人	100102141
審査請求日	平成16年12月22日(2004.12.22)		弁理士 的場 基憲
(31) 優先権主張番号	特願2002-15010 (P2002-15010)	(72) 発明者	山本 伸司
(32) 優先日	平成14年1月24日(2002.1.24)		神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地 日産
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		自動車株式会社内
(31) 優先権主張番号	特願2002-33550 (P2002-33550)	(72) 発明者	平本 純章
(32) 優先日	平成14年2月12日(2002.2.12)		神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地 日産
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		自動車株式会社内
		(72) 発明者	高谷 真弘
			神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地 日産
			自動車株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 排気ガス浄化用触媒及びその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

複数のセルを備えたハニカム担体と、 $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$  モル比が40~1000のゼオライトを主成分として含むと共に100~500 $\mu\text{m}$ の厚さを有し、上記各セルの内表面上に形成されたHC吸着材層とを備え、

上記HC吸着材層は、上記セルの延在方向と直交する断面において、その表面がほぼ円形をなし、ほぼ円周方向に延在した周方向クラックと、ほぼ半径方向に延在した径方向クラックとを有し、

上記周方向クラックが不連続に延在しているか、又は上記径方向クラックが上記HC吸着材層の表面から上記ハニカム担体の表面に連通していないことを特徴とする排気ガス浄化用触媒。

【請求項2】

複数のセルを備えたハニカム担体と、 $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$  モル比が30~70のゼオライトを主成分として含むと共に100~500 $\mu\text{m}$ の厚さを有し、上記各セルの内表面上に形成されたHC吸着材層とを備え、

上記HC吸着材層は、上記セルの延在方向と直交する断面において、その表面がほぼ円形をなし、ほぼ円周方向に延在した周方向クラックと、ほぼ半径方向に延在した径方向クラックとを有し、

上記周方向クラックが不連続に延在しているか、又は上記径方向クラックが上記HC吸着材層の表面から上記ハニカム担体の表面に連通していないことを特徴とする排気ガス浄

10

20

化用触媒。

【請求項 3】

上記周方向クラックと径方向クラックにより規定される空隙部分の断面積が、当該 H C 吸着材層全体の断面積の 10 % 以下であることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の排気ガス浄化用触媒。

【請求項 4】

上記ゼオライトは、疎水性ゼオライトであることを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 つの項に記載の排気ガス浄化用触媒。

【請求項 5】

上記ゼオライトは、窒素含有量が 0.05 質量% 以下であることを特徴とする請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 つの項に記載の排気ガス浄化用触媒。 10

【請求項 6】

上記ゼオライトは、炭素含有量が 0.05 質量% 以下であることを特徴とする請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 つの項に記載の排気ガス浄化用触媒。

【請求項 7】

前記ゼオライトは、含有水分除去後の熱重量分析測定による 200 ~ 1000 における重量減少分が 5 % 以下であることを特徴とする請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 つの項に記載の排気ガス浄化用触媒。

【請求項 8】

上記ゼオライトは、その 10 g を 100 cc の水に分散懸濁させた液の pH が 5.0 以下となるゼオライトであることを特徴とする請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 つの項に記載の排気ガス浄化用触媒。 20

【請求項 9】

上記ゼオライトは、その 10 g を 100 cc の水に分散懸濁させた液の pH が 2.0 ~ 4.0 であるゼオライトであることを特徴とする請求項 1 ~ 8 のいずれか 1 つの項に記載の排気ガス浄化用触媒。

【請求項 10】

上記窒素含有量は、ゼオライトを酸処理およびアルカリ処理を行った後、蒸留して抽出したアンモニウムイオンを滴定する方法によって定量されたものであることを特徴とする請求項 5 に記載の排気ガス浄化用触媒。 30

【請求項 11】

上記窒素含有量は、ゼオライト粉末を純水あるいは酸を含んだ溶液で処理した後、溶出した窒素含有成分をイオンクロマトグラフィーにより定量されたものであることを特徴とする請求項 5 に記載の排気ガス浄化用触媒。

【請求項 12】

上記窒素含有量は、 $-NH_4$  の赤外吸収スペクトルを赤外分光装置を用いて検出する方法によって定量されたものであることを特徴とする請求項 5 に記載の排気ガス浄化用触媒。

【請求項 13】

上記八ニカム担体上に、ゼオライトを含むスラリーを複数回コーティングし、H C 吸着材層を形成する工程を有することを特徴とする請求項 1 ~ 12 のいずれか 1 つの項に記載の排気ガス浄化用触媒の製造方法。 40

【請求項 14】

上記複数回コーティングは、上記 H C 吸着材層に生じたクラックをゼオライトを含むスラリーをコーティングすることで埋める処理を含むことを特徴とする請求項 13 に記載の排気ガス浄化用触媒の製造方法。

【請求項 15】

上記複数回コーティングは、ゼオライトを含む第 1 スラリーをコーティングし、得られたコート層を乾燥、又は乾燥及び焼成をし、クラックを有する第 1 コート層を形成する工程と、上記第 1 コート層上に、ゼオライトを含む第 2 スラリーをコーティングし、前記第 50

1コート層にできたクラックを上記第2スラリーで埋め、得られたコート層を乾燥、又は乾燥及び焼成し、上記第1コート層より薄い第2コート層を形成する工程とを有することを特徴とする請求項13又は14に記載の排気ガス浄化用触媒の製造方法。

【請求項16】

上記第1コート層は、焼成後の厚みが10～100 $\mu$ mであり、上記第2コート層は、焼成後の厚みが上記第1コート層より薄く、かつ1～20 $\mu$ mであることを特徴とする請求項15に記載の排気ガス浄化用触媒の製造方法。

【請求項17】

上記第1コート層および第2コート層の乾燥は、ハニカム担体の各セルに20～90の温度のガスを流すことによって行うことを特徴とする請求項15又は16に記載の排気ガス浄化用触媒の製造方法。 10

【請求項18】

上記第1コート層および第2コート層の乾燥は、ハニカム担体の各セルに20～90の温度のガスを、2～8m/sの流速で流すことによって行うことを特徴とする請求項15～17のいずれか1つの項に記載の排気ガス浄化用触媒の製造方法。

【請求項19】

上記ゼオライトとして、窒素含有量が0.05質量%のゼオライトを使用することを特徴とする請求項13～18のいずれか1つの項に記載の排気ガス浄化用触媒の製造方法。

【請求項20】

上記ゼオライトとして、炭素含有量が0.05質量%のゼオライトを使用することを特徴とする請求項13～19のいずれか1つの項に記載の排気ガス浄化用触媒の製造方法。 20

【請求項21】

上記ゼオライトを含むスラリーは、pHが2～4であることを特徴とする請求項13～20のいずれか1つの項に記載の排気ガス浄化用触媒の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、排気ガス浄化用触媒に係り、更に詳細には、ゼオライトを使用した耐久性に優れた排気ガス浄化用触媒及びその製造方法に関する。

【0002】

30

【従来の技術】

排気ガス浄化触媒としては、貴金属を担持したアルミナやセリア等の酸化物をセラミックスや金属のハニカム担体にコーティングしたものが知られている（例えば、特許文献1～7参照）。

【0003】

これらの触媒は、一般に、特許文献5に記載されているように、貴金属が担持されたアルミナ又はセリウム及びジルコニウム酸化物の触媒材料粉末をボールミルなどにより粉碎、混合することにより水性スラリーを作製し、該スラリーをハニカム担体にコーティングし、乾燥および焼成することで、ハニカム担体表面に触媒コート層を形成している。

【0004】

40

一方、近年、内燃機関のエンジン始動時の低温域において大量に排出される炭化水素（以下、「コールドHC」と称する）の浄化を目的に、HC吸着材にゼオライトを用いたHC吸着触媒（HC吸着機能付き三元触媒）が開発されている。このような触媒は、三元触媒がまだ活性化しないエンジン始動時の低温域において大量に排出されるHCを一時的に吸着、保持し、やがて排気ガスの温度上昇によって三元触媒が活性化した時に、HCを徐々に脱離し、しかも浄化する機能を備えたものである。

HC吸着触媒としては、吸着材としてゼオライトを主成分とする第一層をハニカム担体上に形成した後、さらにその上に、Pt, Pd, Rh等の貴金属を主成分とする第二層を設けた排気ガス浄化触媒が提案されている（例えば、特許文献8参照）。

【0005】

50

また、このようなHC吸着材を用いた排気ガス浄化触媒としては、例えば、特許文献9～11、等に関示されているものがある。

これらのうち、特許文献9においては、吸着材となるゼオライトの耐熱性を高める観点から、未改質ゼオライトに酸処理を施したのち、耐熱温度以下の温度において水分存在下で処理するようにしたHC吸着材を用いたHC吸着触媒が提案されている。また、特許文献10においては、ゼオライトの吸着機能維持と浄化層の劣化抑制の観点から、八ニカム担体上にHC吸着材層を形成した後に、適量の貴金属化合物と酸化ネオジウムからなる触媒活性種を担持させることが提案されている。そして、特許文献11においては、750以上の高温にさらされたとしても良好なHC吸脱離特性が得られるようにする観点から、吸着材としてSiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>モル比(Si/2Al比)が100以上のゼオライトを使用することが提案されている。

