

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4507717号
(P4507717)

(45) 発行日 平成22年7月21日 (2010. 7. 21)

(24) 登録日 平成22年5月14日 (2010. 5. 14)

(51) Int. Cl.	F 1		
BO1J 23/63 (2006.01)	BO1J 23/56	3O1A	
BO1D 53/94 (2006.01)	BO1D 53/36	1O4A	
BO1D 53/86 (2006.01)	BO1D 53/36	ZAB	

請求項の数 6 (全 20 頁)

(21) 出願番号	特願2004-186540 (P2004-186540)	(73) 特許権者	000003137
(22) 出願日	平成16年6月24日 (2004. 6. 24)		マツダ株式会社
(65) 公開番号	特開2005-224792 (P2005-224792A)		広島県安芸郡府中町新地3番1号
(43) 公開日	平成17年8月25日 (2005. 8. 25)	(74) 代理人	100077931
審査請求日	平成19年5月25日 (2007. 5. 25)		弁理士 前田 弘
(31) 優先権主張番号	特願2004-9468 (P2004-9468)	(74) 代理人	100094134
(32) 優先日	平成16年1月16日 (2004. 1. 16)		弁理士 小山 廣毅
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)	(74) 代理人	100110939
			弁理士 竹内 宏
		(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

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 排気ガス浄化用触媒

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

八ニカム状担体と、この担体に形成された少なくとも1層の触媒層とを有する自動車の排気ガス浄化用触媒であって、

上記触媒層は、Al、Ce、Zr、Y及びLaを含む複合酸化物系のサポート材と、このサポート材に担持されている触媒金属としてのPdとを有し、

上記サポート材におけるAl原子モル数Aに対するCe、Zr、Y及びLa合計の原子モル数Bの比B/Aが1/48以上1/10以下であり、

上記Pdはその一部が金属状態にあり、残部が酸化物状態にあ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、

上記サポート材のLaに対する上記触媒金属としてのPdの原子モル比Pd/Laが3/5以上9/5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】

八ニカム状担体と、この担体に形成された少なくとも1層の触媒層とを有する自動車の排気ガス浄化用触媒であって、

上記触媒層は、Al、Ce、Zr及びYを含む複合酸化物にLaを含む溶液を含浸させて焼成することによって形成されているサポート材と、このサポート材に担持されている触媒金属としてのPdとを有し、

上記サポート材における Al 原子モル数 A に対する Ce、Zr、Y 及び La 合計の原子モル数 B の比 B/A が $1/48$ 以上 $1/10$ 以下であり、

上記サポート材の La に対する Pd の原子モル比 Pd/La が $3/5$ 以上 $9/5$ 以下であり、

上記 Pd はその一部が金属状態にあり、残部が酸化物状態に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 Zr に対する上記 Ce の原子モル比 Ce/Zr が $1/9$ 以上 $9/1$ 以下であることを特徴とする排気ガス浄化用触媒。

10

【請求項 5】

請求項 1 乃至請求項 4 のいずれか一において、

大気雰囲気において 1100 の温度に 24 時間加熱したとき、上記サポート材の Al_2O_3 粒子内に少なくとも Ce と Zr とが分散し、且つ該 Al_2O_3 粒子表面には、 CeO_2 、 ZrO_2 、 Y_2O_3 、 La_2O_3 並びにこれら 4 種の酸化物のうちの 2 種以上を含む複合酸化物が分散して現れているとともに、Pd 金属及び Pd 酸化物が分散して現れていることを特徴とする排気ガス浄化用触媒。

【請求項 6】

ハニカム状担体と、この担体に形成された内側触媒層と、この内側触媒層の上に形成された外側触媒層とを有する自動車の排気ガス浄化用触媒であって、

20

上記外側触媒層は、触媒貴金属が担持された活性 Al_2O_3 と、Rh が担持された酸素吸蔵材と、Rh が担持された ZrO_2 被覆 Al_2O_3 とを有し、

上記内側触媒層は、Al、Ce、Zr、Y 及び La を含む複合酸化物系のサポート材と、このサポート材に担持されている触媒金属としての Pd とを有し、このサポート材における Al 原子モル数 A に対する Ce、Zr、Y 及び La 合計の原子モル数 B の比 B/A が $1/48$ 以上 $1/10$ 以下であり、上記 Pd はその一部が金属状態にあり、残部が酸化物状態にあることを特徴とする排気ガス浄化用触媒。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は自動車の排気ガス浄化用触媒に関するものである。

30

【背景技術】

【0002】

自動車の排気ガス中の HC (炭化水素)、CO (一酸化炭素) 及び NO_x (窒素酸化物) を同時に浄化する三元触媒に関し、多孔質酸化物 (Al_2O_3) と複合酸化物 ($(Al_2O_3)_a (CeO_2)_b (ZrO_2)_{1-b} (Y_2O_3)_c (La_2O_3)_d$ 、但し、 $a \sim d$ はモル比であり、 $a = 0.4 \sim 2.5$ 、 $b = 0.2 \sim 0.7$ 、 $c = 0.01 \sim 0.2$ 、 $d = 0.005 \sim 0.1$) との混合粉末よりなるサポート材をバインダと共にハニカム担体にウォッシュコートし、そのコート層に触媒貴金属として Pt 及び Rh を担持したものが知られている (特許文献 1 参照)。すなわち、これは、 1000 の温度に $10 \sim 20$ 時間程度加熱するという過酷な条件でも上記コート層が剥離しないようにして、触媒の耐久性を向上させようとするものである。

40

【0003】

また、同じく三元触媒に関し、シェル形状の複合酸化物をハニカム担体にコートし、そのコート層に Pt 及び Rh を担持させたものが知られている (特許文献 2 参照)。その複合酸化物は、例えば Al_2O_3 と、 ZrO_2 、 Y_2O_3 又は La_2O_3 とがシェルを形成し、 Al_2O_3 に CeO_2 微粒子が島状に保持されたものである。これは、 ZrO_2 、 Y_2O_3 又は La_2O_3 によって Al_2O_3 の熱安定性を向上させるとともに、 CeO_2 微粒子を Al_2O_3 に島状に分散させて保持することにより、高温の排気ガスに晒されたときの粒成長を抑制し、その OSC (Oxygen Storage Component) としての性能 (酸素吸蔵

50

放出能)を維持するというものである。

【特許文献1】特開2000-271480号公報

【特許文献2】特開2002-248347号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

本発明の課題は、 Al_2O_3 、 CeO_2 及び ZrO_2 を含有するサポート材に触媒金属を担持させた排気ガス浄化用触媒に関し、サポート材の組成に工夫を加えることにより、触媒金属の一部を金属状態として排気ガス浄化性能の向上を図りながら、この触媒が高温の排気ガスに晒されたときの Al_2O_3 の相変化(相転移)を抑制して、比表面積の低下防止及びOSC能の維持を図ることにある。

10

【課題を解決するための手段】

【0005】

本発明は、このような課題に対して、Al、Ce、Zr、Y及びLaを含む複合酸化物によってサポート材を形成するとともに、このサポート材におけるAl、Ce、Zr、Y及びLaの量を所定の原子モル比となるように調整した。

【0006】

すなわち、本発明の一つの態様は、ハニカム状担体と、この担体に形成された少なくとも1層の触媒層とを有する自動車の排気ガス浄化用触媒であって、

上記触媒層は、Al、Ce、Zr、Y及びLaを含む複合酸化物系のサポート材と、このサポート材に担持されている触媒金属としてのPdとを有し、

20

上記サポート材におけるAl原子モル数Aに対するCe、Zr、Y及びLa合計の原子モル数Bの比 B/A が $1/48$ 以上 $1/10$ 以下であり、

上記Pdはその一部が金属状態(単体)にあり、残部が酸化物状態にあることを特徴とする。

【0007】

このような構成であれば、当該触媒が高温の排気ガスに晒された後であっても、HC、CO及びNOxの浄化に関するライトオフ性能が高く、また、高温でも高い浄化率が得られる。

【0008】

すなわち、上記サポート材は、Al、Ce、Zr、Y及びLaを上述の如き原子モル比にすると、 Al_2O_3 がマトリックス粒子を構成し、このマトリックス粒子の表面や内部にCe、Zr、Y及びLaの各酸化物や、それらの元素が2種以上組合わさった複合酸化物が微小形態で分散したものになり、また、金属状態のCeやZr等が微小形態で分散することもある。

