

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2012-152702
(P2012-152702A)

(43) 公開日 平成24年8月16日(2012.8.16)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
BO1J 23/63 (2006.01)	BO1J 23/56 3O1A	3G091
BO1J 23/56 (2006.01)	BO1J 23/56 ZAB	4D048
BO1J 37/02 (2006.01)	BO1J 37/02 3O1L	4G169
BO1J 35/04 (2006.01)	BO1J 35/04 3O1L	
BO1D 53/94 (2006.01)	BO1D 53/36 1O4A	

審査請求 有 請求項の数 6 O L (全 16 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2011-14926 (P2011-14926)
(22) 出願日 平成23年1月27日 (2011.1.27)

(71) 出願人 000003207
トヨタ自動車株式会社
愛知県豊田市トヨタ町1番地
(74) 代理人 100099759
弁理士 青木 篤
(74) 代理人 100077517
弁理士 石田 敬
(74) 代理人 100087413
弁理士 古賀 哲次
(74) 代理人 100123593
弁理士 関根 宣夫
(74) 代理人 100144417
弁理士 堂垣 泰雄

最終頁に続く

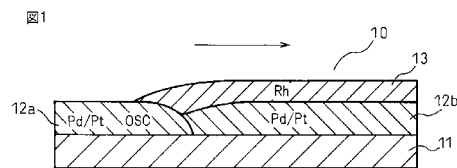
(54) 【発明の名称】 排ガス浄化用触媒

(57) 【要約】

【課題】触媒金属の粒成長を抑制することができる排ガス浄化用触媒を提供する。

【解決手段】基材と、該基材上に形成され、Pd及びPtの少なくとも1種を含む下触媒層と、該下触媒層上に形成され、Rhを含む上触媒層とを有する排ガス浄化用触媒であって、該排ガス浄化用触媒の排ガス上流側に前記上触媒層を含まない領域が設けられ、前記下触媒層が排ガス上流側の前段下触媒層と排ガス下流側の後段下触媒層からなり、前記前段下触媒層が酸素吸放出材を含むことを特徴とする排ガス浄化用触媒が提供される。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

基材と、

該基材上に形成され、Pd及びPtの少なくとも1種を含む下触媒層と、

該下触媒層上に形成され、Rhを含む上触媒層と

を有する排ガス浄化用触媒であって、該排ガス浄化用触媒の排ガス上流側に前記上触媒層を含まない領域が設けられ、前記下触媒層が排ガス上流側の前段下触媒層と排ガス下流側の後段下触媒層からなり、前記前段下触媒層が酸素吸放出材を含むことを特徴とする、排ガス浄化用触媒。

【請求項 2】

前記酸素吸放出材が、 CeO_2 又は CeO_2-ZrO_2 複合酸化物を含むことを特徴とする、請求項 1 に記載の排ガス浄化用触媒。

【請求項 3】

前記 CeO_2-ZrO_2 複合酸化物が、 $Ce_2Zr_2O_7$ からなるパイロクロア相を有することを特徴とする、請求項 2 に記載の排ガス浄化用触媒。

【請求項 4】

前記 CeO_2-ZrO_2 複合酸化物の添加量が5g以上であることを特徴とする、請求項 3 に記載の排ガス浄化用触媒。

【請求項 5】

前記前段下触媒層においてPd及びPtの少なくとも1種を担持する触媒担体が、 ZrO_2 を主成分とし、La、Y、Pr及びNdからなる群より選択される少なくとも1種の元素をさらに含む ZrO_2 複合酸化物であることを特徴とする、請求項 1 ~ 4 のいずれか1項に記載の排ガス浄化用触媒。

【請求項 6】

前記前段下触媒層が前記基材の全長の20~35%の範囲でコートされ、前記後段下触媒層が前記基材の全長の65~80%の範囲でコートされ、前記上触媒層が前記基材の全長の80~90%の範囲でコートされたことを特徴とする、請求項 1 ~ 5 のいずれか1項に記載の排ガス浄化用触媒。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、排ガス浄化用触媒、より詳しくは基材上にそれぞれ別箇の複数の触媒層をコートした排ガス浄化用触媒に関する。

【背景技術】

【0002】

従来、自動車の排ガス浄化用触媒としては、排ガス中の一酸化炭素(CO)及び炭化水素(HC)の酸化と窒素酸化物(NOx)の還元とを同時に行う三元触媒が用いられている。このような触媒としては、例えば、コーゼライト製ハニカム基材の上にアルミナ(Al_2O_3)等の多孔質酸化物からなる触媒層をコートし、当該触媒層に白金(Pt)、ロジウム(Rh)、パラジウム(Pd)等の貴金属を担持させたものが広く知られている。

【0003】

また、三元触媒の作用によってCO、HC及びNOxの3成分を同時かつ効率的に浄化するためには、自動車のエンジンに供給される空気と燃料の比率(空燃比A/F)を理論空燃比(ストイキ)近傍に制御することが重要である。しかしながら、実際の空燃比は、自動車の走行条件等によってストイキを中心にリッチ(燃料過剰雰囲気)側又はリーン(燃料希薄雰囲気)側に変動するため、排ガスの雰囲気も同様にリッチ側又はリーン側に変動する。したがって、三元触媒のみでは必ずしも高い浄化性能を確保することができない。そこで、排ガス中の酸素濃度の変動を吸収して三元触媒の排ガス浄化能力を高めるために、排ガス中の酸素濃度が高いときには酸素を吸蔵し、排ガス中の酸素濃度が低いときには酸素を放出する、いわゆる酸素吸放出能(OSC能)を有するセリア-ジルコニア(C

10

20

30

40

50

e O₂ - Z r O₂) 複合酸化物等の酸素吸放出材が排ガス浄化用触媒において用いられている。

【0004】

一方で、近年、自動車等の排ガスに対する規制が世界的にますます厳しくなっており、これに対応するため、排ガス浄化用触媒における触媒性能のさらなる向上が求められている。そこで、排ガス浄化用触媒において用いられる上記の貴金属や酸素吸放出材等の性能を効果的に発揮させるために、これらの材料を基材上のそれぞれ別箇の複数の触媒層において配置した排ガス浄化用触媒が提案されている（例えば、特許文献1～4を参照）。

【0005】

また、酸素吸放出材の材料自体についても様々な検討がなされており、例えば、パイロクロア相を有するC e O₂ - Z r O₂複合酸化物が高いOSC能を有することから、このような材料を用いた排ガス浄化用触媒についても幾つかの提案がなされている（例えば、特許文献5～8を参照）。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献1】特願2010-165682号

【特許文献2】特開2007-038072号公報

【特許文献3】特開2006-326428号公報

【特許文献4】特開2010-005592号公報

【特許文献5】特願2010-166101号

【特許文献6】特開2003-246624号公報

【特許文献7】特開2005-170774号公報

【特許文献8】国際公開第2008/093471号

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

三元触媒の排ガス浄化性能を向上させるためには、当該三元触媒の活性金属種であるPd、Pt、Rh等の触媒金属を触媒担体に対して高分散に担持することが極めて重要である。特に、自動車排ガス浄化用触媒の用途では、触媒の曝される温度が常温と約1000