10

【0006】

HC吸着触媒のようなゼオライトを含む排気ガス用触媒では、一般にゼオライトと無機バインダーを混合したスラリーを作製し、これを八ニカム担体上にコーティングし、該コート層を乾燥、焼成することで、ゼオライトを含む触媒層を形成している。

【0007】

【特許文献1】

特開昭53-135898号公報

【特許文献2】

特開昭58-122044号公報

20

【特許文献3】

特開昭63-88040号公報

【特許文献4】

特開平4-180840号公報

【特許文献5】

特開平5-285386号公報

【特許文献6】

特開平6-47279号公報

【特許文献7】

特許第2066821号公報

30

【特許文献8】

特開平2-56247号公報

【特許文献9】

特開平7-96177号公報

【特許文献10】

特開平9-38500号公報

【特許文献11】

特開平9-99217号公報、

【0008】

【発明が解決しようとする課題】

40

排気ガス浄化触媒は、担体にコートした触媒スラリーを固定化するために、乾燥及び焼成を行う。この乾燥、または焼成工程において、スラリーから水分が蒸発するため、コート層は大きく収縮する。コート層が厚くなると、コート層内に発生する張力に耐えきれずに、乾燥及び/又は焼成工程で形成されたコート層にクラックが生じ易い。

また、活性アルミナやセリウム酸化物に比べて保水量の大きなゼオライトを含む触媒スラリーを使用する場合は、コート層がより大きく収縮する。従って、ゼオライトを含むコート層は、コート層内に発生する張力に耐えきれずに、乾燥又は焼成工程で触媒層に多数のクラックが生じやすい。

さらに、HC吸着触媒のHC保持能力を上げるため、ゼオライトを含むHC吸着材層の厚みを厚くすることが望まれているが、HC吸着材層の厚みが厚くなると、乾燥又は焼成工

50

程でコート層がゆがみ、クラックが生じ、コート層の剥離や脱落が起こりやすい。

【0009】

一方、ゼオライトは、水分がある状態で高温に曝されると、Al成分が抜けやすくなり、骨格がくずれ、吸着特性が劣化する傾向がある。排ガス中にも水分が含まれるため、自動車の排ガス処理用触媒に用いられるゼオライトの耐久性を上げるためには、水分のある高温条件でも、ゼオライトの劣化が生じにくいように、SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>モル比の高いゼオライトを用いるのが望まれている。

しかし、SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>モル比の高いゼオライトを用いる場合は、シリカゾルとの親和性が悪化するため、スラリー中のゼオライトとシリカゾルの分散性が悪くなり、シリカゾルが分離し、スラリー表面に表出し疎水性の高い層を形成しやすくなる。

10

【0010】

従って、ゼオライトを含む吸着材層の上に、親水性が比較的高いアルミナなどの耐火性無機酸化物を含有する触媒層を形成する場合は、層界面での接合力が弱くなり易い。吸着材層と触媒層とが比較的に剥離し易く、長時間高温に曝されると、吸着材層の上部に積層した触媒層が剥離して欠落し、触媒層の浄化機能が著しく低下する。

また、上述したように、吸着したHCを長く保持するために、吸着材層を厚くした場合は、SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>モル比が比較的高いゼオライトを用いていると、水系スラリーとしてハニカムに塗布しても、自身の持つ疎水性や表面特性によって、バインダとの密着性が悪化しやすくなり、コート層にクラックが生じ易くなる。これによって吸着材層自体が剥離、欠落し易くなる。特に、吸着材層と触媒層とを交互に積層した構造を備えた触媒においては、触媒層が部分的に吸着材層に流入してしまうことから、浄化に対し十分な触媒層厚みが取れなくなる。

20

【0011】

本発明は、吸着材にゼオライトを用いた従来のHC吸着型三元触媒において、吸着材層からの触媒層の剥離や、吸着層自体のクラックによる脱落を防止し、耐久性を改善した排気ガス浄化用触媒及びその製造方法を提供することを目的としている。

【0012】

【課題を解決するための手段】

本発明の排気ガス浄化用触媒は、複数のセルを備えたハニカム担体と、各セルの内表面上に形成された、SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>モル比が40~1000、又は30~70である  
-ゼオライトを主成分として含み、厚みが100μm~500μmであるHC吸着材層とを有する。このHC吸着材層はセルの延在方向と直交する断面において表面がほぼ円形をなし、ほぼ円周方向に延在した周方向クラックと、ほぼ半径方向に延在した径方向クラックとを有しており、周方向クラックは、不連続に延在しているか、又は径方向クラックはHC吸着材層の表面から前記ハニカム担体の表面に連通していない。

30

【0013】

本発明の製造方法は、上記本発明の排気ガス浄化用触媒を製造する方法であって、ハニカム担体上に、ゼオライトを含むスラリーを複数回コーティングし、HC吸着材層を形成する工程を有する。

【0014】

【発明の実施の形態】

以下、本発明の排気ガス浄化用触媒について詳細に説明する。なお、本明細書において、「%」は特記しない限り質量百分率を示すものとする。

40

【0015】

本発明の排気ガス浄化用触媒100は、図1(a)および図1(b)に示すように、排気ガス流路となる複数のセル50を有するハニカム担体20にゼオライトを含むHC吸着材層10を有する排気ガス浄化用触媒である。なお、HC吸着層10上には、貴金属触媒を含む浄化触媒層30が形成されていてもよい。

【0016】

ここで、ハニカム担体100としては、一体構造型のモノリス担体であればよく、コージ

50

ェライトなどのセラミックス製担体や、フェライト系ステンレスなどの金属製の担体を用いることができる。

セル50の断面形状は、特に限定されるものではないが、正多角形、特に図2に示すような略正方形のものを好適に使用することができる。

【0017】

なお、本発明においては、HC吸着材層10に含まれるゼオライトとして、結晶構造の熱安定性の観点から、 $SiO_2 / Al_2O_3$ モル比が40~1000、又は30~70であるゼオライトを使用する。

また、排ガス中の $H_2O$ によるHC吸着阻害を抑制するという観点から、疎水性のゼオライトを用いることが望ましい。

10

【0018】

図2は、各セルの拡大断面図である。この図において、浄化触媒層30は図示を省略されている。当該排気ガス浄化用触媒におけるHC吸着材層10は、八ニカム担体20のセル延在方向と直交する断面（以下、「セル断面」と略す）において、ほぼ円形の表面10sを有している。また、HC吸着材層10は、この円形表面10sのほぼ円周方向に延在した周方向クラックCC1~CC4等と、ほぼ半径方向に延在した径方向クラックRC1~RC5等を有し、この周方向クラックと径方向クラックとが、連結しないか又はHC吸着材層に層剥離を生じさせない程度に連結している。

【0019】

本発明の排気ガス浄化用触媒では、このような周方向クラック、径方向クラックが存在していても、原則としては、例えば、周方向クラックCC2と径方向クラックRC2のように、連結していないクラックの状態が好ましい。

20

しかし、HC吸着材層10において層剥離が生じない程度、すなわち図示したセル断面の1/4領域において、周方向クラックと径方向クラックの連結点が20個以下であれば、層剥離を生ずる可能性は極めて少なく、CC1とRC1、CC4とRC4のようにクラック同士が連結していてもよい。

【0020】

本発明の排気ガス浄化用触媒では、周方向クラック及び径方向クラックの存在形態として、周方向クラックが不連続に延在しているか、又は径方向クラックがHC吸着材層の表面から八ニカム担体の表面に連通していないことを要する。

30

ここで、「周方向クラックが不連続に延在している」とは、周方向クラック同士が連結して、ほぼ円形のHC吸着材表面10sの周りを一周していないことを意味しており、例えば、図2において、CC1、CC2、CC3等は相互に連結しておらず、破線状になっている。

【0021】

一方、「径方向クラックがHC吸着材層の表面から八ニカム担体の表面に連通していない」とは、図2では、RC3以外の径方向クラックであるRC1、RC2、RC4及びRC5で示される態様を意味している。

なお、RC2はHC吸着材層表面10sに繋がっているが、八ニカム担体20の表面には繋がっておらず、また、RC5は八ニカム担体20の表面には繋がっているが、HC吸着材層表面10sには繋がっていないので問題はない。これに対し、RC3はHC吸着材層表面10sから八ニカム担体20の表面に連通するクラックは、HC吸着材層には存在しないことが好ましい。

40

【0022】

当該HC吸着材層10は、吸着したHCの保持能力を高めるため、厚みを従来のものより厚く、好ましくは $100\mu m \sim 500\mu m$ の厚みを有するものである。なお、HC吸着材層10の厚みは $100\mu m$ 未満では、吸着したHCが吸着材層中に十分に溜まることができず、 $500\mu m$ を超えると、吸着したHCが吸着材層中に溜まる効果が飽和する。しかし、HC吸着層10がこのように厚い場合は、クラックによる層剥離が生じやすくなるため、特に触媒が上述のような構造を有することが重要である。

