(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 109153014 B
(45)授权公告日 2021.06.25

(21)申请号 201780032369.2
(22)申请日 2017.05.12
(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 109153014 A
(43)申请公布日 2019.01.04
(30)优先权数据
2016-103467 2016.05.24 JP
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2018.11.23
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2017/018077 2017.05.12
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2017/204008 JA 2017.11.30
(73)专利权人 株式会社科特拉
地址 日本静冈县
(72)发明人 武居佑起 村上恭介 尾上亮太
(74)专利代理机构 北京尚诚知识产权代理有限公司 11322
代理人 龙淳
(51)Int.Cl.
B01J 35/04(2006.01)
B01D 53/94(2006.01)
B01J 23/63(2006.01)
F01N 3/28(2006.01)
F01N 3/10(2006.01)
(56)对比文件
CN 103201018 A,2013.07.10
US 2014357480 A1,2014.12.04
CN 1271618 A,2000.11.01
CN 105517705 A,2016.04.20
CN 1197686 A,1998.11.04
JP 2002172325 A,2002.06.18
US 5980843 A,1999.11.09
审查员 李小艳

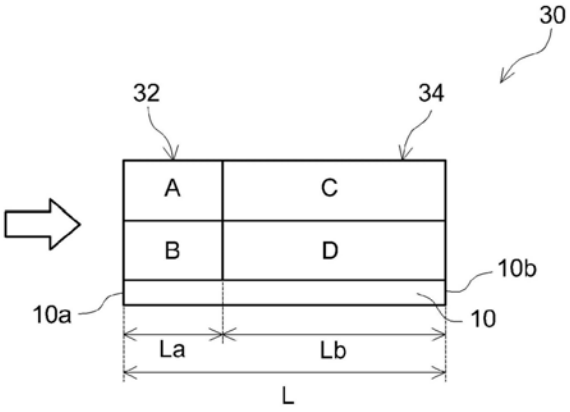
权利要求书1页 说明书12页 附图3页

(54)发明名称

排气净化用催化剂

(57)摘要

本发明涉及的排气净化用催化剂具有基材(10)和催化剂涂层(30)。催化剂涂层含有作为贵金属催化剂的Rh和Pd。Rh配置于前段上层(A)和后段上层(C)。Pd配置于前段上层(A)和前段下层(B)以及后段下层(D)。配置于前段上层(A)的Pd相对于Rh的质量比(A_{Pd}/A_{Rh})为$0.5 \leq (A_{Pd}/A_{Rh}) \leq 3$。



CN 109153014 B

1.一种排气净化用催化剂,其配置于内燃机的排气通路内并对从该内燃机排出的排气进行净化,该排气净化用催化剂的特征在于:

具有基材和形成于该基材的表面的催化剂涂层,

所述催化剂涂层含有作为贵金属催化剂的Rh和Pd以及具有氧吸存能力的OSC材料,

所述催化剂涂层具有在排气的流通方向上位于上游侧的前段涂层和位于下游侧的后段涂层,

所述前段涂层具有形成于所述基材上的前段下层和形成于该前段下层上的前段上层,

所述后段涂层具有形成于所述基材上的后段下层和形成于该后段下层上的后段上层,

所述Rh配置于所述前段涂层的前段上层和所述后段涂层的后段上层,

所述Pd配置于所述前段涂层的前段上层和前段下层以及所述后段涂层的后段下层,

配置于所述前段上层的Pd相对于Rh的质量比(A_{Pd}/A_{Rh})为$0.9\leqslant(A_{Pd}/A_{Rh})\leqslant3$。

2.如权利要求1所述的排气净化用催化剂,其特征在于:

配置于所述前段涂层的Pd相对于Rh的质量比与配置于所述后段涂层的Pd相对于Rh的质量比相同。

3.如权利要求1或2所述的排气净化用催化剂,其特征在于:

配置于所述前段上层的Pd相对于配置于所述前段下层的Pd的质量比(A_{Pd}/B_{Pd})为$0.1\leqslant(A_{Pd}/B_{Pd})\leqslant0.7$。

4.如权利要求1或2所述的排气净化用催化剂,其特征在于:

配置于所述后段下层的Pd相对于配置于所述后段上层的Rh的质量比(D_{Pd}/C_{Rh})为$5\leqslant(D_{Pd}/C_{Rh})\leqslant10$。

5.如权利要求1或2所述的排气净化用催化剂,其特征在于:

所述OSC材料包含CeO_2或CeO_2-ZrO_2复合氧化物。

6.如权利要求5所述的排气净化用催化剂,其特征在于:

所述OSC材料至少配置于所述前段上层,

配置于所述前段上层的Pd相对于CeO_2的质量比(A_{Pd}/A_{Ce})为$0.01\leqslant(A_{Pd}/A_{Ce})\leqslant0.06$。

7.如权利要求1或2所述的排气净化用催化剂,其特征在于:

所述前段涂层形成于从所述基材的排气入口侧的端部向排气出口侧、处于所述基材的长度的至少20%的部分,

所述后段涂层形成于从所述基材的排气出口侧的端部向排气入口侧、处于所述基材的长度的至少50%的部分。

排气净化用催化剂

技术领域

[0001] 本发明涉及一种排气净化用催化剂。更详细而言，涉及一种具有基材和形成于该基材的表面的催化剂涂层的排气净化用催化剂。

[0002] 其中，本国际申请基于2016年5月24日提出的日本专利申请第2016－103467号主张优先权，该申请的全部内容作为参照而被引入本说明书中。

背景技术

[0003] 为了净化从汽车发动机等内燃机排出的排气，通常使用含有Pt(铂)、Pd(钯)和Rh(铑)的贵金属中的至少一种的三元催化剂。在这样的三元催化剂的一个典型的构成中，在高耐热性陶瓷基材的表面形成由氧化铝构成的催化剂涂层，在该催化剂涂层中载持有Pt、Pd和Rh的贵金属中的一种或二种以上。通过并用Pt、Pd和Rh，能够一次性高效率地净化排气中的有害成分。

[0004] 为了使用这样的三元催化剂有效地净化排气中的成分，希望供给至发动机的空气与汽油的混合比率即空燃比为理论空燃比(理论配比)附近。目前，出于缓和催化剂能够有效地发挥作用的空燃比的气氛变动的目的，广泛进行了使用具有氧吸存能力(OSC：Oxygen Storage Capacity)的含Ce氧化物(例如氧化铈-氧化锆复合氧化物)作为上述贵金属的载体(例如专利文献1～3)。含Ce氧化物具有在排气的空燃比为稀混合气时(即氧过剩侧的气氛)吸存排气中的氧而在排气的空燃比为浓混合气时(即燃料过剩侧的气氛)释放所吸存的氧这样的作用。由此，即使在排气中的氧浓度发生变动时，也能够获得稳定的催化性能，催化剂的净化性能提高。

[0005] 另外，近年来，为了进一步提高排气净化用催化剂的性能，开发了不将全部贵金属催化剂载持于一个载体层中，而将催化剂涂层形成为至少具有上下两层的叠层结构，彼此分离地在一个层中载持Pd、在另一个层中载持Rh的催化剂。例如，在专利文献1中公开了一种下层含有Pd而上层含有Rh的排气净化用催化剂。

[0006] 现有技术文献

[0007] 专利文献

[0008] 专利文献1：日本特表2005－506900号公报

[0009] 专利文献2：日本特开2003－112049号公报

[0010] 专利文献3：日本特开2011－183319号公报

发明内容

[0011] 发明所要解决的课题

[0012] 但是，一般而言，在发动机刚起动之后等排气温度尚低的情况下，由于排气净化用催化剂还未被充分预热，因此具有催化剂的净化性能下降这样的缺点。特别是由于在低温的排气中含有作为燃料的未燃尽物质的HC多，因此，要求在发动机刚起动之后的低温状态下能够发挥良好的HC净化性能的排气净化用催化剂。另外，要求即使排气的流量大时也能

够发挥良好的净化性能、高SV性能良好的排气净化用催化剂。

[0013] 本发明是鉴于上述事项而完成的发明，其主要目的在于：在具有叠层结构类型的催化剂涂层的排气净化用催化剂中，提供预热性能优异且高SV性能良好的排气净化用催化剂。

[0014] 用于解决课题的技术方案

[0015] 本发明人想到，在具有将Pd配置于下层、将Rh配置于上层的叠层结构类型的催化剂涂层的排气净化用催化剂中，将配置于上游侧的下层(前段下层)的Pd的一部分转移至上游侧的上层(前段上层)，由此提高催化剂的预热性能，进一步发现通过适当地规定配置于前段下层的Pd相对于Rh的质量比，能够高水平地实现预热性能和高SV性能的兼具，完成了本发明。

[0016] 即，本发明所提供的排气净化用催化剂是配置于内燃机的排气通路内并对排气进行净化的排气净化用催化剂，具有基材和形成于该基材的表面的催化剂涂层。上述催化剂涂层含有作为贵金属催化剂的Rh和Pd以及具有氧吸存能力的OSC材料。上述催化剂涂层具有在排气的流通方向上位于上游侧的前段涂层和位于下游侧的后段涂层。上述前段涂层具有形成于上述基材上的前段下层和形成于该前段下层上的前段上层。上述后段涂层具有形成于上述基材上的后段下层和形成于该后段下层上的后段上层。上述Rh配置于上述前段涂层的前段上层和上述后段涂层的后段上层。上述Pd配置于上述前段涂层的前段上层和前段下层以及上述后段涂层的后段下层。并且，配置于上述前段上层的Pd相对于Rh的质量比(A_{Pd}/A_{Rh})为$0.5 \leqslant (A_{Pd}/A_{Rh}) \leqslant 3$。利用这样的排气净化用催化剂，能够更高水平地兼具预热性能和高SV性能。