の間で繰り返し変動し、さらには触媒の曝される雰囲気もHCとCOの濃度が高くO₂の濃度が低い還元性雰囲気と、HCとCOの濃度が低くO₂の濃度が高い酸化性雰囲気とが繰り返される。したがって、このような条件下においても、Pd、Pt、Rh等の触媒金属が触媒担体に対して高分散に担持された状態を維持する必要がある。

【0008】

しかしながら、これらの触媒金属には、高温下に長期間曝されると、当該触媒金属が担体上を移動して肥大化した粒子を形成する、いわゆるシンタリングを生じる性質がある。このようなシンタリングによって粒成長した触媒金属は、排ガスとの高い接触面積を維持することができなくなり、したがって触媒の排ガス浄化性能が経時的に低下してしまう。また、このような高温下でのシンタリングによる粒成長以外にも、フューエルカット運転時のような極端な酸化性雰囲気では、PtやRhが酸化物となって粒成長し、さらに加速運転時のような極端な還元性雰囲気では、Pdが粒成長する場合があります、結果として触媒の排ガス浄化性能が低下してしまう。

【0009】

上記の特許文献1～4では、基材上にそれぞれ別箇の複数の触媒層をコートした排ガス浄化用触媒が記載され、これらの排ガス浄化用触媒によれば、例えば、コールドスタート時や暖機時等においても優れた排ガス浄化性能を達成できる旨が記載されている。しかしながら、これらの特許文献では、触媒金属の粒成長の抑制については必ずしも十分な検討がなされておらず、したがってこれらの特許文献に記載の排ガス浄化用触媒では、排ガス浄化性能の向上に関して依然として改善の余地があった。

10

20

30

40

50

【0010】

そこで、本発明は、新規な構成により、このような触媒金属の粒成長を抑制することができ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】

【0011】

上記課題を解決する本発明は下記にある。

(1) 基材と、

該基材上に形成され、Pd及びPtの少なくとも1種を含む下触媒層と、

該下触媒層上に形成され、Rhを含む上触媒層と

を有する排ガス浄化用触媒であって、該排ガス浄化用触媒の排ガス上流側に前記上触媒層を含まない領域が設けられ、前記下触媒層が排ガス上流側の前段下触媒層と排ガス下流側の後段下触媒層からなり、前記前段下触媒層が酸素吸放出材を含むことを特徴とする、排ガス浄化用触媒。

10

(2) 前記酸素吸放出材が、 CeO_2 又は $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ 複合酸化物を含むことを特徴とする、上記(1)に記載の排ガス浄化用触媒。

(3) 前記 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ 複合酸化物が、 $\text{Ce}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ からなるパイロクロア相を有することを特徴とする、上記(2)に記載の排ガス浄化用触媒。

(4) 前記 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ 複合酸化物の添加量が5g以上であることを特徴とする、上記(3)に記載の排ガス浄化用触媒。

(5) 前記前段下触媒層においてPd及びPtの少なくとも1種を担持する触媒担体が、 ZrO_2 を主成分とし、La、Y、Pr及びNdからなる群より選択される少なくとも1種の元素をさらに含む ZrO_2 複合酸化物であることを特徴とする、上記(1)~(4)のいずれか1つに記載の排ガス浄化用触媒。

20

(6) 前記前段下触媒層が前記基材の全長の20~35%の範囲でコートされ、前記後段下触媒層が前記基材の全長の65~80%の範囲でコートされ、前記上触媒層が前記基材の全長の80~90%の範囲でコートされたことを特徴とする、上記(1)~(5)のいずれか1つに記載の排ガス浄化用触媒。

【発明の効果】

【0012】

本発明の排ガス浄化用触媒によれば、酸素吸放出材を基材の排ガス上流側の前段下触媒層に配置することで、各触媒層、特に排ガス下流側の後段下触媒層及び上触媒層に担持された各触媒金属の粒成長を顕著に抑制することができる。さらに、本発明の排ガス浄化用触媒によれば、排ガス上流側に上触媒層を含まない領域を設けることで、前段下触媒層内部へのHCの拡散性を高めることができ、結果として、前段下触媒層におけるHCの浄化が促進され、それゆえ十分な触媒暖機性能を達成することができる。したがって、このような排ガス浄化用触媒によれば、触媒全体として高い排ガス浄化性能を達成することが可能である。

30

【図面の簡単な説明】

【0013】

【図1】本発明の排ガス浄化用触媒における触媒層の断面を示す模式図である。

40

【図2】触媒が曝される雰囲気と触媒金属の粒子径との関係を示すグラフである。

【図3】触媒が曝される雰囲気と触媒金属の粒子径との関係を示すグラフである。

【図4】実施例1及び比較例1の各排ガス浄化用触媒A及びaに関するPd粒子の粒成長抑制効果を示すグラフである。

【図5】実施例1~4並びに比較例1及び2の各排ガス浄化用触媒A~D並びにa及びbに関する酸素吸放出量を示すグラフである。

【図6】実施例1~4の各排ガス浄化用触媒A~Dに関するRh粒子の平均粒子径を示すグラフである。

【図7】実施例1~4の各排ガス浄化用触媒A~Dに関する NO_x 浄化率を示すグラフである。

50

【図 8】パイロクロア相を有する $CeO_2 - ZrO_2$ 複合酸化物の添加量と酸素吸放出量との関係を示すグラフである。

【発明を実施するための形態】

【0014】

本発明の排ガス浄化用触媒は、基材と、該基材上に形成され、Pd及びPtの少なくとも1種を含む下触媒層と、該下触媒層上に形成され、Rhを含む上触媒層とを有し、その排ガス上流側に前記上触媒層を含まない領域が設けられ、前記下触媒層が排ガス上流側の前段下触媒層と排ガス下流側の後段下触媒層からなり、前記前段下触媒層が酸素吸放出材を含むことを特徴としている。

【0015】

図 1 は、本発明の排ガス浄化用触媒における触媒層の断面を示す模式図である。本発明の排ガス浄化用触媒 10 は、基材 11 上に触媒層として下触媒層 12 と上触媒層 13 とを含み、排ガスの流れ方向に対して触媒の上流部に上触媒層 13 を含まない領域が設けられている。また、下触媒層 12 は、排ガス上流側の前段下触媒層 12a と排ガス下流側の後段下触媒層 12b とから構成され、前段下触媒層 12a 及び後段下触媒層 12b のそれぞれは触媒金属としてPd及びPtの少なくとも1種を含み、そして前段下触媒層 12a は酸素吸放出材（OSC材）をさらに含む。また、上触媒層 13 は触媒金属としてRhを含む。

【0016】

先に述べたように、排ガス浄化用触媒において触媒金属として使用されるPd、Pt及びRh等の各貴金属は、触媒が曝される温度や雰囲気等の影響を受けて粒成長する場合がある。そして、このようにして粒成長した触媒金属は、排ガスとの高い接触面積を維持することができなくなるため、結果として触媒の排ガス浄化性能が低下してしまう。一方で、触媒が曝される排ガスの雰囲気は、先に述べたとおり、自動車の走行条件等によってリッチ（燃料過剰雰囲気）側又はリーン（燃料希薄雰囲気）側に変動する。そこで、このような排ガスの雰囲気及び特にその変動が触媒金属の粒成長に及ぼす影響を調べるために、以下のような試験を行った。