50

## 【0023】

図3(a)~(c)及び図4(a)~(c)に、HC吸着材層を備える排気ガス浄化用触媒のセル断面におけるHC吸着材層構造の具体例を示す。なお、これらの図において、セル断面形状はほぼ正方形である。

また、図3(a)~(c)及び図4(a)~(c)において、イメージI(左側の図)はHC吸着材層(コート層)のSEM写真である。イメージII(中央の図)は、コート層全体の形状(面積)を示す、イメージIを画像処理した図である。このイメージIIでは、コート層が白く示されている。さらに、イメージIII(右側の図)はコート層のクラックに起因する空隙形状(空隙面積)を示す、イメージIを画像処理した図である。このイメージIIIでは、クラックが白く示されている。

10

イメージIIIの横にクラックによる空隙率の値を示す。この空隙率の値は、イメージIIの白色部分であるクラック面積を、イメージIIの白色部分であるコート層面積で割った値である。

## 【0024】

本発明の排気ガス浄化用触媒は、例えば、図3(a)及び図3(b)、図4(a)及び図4(b)に示すHC吸着材層構造を有するものを対象とする。

これに対して図3(c)又は図4(c)に示す構造は、周方向クラックと径方向クラックとの連結点が多すぎたり、周方向クラックがほぼ一周していたり、径方向クラックがHC吸着材層表面とハニカム担体表面との間を貫通しているものであり、本発明の排気ガス浄化用触媒の対象外である。

20

## 【0025】

図3(a)~(c)及び図4(a)~(c)に示す触媒構造からも導かれるように、本発明の排気ガス浄化用触媒は、周方向クラックと径方向クラックにより規定される空隙部分の断面積が、HC吸着材層全体の断面積の10%以下であることが好ましい。

空隙部分の断面積がHC吸着材層全体の断面積の10%を超えると、上述したようなクラック態様を満足しなくなり、層剥離が生じやすくなり、耐久性が劣化する。

## 【0026】

当該排気ガス浄化用触媒は、HC吸着材層にゼオライトを含むが、ゼオライト以外にも他の成分を含有させることが可能である。但し、耐久性の観点からは、ゼオライトと触媒成分としての貴金属は同一層にない方がより好ましい。

30

例えば、触媒成分を担持するのに用いられる多孔質基材として、アルミナやシリカアルミナなどを含有させることができ、特に比表面積が $50 \sim 300 \text{ m}^2 / \text{g}$ の活性アルミナを好適に用いることができる。また、アルミナの比表面積を向上する目的で、これに希土類元素やジルコニウムなどを添加してもよい。

なお、触媒成分としては、三元機能を発揮させるべく、白金(Pt)、パラジウム(Pd)又はロジウム(Rh)及びこれらの任意の混合物を用いるのが好適である。

## 【0027】

本発明の排気ガス浄化用触媒におけるHC吸着材層には、窒素含有量が0.05質量%以下であるゼオライトを使用することができる。

ゼオライト中の窒素含有量が抑制されているので、バインダの変質・劣化が少なく、ゼオライトとバインダの結合力を良好に維持したまま、例えばハニカム担体上に塗布される。したがって、担体とゼオライト粒子とが強く固定され、高温で長時間使用した後においてもHC吸着材層の割れや剥離が抑制される。さらに、当該HC吸着材層上に積層された浄化触媒層の剥離を防止し、触媒性能が長期に亘って維持される。

40

## 【0028】

さらに、当該HC吸着材層には、窒素含有量が0.05質量%以下のゼオライトを使用すると共に、炭素含有量が0.05質量%以下であるゼオライト粉末を用いることが好ましい。スラリー塗布後の焼成等によって、ゼオライト中のCに起因する不要な生成物(CO、CO<sub>2</sub>等)がゼオライト粉末とバインダ間に入りずらくなるため、ゼオライトとバインダの結合力が良好に維持された状態で担体上に保持される。担体とゼオライト粒子間との

50

固定状態が強固なものとなり、高温で長時間使用した後もゼオライト層の割れや剥離が抑制される。

【0029】

また、HC吸着材層には、含有水分除去後の熱重量分析測定(TG)による重量減少分が5%以下であるゼオライト粉末を用いることが望ましく、これによって八ニカム担体とゼオライト粒子との間の固定が強固なものとなり、高温で長時間使用した後もゼオライト層の割れや剥離が抑制される。

【0030】

すなわち、窒素、炭素の含有量、ならびにTG分析による重量減少を少なくすることは、ゼオライト表面に存在する不純物を少なくすることとなり、これによってバインダ(好ましくはシリカゾルが使用される)がゼオライト表面と密接にインタラクションした状態を作り出すことができ、これを焼成すると良好なコート状態となる。ところが不純物を介在させてしまうと、バインダとゼオライト間に障害物が入ることになり、焼成によってバインダ成分とゼオライト表面とのインタラクションが弱くなるため(僅かな隙間ができる)、割れや剥離に繋がることになる。

【0031】

ゼオライト中に含有される窒素は、ゼオライトを合成するプロセスで不可避免的にゼオライト中に混入される。具体的には、ゼオライトを合成する際に使用するテンプレート(ゼオライト鑄型)材に含まれているNaをアンモニアで処理してNH<sub>4</sub>(アンモニウム)型にするが、このNH<sub>4</sub>型を焼成してH(プロトン)型にする際に、一部のNH<sub>4</sub>イオンがゼオライト中に残留する。ゼオライト中の窒素はこのNH<sub>4</sub>イオンに起因するものである。また、炭素についても、テンプレート材中の有機化合物に起因するものである。

【0032】

HC吸着材層を形成するためには、ゼオライトとシリカゾル等のバインダを含む水系スラリーを作製し、八ニカム担体上にコーティングを行うが、ゼオライト中の窒素濃度が高いと、ゼオライト中に含まれるスラリーのNH<sub>4</sub>イオン濃度が高いため、pH値が高くなる。

このスラリーのpH値が5.0を超えるとバインダ成分の安定化領域を外れ、バインダが凝縮し、バインダとしての機能が急激に低下するので、HC吸着材層のクラックや剥離の発生が起きやすくなる。従って、水系スラリーのpHを5以下、好ましくは2.0~4.0とすることが望ましい。

【0033】

なお、上記したように、窒素はゼオライト製造時に用いる微量のアンモニアが残留したものであるから、ゼオライト中の窒素含有量とスラリーのpH値は、密接に関連する。従って、ゼオライト中の窒素含有量を0.05%以下とする場合は、スラリーのpHを5以下にすることができる。また、スラリーのpHを5以下とするためには、具体的には10gのゼオライト粉末を100ccの水に分散懸濁させた液のpHが5.0以下、好ましくは2.0~4.0とするような、窒素濃度の低いゼオライト粉末を用いることが望ましい。このようなゼオライト粉末とバインダであるシリカゾルを混合してスラリーを作製すれば、pHが5.0以下、好ましくは2.0~4.0のスラリーを得ることができる。

【0034】

スラリーのpHが上記範囲であれば、シリカゾルを安定化でき、ゼオライトとバインダとの親和力を高く維持できるため、ゼオライトとバインダの結合力を良好に維持したまま、八ニカム担体上に塗布できる。従って、八ニカム担体とゼオライト粒子とが強固に固定されるため、高温で長時間使用した後も、ゼオライトを含むHC吸着材層の割れや剥離が抑制される。

【0035】

排気ガス浄化用触媒で使用するゼオライト粉末の窒素含有量は、ゼオライト粉末を所定量の酸および塩基の順で処理したのち、蒸留して抽出したアンモニウムイオンを滴定する方法(滴定法)によって定量されたもの、あるいはゼオライト粉末を純水あるいは所定量の

10

20

30

40

50

酸を含んだ溶液で処理したのち、溶出した窒素含有成分をイオンクロマトグラフィー（クロマトグラフ法）により定量されたもの、あるいは  $-NH_4$  の赤外吸収スペクトルを赤外分光装置を用いて検出する方法（赤外吸収法）によって定量されたものである。これらの分析方法を用いれば、ゼオライト粉末中の窒素含有量が正確に定量されることになり、ゼオライト中の窒素量低減に基づく上記作用効果がより確実なものとなる。

なお、上述するようなゼオライトを含有するHC吸着材層の上に、三元触媒を含む浄化触媒層を形成する場合は、HC吸着材層のクラックや剥離、吸着材層からの浄化触媒層の剥離が防止される。その結果、高温で長時間耐久した後においても、良好な浄化能が発揮されることになる。

#### 【0036】

次に、本発明の排気ガス浄化用触媒の製造方法について説明する。

本発明の製造方法は、上述した排気ガス浄化用触媒を製造する方法であって、ゼオライトを含むスラリーを複数回八ニカム担体にコーティングした後、乾燥又は乾燥と焼成を行って、上記の条件を満足するHC吸着材層を形成するものである。