[0017] 在此处所公开的排气净化用催化剂的优选的一个方式中，配置于上述前段涂层的Pd相对于Rh的质量比与配置于上述后段涂层的Pd相对于Rh的质量比相同。这样，通过在前段涂层和后段涂层中使全部的Pd/Rh的质量比一致，能够更合适地发挥预热性能提高效果和高SV性能提高效果。

[0018] 在此处所公开的排气净化用催化剂的优选的一个方式中，配置于上述前段上层的Pd相对于配置于上述前段下层的Pd的质量比(A_{Pd}/B_{Pd})为$0.1 \leqslant (A_{Pd}/B_{Pd}) \leqslant 0.7$。利用这样的方式，配置于前段上层的Pd与配置于前段下层的Pd的比率处于合适的平衡，因此能够更高水平地兼具预热性能和高SV性能。

[0019] 在此处所公开的排气净化用催化剂的优选的一个方式中，配置于上述后段下层的Pd相对于配置于上述后段上层的Rh的质量比(D_{Pd}/C_{Rh})为$5 \leqslant (D_{Pd}/C_{Rh}) \leqslant 10$。利用这样的方式，在催化剂涂层整体中Pd与Rh的比率处于合适的平衡，因此能够合适地发挥预热性能提高效果和高SV性能提高效果。

[0020] 在此处所公开的排气净化用催化剂的优选的一个方式中，上述OSC材料包含CeO_2或CeO_2-ZrO_2复合氧化物。CeO_2或CeO_2-ZrO_2复合氧化物具有高的OSC能力，适合作为用于此处所公开的排气净化用催化剂的OSC材料。

[0021] 在此处所公开的排气净化用催化剂的优选的一个方式中，上述OSC材料至少配置于上述前段上层。配置于上述前段上层的Pd相对于CeO_2的质量比(A_{Pd}/A_{Ce})为$0.01 \leqslant (A_{Pd}/A_{Ce}) \leqslant 0.06$。利用这样的方式，能够获得预热性能和高SV性能平衡良好且提高了的最适的排气净化用催化剂。

[0022] 在此处所公开的排气净化用催化剂的优选的一个方式中，上述前段涂层形成于从上述基材的排气入口侧的端部向排气出口侧、处于上述基材的长度的至少20％的部分。上述后段涂层形成于从上述基材的排气出口侧的端部向排气入口侧、处于上述基材的长度的至少50％的部分。处于这样的前段涂层和后段涂层的长度的范围内时，能够更高水平地达成预热性能的提高和高SV性能的提高。

附图说明

[0023] 图1是本发明的一个实施方式所涉及的排气净化用催化剂的概略构成说明图。

[0024] 图2是示意地表示本发明的一个实施方式所涉及的排气净化用催化剂的肋壁部分的构成的图。

[0025] 图3是表示Pd相对于Rh的质量比与HC净化率的关系的曲线图。

[0026] 图4是表示Pd相对于Rh的质量比与OSC量的关系的曲线图。

[0027] 图5是表示Pd相对于Rh的质量比与HC净化率的关系的曲线图。

[0028] 图6是表示Pd相对于Rh的质量比与OSC量的关系的曲线图。

具体实施方式

[0029] 以下，基于附图对本发明的优选实施方式进行说明。其中，本说明书中特别言及的事项(例如多孔载体的组成等)以外的事项且为本发明的实施所需要的事项(例如关于排气净化用催化剂的配置的一般事项)能够基于该领域的现有技术作为本领域技术人员的设计事项而掌握。本发明能够基于本说明书所公开的内容和该领域的技术常识而实施。另外，在以下的说明中，所谓空燃比为稀混合气、理论配比和浓混合气的排气，是指具有与分别使稀混合气、理论配比和浓混合气的混合气体在内燃机内燃烧时从该内燃机排出的排气中的空燃比相同空燃比的排气或者在后来向该排气供给碳水化合物的排气。

[0030] 此处所公开的排气净化用催化剂由基材和形成于该基材的表面的催化剂涂层构成，催化剂涂层形成为叠层结构。

[0031] 图1是排气净化用催化剂的一个典型例的示意图。本实施方式所涉及的排气净化用催化剂100具备多个规则排列的小室12和具有肋壁14的蜂窝基材10，该小室12由肋壁14构成。