【0017】

本試験における触媒としては、含浸法によってRhをアルミナ粉末に担持し、得られた粉末をペレット状に成形したものを使用した。この触媒について、所定の温度においてリッチモデルガス（CO/N₂バランス又はプロピレン（C₃H₆）/N₂バランス）とリーンモデルガス（O₂/N₂バランス）を所定時間ごとに複数回にわたり切り替える耐久試験を行った。そして、当該耐久試験を行った後の各触媒について、X線回折の半価幅測定による結晶子径算出法を用いてRh粒子の平均粒子径を算出した。それらの結果を図 2 及び 3 に示す。

【0018】

図 2 は、リーンモデルガスのO₂濃度を所定の濃度に固定し、リッチモデルガスのCO又はC₃H₆濃度を变化させた場合の結果を示すものである。同様に、図 3 は、リッチモデルガスのCO濃度を所定の濃度に固定し、リーンモデルガスのO₂濃度を变化させた場合の結果を示すものである。

【0019】

図 2 を参照すると、CO及びC₃H₆の両方のガスに関して、それらの濃度が高くなるほど、すなわち還元性雰囲気になるほど、またそのような還元性雰囲気の変動幅が大きくなるほど、Rh粒子の粒成長が進行していることがわかる。同様に、図 3 を参照すると、O₂の濃度が高くなるほど、すなわち酸化性雰囲気になるほど、またそのような酸化性雰囲気の変動幅が大きくなるほど、Rh粒子の粒成長が進行していることがわかる。これらの結果からも、排ガス浄化用触媒において触媒金属として使用されるRh等の貴金属は、触媒が曝される雰囲気が還元性であるか酸化性であるかに関わらず、それらの雰囲気の度合いが増すにつれ、またそれらの雰囲気の変動幅が大きくなるにつれて粒成長の進行が促進されてしまうことが明らかである。したがって、このような触媒金属の粒成長を抑制して

10

20

30

40

50

高い触媒活性を維持するためには、触媒に流入する排ガスの雰囲気における変動を抑制することが極めて重要であると言える。

【0020】

本発明者らは、図1に示すような排ガス浄化用触媒、すなわち、基材の排ガス上流側と排ガス下流側とにそれぞれ別箇の複数の触媒層をコートした、いわゆるゾーンコート触媒において、前段下触媒層12aに酸素吸放出能(OSC能)を有する材料、すなわち酸素吸放出材を配置することで、各触媒層、特に排ガス下流側の後段下触媒層12b及び上触媒層13に担持された各触媒金属の粒成長を顕著に抑制することができることを見出した。

【0021】

何ら特定の理論に束縛されることを意図するものではないが、本発明の排ガス浄化用触媒においては、排ガス上流側の前段下触媒層12aにおいて主として排ガス中のHC及びCOが酸化浄化され、当該前段下触媒層において酸化浄化されなかった残存HC等が排ガス下流側の後段下触媒層12bにおいて除去され、そして排ガス下流側の上触媒層13において主としてNOxが還元浄化されると考えられる。したがって、前段下触媒層12aに酸素吸放出材を配置して特に排ガス下流側の触媒層に担持された触媒金属の粒成長を抑制することで、排ガス浄化用触媒の排ガス浄化性能、特にNOx浄化性能を顕著に改善することができると考えられる。

【0022】

本発明によれば、基材11としては、特に限定されないが、一般に排ガス浄化用触媒において用いられる任意の材料を使用することができる。具体的には、基材11としては、多数のセルを有するハニカム形状の材料を使用することができ、例えば、コーゼライト($2MgO \cdot 2Al_2O_3 \cdot 5SiO_2$)、アルミナ、ジルコニア、炭化ケイ素等の耐熱性を有するセラミックス材料や、ステンレス鋼等の金属箔からなるメタル材料を使用することができる。

【0023】

本発明によれば、基材11上にコートされる下触媒層12、すなわち前段下触媒層12a及び後段下触媒層12bを構成する触媒担体としては、特に限定されないが、一般に触媒担体として用いられる任意の金属酸化物を使用することができる。このような触媒担体としては、例えば、アルミナ(Al_2O_3)、ジルコニア(ZrO_2)、セリア(CeO_2)、シリカ(SiO_2)、チタニア(TiO_2)及びそれらの組み合わせからなる群より選択される金属酸化物が挙げられ、特に前段下触媒層12aにおいては ZrO_2 を主成分とする金属酸化物を使用することが好ましい。

【0024】

本発明の排ガス浄化用触媒によれば、特にエンジンの冷間始動時等の低温下では、主として前段下触媒層12aに担持されたPd及び/又はPtにより排ガス中のHCが浄化される。そして、このHCの浄化時に発生する反応熱によって排ガス下流側の後段下触媒層12b及び上触媒層13が暖められ、それによってこれらの触媒層に担持された触媒金属が活性化される。したがって、このような触媒の暖機を促進させて触媒全体の浄化性能を向上させるためには、前段下触媒層12aを構成する触媒担体としては、比熱が小さく暖まりやすいものを使用することが好ましい。それゆえ、このような触媒担体としては、触媒担体として一般に用いられる Al_2O_3 等の金属酸化物よりも比熱が小さい ZrO_2 を主成分とする金属酸化物を使用することがより好ましい。なお、本発明において用いられる「 ZrO_2 を主成分とする」という表現は、触媒担体を構成する材料の全質量のうち50%超を ZrO_2 が占めることを意味するものである。

【0025】

また、本発明における下触媒層12、特に前段下触媒層12aを構成する触媒担体として ZrO_2 を主成分とする金属酸化物を使用する場合には、当該金属酸化物は、 ZrO_2 以外に、アルカリ土類金属、希土類元素等の追加の元素、好ましくはランタン(La)、イットリウム(Y)、プラセオジム(Pr)及びネオジム(Nd)からなる群より選択さ

10

20

30

40

50

れる少なくとも1種の追加の元素、より好ましくはLa及び/又はYをさらに含むことができる。このような追加の元素を添加することで、 ZrO_2 の耐熱性を顕著に向上させることができる。

【0026】

本発明によれば、上記の触媒担体を含む下触媒層12、すなわち前段下触媒層12a及び後段下触媒層12bに触媒金属としてPd及びPtの少なくとも1種が担持される。なお、下触媒層12に担持される触媒金属は、必ずしもPd及び/又はPtのみに限定されるものではなく、必要に応じてこれらの金属に加えて又はこれらの金属の一部に代えて他の金属を適宜担持することができ、例えばRh等を担持してもよい。

【0027】

一般に、Rhは、Pd及び/又はPtと同じ触媒層において使用されると、高温時にRhとPd及び/又はPtが反応して部分的に合金化し、RhのNO_x浄化性能を低下させる場合があることが知られている。しかしながら、HC及びCOの酸化活性という観点で言えば、このような合金化は、必ずしも不利には影響せず、逆に有利に作用する場合がある。ここで、本発明の排ガス浄化用触媒では、下触媒層12に担持されるPd及び/又はPtは、先に述べたとおり、主として排ガス中のHC及びCOを酸化浄化する機能を有するものである。したがって、下触媒層12にPd及びPt以外の他の金属を担持する場合には、当該他の金属は、このようなPd及び/又はPtのHC及びCO酸化活性を十分に考慮し、それらを損なわない範囲内において適宜選択すればよい。

【0028】

本発明によれば、前段下触媒層12aは酸素吸放出材を含む。なお、このような酸素吸放出材としては、いわゆる酸素吸放出能(OSC能)を有する材料であれば特に限定されないが、好ましくはセリア(CeO_2)又はセリア-ジルコニア(CeO_2-ZrO_2)複合酸化物を使用することができる。