#### 【0037】

この複数回コーティングは、八ニカム担体上にゼオライトを含むスラリーをコーティングし、比較的厚いコート層を形成し、乾燥し、もしくは乾燥及び焼成をした後、このコート層に発生したクラックを埋める目的で、スラリーをコーティングする、クラック埋め処理工程を含むことが好ましい。

例えば、まず、ゼオライトを含む第1のスラリーをコーティングし、得られたコート層を乾燥、又は乾燥及び焼成し、クラックを有する第1コート層を形成する。次に、第1コート層上に、ゼオライトを含む第2のスラリーをコーティングし、第1コート層にできたクラックを第2のスラリーで埋める。第2のスラリーで得られたコート層を乾燥、又は乾燥及び焼成し第2コート層を形成する。この後、第1コート層の形成と第2コート層の形成を少なくとも1回以上繰り返す。なお、第2コート層は、第1コート層より薄く、クラックが発生しない厚みとすることが好ましい。

#### 【0038】

この製造方法においては、第2のスラリーのコーティングにより、第1コート層に生じたクラックを埋める処理を行うので、クラックによる空隙部分の面積を低減したり、層剥離を生じ得るクラックの起点となる周方向クラックと径方向クラックとの連結点を減少したりできる。このようなクラック埋め処理を行えば、HC吸着材層の厚みが100～500  $\mu m$ であっても、クラックの発生を有効に防止でき、上述したHC吸着材層を形成できる。

なお、第1コート層は焼成後の厚みが10～100  $\mu m$ であり、第2コート層は焼成後の厚みが1～20  $\mu m$ であることが好ましい。

#### 【0039】

クラックは、ゼオライト粒子表面の疎水性とゼオライト粒子間を接合するバインダ接合力とバランスが大きく崩れる、疎水性の高いゼオライトで特に多数発生する。したがって、疎水性の高いゼオライトを使用する場合に、上記クラック埋め処理は、特に有効である。ここで、疎水性の高いゼオライトとは、コーティング層を形成するスラリーを製造する際、水、バインダ（例えば、シリカゾル等の水系バインダ）と、ゼオライトを混合したとき、該ゼオライトが沈降したりして均一に分散しない性質を有するものをいう。

#### 【0040】

なお、厚さ10～100  $\mu m$ の第1コート層の形成と、厚さ1～20  $\mu m$ の第2コート層の形成とを繰り返す理由は、クラック埋め処理を効率良く実現できるからである。第1コート層が、上記厚さの範囲を逸脱すると、クラックが大きくなり、埋め込み効果が十分に得られず、第2コート層が上記厚さの範囲を逸脱すると、クラックに埋め込まれなかったHC吸着材層部分で新たなクラックが発生するため、埋め処理の効果が十分に得られなくなる。

#### 【0041】

10

20

30

40

50

また、上記乾燥工程、特にクラック埋め処理のための第2コート層の乾燥は、ゆっくり行うことが望ましい。例えば20～90 のガスを2～8 m/sのガス速度でセル内に流通させて、乾燥を行うことが好ましい。

なお、複数回のコーティングにより厚い第1コート層を形成した後に、第2のスラリーでクラック埋め処理を行ってもよい。第1コート層の形成と第2コート層の形成を複数回繰り返す場合において、各回のコート層の厚みは同じである必要はない。

#### 【0042】

上記製造方法によれば、ゼオライトを含むHC吸着材層の水分除去速度及び/又は水分量の減少速度を調節して、乾燥又は焼成工程における張力の発生、すなわちコート層の歪みの発生、又は張力の大きさ、すなわち歪みの大きさを抑制できる。クラックによる空隙部分の面積を低減したり、層剥離を生じ得るクラックの起点となる周方向クラックと径方向クラックとの連続点を減少したりできるので、上記のようなHC吸着材層を備えた触媒を得易くなる。

10

#### 【0043】

##### 【実施例】

以下、本発明を実施例などにより更に詳細に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

#### 【0044】

##### (実施例1)

SiO<sub>2</sub> / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> モル比が40の -ゼオライト粉末800gと、シリカゾル1333.3g(固相分濃度15%)と、純水1000gをアルミナ製ボールミルポットに投入し、60分間粉砕してスラリー液を得た。このスラリー液を300セル/6ミル(46.5セル/cm<sup>2</sup>、壁厚0.0152cm)のモノリス担体(触媒容量1.0L)にコーティングし、空気流にてセル内の余剰のスラリーを取り除いて、30の空気を風速5m/sで流通下30分間乾燥し、次いで、150の空気流通下15分間乾燥した後、400で1時間焼成し、触媒-a(第1コート層)を得た。触媒-aの焼成後重量は85g/Lであった。なお、焼成後の重量は、スラリーの希釈率で調整した。

20

次に、触媒-aに生じたクラックを埋め込むため、焼成後重量として25g/L分の上記スラリー液を触媒-aにコーティングし、空気流にてセル内の余剰のスラリーを取り除いて、30の空気を風速6m/sで流通下30分間乾燥し、次いで、150の空気流通下15分間乾燥した後、400で1時間焼成した。こうして、第2コート層を形成した。

30

#### 【0045】

同様のコーティングプロセスを3回繰り返して、焼成後重量として330g/L分のゼオライトを含むスラリーをコーティングして触媒-bを得た。更に、このコート層に生じたクラックを埋め込むため、焼成後重量として20g/L分の上記スラリー液を触媒-bにコーティングし、空気流にてセル内の余剰のスラリーを取り除いて、30の空気を風速5m/sで流通下30分間乾燥し、次いで、150の空気流通下15分間乾燥した後、400で1時間焼成した。こうして、350g/Lのゼオライトを含む触媒-c(HC吸着材層)を得た。

40

#### 【0046】

HC吸着材層上に、以下の条件で触媒成分層を形成した。まず、Ce3mol%を含むアルミナ粉末(Al97mol%)に、硝酸パラジウム水溶液を含浸又は高速攪拌中で噴霧し、150で24時間乾燥した後、400で1時間、次いで、600で1時間焼成し、Pd担持アルミナ粉末(粉末a)を得た。この粉末aのPd濃度は4.0%であった。

La1mol%とZr32mol%含有セリウム酸化物粉末(Ce67mol%)に、硝酸パラジウム水溶液を含浸又は高速攪拌中で噴霧し、150で24時間乾燥した後、400で1時間、次いで、600で1時間焼成し、Pd担持セリウム酸化物粉末(粉末b)を得た。この粉末bのPd濃度は2.0%であった。

50

## 【0047】

上記Pd担持アルミナ粉末(粉末a)400g、Pd担持セリウム酸化物粉末(粉末b)141g、硝酸酸性アルミナゾル240g(ペーサイトアルミナ10%に10%の硝酸を添加することによって得られたゾルで $Al_2O_3$ 換算で24g)、炭酸バリウム100g( $BaO$ として67g)及び純水2000gを磁性ボールミルに投入し、混合粉碎してスラリー液を得た。このスラリー液を上記触媒-c(HC吸着材層)にコーティングし、空気流にてセル内の余剰のスラリーを取り除いて乾燥し、400で1時間焼成し、コート層重量66.5g/Lを塗布し、触媒-dを得た。

## 【0048】

Zr3mol%を含むアルミナ粉末( $Al_97mol%$ )に、硝酸ロジウム水溶液を含浸又は高速攪拌中で噴霧し、150で24時間乾燥した後、400で1時間、次いで、600で1時間焼成し、Rh担持アルミナ粉末(粉末c)を得た。この粉末cのRh濃度は2.0%であった。

10

Ce3mol%を含むアルミナ粉末( $Al_97mol%$ )に、ジニトロジアンミン白金水溶液を含浸又は高速攪拌中で噴霧し、150で24時間乾燥した後、400で1時間、次いで、600で1時間焼成し、Pt担持アルミナ粉末(粉末d)を得た。この粉末dのPt濃度は3.0%であった。

La1mol%とCe2mol%を含有するジルコニウム酸化物粉末に、ジニトロジアンミン白金水溶液を含浸又は高速攪拌中で噴霧し、150で24時間乾燥した後、400で1時間、次いで、600で1時間焼成し、Pt担持アルミナ粉末(粉末e)を得た。この粉末eのPt濃度は3.0%であった。

20

## 【0049】

上記Rh担持アルミナ粉末(粉末c)118g、Pt担持アルミナ粉末(粉末d)118g、Pt担持ジルコニウム酸化物粉末(粉末e)118g、硝酸酸性アルミナゾル160gを磁性ボールミルに投入し、混合粉碎してスラリー液を得た。このスラリー液を上記コート触媒-dにコーティングし、空気流にてセル内の余剰のスラリーを取り除いて乾燥し、400で1時間焼成し、コート層重量37g/Lを塗布し、実施例1の触媒を得た。触媒の貴金属担持量は、Pt0.71g/L、Pd1.88g/L、Rh0.24g/Lであった。