30

【0009】

このため、触媒が高温の排気ガスに晒されたときの Al_2O_3 の相変化が抑制され、触媒の比表面積の低下が少なくなる。よって、触媒金属としてのPdは高分散に担持された状態が保たれ、排気ガスが触媒金属Pdによく接触してその浄化に有利になる。また、 CeO_2 や、 CeO_2 と ZrO_2 との複合酸化物はOSCとして働き、自動車エンジンの空燃比が理論空燃比からリーン側或いはリッチ側に変動したときに酸素の吸蔵或いは放出を行なって、HC、CO及びNOxの浄化性能が低下することを抑制する。

40

【0010】

そうして、上記OSCとして働く CeO_2 や、 CeO_2 と ZrO_2 との複合酸化物が、上記マトリックスに微小形態で分散していることにより、高温の排気ガスに晒されたときのシタリングが防止され、そのOSC能の低下が少なくなる。これにより、優れたライトオフ性能及び高温浄化性能が維持されるものであり、しかも、金属状態のPdと酸化物状態のPdOとが混在しているから、排気ガス温度が比較的低いときからHC、CO及びNOxを効率良く浄化する上で有利になり、特にNOxの浄化に有利になる。

【0011】

50

好ましいのは、Ce、Zr、Y及びLa合計の原子モル数BにおけるCe及びZrを合わせた原子モル数の割合を75%以上95%以下とすることである。すなわち、Ce及びZrの酸化物は上述の如く三元触媒に有用なOSCとして働き、この性能を高める上でCe及びZrの量を比較的多くするものである。

【0012】

好ましいのは、上記サポート材のLaに対するPdの原子モル比Pd/Laが3/5以上9/5以下となるようにすることである。すなわち、PdはAl₂O₃に単に担持されているだけでは酸化物になっているが、La₂O₃が隣接していると金属状態を保ち易い。そうして、Pd/La原子モル比を上述の如く設定すると、上記サポート材上にPdとPdOとを適切に混在させた状態にする上で有利になり、HC、CO及びNO_xの浄化、特にNO_x浄化に有利になる。

10

【0013】

上記サポート材に関し、Laは、Al、Ce、Zr及びYと共に複合酸化物を構成している場合であっても、Al、Ce、Zr及びYが成分となっている複合酸化物に後から担持されたものであってもよい。

【0014】

すなわち、本発明の別の態様は、八ニカム状担体と、この担体に形成された少なくとも1層の触媒層とを有する自動車の排気ガス浄化用触媒であって、

上記触媒層は、Al、Ce、Zr及びYを含む複合酸化物にLaを含む溶液を含浸させて焼成することによって形成され、該Al、Ce、Zr及びYを含む複合酸化物とLa₂O₃とが一体になったサポート材と、このサポート材に担持されている触媒金属としてのPdとを有し、

20

上記サポート材におけるAl原子モル数Aに対するCe、Zr、Y及びLa合計の原子モル数Bの比B/Aが1/48以上1/10以下であり、

上記サポート材のLaに対するPdの原子モル比Pd/Laが3/5以上9/5以下であり、

上記Pdはその一部が金属状態にあり、残部が酸化物状態にあることを特徴とする。

【0015】

上記PdとLa₂O₃とを隣接させる上で好ましいのは、上記Laを含む溶液として、Pd-La複合コロイド粒子(PdとLaとが一緒になって分散剤に囲まれてなるコロイド粒子)が分散したコロイド溶液を採用することである。

30

【0016】

これにより、上記Pdと上記La₂O₃とが確実に隣接して金属PdとPdOとが混在した状態になる。

【0017】

好ましいのは、上記Zrに対する上記Ceの原子モル比Ce/Zrが1/9以上9/1以下になるようにすることである。すなわち、CeO₂はOSCとしての働きが優れているが、それ単独では耐熱性が低い。これに対して、CeO₂とZrO₂との複合酸化物になると、OSC能を大きく低下させることなく、耐熱性が高くなる。そうして、Ce/Zr原子モル比を上記範囲とすることにより、耐熱性が高いOSCとなるものであり、より好ましいのはこの原子モル比を1/1に近づけること、例えば1/2以上2/1以下になるようにすることである。

40

【0018】

好ましいのは、大気雰囲気中で1100の温度に24時間加熱した後において、上記サポート材のAl₂O₃粒子内に少なくともCeとZrとが分散し、且つ該Al₂O₃粒子表面には、CeO₂、ZrO₂、Y₂O₃、La₂O₃並びにこれら4種の酸化物のうちの2種以上を含む複合酸化物が分散して現れているとともに、Pd金属及びPdOが分散して現れていることである。

【0019】

すなわち、大気雰囲気中で1100の温度に24時間加熱した後においても、Al₂O

50

₃ 粒子内にCeやZrが分散しているということは、該Al₂O₃粒子の相変化が抑制されて比表面積が比較的大きな状態に保たれているということである。従って、さらに高温の排気ガスに晒された場合でも大きな比表面積が確保され、排気ガス浄化性能の大きな低下が防止される。

【0020】

また、Al₂O₃粒子表面にCeO₂が分散しているということは、CeO₂が高温の排気ガスに晒されてもあまりシントリングしておらず、OSCの低下が少ないということである。また、Al₂O₃粒子表面にLa₂O₃が分散して存在することにより、該Al₂O₃粒子表面においてPd金属及びPd酸化物が分散して存在し、高温の排気ガスに晒された後においても三元浄化性能、特にNO_xの浄化性能が確保されるということである。

10

【0021】

なお、上記「4種の酸化物のうちの2種以上を含む複合酸化物」とは、CeO₂とZrO₂との複合酸化物、CeO₂とZrO₂とY₂O₃との複合酸化物、CeO₂とZrO₂とY₂O₃とLa₂O₃との複合酸化物等をいう。

【0022】

また、本発明は、八ニカム状担体と、この担体に形成された内側触媒層と、この内側触媒層の上に形成された外側触媒層とを有する自動車の排気ガス浄化用触媒であって、

上記外側触媒層は、触媒貴金属が担持された活性Al₂O₃と、Rhが担持された酸素吸蔵材と、Rhが担持されたZrO₂被覆Al₂O₃とを有し、

20

上記内側触媒層は、Al、Ce、Zr、Y及びLaを含む複合酸化物系のサポート材と、このサポート材に担持されている触媒金属としてのPdとを有し、このサポート材におけるAl原子モル数Aに対するCe、Zr、Y及びLa合計の原子モル数Bの比B/Aが1/48以上1/10以下であり、上記Pdはその一部が金属状態にあり、残部が酸化物状態にあることを特徴とする。

【0023】

すなわち、上記内側触媒層は、先に説明した発明の触媒層と同じ構成であり、従って、触媒が高温の排気ガスに晒されたときのAl₂O₃の相変化が抑制され、触媒の比表面積の低下が少なくなり、また、OSCとして働くCeO₂や、CeO₂とZrO₂との複合酸化物のシントリングが防止され、しかも、金属状態のPdと酸化物状態のPdOとが混在しているから、熱的に厳しい条件で使用されても、HC、CO及びNO_xの浄化に関して、長期間にわたって優れたライトオフ性能及び高温浄化性能が維持される。

30

【0024】

一方、上記外側触媒層においては、比表面積の大きな活性Al₂O₃に担持されている貴金属と、酸素吸蔵材及びZrO₂被覆Al₂O₃各々に担持されたRhとにより、HC、CO及びNO_xが効率良く浄化される。

【0025】

ZrO₂被覆Al₂O₃は、Al₂O₃粒子の表面に多数のZrO₂粒子が固着してその表面を覆ったものであり、このZrO₂粒子の上にRhが担持されている。従って、RhとAl₂O₃との間にZrO₂が介在しているので、RhとAl₂O₃との接触が制限され、高温の排気ガスに晒されても、RhがAl₂O₃に固溶することが抑制される。そのため、排気ガス浄化性能の低下が少なくなり、すなわち、Rh担持量を多くしなくても排気ガス浄化性能が確保されることになり、Rh担持量の低減によるコストダウンを図ることができる。