【0029】

本発明における酸素吸放出材、特に CeO_2 又は CeO_2-ZrO_2 複合酸化物は、追加の成分をさらに含むことができる。例えば、 CeO_2 又は CeO_2-ZrO_2 複合酸化物は、アルカリ土類金属及び希土類元素からなる群より選択される少なくとも1種の元素をさらに含むことができる。このような追加の元素を添加することで、 CeO_2 又は CeO_2-ZrO_2 複合酸化物の耐熱性を向上させることができる。このような追加元素の具体的な例としては、ランタン(La)、イットリウム(Y)、プラセオジム(Pr)、ネオジム(Nd)及びそれらの組み合わせ等が挙げられ、La及び/又はYが特に好ましい。

【0030】

上記の酸素吸放出材を前段下触媒層12aに配置することで、排ガス浄化用触媒に流入する排ガス中の雰囲気における変動を確実に抑制することができるので、各触媒層、特に排ガス下流側の後段下触媒層12b及び上触媒層13に担持された触媒金属の粒成長を顕著に抑制することができる。

【0031】

例えば、酸素吸放出材を前段下触媒層12aではなく後段下触媒層12bに配置した場合においても、排ガス下流側の各触媒層に担持された触媒金属の粒成長を抑制することは可能である。しかしながら、この場合に得られる触媒金属の粒成長抑制効果は、前段下触媒層12aに酸素吸放出材を配置した場合と比較すると必ずしも十分なものではない。

【0032】

一方で、酸素吸放出材は、前段下触媒層12aだけでなく、それに加えて後段下触媒層12bに配置してもよい。本発明の排ガス浄化用触媒では、排ガス下流側の上触媒層13に担持されたRhによって主としてNO_xが還元浄化される。ここで、排ガス下流側の後段下触媒層12bに酸素吸放出材を配置することで、RhによってNO_xが還元浄化される際の排ガス中の空燃比(A/F)を適切なA/F値に調整することができる。すなわち、前段下触媒層12aに加えて後段下触媒層12bにも酸素吸放出材を配置することで、排ガス浄化用触媒全体としての排ガス浄化性能、特にNO_x浄化性能をさらに改善する

10

20

30

40

50

ことが可能である。なお、酸素吸放出材を後段下触媒層 1 2 b にも配置する場合には、当該酸素吸放出材を後段下触媒層 1 2 b において触媒担体として使用し、それに P d 及び / 又は P t を担持してもよい。

【 0 0 3 3 】

さらに、本発明者らは、酸素吸放出材として、 $Ce_2Zr_2O_7$ からなるパイロクロア相を有する CeO_2-ZrO_2 複合酸化物を使用することで、触媒金属の粒成長抑制効果がさらに改善されることを見出した。

【 0 0 3 4 】

上記のパイロクロア相を有する CeO_2-ZrO_2 複合酸化物は、従来の正方晶や立方晶等の結晶構造を有する CeO_2-ZrO_2 複合酸化物と比べて高い OSC 能を有することが知られている。それゆえ、パイロクロア相を有する CeO_2-ZrO_2 複合酸化物の排ガス浄化用触媒における適用が検討され、幾つかの文献において提案されている。しかしながら、これらの文献では、このようなパイロクロア相を有する CeO_2-ZrO_2 複合酸化物と触媒金属の粒成長との関係については何ら具体的には示されていない。したがって、本発明のように、パイロクロア相を有する CeO_2-ZrO_2 複合酸化物を排ガス浄化用触媒の触媒層において適切に配置することで触媒金属の粒成長が抑制できるということ、さらにはこのような触媒金属の粒成長抑制効果が、従来の正方晶等の結晶構造を有する CeO_2-ZrO_2 複合酸化物と比べてパイロクロア相を有する CeO_2-ZrO_2 複合酸化物において顕著であるということは極めて意外であり、また驚くべきことである。

【 0 0 3 5 】

本発明の排ガス浄化用触媒においては、例えば、酸素吸放出材を前段下触媒層 1 2 a において触媒担体として使用し、当該酸素吸放出材に P d 及び / 又は P t を担持してもよい。すなわち、本発明における酸素吸放出材は、先に記載した ZrO_2 を主成分とする金属酸化物等の触媒担体とともに使用してもよいし、あるいはそれに代えて使用してもよい。しかしながら、上記のパイロクロア相を有する CeO_2-ZrO_2 複合酸化物は一般に比表面積が小さく、それゆえ触媒担体としては必ずしも適していない場合がある。したがって、本発明における酸素吸放出材として特にパイロクロア相を有する CeO_2-ZrO_2 複合酸化物を使用する場合には、先に記載した ZrO_2 を主成分とする金属酸化物等を前段下触媒層 1 2 a における触媒担体として使用することが好ましい。

【 0 0 3 6 】

本発明によれば、酸素吸放出材は、各触媒層、特に後段下触媒層 1 2 b 及び上触媒層 1 3 に担持された各触媒金属の粒成長を抑制するのに十分な量において前段下触媒層 1 2 a に添加することができる。例えば、酸素吸放出材は、特に限定されないが、一般的には当該酸素吸放出材の量が基材に対して 20 ~ 100 g / 基材 - L (基材 1 リットル当たり)、好ましくは 30 ~ 60 g / 基材 - L となるような量において基材上にコートされる。

【 0 0 3 7 】

また、上記の酸素吸放出材としてパイロクロア相を有する CeO_2-ZrO_2 複合酸化物を使用する場合には、当該パイロクロア相を有する CeO_2-ZrO_2 複合酸化物は、好ましくは 5 g 以上、より好ましくは 5 ~ 20 g の範囲内において前段下触媒層 1 2 a に添加することができる。

【 0 0 3 8 】

パイロクロア相を有する CeO_2-ZrO_2 複合酸化物の添加量が 5 g 未満の場合には、各触媒層、特に後段下触媒層 1 2 b 及び上触媒層 1 3 に担持された各触媒金属、すなわち P d 及び / 又は P t 並びに R h の粒成長抑制効果がほとんどないか又は十分でない場合がある。一方で、パイロクロア相を有する CeO_2-ZrO_2 複合酸化物の添加量が多くなりすぎると、触媒の酸素吸放出能は高くなるものの、エンジンの制御性を悪化させてしまう場合がある。

【 0 0 3 9 】

より詳しく説明すると、排ガス浄化用触媒の下流側排気管には酸素 (O_2) センサー等が一般的に取り付けられており、この O_2 センサーの出力信号によって触媒の状態が監視

10

20

30

40

50

されている。また、当該 O_2 センサーの出力信号は、空燃比のフィードバック制御等においても利用されている。しかしながら、排ガス浄化用触媒に含まれる酸素吸放出材の量が多くなりすぎると、触媒に流入する排ガス中の酸素がこの酸素吸放出材によって吸収され続けてしまうことになる。そうすると、触媒自体は酸素含有雰囲気には曝されているにもかかわらず、触媒出側のガスとしては酸素がないという状態が続くことになりうる。このような場合には、触媒の下流側排気管に取り付けられた O_2 センサーは触媒の状態を必ずしも正確には示すことができなくなり、結果として適切な空燃比の制御等を行うことができなくなる。特にパイロクロア相を有する CeO_2-ZrO_2 複合酸化物の添加量が20gを超える場合には、このような制御性の悪化が顕著となるため好ましくない。