[0032] 作为构成此处所公开的排气净化用催化剂100的上述基材10，能够使用现有的用于该用途的各种原材料和形态的基材。例如，可以适当采用由堇青石、碳化硅(SiC)等陶瓷或合金(不锈钢等)形成的具有蜂窝结构的蜂窝基材等。作为一个例子，可以列举外形为圆筒形状的蜂窝基材，在其筒轴方向上设置有作为排气通路的贯通孔(小室)，排气能够与分隔各小室的隔壁(肋壁)接触。基材的形状除了蜂窝形状以外，还可以成为泡沫形状、颗粒形状等。另外，关于基材整体的外形，还可以采用椭圆筒形、多角筒形来代替圆筒形。其中，在本说明书中，基材10的体积(容积)是指除了基材的纯容积以外还包含内部的空隙(小室)容积(即包含形成于该空隙(小室)内的催化剂涂层)的体积容积。

[0033] ＜催化剂涂层＞

[0034] 图2是示意地表示图1的蜂窝基材10的肋壁14的表面部分的构成的图。肋壁14具有基材10和形成于其表面的催化剂涂层30。在此处所公开的技术中，催化剂涂层30含有作为

贵金属催化剂的铑(Rh)和钯(Pd)以及具有氧吸存能力的OSC材料。另外,催化剂涂层30具有在排气的流通方向上位于上游侧的前段涂层32和位于下游侧的后段涂层34。前段涂层32具有形成于基材10上的前段下层B和形成于该前段下层B上的前段上层A。后段涂层34具有形成于基材10上的后段下层D和形成于该后段下层D上的后段上层C。Rh配置于前段涂层32的前段上层A和后段涂层34的后段上层C。Pd配置于前段涂层32的前段上层A和前段下层B以及后段涂层34的后段下层D。并且,配置于前段上层A的Pd相对于Rh的质量比(A_{Pd}/A_{Rh})为0.5≤(A_{Pd}/A_{Rh})≤3。如此,例如与将Pd只配置于下层且将Rh只配置于上层那样的现有的排气净化用催化剂相比,能够实现良好的预热性能和高SV性能。

[0035] 作为获得这样的效果的理由,没有特别限定的解释,例如可以考虑如下。即,通常在发动机刚起动之后等的预热时,从容易获取排气的温度的上游侧的上层(即前段上层A)开始净化反应。因此可以认为,通过将配置于上游侧的下层(即前段下层B)的Pd的一部分转移至上游侧的上层(即前段上层A),在前段上层A也配置与HC的反应性高的Pd,预热时的HC净化性能提高。作为配置于前段上层A的Pd相对于Rh的质量比(A_{Pd}/A_{Rh}),满足0.5≤(A_{Pd}/A_{Rh})是适当的,从获得预热性能更优异的催化剂等的观点考虑,优选满足0.7≤(A_{Pd}/A_{Rh}),更优选满足0.8≤(A_{Pd}/A_{Rh}),特别优选满足0.9≤(A_{Pd}/A_{Rh})。

[0036] 另一方面,上述质量比(A_{Pd}/A_{Rh})过大时,会在前段上层A中因Pd和Rh的烧结而发生合金化。另外,Pd对烯烃系HC的净化性能优异,Rh对烷烃系HC的净化性能优异,在上述质量比(A_{Pd}/A_{Rh})过大的排气净化用催化剂中,Pd上的烯烃系HC的净化优先使用前段上层A中的氧,难以进行Rh上的烷烃系HC的净化。因此,有时预热时的HC净化性能反而会下降。另外,作为HC使Rh中毒而Rh上的OSC反应被抑制的结果,高SV(排气流量大)时的OSC能力可能下降。从预热性能和高SV性能等的观点考虑,使上述质量比(A_{Pd}/A_{Rh})为约3以下是适当的,优选为2.6以下(例如2.5以下),更优选为2以下,进一步优选为1.5以下。例如,上述质量比(A_{Pd}/A_{Rh})可以为1.2以下。此处所公开的技术例如可以优选以配置于前段上层A的Pd相对于Rh的质量比(A_{Pd}/A_{Rh})为0.5以上2.6以下(例如0.55以上2.6以下)的方式实施。这样,由于在前段上层A中Rh与Pd的比率处于合适的平衡,所以能够更有效地发挥上述的效果。

[0037] 在优选的一个方式中,配置于前段涂层32(即前段上层A和前段下层B整体)的Pd相对于Rh的质量比与配置于后段涂层34(即后段上层C和后段下层D整体)的Pd相对于Rh的质量比相同。换言之,优选在前段涂层32和后段涂层34中使全部的Pd/Rh的质量比一致,并且将配置于前段下层B的Pd的一部分转移至前段上层A。这样,通过在前段涂层32和后段涂层34中使全部的Pd/Rh的质量比一致并且将配置于前段下层B的Pd的一部分转移至前段上层A,能够更高水平地实现预热性能和高SV性能的兼具。