## 【0050】

実施例1の触媒のセル断面におけるコート層構造を図5に示す。図5において、Iはコート層のSEM写真であるイメージ、IIはイメージIを画像処理し、コート層部分を白で表したイメージである。さらにIIIはイメージIを画像処理し、コート層にできたクラックのみを白で表したイメージである。II及びIIIから求めた空隙率、すなわちクラック部の空隙面積をコート層全体の面積で割った値は4%であった。

30

## 【0051】

(実施例2)

$SiO_2/Al_2O_3$ モル比が50のゼオライト粉末800gと、シリカゾル1333.3g(固形分濃度15%)と、純水1000gをアルミナ製ボールミルポットに投入し、60分間粉碎してスラリー液を得た。このスラリー液を200セル/10ミル(31.0セル/ $cm^2$ 、壁厚0.0254cm)のモノリス担体(触媒容量1.0L)にコーティングし、空気流にてセル内の余剰のスラリーを取り除いて、60の空気を風速3m/sで流通下30分間乾燥し、次いで、150の空気流通下15分間乾燥した後、400で1時間焼成した。こうして、焼成後重量として80g/Lである触媒-e(第1コート層)を得た。

40

次に、触媒-eに生じたクラックを埋め込むため、焼成後重量として20g/L分の上記スラリー液を触媒-eにコーティングし、空気流にてセル内の余剰のスラリーを取り除いて、60の空気を風速3m/sで流通下30分間乾燥し、次いで、150の空気流通下15分間乾燥した後、400で1時間焼成し、第2コート層を得た。

## 【0052】

50

同様のコーティング操作を2回繰返し、焼成後重量として200 g/L分のゼオライトを含む触媒 - f に、更に、生じたクラックを埋め込むため、焼成後重量として50 g/L分の上記スラリー液を触媒 - f にコーティングし、空気流にてセル内の余剰のスラリーを取り除いて、60 の空気を風速3 m/sで流通下30分間乾燥し、次いで、150 の空気流通下15分間乾燥した後、400 で1時間焼成した。こうして、250 g/Lの触媒 - g (HC吸着材層)を得た。次に、触媒 - g に、実施例1と同様な条件で触媒成分層を形成し、実施例2の触媒を得た。貴金属担持量は、Pt 0.71 g/L、Pd 1.88 g/L、Rh 0.24 g/Lであった。

【0053】

実施例2の触媒のセル断面のイメージI~IIIを図6に示す。イメージIIおよびイメージIIIから求めた空隙率、すなわちクラック部の空隙面積をコート層全体の面積で割った値は5%であった。

【0054】

(実施例3)

第1コート層および第2コート層の乾燥温度を60、風速6 m/sとした。それ以外の条件は実施例1と同様な条件を使用し、実施例3の触媒2を得た。

【0055】

(実施例4)

第1コート層および第2コート層の乾燥温度を90、風速6 m/sとした。それ以外の条件は、実施例1と同様な条件を使用し、実施例4の触媒を得た。

【0056】

(実施例5)

第1コート層および第2コート層の乾燥温度を60、風速5 m/sとした。それ以外の条件は、実施例1と同様な条件を使用し、実施例5の触媒を得た。

実施例5の触媒のセル断面のイメージI~IIIを図7に示す。イメージIIおよびイメージIIIから求めた空隙率、すなわちクラック部の空隙面積をコート層全体の面積で割った値は8%であった。

【0057】

(実施例6)

第1コート層および第2コート層の乾燥温度を60、風速8 m/sとした。それ以外の条件は、実施例1と同様な条件を使用し、実施例6の触媒を得た。

【0058】

(実施例7)

SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>モル比が40のゼオライト粉末800 gと、シリカゾル1333.3 g (固形分濃度15%)と、純水1000 gをアルミナ製ボールミルポットに投入し、60分間粉碎してスラリー液を得た。このスラリー液を300セル/6ミル(46.5セル/cm<sup>2</sup>、壁厚0.0152 cm)のモノリス担体(触媒容量1.0 L)にコーティングし、空気流にてセル内の余剰のスラリー液を取り除いて、30 の空気を風速5 m/sで流通下30分間乾燥し、次いで、150 の空気流通下15分間乾燥した後、400 で1時間焼成した。こうして、焼成後重量が85 g/Lである触媒 - a (第1コート層)を得た。

次に、触媒 - a に同様の操作を施し、更に、焼成後重量として85 g/Lとなるようにスラリー固形分濃度及び投入量を調整し、触媒 - hを得た。

【0059】

次に、触媒 - h に生じたクラックを埋め込むため、焼成後重量として30 g/L分の上記スラリー液を触媒 - h にコーティングさせ、空気流にてセル内の余剰のスラリー液を取り除いて、30 の空気を風速6 m/sで流通下30分間乾燥し、第2コート層を形成した。次いで、150 の空気流通下15分間乾燥した後、400 で1時間焼成し、触媒 - iを得た。

触媒 - i に、更に、焼成後重量として75 g/Lとなるようにスラリーをコーティングし

、触媒 - j を得た。触媒 - j に同様の操作を再度繰返し、焼成後重量として 75 g / L となるようにスラリー固形分濃度及び投入量を調整し、触媒 - k を得た。こうして、350 g / L のゼオライトを含む H C 吸着材層を形成した実施例 7 の触媒を得た。

【 0 0 6 0 】

( 実施例 8 )

S i O<sub>2</sub> / A l<sub>2</sub> O<sub>3</sub> モル比が 4 0 の - ゼオライト粉末 8 0 0 g と、シリカゾル 1 3 3 3 . 3 g ( 固形分濃度 1 5 % ) と、純水 1 0 0 0 g をアルミナ製ボールミルポットに投入し、60 分間粉碎してスラリー液を得た。このスラリー液を 3 0 0 セル / 6 ミル ( 4 6 . 5 セル / c m<sup>2</sup>、壁厚 0 . 0 1 5 2 c m ) のモノリス担体 ( 触媒容量 1 . 0 L ) にコーティングさせ、空気流にてセル内の余剰のスラリーを取り除いて、30 の空気を風速 5 m / s で流通下 3 0 分間乾燥し、次いで、150 の空気流通下 1 5 分間乾燥した後、400 で 1 時間焼成した。こうして、焼成後重量が 8 0 g / L の触媒 - a ( 第 1 コート層 ) を得た。次いで、触媒 - a に同様の操作を施し、更に、同様の操作を 3 回繰返し、触媒 - m を得た。

【 0 0 6 1 】

次に、生じたクラックを埋め込むため、焼成後重量として 3 0 g / L 分の上記スラリー液を触媒 - m にコーティングし、空気流にてセル内の余剰のスラリーを取り除いて、30 の空気を風速 6 m / s で流通下 3 0 分間乾燥し、次いで、150 の空気流通下 1 5 分間乾燥した後、400 で 1 時間焼成し、触媒 - n を得た。こうして、350 g / L のゼオライトを含む H C 吸着材層を備えた実施例 8 の触媒を得た。

【 0 0 6 2 】

( 実施例 9 )

実施例 1 と同様の操作を繰返し、400 g / L のゼオライトを含む H C 吸着材層を備えた実施例 9 の触媒を得た。

【 0 0 6 3 】

( 実施例 1 0 )

実施例 1 と同様の操作を繰返し、450 g / L のゼオライトを含む H C 吸着材層を備えた実施例 1 0 の触媒を得た。

【 0 0 6 4 】

( 実施例 1 1 )

コート層の乾燥温度 1 3 0 、風量 1 0 m / s とした以外は、実施例 1 と同様の操作を繰返し、実施例 1 1 の触媒を得た。

実施例 1 1 の触媒のセル断面のイメージ I ~ III を図 8 に示す。イメージ II およびイメージ III から求めた空隙率は 1 2 % であった。

【 0 0 6 5 】

( 実施例 1 2 )

1 回当たりの塗布量を増やし、3 回の操作でゼオライトを含む H C 吸着材層を 3 5 0 g / L とした以外は、実施例 1 と同様の操作を繰返し、実施例 1 2 の触媒を得た。

【 0 0 6 6 】

( 実施例 1 3 )

実施例 1 の塗布操作を逆にした以外は、実施例 1 と同様の操作を繰返し、実施例 1 3 の触媒を得た。

【 0 0 6 7 】

( 実施例 1 4 )

埋め込みコート処理を行わなかった。それ以外は、実施例 1 と同様の操作を繰返し、実施例 1 4 の触媒を得た。

【 0 0 6 8 】

( 実施例 1 5 )

コート層の乾燥温度 1 3 0 、風量 1 0 m / s とし、更に、1 回当たりの塗布量を増やし、3 回の操作でゼオライトを含むコート層を 3 5 0 g / L とした以外は、実施例 1 と同様の