40

【0026】

また、ZrO₂被覆Al₂O₃にRhを担持した系では、排気ガス中に水分(H₂O)が存在する場合、このH₂OとHCとから水素(H₂)が生成するスチームリフォーミング反応が促進される。そして、このスチームリフォーミング反応によって生成する活性の高い水素(H₂)により、Rh、Pd、Pt等の触媒貴金属が酸化物の状態から還元されることから、触媒活性が高くなり、触媒温度が低いときから高い浄化性能を得ることがで

50

き、さらに当該水素 (H_2) による NO_x の還元も生ずることになり、排気ガスの浄化に有利になる。

【0027】

さらに、Rh が酸素吸蔵材に担持されているので、Rh が Al_2O_3 に直接担持されている場合よりも、空燃比が変動する過渡時、とりわけ、エンジン加速時 (リッチ時) に高い NO_x 浄化性能を得ることができる。

【0028】

上記 ZrO_2 被覆 Al_2O_3 の質量比は $ZrO_2 / Al_2O_3 = 5 / 95 \sim 15 / 85$ であることが望ましく、さらには、その質量比が $ZrO_2 / Al_2O_3 = 1 / 9$ であることが好ましい。

【発明の効果】

【0029】

以上のように本発明によれば、ハニカム状担体の触媒層は、Al、Ce、Zr、Y 及び La を含み、且つ (Ce、Zr、Y、La 合計) / (Al) の原子モル比が $1 / 48$ 以上 $1 / 10$ 以下である複合酸化物系のサポート材、又は Al、Ce、Zr 及び Y を含む複合酸化物に La を含む溶液を含浸させて焼成することによって形成され、且つ (Ce、Zr、Y、La 合計) / (Al) の原子モル比が $1 / 48$ 以上 $1 / 10$ 以下であるサポート材に、触媒金属としての Pd が一部は金属状態となり、残部は酸化物状態になって担持されたものであるから、触媒が高温の排気ガスに晒されたときの Al_2O_3 の相変化が抑制され、また、OSC として働く CeO_2 等のシンタリングが防止され、熱的に厳しい条件で使用されても、金属状態の Pd と酸化物状態の PdO とによって HC、CO 及び NO_x を効率良く浄化することができ、特に NO_x の浄化に有利になり、長期間にわたって優れたライトオフ性能及び高温浄化性能が維持される。

【0030】

上記 Pd / La 原子モル比を $3 / 5$ 以上 $9 / 5$ 以下にすると、上記サポート材上に金属 Pd と PdO とを適切に混在させた状態にすることができ、触媒のライトオフ性能の向上に有利になり、特に NO_x の浄化に有利になる。

【0031】

Ce / Zr 原子モル比を $1 / 9$ 以上 $9 / 1$ 以下にして CeO_2 と ZrO_2 との複合酸化物を形成すると、OSC 能を確保しながら、耐熱性を高めることができる。

【0032】

大気雰囲気では 1100 の温度に 24 時間加熱した後において、上記サポート材の Al_2O_3 粒子内に少なくとも Ce と Zr とが分散し、且つ該 Al_2O_3 粒子表面には、 CeO_2 、 ZrO_2 、 Y_2O_3 、 La_2O_3 並びにこれら 4 種の酸化物のうちの 2 種以上を含む複合酸化物が分散して現れているとともに、Pd 金属及び Pd 酸化物が分散して現れているものであれば、熱的に厳しい条件で使用されても、HC、CO 及び NO_x の浄化に関して、長期間にわたって優れたライトオフ性能及び高温浄化性能が維持される。

【0033】

また、ハニカム状担体の内側触媒層を、Al、Ce、Zr、Y 及び La を含み、且つ (Ce、Zr、Y、La 合計) / (Al) の原子モル比が $1 / 48$ 以上 $1 / 10$ 以下である複合酸化物系のサポート材に、触媒金属としての Pd が金属状態と酸化物状態とになって担持された構成とし、外側触媒層を、触媒貴金属が担持された活性 Al_2O_3 と、Rh が担持された酸素吸蔵材と、Rh が担持された ZrO_2 被覆 Al_2O_3 とを有する構成としたものによれば、熱的に厳しい条件で使用されても、HC、CO 及び NO_x を効率良く浄化することができ、また、Rh が Al_2O_3 に固溶してしまうことが抑制され、長期間にわたって優れたライトオフ性能及び高温浄化性能が維持されるとともに、コストダウンにも有利になる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0034】

以下、本発明の実施形態を図面に基づいて詳細に説明する。

【0035】

図1は、自動車の多気筒エンジン1の構成を示す。このエンジン1の各気筒(1気筒のみを図示している)2は、点火プラグ5が設けられた燃焼室4を有し、この燃焼室4に吸気通路6及び排気通路7が接続されている。排気通路7に排気ガス浄化用触媒としての三元触媒8が配置されている。

【0036】

図2は、本発明の実施形態に係る三元触媒8の一部を示す。この三元触媒8は、コーゼライト製のハニカム担体11と、この担体11の細孔内面に形成された触媒層12とを備えている。触媒層としては、図3に示すように、ハニカム担体11の細孔内面に形成された内側触媒層12と、この内側触媒層12の上に形成された外側触媒層13との2層構造としてもよく、或いは3層以上にしてもよい。

10

【0037】

上記触媒層12は、Al、Ce、Zr、Y及びLaを含む複合酸化物系のサポート材に触媒金属としてのPdが担持されている触媒成分(以下、Pd/CZLYAという。)と、OSC材としてのCeO₂及びCeO₂-ZrO₂-Nd₂O₃複合酸化物と、バインダとしてのZrO₂とを有する。Pd/CZLYAのサポート材におけるAl原子モル数Aに対するCe、Zr、Y及びLa合計の原子モル数Bの比B/Aが1/48以上1/10以下であり、Pdは、その一部が金属状態(単体)であり、残部が酸化物PdOになっている。

【0038】

なお、触媒層12は、OSC材としてCeO₂及びCeO₂-ZrO₂-Nd₂O₃複合酸化物のいずれか一方のみを採用することができ、或いはかかるOSC材を設けずに、Pd/CZLYAとバインダとによって構成することもできる。

20

【0039】

図4は、触媒を大気雰囲気において1100の温度に24時間加熱した後の、上記Pd/CZLYAの状態を模式的に示すものである。Al、Ce、Zr、Y及びLaが上記原子モル比になっているから、当該サポート材ではAl₂O₃がマトリックス粒子を構成し、このAl₂O₃粒子の表面や内部に、Ce、Zr、Y及びLaが金属状態で、或いは酸化物の形で、或いはそれら元素が2種以上組合わさった複合酸化物の形で微小な粒子となって分散したものになっている。

30

【0040】

すなわち、図4の例では、Al₂O₃粒子内にCe、Zr及びYが分散し、Al₂O₃粒子表面には、CeO₂、ZrO₂、Y₂O₃、La₂O₃並びにこれら4種の酸化物のうち2種以上を含む複合酸化物が分散して現れているとともに、Pd(金属)及びPdO(酸化物)が分散して現れている。また、図中の大きな粒子は、CeO₂、ZrO₂、Y₂O₃、CeO₂-ZrO₂複合酸化物、ZrO₂-Y₂O₃複合酸化物、CeO₂-Y₂O₃複合酸化物、又はCeO₂-ZrO₂-Y₂O₃複合酸化物を表している。Pdは、La₂O₃に隣接しているものは金属状態になっており、他はPdOになっている。

【0041】

外側触媒層13は、貴金属であるPtが活性Al₂O₃に担持されてなるPt/活性Al₂O₃成分と、RhがCeO₂-ZrO₂-Nd₂O₃複合酸化物に担持されてなるRh/CeO₂-ZrO₂-Nd₂O₃複合酸化物成分と、RhがZrO₂被覆Al₂O₃に担持されてなるRh/ZrO₂被覆Al₂O₃成分と、バインダー材としてのZrO₂とを含有している。ここで、Rh/CeO₂-ZrO₂-Nd₂O₃複合酸化物成分において、質量比はCeO₂/ZrO₂/Nd₂O₃=20~25/65~70/5~15であり、好ましくは23/67/10である。また、Rh/ZrO₂被覆Al₂O₃成分において、質量比はZrO₂/Al₂O₃=5/95~15/85である。