【0040】

また、本発明における CeO_2-ZrO_2 複合酸化物としては、酸素吸放出材として商業的に入手可能な任意の CeO_2-ZrO_2 複合酸化物を使用することができる。あるいはまた、このような CeO_2-ZrO_2 複合酸化物は、当業者に公知の任意の方法によって調製することができる。例えば、 CeO_2-ZrO_2 複合酸化物を構成する各金属、例えば、 Ce 、 Zr 、場合により La 、 Y 等の各金属の塩を溶解した混合溶液に、アンモニア水等のアルカリ性物質を加えて共沈させ、それを酸化処理及び還元処理等の熱処理にさらすことにより各金属の酸化物が固溶した CeO_2-ZrO_2 複合酸化物を調製することができる。なお、とりわけ、パイロクロア相を有する CeO_2-ZrO_2 複合酸化物は、上記の還元処理を例えば1700程度の温度で所定の時間実施することにより調製することができる。

【0041】

本発明によれば、下触媒層12上にコートされる上触媒層13を構成する触媒担体としては、特に限定されないが、一般に触媒担体として用いられる任意の金属酸化物を使用することができる。このような触媒担体としては、例えば、アルミナ(Al_2O_3)、ジルコニア(ZrO_2)、セリア(CeO_2)、シリカ(SiO_2)、チタニア(TiO_2)及びそれらの組み合わせからなる群より選択される金属酸化物が挙げられる。

【0042】

本発明によれば、上記の触媒担体を含む上触媒層13に触媒金属として Rh が担持される。なお、上触媒層13に担持される触媒金属は、必ずしも Rh のみに限定されるものではなく、必要に応じて Rh に加えて又はその一部に代えて他の金属を適宜担持することができ、例えば Pd や Pt 等を担持してもよい。ここで、本発明の排ガス浄化用触媒では、 Rh は、主として排ガス中の NO_x を還元浄化する機能を有するものである。しかしながら、上触媒層13において Rh 以外の他の金属、例えば Pd 及び/又は Pt の添加量が多くなると、高温時に Rh とこれらの金属が反応して部分的に合金化し、 Rh の NO_x 浄化性能を低下させる場合がある。したがって、上触媒層13に Rh 以外の他の金属を担持する場合には、当該他の金属は、 Rh の NO_x 還元活性を損なわない範囲内において添加することが好ましい。

【0043】

本発明の排ガス浄化用触媒では、排ガス上流側に上触媒層13を含まない領域が設けられる。先に述べたように、本発明の排ガス浄化用触媒では、特にエンジンの冷間始動時等の低温下においては、主として前段下触媒層12aに担持された Pd 及び/又は Pt によって排ガス中の HC が浄化され、そしてこの HC の浄化時に発生する反応熱によって排ガス下流側の後段下触媒層12b及び上触媒層13が暖められる。このような触媒の暖機を促進させて触媒全体の浄化性能を向上させるためには、前段下触媒層12a内部への HC の拡散性を高めることが重要である。

【0044】

本発明の排ガス浄化用触媒によれば、排ガス上流側に上触媒層13を含まない領域を設けることで、言い換えれば、前段下触媒層12aの少なくとも一部を流入する排ガスに対して露出させることで、例えば、前段下触媒層12aが上触媒層13によって完全に覆われた構成と比較して、前段下触媒層12a内部への HC の拡散性を高めることができる。

10

20

30

40

50

その結果として、前段下触媒層 1 2 a における H C の浄化が促進され、よって十分な触媒暖機性能を達成することができる。

【 0 0 4 5 】

本発明の排ガス浄化用触媒の好ましい態様によれば、前段下触媒層 1 2 a は基材 1 1 の全長の 2 0 ~ 3 5 % の範囲で基材 1 1 の排ガス上流部にコートされ、後段下触媒層 1 2 b は基材 1 1 の全長の 6 5 ~ 8 0 % の範囲で前段下触媒層 1 2 a の排ガス下流側にコートされ、上触媒層 1 3 は基材 1 1 の全長の 8 0 ~ 9 0 % の範囲で下触媒層 1 2 上にコートされる。とりわけ、酸素吸放出材を含む前段下触媒層 1 2 a を基材 1 1 の全長の 2 0 ~ 3 5 % の範囲で基材 1 1 の排ガス上流部にコートすることで、排ガス下流側の後段下触媒層 1 2 b 及び上触媒層 1 3 に担持された各触媒金属の粒成長を顕著に抑制することができる。さらには、このような範囲で前段下触媒層 1 2 a をコートすることで、低温下等においても当該前段下触媒層 1 2 a の特に H C に対する浄化活性が十分に発揮されるので、結果として十分な触媒暖機性能を達成することができる。

10

【 0 0 4 6 】

一方で、排ガス中の NO_x は、主として排ガス下流側の上触媒層 1 3 において還元浄化されるが、このような NO_x の還元反応は、H C 等の酸化反応に比べると反応速度が一般に遅い。さらには、上触媒層 1 3 の排ガス上流側の一部は、そこに担持されている R h が、例えば、排ガス中の H C の付着等による被毒を受けて十分な NO_x 還元活性を発揮できない場合がある。したがって、前段下触媒層 1 2 a の触媒活性を損なわない範囲内において、図 1 に示すように、前段下触媒層 1 2 a の一部に覆いかぶさるような形で比較的に長い上触媒層 1 3 をコートすることで、好ましくは上触媒層 1 3 を基材 1 1 の全長の 8 0 ~ 9 0 % の範囲でコートすることで、得られる排ガス浄化用触媒の触媒性能、特に NO_x 還元活性をさらに改善することが可能である。ただし、図 1 において記載される触媒層の構成は、単に本発明の排ガス浄化用触媒の好ましい態様を示したものに過ぎず、よって本発明の排ガス浄化用触媒をこのような態様に限定することを意図するものではない。したがって、例えば、本発明の排ガス浄化用触媒においては、上触媒層 1 3 は、後段下触媒層 1 2 b と同じ範囲において下触媒層 1 2 上にコートしてもよいし、あるいはそれよりも短い範囲において下触媒層 1 2 上にコートしてもよい。

20

【 0 0 4 7 】

基材上に下触媒層 1 2、特に前段下触媒層 1 2 a 及び後段下触媒層 1 2 b と上触媒層 1 3 をコートした本発明の排ガス浄化用触媒は、当業者に公知の任意の方法によって製造することができる。

30

【 0 0 4 8 】

例えば、まず、コーゼライト等のハニカム基材 1 1 の排ガス上流部に触媒担体、P d 及び / 又は P t 並びに酸素吸放出材を含む層が公知のウォッシュコート法等によって所定の範囲にわたりコートされ、その後、所定の温度及び時間において乾燥及び焼成等することにより基材 1 1 上に前段下触媒層 1 2 a が形成される。次いで、得られた前段下触媒層 1 2 a の排ガス下流側に同様に触媒担体と P d 及び / 又は P t を含む後段下触媒層 1 2 b が形成される。

【 0 0 4 9 】

最後に、得られた前段下触媒層 1 2 a と後段下触媒層 1 2 b からなる下触媒層 1 2 の上に触媒担体と R h を含む層が同様にウォッシュコート法等によって所定の範囲にコートされ、その後、所定の温度及び時間において乾燥及び焼成等することにより上触媒層 1 3 が形成される。なお、ウォッシュコート法を用いて上記の各触媒層を形成する場合、例えば、触媒担体の層をウォッシュコート法によって形成した後、得られた触媒担体の層に従来公知の含浸法等によって上記の各触媒金属を担持してもよいし、あるいはまた、予め含浸法等によって各触媒金属を担持した触媒担体の粉末を用いてウォッシュコートを行ってもよい。後者の方法によれば、ウォッシュコート後に各触媒金属を含浸担持する場合に比べて、これらの触媒金属を触媒層中により均一に分散させて担持することができる。なお、P d 及び / 又は P t 並びに R h の各触媒金属は、特に限定されないが、一般的には、0 .