操作を繰り返し、実施例 15 の触媒を得た。

【 0 0 6 9 】

上述した各例の触媒における乾燥温度、風量、コート層重量及び空隙率などを表 1 に示す。

【 0 0 7 0 】

【表 1】

区 分	乾燥温度 (°C)	風量 (m/s)	ゼオライトコート層			空隙率 (%)
			コート重量 (g/L)	コート層厚み (μm)		
				フラット部	コーナー部	
実施例 1	30	5.0	350	120	310	4
実施例 2	60	3.0	250	110	395	5
実施例 3	60	6.0	350	122	305	6
実施例 4	90	6.0	350	121	310	7
実施例 5	60	5.0	350	120	310	8
実施例 6	60	8.0	350	120	310	10
実施例 7	60	5.0	350	120	310	8
実施例 8	60	5.0	350	120	310	7
実施例 9	60	5.0	400	135	360	6
実施例 10	60	5.0	450	150	400	7
実施例 11	130	10.0	350	120	310	12
実施例 12	60	5.0	350	120	310	13
実施例 13	60	5.0	350	120	310	11
実施例 14	60	5.0	350	120	310	10
実施例 15	60	5.0	350	120	310	15

【 0 0 7 1 】

[ 性能評価 ]

実施例 1 ~ 15 の各触媒を、図 9 に示す車両用排気ガス浄化システムの触媒 100 として使用し、HC 吸着率および HC 浄化効率を測定した。この浄化システムでは、エンジン 300 から排気される排気ガス通路 400 の上流域に、三元触媒 200 を配置し、その下流に実施例の触媒 100 を配置した。なお、排気ガス通路 400 には、空気比センサー 500、酸素センサー 600 を設置した。結果を表 2 に示す。

【 0 0 7 2 】

( 耐久条件 )

エンジン排気量 3000cc  
 燃料 ガソリン ( 日石ダッシュ )  
 触媒入口ガス温度 650  
 耐久時間 100 時間

( 車両性能試験 )

エンジン排気量 日産自動車株式会社製 直列 4 気筒 2.0L エンジン  
 ( 評価方法 ) 北米排ガス試験法の LA4-CH の A-bag

【 0 0 7 3 】

10

20

30

40

50

【表 2】

区 分	L A 4 - C H の A - b a g	
	H C 吸着率 (%)	脱離 H C 浄化率 (%)
実施例 1	8 0	4 2
実施例 2	7 5	4 7
実施例 3	8 0	4 0
実施例 4	8 2	4 2
実施例 5	8 0	4 3
実施例 6	8 1	4 2
実施例 7	8 0	4 4
実施例 8	8 0	4 4
実施例 9	8 2	4 6
実施例 1 0	8 4	5 0
実施例 1 1	7 2	3 1
実施例 1 2	7 3	3 2
実施例 1 3	7 4	3 0
実施例 1 4	7 4	3 2
実施例 1 5	7 3	3 1

10

20

30

## 【 0 0 7 4 】

表 2 より、現時点では、耐久性と生産性との両立という観点から、実施例 1、8、9 及び 10 が好適であり、実施例 8 が最適と言い得る。

## 【 0 0 7 5 】

(実施例 1 6)

SiO<sub>2</sub> / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> モル比が 4 0 の - ゼオライトを準備し、当該ゼオライトの諸特性について測定した。まず、J I S G 1 2 2 8 に規定された窒素定量法であるアンモニア蒸留分離アミド硫酸滴定法に従って分析した結果、上記 - ゼオライト粉末中の窒素含有量は、質量比で 0 . 0 3 2 % であった。また、当該 - ゼオライト粉末の炭素分析の結果、炭素含有量は同じく質量比で 0 . 0 4 % であった。さらに、上記 - ゼオライト粉末の吸湿した水分を 2 0 0 °C にて除去した後、熱重量分析 (セイコーインスツルメント製 T G - D T A 3 2 0 を使用) を行なった結果、2 0 0 °C ~ 1 0 0 0 °C における質量変化は 4 . 5 % であった。また、上記 - ゼオライト粉末 1 0 g を 1 0 0 c c の純水に懸濁させた時の pH をホリバ製 pH メータ (F - 2 3 C : ガラス電極法) で測定したところ、pH は 2 . 6 であった。

40

## 【 0 0 7 6 】

上記の特性を有する - ゼオライト粉末 8 0 0 g、平均粒子径が 4 0 n m から 1 0 0 n m ( 0 . 0 4 μ m から 0 . 1 μ m ) の鎖状粒子形状を有するシリカゾル (日産化学製 S T -

50

ＯＵＰ)を1333.3g(固形分濃度15wt%)と純水1000gをアルミナ製ボールミルポットに投入し、60分間粉碎してスラリー液を得た。この時の平均粒子径は、 $1\mu\text{m}\sim 2.2\mu\text{m}$ であった。このスラリー液を300セル/6ミル(46.5セル/ $\text{cm}^2$ 、壁厚0.0152cm)のコーディエライト製モノリス担体(触媒容量1.0L)にコーティングし、空気流にてセル内の余剰のスラリーを取り除いたのち、50の空気流通下で30分間乾燥し、次いで、150の空気流通下において15分間乾燥した後、400で1時間焼成した。焼成後に300g/Lになるまで複数回コーティングを繰り返すことにより、触媒-A(HC吸着材層)を得た。

#### 【0077】

次に、HC吸着材層の上に以下の手順で触媒成分層を形成した。まず、Ce3mol%を含むアルミナ粉末(Al97mol%)に、硝酸パラジウム水溶液を含浸あるいは高速攪拌中で噴霧し、150で24時間乾燥した後、400で1時間、次いで、600で1時間焼成し、Pd担持アルミナ粉末(粉末a)を得た。この粉末aのPd濃度は4.0重量%であった。

また、La1mol%とZr32mol%を含有するセリウム酸化物粉末(Ce67mol%)に、硝酸パラジウム水溶液を含浸あるいは高速攪拌中で噴霧し、150で24時間乾燥した後、400で1時間、次いで、600で1時間焼成し、Pd担持セリウム酸化物粉末(粉末b)を得た。この粉末bのPd濃度は2.0重量%であった。

#### 【0078】

そして、上記Pd担持アルミナ粉末(粉末a)400g、Pd担持セリウム酸化物粉末(粉末b)141g、硝酸酸性アルミナゾル240g(ペーマイトアルミナ10重量%に10重量%の硝酸を添加することによって得られたゾルであって、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 換算で24gを含む)及び炭酸バリウム100g(BaOとして67g)を純水2000gと共に磁性ボールミルに投入し、混合粉碎してスラリーを得た。この時の平均粒子径は、 $2\mu\text{m}\sim 4\mu\text{m}$ であった。このスラリーを上記HC吸着材層(触媒-A)にコーティングし、空気流にてセル内の余剰のスラリーを取り除いて乾燥したのち、400で1時間焼成した。こうして、コート層重量70.0g/Lの排気ガス浄化触媒-Bを得た。当該触媒-Bの貴金属担持量はPd2.0g/Lであった。

#### 【0079】

(実施例17)

上記実施例16に用いたゼオライトとは別ロットで製造された、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比が40のゼオライトを用意した。このゼオライトを1N塩基中に分散させた後、粉末成分を濾過した溶液をイオンクロマトグラフ(島津製HIC-VP)にて分析した結果、粉末中の窒素含有量は、質量比で0.005%であった。また、当該ゼオライト粉末の炭素分析の結果、その炭素含有量は質量比で0.03%であった。さらに、上記ゼオライト粉末の吸湿水分を200にて除去した後、熱重量分析を行った結果、200~1000における重量変化は3.3%であった。また、上記ゼオライト粉末10gを100ccの純水に懸濁させた時のpHは3.4であった。

上記ゼオライト粉末を使用して、実施例16と同様な方法で八ニカム担体にコーティングを行い、HC吸着材層(触媒-A)と触媒成分層を形成し、排気ガス浄化触媒-Cを得た。

#### 【0080】

(実施例18)

上記実施例16及び17に用いたゼオライトとは別ロットで製造された、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比が40のゼオライトを用意した。このゼオライトを拡散反射型赤外分光装置(パーキンエルマー製1720X)を用いて、吸着アンモニウムイオンの吸収領域である $1500\text{cm}^{-1}\sim 1650\text{cm}^{-1}$ 付近の吸収スペクトルを解析することによって定量した結果、当該ゼオライト粉末中の窒素含有量は質量比で0.003%であった。また、当該ゼオライト粉末の炭素含有量は、同様の分析の結果、質量比で0.05%であることが判明した。さらに、上記ゼオライト粉末の吸湿水分を200に

10

20

30

40

50

て除去した後、熱重量分析を行ったところ、200 ~ 1000 における重量変化は4.8%であった。また、上記 -ゼオライト粉末10gを100ccの純水に懸濁させた時のpHは3.1であった。

このような -ゼオライト粉末を使用して、実施例16と同様な方法でHC吸着浄化触媒を作製した後、さらに同様な方法により浄化触媒層を形成することによって排気ガス浄化触媒-Dを得た。