40

【0042】

<図2に示す三元触媒の製法>

触媒層12のPd/CZLYAについては、水熱合成法又は共沈法によって調製するこ

50

とができる。

【0043】

- 水熱合成法 -

水酸化アルミニウム粉末を、Ce、Zr、Y及びLaの各酢酸塩と硝酸Pdとを溶解した溶液と混合することによってスラリーを調製する。このスラリーをオートクレーブに移し、加圧下(0.98~1.37MPa)で200以上220以下の温度に6時間以上48時間以下保持する(好ましくは、200の温度に24時間保持する)水熱処理を行なってPd、Ce、Zr、Y及びLaを担持したスラリー状のペーマイトを得る。この金属担持ペーマイトを水で洗浄し150の温度で乾燥させて粉末状にする。この粉末を加熱して200から600前後の温度になるまで8時間をかけてゆっくり昇温させ、その温度に1時間保持する焼成を行ない、次いで粉砕してPd/CZLYAを得る。

10

【0044】

上記酢酸塩及び硝酸Pdの混合溶液の溶媒としては、水とブタンジオール又はエチレングリコールとの混合溶媒を用い、ブタンジオール量又はエチレングリコール量の比率を20容量%以上40容量%以下とすることが好ましい。

【0045】

- 共沈法 -

Al、Ce、Zr、La及びYの各硝酸塩を混合し、水を加えて室温で約1時間攪拌する。この混合溶液とアルカリ性溶液(好ましくは28%アンモニア水)とを混合する中和処理を行なう。この中和処理は室温で又は80程度の温度に加熱して行なう。中和の際の混合にディスペーザを用いる場合、その回転数を4000rpm以上6000rpm以下程度とし、硝酸塩混合溶液の添加速度を例えば53mL/min程度、アルカリ性溶液の添加速度を例えば3mL/min程度とすることが好ましい。この中和により白濁した溶液を一昼夜放置し、生成したケーキを遠心分離器にかけ、十分に水洗する。この水洗したケーキを約150の温度で乾燥させた後、600前後の温度に5時間程度保持し、次いで500程度の温度に2時間保持するという条件で焼成し粉砕する。

20

【0046】

しかる後、得られた粉末に硝酸パラジウムの溶液を加え、蒸発乾固した後、得られた乾固物を粉砕し加熱焼成することによってPd/CZLYAを得る。

【0047】

上記共沈法では、Al、Ce、Zr、La及びYを含有する複合酸化物を共沈によって得た後、これにPdを担持させるようにしたが、Al、Ce、Zr及びYを含有する複合酸化物(La不含)を共沈によって得た後、これにLaをPdと共に後担持させるようにしてもよい。また、後担持は上記蒸発乾固法に限らず、含浸法を採用してもよい。

30

【0048】

- 触媒層12の形成 -

上記Pd/CZLYA、CeO₂、CeO₂-ZrO₂-Nd₂O₃複合酸化物及び硝酸ジルコニルを混合し、これに水と硝酸とを加え、ディスペーザで混合攪拌してスラリーを得る。

【0049】

このスラリーに担体11を浸し、引き上げて余分なスラリーをエアブローで除去する操作を繰り返すことにより、所定量のスラリーを担体11にコーティングする。

40

【0050】

しかる後、担体11を常温から450になるまで一定の昇温速度で1.5時間をかけて昇温し、その温度に2時間保持する(乾燥・焼成)ことにより、図2に示す三元触媒を得る。

【0051】

< 図3に示す三元触媒の製法 >

図3に示す三元触媒については、図2に示す三元触媒の触媒層12を内側触媒層としてその上にさらに外側触媒層13を形成することによって得ることができる。

50

【0052】

すなわち、Laを5質量%添加してなる活性Al₂O₃粉末にジニトロジアミン白金硝酸塩水溶液を滴下し、450 で乾燥・焼成することによりPt/活性Al₂O₃触媒粉を得る。

【0053】

また、CeO₂-ZrO₂-Nd₂O₃複合酸化物に硝酸ロジウム水溶液を滴下し、450 で乾燥・焼成することによりRh/CeO₂-ZrO₂-Nd₂O₃複合酸化物触媒粉を得る。

【0054】

さらに、Zrが担持されたAl₂O₃に硝酸ロジウム水溶液を滴下し、450 で乾燥・焼成することによりRh/ZrO₂被覆Al₂O₃触媒粉を得る。

10

【0055】

そして、このPt/活性Al₂O₃触媒粉と、Rh/CeO₂-ZrO₂-Nd₂O₃複合酸化物触媒粉と、Rh/ZrO₂被覆Al₂O₃触媒粉と、硝酸ジルコニルとを混合し、これに水と硝酸とを加え、ディスパーサで混合攪拌してスラリーを得る。

【0056】

このスラリーに内側触媒層12を形成した担体11を浸し、引き上げて余分なスラリーをエアブローで除去する操作を繰り返すことにより、所定量のスラリーを内側触媒層上にコーティングする。

【0057】

しかる後、上記コーティングが行なわれた担体11を常温から450 になるまで一定の昇温速度で1.5時間をかけて昇温し、その温度に2時間保持する(乾燥・焼成)ことにより外側触媒層13を形成する。

20

【0058】

<Al/(Ce+Zr+Y+La)原子モル比の効果>

Pd/CZLYAに関し、そのサポート材を構成するAl、Ce、Zr、Y及びLaの原子モル比を表1のように設定した各触媒粉末を上記水熱合成法によって調製した。Pd量はいずれも1質量%(Pd/CZLYA粉末における質量%)とした。各触媒粉末について、硝酸ジルコニル及び水の所定量と混合してスラリーを調製し、これにコーゼライト製ハニカム担体を浸漬して引き上げ、余分なスラリーを吹き飛ばして、500 で2時間の焼成を行なうことにより、供試触媒A~Fを得た。上記担体は、直径25.4mm、長さ50mm、1平方インチ(約6.54cm²)当たりのセル数400、相隣るセルを隔てる壁厚6ミル(約0.15mm)である。従って、担体の大きさは約25mLである。担体1Lあたりの触媒粉末の担持量は100g/L、従って、Pd担持量は1g/Lである。

30

【0059】

【表 1】

供試触媒	Al/(Ce+Zr+La+Y)	Al	Ce	Zr	La	Y
A	4.8	120	12	12	0.8	0.2
B	12	120	4.6	4.6	0.8	0.2
C	18	120	2.8	2.8	0.8	0.2
D	24	120	2	2	0.8	0.2
E	48	120	1	1	0.3	0.2
F	60	120	0.7	0.7	0.4	0.2

10

そうして、各供試触媒 A ~ F について、大気雰囲気において 1100 で 24 時間保持する熱エージングを行なった後のライトオフ性能及び高温浄化性能を調べた（リグテスト）。

【0060】

模擬排気ガスは、エンジンを空燃比 $A/F = 14.7 \pm 0.9$ で運転したときの排気ガスを模したものとした。具体的には、空燃比 $A/F = 14.7$ に対応した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 1 Hz 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。メインストリームガスの組成は、 CO_2 : 13.9%、 O_2 : 0.6%、 CO : 0.6%、 H_2 : 0.2%、 C_3H_6 : 0.056%、 NO : 0.1%、 H_2O : 10%、残り N_2 とした。また、模擬排気ガスの三元触媒への流入量は 25 L / 分 ($SV = 60000 h^{-1}$) とした。さらに、変動用ガスとしては、 A/F をリーン側 ($A/F = 15.6$) へ振らせる場合には O_2 を用い、リッチ側 ($A/F = 13.9$) へ振らせる場合には H_2 及び CO を用いた。

20

【0061】

そして、供試触媒 A ~ F について、 HC 、 CO 及び NO_x の浄化に関する T50 と C500 とを求めた。T50 は、模擬排気ガス温度を 100 から 500 まで 30 / 分の昇温速度で漸次上昇させていき、供試触媒下流で検出されるガスの当該成分 (HC 、 CO 又は NO_x) 濃度が供試触媒に流入するガスの当該成分濃度の半分になった時点 (浄化率が 50% になった時点) の触媒入口ガス温度 (ライトオフ温度) である。C500 は、触媒入口での模擬排気ガス温度が 500 であるときの各成分の浄化率である。ライトオフ温度 T50 の結果を図 5 に示し、高温浄化率 C500 の結果を図 6 に示す。