[0038] ＜前段上层A＞

[0039] 构成此处所公开的前段涂层32的上层的前段上层A含有作为贵金属催化剂的Rh和Pd以及具有氧吸存能力的OSC材料。

[0040] OSC材料具有在排气的空燃比为稀混合气时(即氧过剩侧的气氛)吸存排气中的氧而在排气的空燃比为浓混合气时(即燃料过剩侧的气氛)释放所吸存的氧这样的作用。作为这样的OSC材料,例如可以列举氧化铈(氧化铈:CeO_2)或含有该氧化铈的复合氧化物(例如氧化铈－氧化锆复合氧化物(CeO_2－ZrO_2复合氧化物)等。在上述的OSC材料中,也优选使用CeO_2－ZrO_2复合氧化物。通过使ZrO_2固溶于CeO_2,能够抑制CeO_2的粒成长,并能够抑制耐久后

的OSC能力的下降。CeO_2－ZrO_2复合氧化物中的CeO_2与ZrO_2的混合比例可以为CeO_2/ZrO_2＝0.1～0.9(优选0.25～0.75、更优选0.25左右)。使CeO_2/ZrO_2处于上述范围内时，能够在含有Rh和Pd的前段上层A中实现高的催化剂活性和OSC(氧吸存能力)。

[0041] 上述CeO_2－ZrO_2复合氧化物也可以混合其他的化合物(典型地为无机氧化物)作为副成分。作为这样的化合物，可以使用镧等稀土元素、钙等碱土元素、过渡金属元素等。在上述中，从不抑制催化功能而提高高温时的比表面积的观点考虑，优选使用镧等稀土元素作为稳定剂。例如，出于烧结抑制等的目的，可以混合La_2O_3、Y_2O_3、Pr_6O_{11}等稀土氧化物。上述稀土氧化物可以作为单独氧化物而物理混合于CeO_2－ZrO_2复合氧化物粉末中，也可以作为该复合氧化物的一种成分。这些副成分的含有比例(质量比)优选为载体整体的2％～30％(例如3％～6％)。副成分的含有比例过少时，烧结抑制等的效果低；过多时，由于ZrO_2、CeO_2的量相对减少，有时耐热性和OSC会下降。

[0042] 配置于前段上层A的CeO_2的含量(质量)A_{Ce}没有特别限制，但设为基材的每1升体积约5g以上是适当的。从提高OSC能力等的观点考虑，CeO_2的含量A_{Ce}优选为8g以上，更优选为10g以上，进一步优选为15g以上。配置于前段上层A的CeO_2的质量A_{Ce}的上限没有特别限制，但基材的每1升体积优选40g以下、更优选30g以下、进一步优选25g以下、特别优选20g以下。此处所公开的技术例如可以优选以配置于前段上层A的CeO_2的质量A_{Ce}是基材的每1升体积为10g以上20g以下的方式实施。

[0043] 此处所公开的前段上层A也可以含有OSC材料以外的材料(非OSC材料)。作为这样的非OSC材料，优选使用多孔且耐热性优异的金属氧化物。例如，可以列举氧化铝(氧化铝：Al_2O_3)、氧化锆(氧化锆：ZrO_2)等。其中，优选使用Al_2O_3。Al_2O_3与OSC材料(例如CeO_2－ZrO_2复合氧化物)相比，比表面积小，并且耐久性(特别是耐热性)高。因此，作为催化剂整体的热稳定性提高。优选在质量混合比(Al_2O_3:OSC材料)为80:20～20:80(优选45:55～30:70)的范围内混合Al_2O_3和OSC材料。利用这样的构成，Al_2O_3与OSC材料的比率处于合适的平衡，所以能够更好地发挥混合Al_2O_3和OSC材料所产生的效果(例如，能够兼具Al_2O_3所具有的大的比表面积和高的耐久性以及OSC材料所具有的氧吸存释放能力的效果)。

[0044] 此处所公开的前段上层A所含有的Rh和Pd载持于上述的OSC材料和非OSC材料中的至少一者(例如两者)。

[0045] 配置于前段上层A的Pd的含量(质量)A_{Pd}与配置于前段上层A的Rh的质量A_{Rh}之间只要满足上述关系，就没有特别限制，但将基材的每1升体积设为约0.005g以上是适当的。从获得预热性能更优异的催化剂等的观点考虑，上述Pd的质量A_{Pd}优选为0.01g以上，更优选为0.02g以上，进一步优选为0.03g以上。配置于前段上层A的Pd的质量A_{Pd}的上限没有特别限制，从预热性能和高SV性能等的观点考虑，为基材的每1升体积优选1.5g以下、更优选1g以下、进一步优选0.5g以下、特别优选0.3g以下。此处所公开的技术例如可以优选以配置于前段上层A的Pd的质量A_{Pd}是基材的每1升体积为0.04g以上0.2g以下的方式实施。