【0081】

(比較例1)

実施例16~18に用いたゼオライトとはさらに別ロットであって、 $SiO_2 / Al_2O_3$ モル比が40の -ゼオライトを使用すべく、当該 -ゼオライト粉末中の窒素含有量を上記実施例16と同様のアンモニア蒸留分離アミド硫酸滴定法(JIS G1228)に従って分析した結果、質量比で0.127%であった。また、炭素含有量は質量比で0.04%、熱重量分析(TG)による200 ~ 1000 における重量変化は7.3%であった。さらに、上記 -ゼオライト粉末10gを100ccの純水に懸濁させた時のpHは5.6であった。このような -ゼオライト粉末を使用し、実施例16と同様な方法でHC吸着材層を形成したのち、さらに同様の方法で貴金属を含む触媒成分層を形成し、排気ガス浄化触媒-Eを得た。

【0082】

(比較例2)

さらに実施例16~18および比較例1で使用したものと別ロットの、 $SiO_2 / Al_2O_3$ モル比が40である -ゼオライトを用意した。この -ゼオライト中の窒素含有量を上記実施例16と同様のアンモニア蒸留分離アミド硫酸滴定法(JIS G1228)によって分析した結果、質量比で0.069%であった。また、炭素含有量は質量比で0.03%、熱重量分析(TG)による200 ~ 1000 における重量変化は6.5%であった。さらに、当該 -ゼオライト粉末10gを100ccの純水に懸濁させた時のpHは5.3であった。

次に、このような -ゼオライト粉末を使用して、実施例16と同様な方法でHC吸着材層を形成したのち、さらに同様の方法で貴金属を含む触媒成分層を形成し、排気ガス浄化触媒-Fとした。

【0083】

上記実施例16~18及び比較例1, 2に使用した各ゼオライトの特性値を表3に示す。

【0084】

【表3】

区 分	窒素含有量		炭素含有量 (%)	TG重量減少 (%)	水性pH	
	定量法	含有量 (%)				
実施例	16 (触媒B)	滴定法	0.032	0.04	4.5	2.6
	17 (触媒C)	加マトグラフ法	0.005	0.03	3.3	3.4
	18 (触媒D)	赤外吸収法	0.003	0.05	4.8	3.1
比較例	1 (触媒E)	滴定法	0.127	0.04	7.3	5.6
	2 (触媒F)	滴定法	0.069	0.03	6.5	5.3

【0085】

(評価方法)

上記に示した実施例および比較例により得られた排気ガス浄化触媒を下記に示す耐久条件によって急速劣化させ、そのサンプルのコート層の状態をSEM(走査型電子顕微鏡:日

立製作所製 S - 4 0 0 0、倍率 4 0 倍) によって観察し、コート層の割れや剥離の有無を調査した。SEM 像を図 1 0 ~ 図 1 4 に示す。

耐久条件

エンジン排気量	3 0 0 0 c c
燃料	ガソリン(日石ダッシュ)
触媒入口ガス温度	8 0 0
耐久時間	1 0 0 時間

【 0 0 8 6 】

この結果、吸着材層を構成するゼオライトとして、その窒素含有量や炭素含有量、熱重量分析による 2 0 0 ~ 1 0 0 0 における重量減少量が低く、さらに当該ゼオライトを懸濁させた水の pH 値が所定範囲内の値であるゼオライトを用いた実施例 1 6 ~ 1 8 に係わる触媒 - B, C, D においては、ゼオライトを含む HC 吸着材層や、該 HC 吸着材層上に形成された浄化触媒層に割れや剥離がほとんど認められず、良好な耐久性を示すことが確認された。

10

【 0 0 8 7 】

これに対し、窒素含有量や TG 分析による重量減少量、懸濁水の pH 値が高いゼオライトを用いた比較例 1 及び 2 (触媒 - E 及び F) においては、吸着材層(ゼオライト層)にクラックが認められ、浄化触媒層の一部に脱落が発生していることが確認された。

【 0 0 8 8 】

【発明の効果】

以上説明してきたように、本発明によれば、発生するクラックの態様を適切に制御したり、 $SiO_2 / Al_2O_3$  モル比や、窒素含有量、炭素含有量などを特定したゼオライトを使用したり、所定のクラック埋め処理を行ったりすることとしたため、セラミックモノリス担体や金属製ハニカム担体などの担体表面にゼオライトを含む触媒層(HC 吸着材層)を形成するに際して、触媒層剥離の原因となるクラックの発生を防止し、耐久性を大幅に改善した排気ガス浄化触媒及びその製造方法を提供することができる。

20

即ち、水系スラリー塗布後の焼成時や運転中の昇温時におけるガス発生を最小限にして、触媒層の剥離の一因となるゼオライト層自体のクラックを減少させたり、ゼオライトコート層の周方向及び/又は半径方向のクラックを不連続にしたりして適切に制御することで、ゼオライトコート層の耐久性を向上し、長期間使用した後もゼオライトコート層の剥離が防止でき、優れた耐久性を実現することができる。

30

【図面の簡単な説明】

【図 1】(a) 本発明の排気ガス用浄化触媒の形状を示す斜視図である。

(b) 図 1 (a) に示した排気ガス用浄化触媒のセルの拡大断面図である。

【図 2】ハニカム担体に HC 吸着材層を形成して成る排気ガス用浄化触媒のセル断面における触媒構造の一例を示すセルの部分拡大断面図である。

【図 3】HC 吸着材層を備える排気ガス用浄化触媒のセル断面における HC 吸着材層構造の具体例を示す部分拡大断面図断面(SEM 写真)である。

【図 4】HC 吸着材層を備える排気ガス用浄化触媒のセル断面における HC 吸着材層構造の具体例を示す部分拡大断面図断面(SEM 写真)である。

40

【図 5】実施例 1 に係わる触媒のセル断面におけるコート層構造を示す部分拡大断面図断面(SEM 写真)である。

【図 6】実施例 2 に係わる触媒のセル断面におけるコート層構造を示す部分拡大断面図断面(SEM 写真)である。

【図 7】実施例 5 に係わる触媒のセル断面におけるコート層構造を示す部分拡大断面図断面(SEM 写真)である。

【図 8】実施例 1 1 に係わる触媒のセル断面におけるコート層構造を示す部分拡大断面図断面(SEM 写真)である。

【図 9】実施例 1 ~ 1 5 の触媒性能を測定するために使用した排気ガス浄化システムの構成を示す図である。

50

【図10】実施例16に係わる触媒Bのセル断面におけるコート層構造を示す部分拡大断面図断面（SEM写真）である。

【図11】実施例17に係わる触媒Cのセル断面におけるコート層構造を示す部分拡大断面図断面（SEM写真）である。

【図12】実施例18に係わる触媒Dのセル断面におけるコート層構造を示す部分拡大断面図断面（SEM写真）である。

【図13】比較例1に係わる触媒Eのセル断面におけるコート層構造を示す部分拡大断面図断面（SEM写真）である。

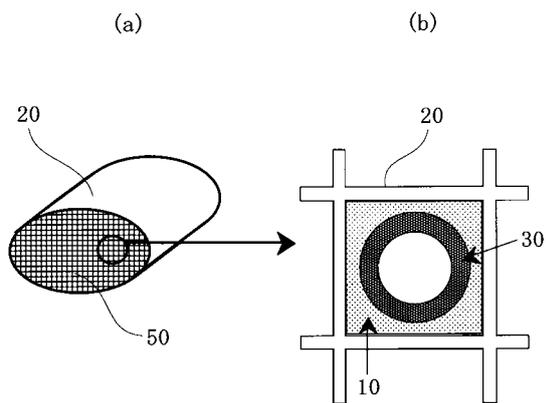
【図14】比較例2に係わる触媒Fのセル断面におけるコート層構造を示す部分拡大断面図断面（SEM写真）である。