30

【0062】

ライトオフ温度 T50 をみると、 HC 、 CO 及び NO_x のいずれに関しても、原子モル比 $Al / (Ce + Zr + La + Y) = 12 \sim 48$ の各供試触媒 B ~ E において低くなっている。供試触媒 A (当該原子モル比 4.8) から供試触媒 B (当該原子モル比 12) になると、上記ライトオフ温度が比較的急に低くなっており、当該原子モル比が 10 であっても、低いライトオフ温度を示すと考えられる。

40

【0063】

高温浄化率 C500 をみると、 HC に関しては、供試触媒 A ~ F 間で大差がない (いずれも 98% 以上の高浄化率になっている) が、 CO 及び NO_x に関しては、原子モル比 $Al / (Ce + Zr + La + Y) = 12 \sim 48$ の各供試触媒 B ~ E において比較的高い浄化率を示している。特に、 NO_x に関しては、供試触媒 A (当該原子モル比 4.8) と供試触媒 B (当該原子モル比 12) との間、供試触媒 E (当該原子モル比 48) と供試触媒 F (当該原子モル比 60) との間の各々において明瞭な差を生じている。

【0064】

50

以上から、Pd / CZLYAの原子モル比Al / (Ce + Zr + La + Y)を10 ~ 48にすると、優れたライトオフ性能及び高温浄化性能が得られる、ということが出来る。

【0065】

< La原子モル比率の効果 >

上記供試触媒Bにおいて、Al原子モル数120あたりのLa原子モル数を0、0.8及び1.6と変化させたときの熱エージング後のT50及びC500を、上記< Al / (Ce + Zr + Y + La)原子モル比の効果 >の項と同じ方法で測定した。担体の大きさは約25 mL、担体1 Lあたりの触媒粉末担持量は100 g / L、Pd担持量は1 g / Lである。T50の結果を図7に示し、C500の結果を図8に示す。なお、図7及び図8の横軸「La (mol)」はAl原子モル数120あたりのLaの原子モル数を表している。

10

【0066】

ライトオフ温度T50をみると、HC、CO及びNOxいずれに関しても、La原子モル比率0.8のときが最も低くなっている。高温浄化率C500をみると、HCに関してはLa原子モル比率の変化の影響が出ていないが、COに関してはLa原子モル比率が高くなるに従って浄化率が低下する傾向にあり、NOxに関してはLa原子モル数が0.8であるときが最も高くなっている。

【0067】

上記La原子モル数0.8のときは、これをLa₂O₃量に換算すると1.7質量%であり、一方、Pd量は1質量%であるから、La₂O₃の質量数を326、Pdの原子量を106として計算すると、この場合のPd / La原子モル比は9 / 10程度になる。図6及び図7によれば、La原子モル数0.4 ~ 1.2 (La₂O₃量 = 0.85 ~ 2.54質量%)程度で比較的良好な結果が得られているから、Pd / La原子モル比を6 / 10以上18 / 10以下程度とすれば、ライトオフ性能及び高温浄化性能に関して良好な結果が得られることがわかる。

20

【0068】

以上のように、ベストモードは供試触媒Bであり、このベストモードにおける表1のLa原子モル数は0.4 ~ 1.2、Y原子モル数は0.2 ~ 0.4が好ましい。また、ベストモード(供試触媒B)のCZLYAを構成するAl、Ce、Zr、La及びYをそれらの酸化物の質量%で表すと、Al₂O₃ = 80.3%、CeO₂ = 10.4%、ZrO₂ = 7.3%、La₂O₃ = 1.7%、Y₂O₃ = 0.3%となる。

30

【0069】

< Ce / Zr原子モル比の効果 >

La及びYを含まないPd / CZA (Al、Ce及びZrを含む複合酸化物系のサポート材に触媒金属としてのPdが担持されている触媒)に関して、Ce / Zr原子モル比を変えた各供試触媒を上述の水熱合成法によって調製し、熱エージング後のT50及びC500を、上記< Al / (Ce + Zr + Y + La)原子モル比の効果 >の項と同じ方法で測定した。担体の大きさは約25 mL、担体1 Lあたりの触媒粉末担持量は100 g / L、Pd担持量は1 g / Lである。T50の結果を図9に示し、C500の結果を図10に示す。なお、図9及び図10の横軸「Zr量X (mol)」は、Al原子モル数120あたりの原子モル数を表している。

40

【0070】

ライトオフ温度T50をみると、Zr量X = 1 ~ 9において低くなっており、特にX = 5のときに最も低くなっている。高温浄化率C500をみると、HCにはX量の変化の影響がほとんど出ていないが、CO及びNOに関しては、X = 5付近にピークがあり、Xが少なくなる場合及び多くなる場合のいずれにおいてもC500が低下していく傾向が見られる。

【0071】

従って、Zrに対するCeの原子モル比Ce / Zrが1 / 9以上9 / 1以下であるときに良好なライトオフ性能及び高温浄化性能が得られ、特にCe / Zr = 3 ~ 7において良

50

好な結果が得られるということができる。

【0072】

< Pd / CZLYA の XRD 結果 >

図11は上記供試触媒Bに上記熱エージングを施した後、XRD(X線回折)による構造分析を行なった結果を示す。3カ所の「 \square 」はいずれも $\text{CeO}_2 - \text{ZrO}_2$ 複合酸化物、2カ所の大きめの「 \square 」は各々の隣に付記されている CeO_2 、 ZrO_2 、3カ所の小さめの太線「 \square 」はいずれも Al_2O_3 、2カ所の小さめの細線「 \square 」はいずれも Al_2O_3 、「 \square 」はPd、「 \square 」は La_2O_3 である。

【0073】

これによれば、 CeO_2 、 ZrO_2 、 La_2O_3 及び $\text{CeO}_2 - \text{ZrO}_2$ 複合酸化物、並びにPdが存在すること、そして、 Al_2O_3 は相までの相変化にとどまり、すなわち、比表面積の小さな相までは変化しておらず、厳しい熱エージングにも拘わらず、比較的大きな比表面積が確保されていることがわかる。なお、Y成分については微量であるため回折結果には出ていない。

10

【0074】

< Pd / CZLYA の XAFS 構造解析結果 >

次に上記Pd / CZLYAに関して、XAFS(X線吸収微細構造)による構造解析を行なった結果について説明する。

【0075】

図12はEXAFS信号をフーリエ変換することにより求められたPd原子周りの動径構造関数を示す。同図の実施例は上記供試触媒B(Pd / CZLYA)に上記熱エージングを施したものであり、比較例はLaを添加した熱安定化アルミナにPdを担持させたものである。

20

【0076】

実施例における最も高いピークはPd原子(Pd原子にPd原子が隣接していること)を表しており、Pdが金属状態(単体)になっていることがわかる。これに対して、比較例ではPdが金属状態であることを示すピークは現れておらず、PdOを構成するO原子や他のPdOのPd原子が隣接原子として現れているに過ぎない。実施例においてPdが金属状態になっているのは La_2O_3 の影響によるものと考えられる。

【0077】

図13は上記供試触媒B(Pd / CZLYA)を水熱合成したときの「前駆体」、乾燥・焼成後の「フレッシュ」(熱エージングを施していないもの)、上記熱エージング後のもの「エージング後」、並びに「 CeO_2 」(標準試料)について、XAFSによって解析したCe原子周りの動径構造関数を示す。

30

【0078】

「前駆体」及び「フレッシュ」では、ピークが明瞭に現れない全体的にフラットな分布になっている。これは、Ce原子が非晶質な状態(原子や分子)で存在している、すなわち、Ce原子周りに他の元素成分が存在しないことを示している。これに対して、「エージング後」では、標準試料「 CeO_2 」と同じくCe原子やO原子が隣接原子になっていることを示すピークが現れており、一部のCe原子が酸化物に変化していることがわかる。