[0046] 从更好地发挥前段上层A和前段下层B两者均配置Pd所产生的效果的观点考虑，配置于前段上层A的Pd相对于配置于前段下层B的Pd的质量比(A_{Pd}/B_{Pd})优选满足$0.01 \leqslant (A_{Pd}/B_{Pd})$。从获得预热性能更优异的催化剂等的观点考虑，上述Pd的质量比(A_{Pd}/B_{Pd})优选$0.05 \leqslant (A_{Pd}/B_{Pd})$，更优选$0.1 \leqslant (A_{Pd}/B_{Pd})$，特别优选$0.3 \leqslant (A_{Pd}/B_{Pd})$。另外，上述Pd的质量比($A_{Pd}/B_{Pd}$)约小于1是适当的，从预热性能和高SV性能等的观点考虑，优选为0.9以下，更优选为0.8以

下,进一步优选为0.7以下,特别优选为0.6以下。例如,从以高水平地兼具预热性能和高SV性能这样的观点考虑,上述Pd的质量比(A_{Pd}/B_{Pd})为0.1以上0.8以下(特别是0.5以上0.7以下)的催化剂涂层30是合适的。

[0047] 在优选的一个方式中,配置于前段上层A的Pd相对于CeO_2的质量比(A_{Pd}/A_{Ce})约为0.005以上。从提高OSC能力等的观点考虑,上述质量比(A_{Pd}/A_{Ce})优选为0.01以上,更优选为0.02以上。上述质量比(A_{Pd}/A_{Ce})的上限没有特别限制,但从预热性能和高SV性能等的观点考虑,成为约0.1以下是适当的,优选为0.06以下,更优选为0.04以下。此处所公开的技术例如可以优选以配置于前段上层A的Pd相对于CeO_2的质量比(A_{Pd}/A_{Ce})为0.01以上0.06以下的方式实施。

[0048] 前段上层A中的Pd的密度(即配置于前段上层A的Pd的质量A_{Pd}除以基材的长度La部分的体积而得到的值)没有特别限制,但从获得预热性能更优异的催化剂等的观点考虑,优选为0.05g/L以上,更优选为0.1g/L以上,进一步优选为0.14g/L以上。另外,从预热性能和高SV性能等的观点考虑,上述Pd的密度优选为3g/L以下,更优选为2g/L以下,进一步优选为1g/L以下。

[0049] 只要配置于前段上层A的Rh的含量(质量)A_{Rh}与配置于前段上层A的Pd的质量A_{Pd}之间满足上述关系,就没有特别限制,但设为基材的每1升体积约0.005g以上是适当的。从获得预热性能更优异的催化剂等的观点考虑,上述Rh的质量A_{Rh}优选为0.01g以上,更优选为0.03g以上,进一步优选为0.05g以上,特别优选为0.07g以上。配置于前段上层A的Rh的质量A_{Rh}的上限没有特别限制,但设为基材的每1升体积约0.5g以下是适当的,从预热性能和高SV性能等的观点考虑,优选为0.3g以下,更优选为0.2g以下,进一步优选为0.1g以下。此处所公开的技术例如可以优选以配置于前段上层A的Rh的质量A_{Rh}是基材的每1升体积为0.05g以上0.1g以下的方式实施。

[0050] 前段上层A中的Rh的密度(即配置于前段上层A的Rh的质量A_{Rh}除以基材的长度La部分的体积而得到的值)没有特别限制,但从获得预热性能更优异的催化剂等的观点考虑,优选为0.1g/L以上,更优选为0.15g/L以上,进一步优选为0.2g/L以上,特别优选为0.25g/L以上。另外,从预热性能和高SV性能等的观点考虑,上述Rh的密度优选为3g/L以下,更优选为2g/L以下,进一步优选为1g/L以下,特别优选为1.5g/L以下。

[0051] 此处所公开的前段上层A在不损害Rh和Pd的性能的程度内还可以含有其他的贵金属催化剂。作为Rh和Pd以外的贵金属催化剂,例如可以列举钌(Ru)、铱(Ir)、锇(Os)、铂(Pt)等。

[0052] 前段上层A的成型量(涂布量)没有特别限制,例如优选是基材的每1升体积为50g～200g(典型地为75g～150g、例如90g～120g)左右。前段上层A的成型量过少时,作为催化剂涂层的功能可能变弱。另外,前段上层A的成型量过多时,可能导致排气气体通过基材的小室内时压力损失的上升。

[0053] ＜前段下层B＞

[0054] 构成此处所公开的前段涂层32的下层的前段下层B包含作为贵金属催化剂的Pd和载持Pd的载体。

[0055] 配置于前段下层B的Pd的含量(质量)B_{Pd}没有特别限制,但设为基材的每1升体积约0.1g以上是适当的。从获得预热性能更优异的催化剂等的观点考虑,上述Pd的质量B_{Pd}优选

为0.15g以上，更优选为0.18g以上，进一步优选为0.2g以上，特别优选为0.25g以上。配置于前段下层B的Pd的质量B_{Pd}的上限没有特别限制，但设为基材的每1升体积约3g以下是适当的，从预热性能和高SV性能等的观点考虑，优选为2g以下，更优选为1g以下，进一步优选为0.5g以下。此处所公开的技术例如可以优选以配置于前段下层B的Pd的质量B_{Pd}是基材的每1升体积为0.2g以上0.4g以下的方式实施。