40

50

1 ~ 2 . 0 g / 基材 - L (基材 1 リットル 当たり) の担持量において各触媒層にそれぞれ担持することができる。

【 0 0 5 0 】

以下、実施例によって本発明をより詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に何ら限定されるものではない。

【 実施例 】

【 0 0 5 1 】

[実施例 1]

[前段下触媒層の形成]

まず、 ZrO_2 複合酸化物の粉末 (ZrO_2 : 68 wt %、 La_2O_3 : 7、 Y_2O_3 : 25 wt %) 35 g / 基材 - L (基材 1 リットル 当たり) に硝酸パラジウム溶液を用いて Pd (1 . 0 g / 基材 - L) を含浸担持した。次いで、この Pd 担持 ZrO_2 複合酸化物の粉末を、La 添加 Al_2O_3 (Al_2O_3 : 96 wt %、 La_2O_3 : 4 wt %) 77 g / 基材 - L、酸素吸放出材としての正方晶 $CeO_2 - ZrO_2$ 複合酸化物 ($CeO_2 / ZrO_2 = 1 . 43$ (モル比)) 35 g / 基材 - L、及び Al_2O_3 バインダー 5 g / 基材 - L と混合し、水を加えてコート用スラリーを調製した。次いで、得られたスラリーをウォッシュコート法により、隔壁によって区画された多数のセルを有するセラミックハニカム基材 (103 mm、L 105 mm、容量 875 cc) の排ガス上流部にハニカム基材の全長に対して 35 % の幅でコートし、その後、乾燥及び焼成してハニカム基材のセル表面に前段下触媒層を形成した。

10

20

【 0 0 5 2 】

[後段下触媒層の形成]

次に、正方晶 $CeO_2 - ZrO_2$ 複合酸化物 ($CeO_2 / ZrO_2 = 0 . 35$ (モル比)) 100 g / 基材 - L に硝酸パラジウム溶液を用いて Pd (0 . 7 g / 基材 - L) を含浸担持した。次いで、この Pd 担持 $CeO_2 - ZrO_2$ 複合酸化物の粉末を、La 添加 Al_2O_3 (Al_2O_3 : 96 wt %、 La_2O_3 : 4 wt %) 45 g / 基材 - L、及び Al_2O_3 バインダー 7 g / 基材 - L と混合し、水を加えてコート用スラリーを調製した。次いで、得られたスラリーをウォッシュコート法により、前段下触媒層が形成された上記ハニカム基材の排ガス下流部にハニカム基材の全長に対して 65 % の幅でコートし、その後、乾燥及び焼成してハニカム基材のセル表面に後段下触媒層を形成した。

30

【 0 0 5 3 】

[上触媒層の形成]

次に、 ZrO_2 複合酸化物の粉末 (ZrO_2 : 68 wt %、 La_2O_3 : 7、 Y_2O_3 : 25 wt %) 55 g / 基材 - L に硝酸ロジウム溶液を用いて Rh (0 . 2 g / 基材 - L) を含浸担持した。次いで、この Rh 担持 ZrO_2 複合酸化物の粉末を、La 添加 Al_2O_3 (Al_2O_3 : 96 wt %、 La_2O_3 : 4 wt %) 35 g / 基材 - L、及び Al_2O_3 バインダー 5 g / 基材 - L と混合し、水を加えてコート用スラリーを調製した。次いで、得られたスラリーをウォッシュコート法により、前段下触媒層及び後段下触媒層が形成された上記ハニカム基材の排ガス下流部にハニカム基材の全長に対して 80 % の幅でコートし、その後、乾燥及び焼成して前段下触媒層と後段下触媒層からなる下触媒層上に上触媒層が形成された排ガス浄化用触媒 A を得た。

40

【 0 0 5 4 】

[比較例 1]

前段下触媒層に酸素吸放出材としての正方晶 $CeO_2 - ZrO_2$ 複合酸化物 ($CeO_2 / ZrO_2 = 1 . 43$ (モル比)) を含めなかったこと以外は実施例 1 と同様にして、排ガス浄化用触媒 a を得た。

【 0 0 5 5 】

[粒成長抑制効果の評価]

上で調製した各排ガス浄化用触媒について、実際のエンジンを用いて耐久試験を行い、耐久試験後の触媒金属の粒子径を調べた。具体的には、耐久試験は、各排ガス浄化用触媒

50

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1000で50時間にわたり、リッチ、ストイキ及び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。

【0056】

上記の耐久試験を行った各排ガス浄化用触媒(全長105mm)を、上流側から0~35mm、35~55mm、55~75mm及び75~105mmの範囲において4分割し、次いで、分割された各部位の触媒層を採取してこれらの4つの各部位におけるPd粒子の平均粒子径を測定した。なお、Pd粒子径は、X線回折の半価幅測定による結晶子径算出法を用いて算出した。その結果を図4に示す。

【0057】

図4は、実施例1及び比較例1の各排ガス浄化用触媒A及びaに関するPd粒子の粒成長抑制効果を示すグラフである。図4を参照すると、前段下触媒層に酸素吸放出材を配置していない比較例1の排ガス浄化用触媒aでは、排ガス上流側(0~35mm)の部位の触媒層と比較して排ガス下流側の他のすべての部位の触媒層においてPd粒子の粒子径が大きく、それゆえこれらの部位においてPd粒子の粒成長が進行していることがわかる。これとは対照的に、前段下触媒層に酸素吸放出材を配置した実施例1の排ガス浄化用触媒Aでは、排ガス下流側の触媒層に進むにつれてPd粒子の粒子径が小さくなっており、それゆえPd粒子の粒成長を顕著に抑制することができた。

【0058】

[実施例2]

前段下触媒層における酸素吸放出材として、 $CeO_2/ZrO_2 = 0.35$ (モル比)の正方晶 CeO_2-ZrO_2 複合酸化物を用いたこと以外は実施例1と同様にして、排ガス浄化用触媒Bを得た。

【0059】

[実施例3]

前段下触媒層における酸素吸放出材として、 $CeO_2/ZrO_2 = 0.49$ (モル比)の正方晶 CeO_2-ZrO_2 複合酸化物を用いたこと以外は実施例1と同様にして、排ガス浄化用触媒Cを得た。

【0060】

[実施例4]

前段下触媒層における酸素吸放出材として、 $CeO_2/ZrO_2 = 1.09$ (モル比)のパイロクロア相を有する CeO_2-ZrO_2 複合酸化物を用いたこと以外は実施例1と同様にして、排ガス浄化用触媒Dを得た。なお、上記のパイロクロア相を有する CeO_2-ZrO_2 複合酸化物は以下のようにして調製した。