40

【0079】

図14は同じく上記「前駆体」、「フレッシュ」及び「エージング後」について、XAFSによって解析したZr原子周りの動径構造関数を示す。

【0080】

これら3種いずれの材料状態においても、隣接原子がO原子であることを示すピークが現れており、Zrは酸化物として存在することがわかる。また、全ての材料状態において3付近にピークが現れており、これはAl原子が隣接原子として存在することに由来すると考えられる。但し、同材料をXRDで測定した結果ではAl-Zr-O固溶体のピークが現れておらず(図11参照)、上記3付近のピークは単純にZr原子周りにAl原子

50

が多く存在していることを示していると推定することができる。そうして、「エージング後」では3 付近にピークが大きくなっており、熱エージングによって新たなZr-Alの結合が生じているといえることができる。

【0081】

< Y添加の影響 >

図15は上記供試触媒B(図15では「Y0.2mol添加」と記載している。)と、Yを添加せずに他は上記供試触媒Bと同様にして合成したPd/CZLA(図15では「無添加」と記載している。)とについて、上記熱エージングを施した後、XRDによる構造分析を行なった結果を示す。Yを添加したものでは、ZrO₂のピークがずれており、Zr-Yの複合酸化物が生成していることがわかる。

10

【0082】

以上のXAFS及びXRDの結果(図11~図15)から、供試触媒Bは図4に模式的に示す形態になっているといえることができる。

【0083】

< Y添加の効果 >

- T50, C500 -

上記供試触媒Bにおいて、Al原子モル数120あたりのY原子モル数を0~1.6の範囲で変化させたときの熱エージング(大気雰囲気において1100の温度に24時間保持)後のT50及びC500を、上記< Al/(Ce+Zr+Y+La)原子モル比の効果 >の項と同じ方法で測定した。担体の大きさは約25mL、担体1Lあたりの触媒粉末担持量は100g/L、Pd担持量は1g/Lである。T50の結果を図16に示し、C500の結果を図17に示す。なお、両図のY添加量欄の「mol」はAl原子モル数120あたりのY原子モル数を表している。また、図16及び図17のデータは、図5、図6等のデータ作成に用いた測定装置に類似する別の測定装置を用いて得たものであり、それらのデータとの整合性はない。

20

【0084】

ライトオフ温度T50をみると、Y=0molのときのCOのT50が低くなっていることを除いて、HC、CO及びNOxいずれに関しても、Y原子モル比率が高くなるに従ってT50が低くなる傾向が見られる。但し、NOxに関しては、Y原子モル数が0.8、1.6と多くなったときのT50の低下がみられない。一方、高温浄化率C500をみると、HCに関してはY原子モル比率の変化の影響が出ていない。COに関してはY原子モル比率が高くなるに従って浄化率が上昇する傾向にある。NOxに関しても同様の傾向が見られるが、Y原子モル数が0.8、1.6になると、Y原子モル数0.3、0.4の場合よりもC500が低くなっている。

30

【0085】

以上から、Al原子モル数120あたりのY原子モル数を0.2~1.6程度にすると、HC、CO及びNOxのライトオフ性能を全体的に向上させる上で有利になり、さらに、0.2~0.4程度にすると、NOxの高温浄化率を高める上で有利になることがわかる。

【0086】

< 共沈法による実施例と比較例との性能比較 >

- リグテスト -

実施例1; 上記供試触媒Bに相当するPd/CZLYAを先に説明した共沈法(但し、Pd及びLaは後担持)によって調製した。すなわち、Al、Ce、Zr及びYを含有する複合酸化物を共沈法によって生成し、この複合酸化物の粉末に硝酸パラジウム及び硝酸ランタンの溶液を加え、蒸発乾固した後、得られた乾固物を粉碎し加熱焼成することにより、実施例1に係るPd/CZLYAを得た。

40

【0087】

実施例2; 上記供試触媒Bに相当するPd/CZLYAを先に説明した共沈法(但し、Pdのみを後担持)によって調製した。すなわち、Al、Ce、Zr、La及びYを含有

50

する複合酸化物を共沈法によって生成し、この複合酸化物の粉末に硝酸パラジウム溶液を加え、蒸発乾固した後、得られた乾固物を粉碎し加熱焼成することにより、実施例 2 に係る Pd / CZLYA を得た。

【 0 0 8 8 】

実施例 3 ; 実施例 2 と同様の Al、Ce、Zr、La 及び Y を含有する複合酸化物粉末に、Pd コロイド溶液を含浸させて、乾燥及び焼成を行なうことにより、実施例 3 に係る Pd / CZLYA を得た。Pd コロイド溶液については後述する。

【 0 0 8 9 】

実施例 4 ; 実施例 1 と同様の Al、Ce、Zr 及び Y を含有する複合酸化物粉末に、Pd - La 複合コロイド溶液を含浸させて、乾燥及び焼成を行なうことにより、実施例 4 に係る Pd / CZLYA を得た。

【 0 0 9 0 】

Pd - La 複合コロイド溶液は図 18 に示す手順によって調製した。すなわち、金属 Pd の硝酸溶液 (Pd 濃度 ; 4.332 質量%) 5.8 g と硝酸ランタン 0.91 g とをイオン交換水 10 g に溶かした溶液を用意し、これにイオン交換水を加えて全量を 100 g とした A 液を準備した。この A 液における原子モル比 Pd / La は 2.4 / 2.7 である。また、分散剤としてのポリビニルピロリドンを 1.86 g 秤量し、これにイオン交換水を加えて全量を 100 g とした B 液を準備した。

【 0 0 9 1 】

上記 A 液と B 液とを混合し、これに 50 g のエタノールを加え、室温にて 30 分間攪拌した。攪拌後、この混合溶液を 90 で 3 時間還流し、100 以上の温度に加熱して全量が 20 g になるまで濃縮して当該 Pd - La 複合コロイド溶液を得た。

【 0 0 9 2 】

図 19 は得られたコロイド溶液の Pd - La 複合コロイド粒子を示すものであり、Pd 及び La が一緒になって分散剤に取り囲まれてミセルが形成されている。

【 0 0 9 3 】

上記 Pd コロイド溶液に関しても、上記 A 液を硝酸パラジウムのみの溶液とする他は上記 Pd - La 複合コロイド溶液と同様にして調製した。

【 0 0 9 4 】

上記実施例 1 ~ 4 と上記比較例 (La を添加した熱安定化アルミナに Pd を担持させたもの) について、熱エージング (大気雰囲気において 1100 の温度に 24 時間保持) 後の T50 及び C500 を、上記 < Al / (Ce + Zr + Y + La) 原子モル比の効果 > の項と同じ方法で測定した。実施例 1 ~ 4 及び比較例のいずれも、担体の大きさは約 25 mL、担体 1 L あたりの触媒粉末担持量は 100 g / L、Pd 担持量は 1 g / L である。T50 の結果を図 20 に示し、C500 の結果を図 21 に示す。

【 0 0 9 5 】

図 20 のライトオフ温度 T50 をみると、実施例 1, 2 は、CO に関して実施例 2 の T50 が少し高くなっている点を除いて大差はないが、HC 及び NOx に関しては T50 が比較例よりも低くなっている。次にコロイド溶液を用いた実施例 3, 4 をみると、HC、CO 及び NOx のいずれに関しても、実施例 1, 2 及び比較例よりも T50 が低くなっている。

【 0 0 9 6 】

図 21 の高温浄化率 C500 をみると、HC に関しては実施例と比較例とで大差はないが、CO 及び NOx に関しては、実施例の方が比較例よりも浄化率が高くなっており、特にコロイド溶液を用いた実施例 3, 4 の浄化率が高くなっている。

【 0 0 9 7 】

以上のように、実施例の方が比較例よりも良好な結果を示しているのは、Al₂O₃ の相変化の抑制、OSC 材のシタリング抑制、La₂O₃ による Pd の金属化の効果によるものと考えられる。

【 0 0 9 8 】

10

20

30

40

50

Pdコロイド溶液を用いた実施例3が硝酸パラジウム溶液を用いた実施例2よりも良好な結果を示しているのは、Pdがコロイド粒子になったことによってその分散性が良くなった、すなわち、サポート材でのPdの高分散化が図れたためと考えられる。また、Pd-La複合コロイド溶液を用いた実施例4が実施例3よりもさらに良好な結果を示しているのは、Pdの高分散化の効果に加えて、PdがLaに隣接した状態でサポート材に担持され、Pdが金属状態になり易くなったためと考えられる。