[0056] 对于基材的每1升体积，配置于前段下层B的Pd的质量B_{Pd}优选比配置于前段上层A的Pd的质量A_{Pd}大0.01g以上，更优选大0.03g以上，进一步优选大0.05g以上。另外，从B_{Pd}减去A_{Pd}而得到的值(即$B_{Pd}-A_{Pd}$)例如可以为1.5g以下，优选为1g以下，更优选为0.8g以下，进一步优选为0.4g以下。例如，$B_{Pd}-A_{Pd}$可以为0.35g以下。

[0057] 配置于前段下层B的Pd的密度(即配置于前段下层B的Pd的质量B_{Pd}除以基材的长度La部分的体积而得到的值)没有特别限制，从获得预热性能更优异的催化剂等的观点考虑，优选为0.1g/L以上，更优选为0.3g/L以上，进一步优选为0.5g/L以上，特别优选为0.8g/L以上。另外，从预热性能和高SV性能等的观点考虑，前段下层B中的Pd的密度优选为3g/L以下，更优选为2.5g/L以下，进一步优选为2g/L以下，特别优选为1.8g/L以下。前段下层B中的Pd的密度例如可以为1.5g/L以下。

[0058] 此处所公开的前段下层B在不损害Pd的性能的程度内还可以含有其他的贵金属催化剂。作为Pd以外的贵金属催化剂，例如可以列举钌(Ru)、铱(Ir)、锇(Os)、铂(Pt)等。

[0059] 载持此处所公开的前段下层B的Pd的载体可以包含OSC材料和/或非OSC材料。作为前段下层B能够包含的OSC材料和非OSC材料，可以使用与对前段上层A进行说明的OSC材料和非OSC材料相同的材料。另外，关于前段下层B中的CeO_2和非OSC材料的含量，也可以为与对前段上层A进行说明的构成相同的构成。

[0060] 前段下层B的成型量(涂布量)没有特别限制，例如优选为基材的每1升体积为50g～200g(典型地为75g～150g、例如90g～120g)左右。前段下层B的成型量过少时，作为催化剂涂层的功能可能变弱。另外，前段下层B的成型量过多时，可能导致排气气体通过基材的小室内时压力损失的上升。

[0061] 在优选的一个方式中，前段涂层32形成于从基材10的排气入口侧的端部(上游端)10a向排气出口侧(下游侧)、处于基材10的长度(全长)L的至少20％(最多50％以内、即La＝0.2L～0.5L、优选La＝0.25L～0.35L)的部分。在所图示的例子中，前段涂层32形成于从基材10的排气流入侧的端部10a向排气出口侧、处于基材10的全长L的30％的部分(La＝0.3L)。通过使从基材10的排气入口侧的端部10a向排气出口侧、处于基材10的全长L的至少20％(优选30％)的部分成为前段涂层32，催化剂的预热性能有效地提高，能够在发动机刚起动之后更可靠地发挥高的HC净化性能。

[0062] ＜后段上层C＞

[0063] 构成此处所公开的后段涂层34的上层的后段上层C包含作为贵金属催化剂的Rh和载持Rh的载体。

[0064] 配置于后段上层C的Rh的含量(质量)C_{Rh}没有特别限制，但设为基材的每1升体积约0.005g以上是适当的。从获得预热性能更优异的催化剂等的观点考虑，Rh的质量C_{Rh}优选为0.01g以上，更优选为0.03g以上，进一步优选为0.05g以上，特别优选为0.07g以上。配置于后段上层C的Rh的质量C_{Rh}的上限没有特别限制，但设为基材的每1升体积约0.5g以下是适当

的，从预热性能和高SV性能等的观点考虑，优选为0.3g以下，更优选为0.2g以下，进一步优选为0.1g以下。此处所公开的技术例如可以优选以配置于后段上层C的Rh的质量C_{Rh}是基材的每1升体积为0.05g以上0.1g以下的方式实施。

[0065] 从更好地发挥组合使用Rh和Pd的效果的观点考虑，配置于后段下层D的Pd相对于配置于后段上层C的Rh的质量比(D_{Pd}/C_{Rh})约为2以上是适当的。上述质量比(D_{Pd}/C_{Rh})优选为3以上，更优选为5以上，进一步优选为5.5以上。另外，上述质量比(D_{Pd}/C_{Rh})约为20以下是适当的，优选为15以下，更优选为12以下，进一步优选为10以下。例如，上述质量比(D_{Pd}/C_{Rh})可以为8以下。此处所公开的技术例如可以优选以配置于后段下层D的Pd相对于配置于后段上层C的Rh的质量比(D_{Pd}/C_{Rh})为5以上10以下的方式实施。利用这样的构成，在催化剂涂层整体中Rh与Pd的比率处于合适的平衡，所以能够更有效地发挥上述的效果。