10

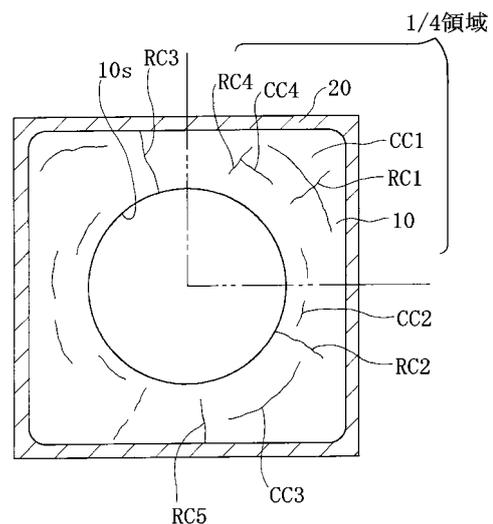
【符号の説明】

- 10 HC吸着材層
- 10s HC吸着材層の表面
- 20 ハニカム担体
- CC 周方向クラック
- RC 径方向クラック

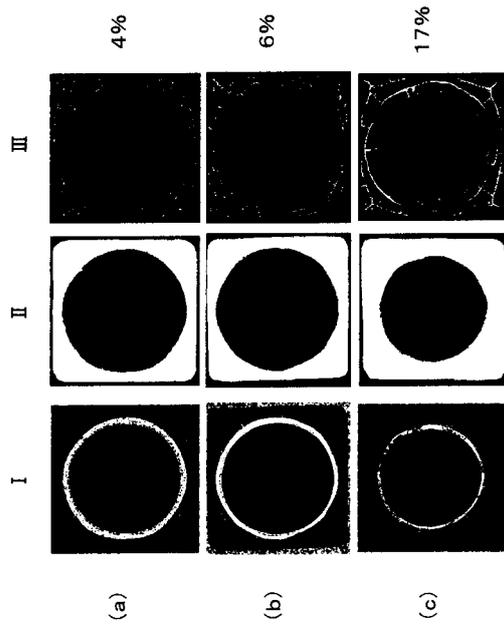
【図1】



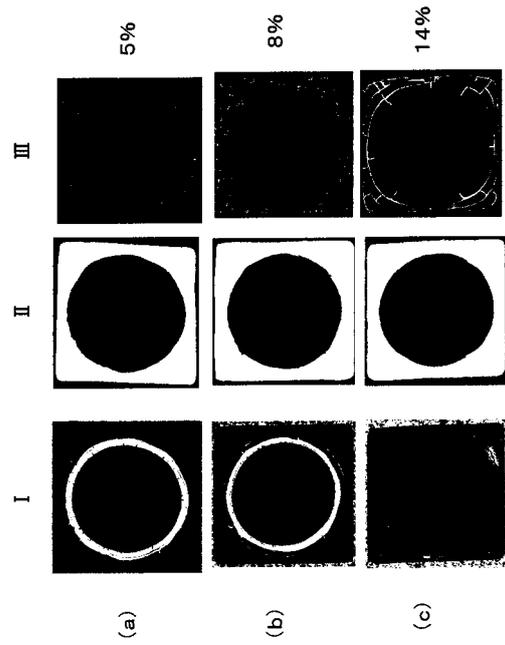
【図2】



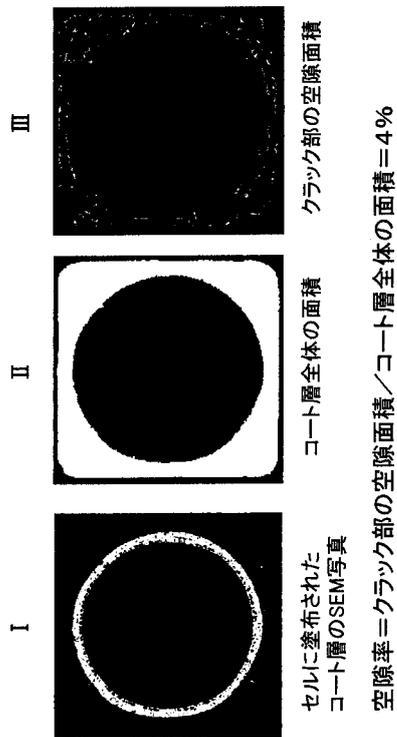
【 図 3 】



【 図 4 】

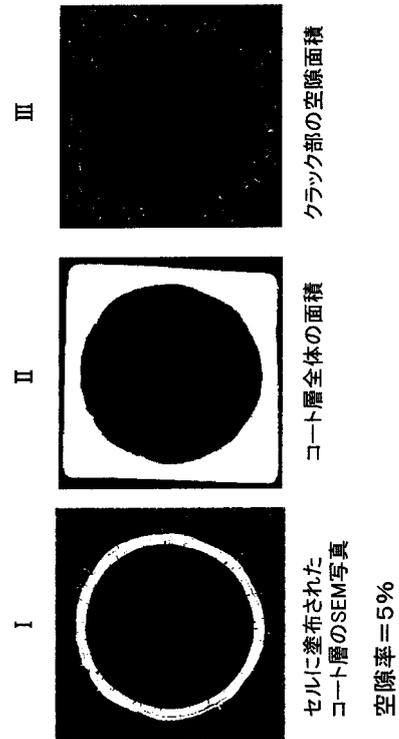


【 図 5 】



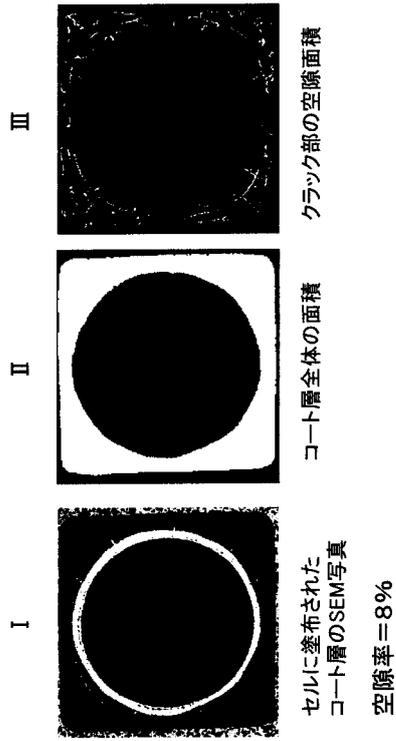
(実施例1のSEM写真)

【 図 6 】



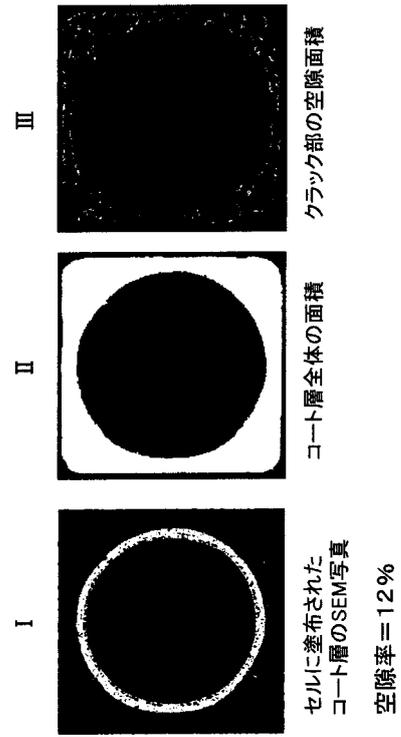
(実施例2のSEM写真)

【 図 7 】



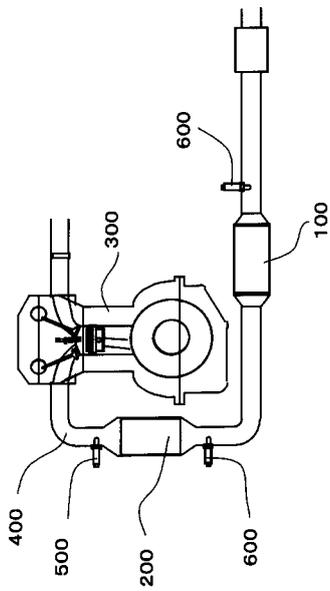
(実施例5のSEM写真)

【 図 8 】

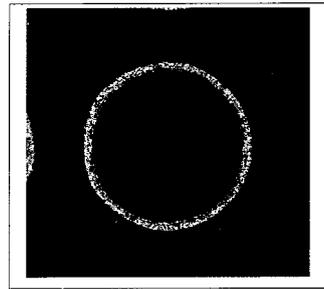


(実施例11のSEM写真)

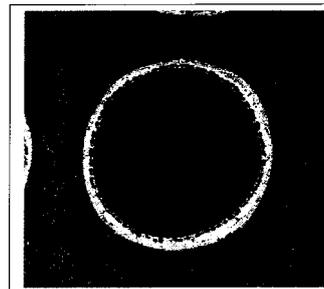
【 図 9 】



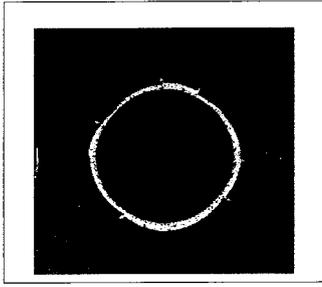
【 図 10 】



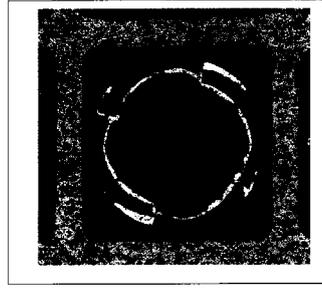
【 図 11 】



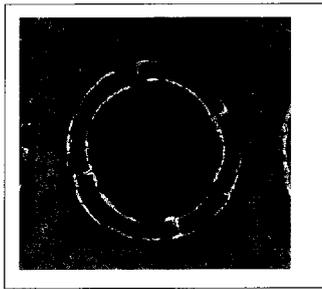
【 図 1 2 】



【 図 1 4 】



【 図 1 3 】



フロントページの続き

審査官 繁田 えい子

(56)参考文献 特開2001-232212(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B01J 21/00-37/36