【0099】

- エンジンベンチテスト -

上記供試触媒Bに相当するPd/CZLYAを先に説明した実施例1の共沈法(Pd及びLaは後担持)によって調製し、このPd/CZLYAを用いて図3に示す2層コート
10
の三元触媒を形成した。すなわち、この実施例の三元触媒は、内側触媒層がPd/CZLYA、CeO₂、CeO₂-ZrO₂-Nd₂O₃複合酸化物及びバイнда(ZrO₂)によって構成され、外側触媒層がPt/活性Al₂O₃、Rh/CeO₂-ZrO₂-Nd₂O₃複合酸化物、Rh/ZrO₂被覆Al₂O₃及びバイнда(ZrO₂)によって構成されたものである。

【0100】

また、比較例として、上記実施例のPd/CZLYAに代えて、Laを添加した熱安定化アルミナにPdを担持させたものを採用し、他は実施例と同じ構成とした2層コートの三元触媒を形成した。

【0101】

上記実施例及び比較例について、エンジンベンチテストにより、加減速耐久運転(触媒温度980)を100時間行なった後、FTP(米国排気測定走行モード)トータルでの1マイル(1.6093km)あたりのHC、CO及びNO_xの排出量を測定した。
20

【0102】

結果は図22に示されている。HCに関しては実施例と比較例とで大差がないが、CO及びNO_xに関しては実施例の方が排出量が少なくなっている。

【0103】

従って、本発明によれば、触媒の耐熱性が向上し、触媒が高温の排気ガスに長時間晒された後であっても、良好なライトオフ性能及び高温浄化性能を維持し得ることがわかる。

【図面の簡単な説明】

【0104】

【図1】自動車のエンジンの構成を示す図である。

【図2】排気ガス浄化用触媒の一部を示す断面図である。

【図3】排気ガス浄化用触媒に関する他の例の一部を示す断面図である。

【図4】本発明に係る触媒の熱エージング後の状態を模式的に示す図である。

【図5】水熱合成法による実施例触媒のAl/(Ce+Zr+La+Y)原子モル比がT50に及ぼす影響を示すグラフ図である。

【図6】同触媒のAl/(Ce+Zr+La+Y)原子モル比がC500に及ぼす影響を示すグラフ図である。

【図7】同触媒のLa量がT50に及ぼす影響を示すグラフ図である。
40

【図8】同触媒のLa量がC500に及ぼす影響を示すグラフ図である。

【図9】Al-Ce-Zr複合酸化物にPdを担持させた触媒におけるZr量がT50に及ぼす影響を示すグラフ図である。

【図10】Al-Ce-Zr複合酸化物にPdを担持させた触媒におけるZr量がC500に及ぼす影響を示すグラフ図である。

【図11】実施例触媒のXRD分析結果を示す図である。

【図12】実施例触媒及び比較例触媒のXAFSによるPd原子周りの動径構造関数を示す図である。

【図13】実施例触媒の前駆体、フレッシュ時及び熱エージング後、並びにCeO₂(標準試料)各々のXAFSによるCe原子周りの動径構造関数を示す図である。
50

【図14】実施例触媒の前駆体、フレッシュ時及び熱エージング後各々のXAFSによるZr原子周りの動径構造関数を示す図である。

【図15】Zr-Y複合酸化物及びZr酸化物のXRD分析結果を示す図である。

【図16】実施例触媒のY量がT50に及ぼす影響を示すグラフ図である。

【図17】同触媒のY量がC500に及ぼす影響を示すグラフ図である。

【図18】Pd-La複合コロイド粒子の調製法を示す工程図である。

【図19】Pd-La複合コロイド粒子を模式的に示す図である。

【図20】実施例触媒及び比較例触媒のT50測定結果を示すグラフ図である。

【図21】実施例触媒及び比較例触媒のC500測定結果を示すグラフ図である。

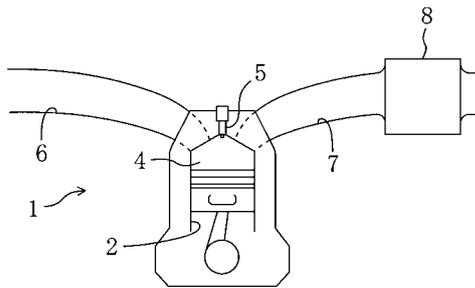
【図22】2層コートの実施例触媒及び比較例触媒のFTPモードでのトータル排出量を示すグラフ図である。