【0061】

[パイロクロア相を有する CeO_2-ZrO_2 複合酸化物の調製]

CeO_2 換算で28質量%の硝酸セリウム水溶液49.1gと、 ZrO_2 換算で18質量%のオキシ硝酸ジルコニウム水溶液54.7gと、市販の界面活性剤とをイオン交換水90mLに溶解した後、 NH_3 が25質量%のアンモニア水を陰イオンに対して1.2倍当量添加して共沈殿を生成し、得られた共沈殿をろ過しそして洗浄した。次に、得られた共沈殿を110で乾燥した後、500で5時間大気中にて焼成してセリウムとジルコニウムの固溶体を得た。その後、得られた固溶体を粉砕機を用いてその平均粒子径が1000nmとなるように粉砕して、 CeO_2 と ZrO_2 の含有モル比(CeO_2/ZrO_2)が1.09の CeO_2-ZrO_2 固溶体粉末を得た。続いて、この CeO_2-ZrO_2 固溶体粉末をポリエチレン製のバッグに充填し、内部を脱気した後、バッグの口を加熱してシールした。次に静水圧プレス装置を用いて300MPaの圧力で1分間加圧して成形し、 CeO_2-ZrO_2 固溶体粉末の固形状原料を得た。次に、得られた固形状原料を黒鉛製の坩堝に入れ、黒鉛製のフタをしてArガス中1700で5時間還元した。還元後の試料を粉砕機で粉砕して、平均粒子径が約5 μ mのパイロクロア相を有する CeO_2-ZrO_2 複合酸化物の粉末を得た。

10

20

30

40

50

【 0 0 6 2 】

[比較例 2]

酸素吸放出材として、 $CeO_2 / ZrO_2 = 1.09$ (モル比) のパイロクロア相を有する $CeO_2 - ZrO_2$ 複合酸化物を使用し、それを前段下触媒層ではなく後段下触媒層に配置したこと以外は実施例 1 と同様にして、排ガス浄化用触媒 b を得た。

【 0 0 6 3 】

[酸素吸放出能の評価]

実施例 1 ~ 4 並びに比較例 1 及び 2 の各排ガス浄化用触媒 A ~ D 並びに a 及び b について、それらの酸素吸放出能を評価した。具体的には、まず、上記の各排ガス浄化用触媒について、先に記載した V 型 8 気筒エンジンによる耐久試験を行った。次いで、当該耐久試験後の各排ガス浄化用触媒を直列 4 気筒エンジンの直下に取り付け、触媒入りガス温度が 750 の運転条件下において、触媒に流入する排ガスの空燃比 A / F をリッチとリーンの間で所定時間ごとに周期的に切り換えながら、その際の触媒出側に取り付けた O_2 センサーの挙動遅れから各排ガス浄化用触媒の酸素吸放出量を演算した。その結果を図 5 に示す。

10

【 0 0 6 4 】

図 5 は、実施例 1 ~ 4 並びに比較例 1 及び 2 の各排ガス浄化用触媒 A ~ D 並びに a 及び b に関する酸素吸放出量を示すグラフである。図 5 は、横軸に CeO_2 / ZrO_2 比 (モル比) を示し、縦軸に各排ガス浄化用触媒当たりの酸素吸放出量 (g / cat) を示している。図 5 を参照すると、酸素吸放出材として一般的な正方晶の結晶構造を有する $CeO_2 - ZrO_2$ 複合酸化物を前段下触媒層に配置した実施例 1 ~ 3 の排ガス浄化用触媒 A ~ C では、前段下触媒層に酸素吸放出材を含まない比較例 1 の排ガス浄化用触媒 a と比較して、 CeO_2 / ZrO_2 比が高くなるにつれて、酸素吸放出量が大きくなっていることがわかる。

20

【 0 0 6 5 】

これに対し、パイロクロア相を有する $CeO_2 - ZrO_2$ 複合酸化物 ($CeO_2 - ZrO_2 = 1.09$) を前段下触媒層に配置した実施例 4 の排ガス浄化用触媒 D では、当該排ガス浄化用触媒 D よりも CeO_2 / ZrO_2 比が大きい正方晶の $CeO_2 - ZrO_2$ 複合酸化物 ($CeO_2 - ZrO_2 = 1.43$) を用いた実施例 1 の排ガス浄化用触媒 A に比べてはるかに高い酸素吸放出能を達成することができた。また、図 5 の結果から、酸素吸放出材としてパイロクロア相を有する $CeO_2 - ZrO_2$ 複合酸化物を使用することで、例えば、同程度の CeO_2 / ZrO_2 比 (すなわち $CeO_2 - ZrO_2 = 約 1$) を有する正方晶の $CeO_2 - ZrO_2$ 複合酸化物を使用した場合に比べて約半分の添加量で同等の酸素吸放出能を達成することができると思われる。なお、図 5 から明らかのように、パイロクロア相を有する $CeO_2 - ZrO_2$ 複合酸化物を前段下触媒層ではなく後段下触媒層に配置した比較例 2 の排ガス浄化用触媒 b では、当該パイロクロア相を有する $CeO_2 - ZrO_2$ 複合酸化物を前段下触媒層に配置した実施例 4 の排ガス浄化用触媒 D と比べて、十分な酸素吸放出量を達成することはできなかった。

30

【 0 0 6 6 】

[粒成長抑制効果の評価]

各排ガス浄化用触媒の酸素吸放出能における差異が触媒金属の粒成長に及ぼす影響をより詳しく調べるために、実施例 1 ~ 4 の各排ガス浄化用触媒 A ~ D について触媒金属の粒子径を調べた。具体的には、先に記載した V 型 8 気筒エンジンによる耐久試験を行った実施例 1 ~ 4 の各排ガス浄化用触媒 A ~ D について、上触媒層をコートした範囲に対応する領域の触媒層を採取し、当該触媒層における Rh 粒子の平均粒子径を測定した。なお、Rh 粒子径は、X 線回折の半価幅測定による結晶子径算出法を用いて算出した。その結果を図 6 に示す。

40

【 0 0 6 7 】

図 6 は、実施例 1 ~ 4 の各排ガス浄化用触媒 A ~ D に関する Rh 粒子の平均粒子径を示すグラフである。図 6 を参照すると、図 5 で示される酸素吸放出能が高い排ガス浄化用触

50

媒ほど、Rh粒子の平均粒子径が小さくなる傾向が見られた。この結果からも、酸素吸放出能がより高い材料を排ガス上流側の前段下触媒層に配置することで触媒金属の粒成長を抑制できることが明らかである。そして、中でも、パイロクロア相を有する $\text{CeO}_2 - \text{ZrO}_2$ 複合酸化物を前段下触媒層に配置した排ガス浄化用触媒において、このような触媒金属の粒成長抑制効果が顕著であった。

【0068】

[NOx浄化性能の評価]

次に、実施例1～4の各排ガス浄化用触媒A～Dについて、それらのNOx浄化性能を評価した。具体的には、まず、各排ガス浄化用触媒について、先に記載したV型8気筒エンジンによる耐久試験を行った。次いで、当該耐久試験後の各排ガス浄化用触媒にリッチ雰囲気(A/F=14.2)の排ガスを供給し、触媒出口側における排ガス中のNOx量を測定することによって各排ガス浄化用触媒のNOx浄化率を算出した。その結果を図7に示す。