【符号の説明】

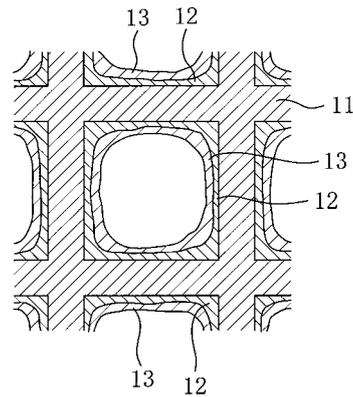
【0105】

- 1 エンジン
- 8 三元触媒
- 11 担体
- 12 触媒層（内側触媒層）
- 13 外側触媒層

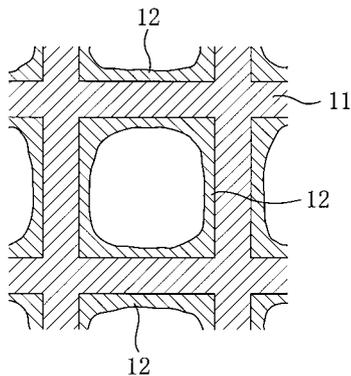
【図1】



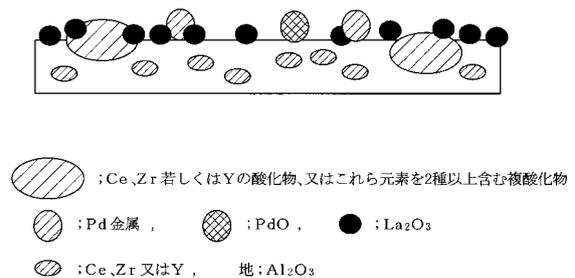
【図3】



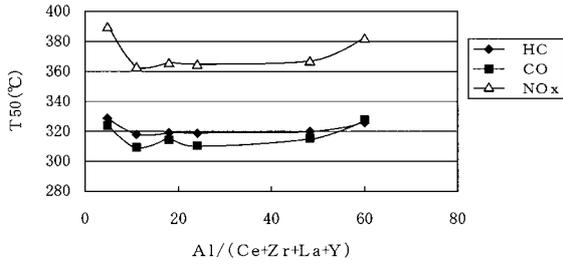
【図2】



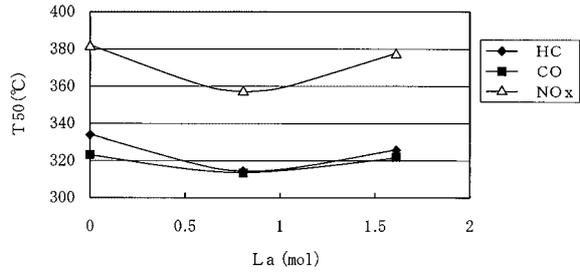
【図4】



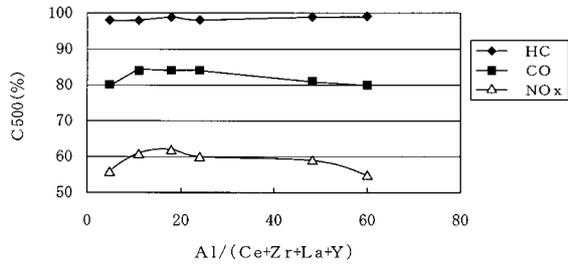
【 図 5 】



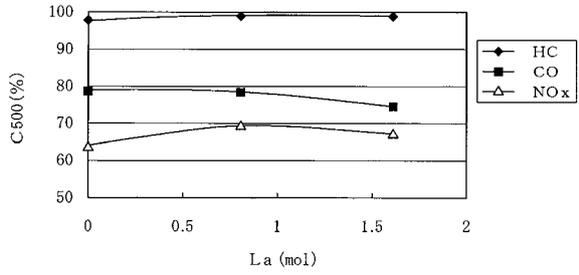
【 図 7 】



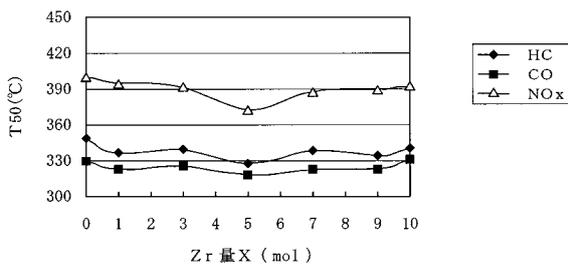
【 図 6 】



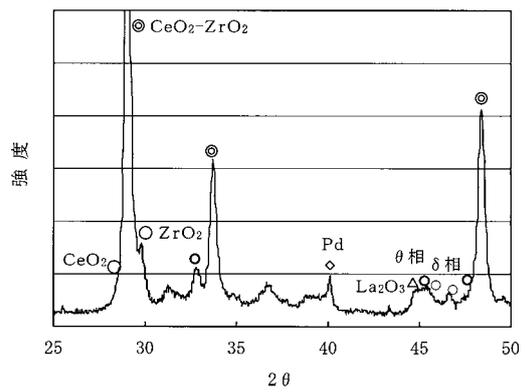
【 図 8 】



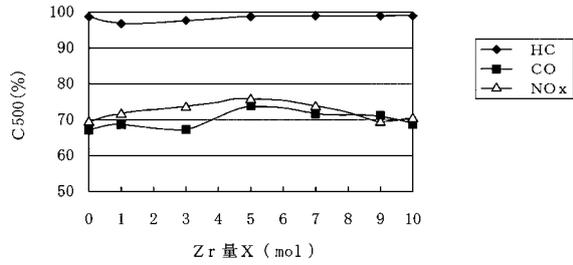
【 図 9 】



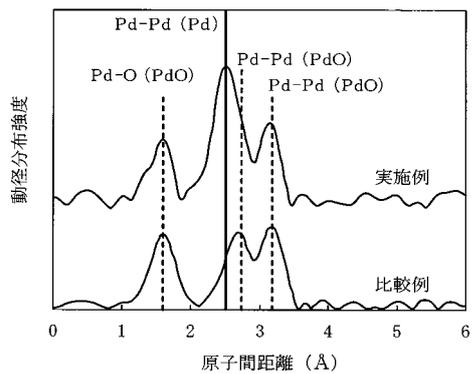
【 図 11 】



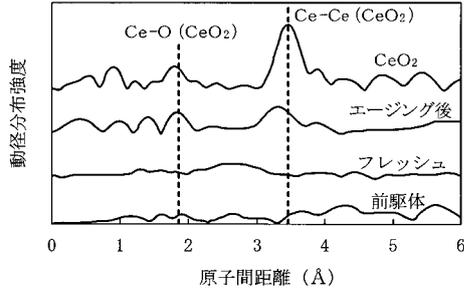
【 図 10 】



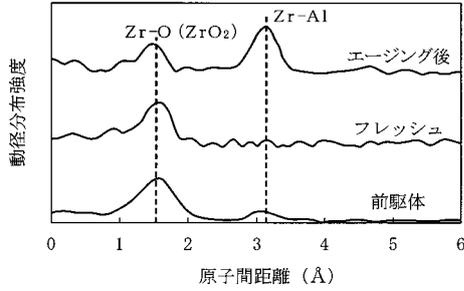
【 図 12 】



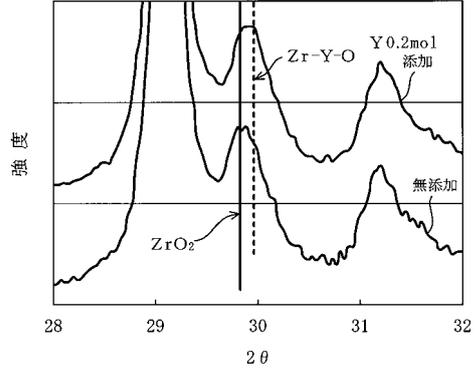
【図13】



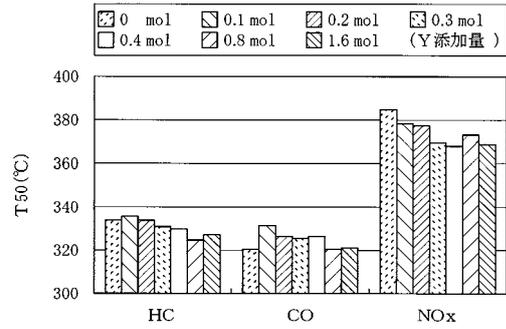
【図14】



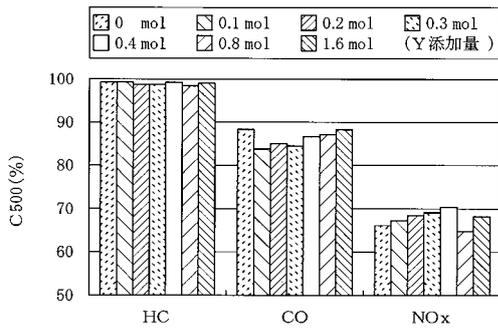
【図15】



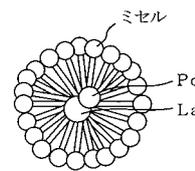
【図16】



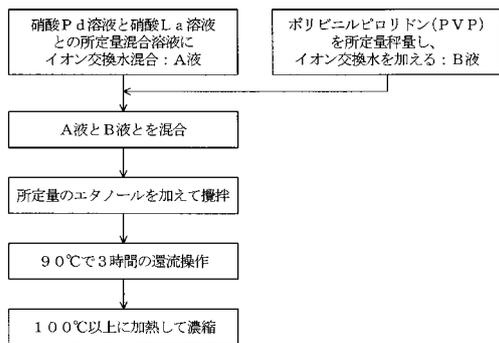
【図17】



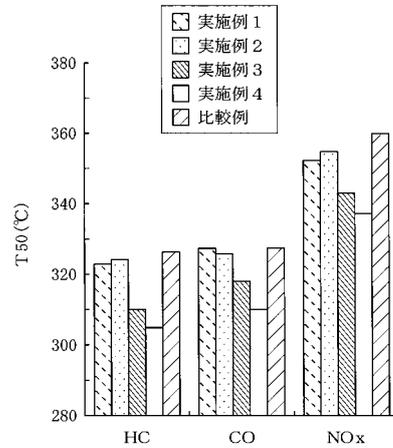
【図19】



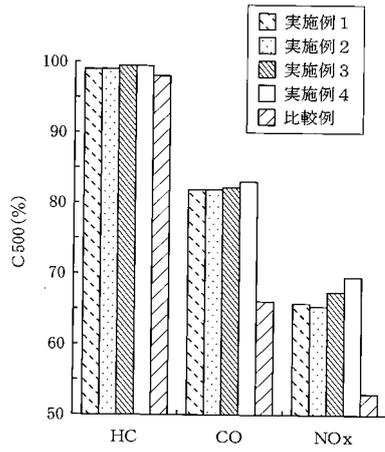
【図18】



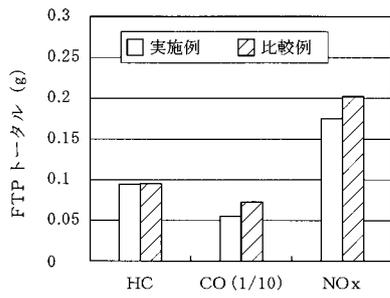
【図20】



【図 2 1】



【図 2 2】



フロントページの続き

- (74)代理人 100115691
弁理士 藤田 篤史
- (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
- (72)発明者 赤峰 真明
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 重津 雅彦
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 佐藤 哲

- (56)参考文献 特開2000-271480(JP,A)
特開2002-331238(JP,A)
特開平10-182155(JP,A)
特開2003-073123(JP,A)
特開平11-169712(JP,A)
特開2000-279818(JP,A)
特開2000-279824(JP,A)
特開平11-070332(JP,A)
特開平09-010601(JP,A)
特開平07-068175(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B01J 21/00 - 38/74
B01D 53/86
B01D 53/94