10

【0069】

図7は、実施例1～4の各排ガス浄化用触媒A～Dに関するNOx浄化率を示すグラフである。図7から明らかなように、図6で示されたRh粒子の平均粒子径が小さい排ガス浄化用触媒ほど、高いNOx浄化率を達成することができた。

【0070】

[酸素吸放出材の添加量の影響]

次に、最も高い酸素吸放出能及びNOx浄化性能を示した実施例4の排ガス浄化用触媒Dについて、パイロクロア相を有する $\text{CeO}_2 - \text{ZrO}_2$ 複合酸化物の添加量を変化させた場合の当該排ガス浄化用触媒の酸素吸放出能を調べた。なお、試験は、各排ガス浄化用触媒について耐久試験を実施しなかったこと以外は、図5に関連して説明したものと同様の操作によって行い、そして各排ガス浄化用触媒の酸素吸放出量を演算した。その結果を図8に示す。

20

【0071】

図8は、パイロクロア相を有する $\text{CeO}_2 - \text{ZrO}_2$ 複合酸化物の添加量と酸素吸放出量との関係を示すグラフである。なお、図中、約10gの添加量のデータが、実施例4の排ガス浄化用触媒Dに関するものである。また、参考のために、前段下触媒層に酸素吸放出材を含まない比較例1の排ガス浄化用触媒a及び前段下触媒層における酸素吸放出材として正方晶の $\text{CeO}_2 - \text{ZrO}_2$ 複合酸化物($\text{CeO}_2 / \text{ZrO}_2 = 1.43$ (モル比))を用いた実施例1の排ガス浄化用触媒Aに対応するデータも併せて示している(図中の点線を参照)。図8を参照すると、パイロクロア相を有する $\text{CeO}_2 - \text{ZrO}_2$ 複合酸化物を少量の添加量、具体的には約2及び5gの添加量で使用した排ガス浄化用触媒においても、それらは比較的高い酸素吸放出能を示した。また、各排ガス浄化用触媒の酸素吸放出量は、パイロクロア相を有する $\text{CeO}_2 - \text{ZrO}_2$ 複合酸化物の添加量の増加とともに単調に増加した。

30

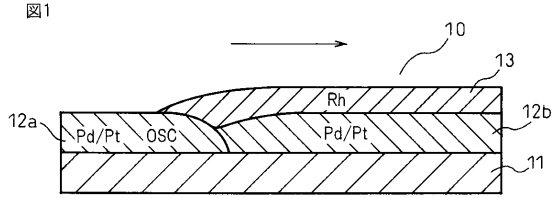
【符号の説明】

【0072】

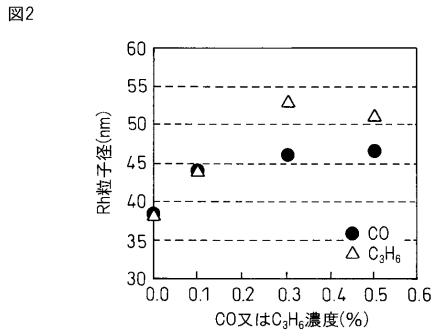
- 10 排ガス浄化用触媒
- 11 基材
- 12 a 前段下触媒層
- 12 b 後段下触媒層
- 13 上触媒層

40

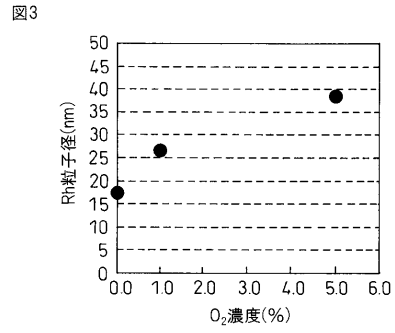
【 図 1 】



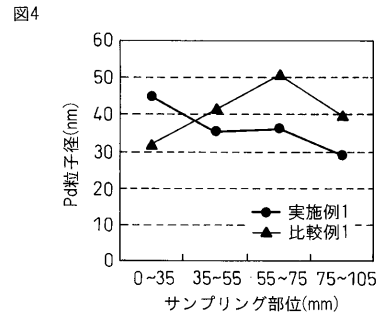
【 図 2 】



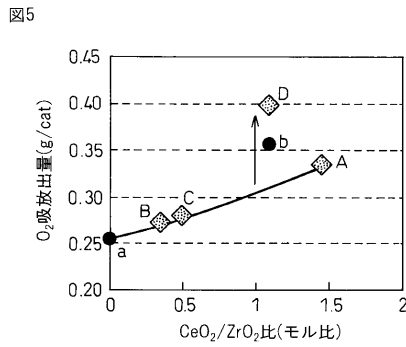
【 図 3 】



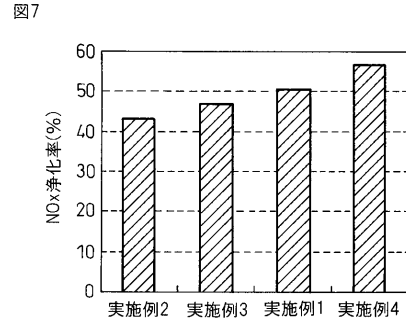
【 図 4 】



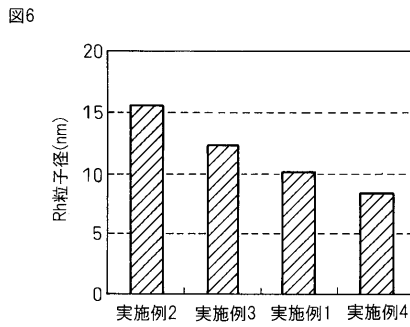
【 図 5 】



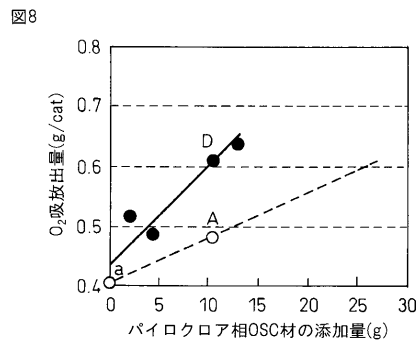
【 図 7 】



【 図 6 】



【 図 8 】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.			F I			テーマコード(参考)
F 0 1 N	3/10	(2006.01)	B 0 1 D	53/36	1 0 2 B	
F 0 1 N	3/28	(2006.01)	F 0 1 N	3/10	A	
			F 0 1 N	3/28	3 0 1 Q	

(72)発明者 青木 悠生
愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内

(72)発明者 信川 健
愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内

Fターム(参考) 3G091 AB03 BA03 BA07 FB02 FB03 FC02 GB04X GB06W GB07W GB10W
4D048 AA06 AA13 AA18 AB02 AB05 AB07 BA08X BA18X BA19X BA30X
BA31X BA33X BA41X BA42X BB02 BB16 DA03 DA11 DA20 EA04
4G169 AA03 BA01B BA05B BB04A BB04B BB06A BB06B BC40A BC40B BC42A
BC42B BC43A BC43B BC44A BC44B BC51A BC51B BC71A BC71B BC72A
BC72B BC75A BC75B CA02 CA03 CA08 CA09 CA13 DA06 EA18
EC22X EC22Y EC28 EC29 FA02 FA03 FB14 FB15 FB19 FC08