[0066] 后段上层C中的Rh的密度(即配置于后段上层C的Rh的质量C_{Rh}除以基材的长度Lb部分的体积而得到的值)没有特别限制，从获得预热性能更优异的催化剂等的观点考虑，优选为0.01g/L以上，更优选为0.05g/L以上，进一步优选为0.08g/L以上，特别优选为0.1g/L以上。另外，从预热性能和高SV性能等的观点考虑，上述Rh的密度优选为2g/L以下，更优选为1g/L以下，进一步优选为0.5g/L以下，特别优选为0.2g/L以下。上述Rh的密度例如可以为0.12g/L以下。

[0067] 此处所公开的后段上层C在不损害Rh的性能的程度内还可以含有其他的贵金属催化剂。作为Rh以外的贵金属催化剂，例如可以列举钌(Ru)、铱(Ir)、锇(Os)、铂(Pt)等。

[0068] 此处所公开的后段上层C的载持Rh的载体可以包含OSC材料和/或非OSC材料。作为后段上层C能够包含的OSC材料和非OSC材料，可以使用与对前段上层A进行说明的OSC材料和非OSC材料相同的材料。另外，关于后段上层C中的CeO_2和非OSC材料的含量，也可以成为与对前段上层A进行说明的构成相同的构成。

[0069] 后段上层C的成型量(涂布量)没有特别限制，例如优选基材的每1升体积为50g～200g(典型地为75g～150g、例如90g～120g)左右。后段上层C的成型量过少时，作为催化剂涂层的功能可能变弱。另外，后段上层C的成型量过多时，可能导致排气气体通过基材的小室内时压力损失的上升。

[0070] ＜后段下层D＞

[0071] 构成此处所公开的后段涂层34的下层的后段下层D包含作为贵金属催化剂的Pd和载持Pd的载体。

[0072] 配置于后段下层D的Pd的含量(质量)D_{Pd}没有特别限制，但设为基材的每1升体积约0.05g以上是适当的。从获得预热性能更优异的催化剂等的观点考虑，Pd的质量D_{Pd}优选为0.1g以上，更优选为0.2g以上，进一步优选为0.3g以上，特别优选为0.4g以上。配置于后段下层D的Pd的质量D_{Pd}的上限没有特别限制，但设为基材的每1升体积约3g以下是适当的，从预热性能和高SV性能等的观点考虑，优选为2g以下，更优选为1g以下，进一步优选为0.6g以下。此处所公开的技术例如可以优选以配置于后段下层D的Pd的质量D_{Pd}是基材的每1升体积为0.3g以上0.6g以下的方式实施。

[0073] 后段下层D中的Pd的密度(即配置于后段下层D的Pd的质量D_{Pd}除以基材的长度Lb部分的体积而得到的值)没有特别限制，从获得预热性能更优异的催化剂等的观点考虑，优选为0.05g/L以上，更优选为0.1g/L以上，进一步优选为0.3g/L以上，特别优选为0.5g/L以上。

另外，从预热性能和高SV性能等的观点考虑，上述Pd的密度优选为3g/L以下，更优选为2g/L以下，进一步优选为1.5g/L以下，特别优选为1g/L以下。上述Pd的密度例如可以为0.8g/L以下。

[0074] 此处所公开的后段下层D在不损害Pd的性能的程度内还可以包含其他的贵金属催化剂。作为Pd以外的贵金属催化剂，例如可以列举钌(Ru)、铱(Ir)、锇(Os)、铂(Pt)等。

[0075] 此处所公开的后段下层D的载持Pd的载体可以包含OSC材料和/或非OSC材料。作为后段下层D能够包含的OSC材料和非OSC材料，可以使用与对前段上层A进行说明的OSC材料和非OSC材料相同的材料。另外，关于后段下层D中的CeO_2和非OSC材料的含量，也可以成为与对前段上层A进行说明的构成相同的构成。

[0076] 后段下层D的成型量(涂布量)没有特别限制，例如优选基材的每1升体积为50g～200g(典型地为75g～150g、例如90g～120g)左右。后段下层D的成型量过少时，作为催化剂涂层的功能可能变弱。另外，后段下层D的成型量过多时，可能导致排气气体通过基材的小室内时压力损失的上升。

[0077] 在优选的一个方式中，后段涂层34形成于从基材10的排气出口侧的端部(下游端)10b向排气入口侧(上游侧)、处于基材10的长度(全长)L的至少50％(最多80％以内、即Lb＝0.5L～0.8L、优选Lb＝0.65L～0.75L)的部分。在所图示的例子中，后段涂层34形成于从基材10的排气出口侧的端部10b向排气入口侧、处于基材10的全长L的70％的部分(Lb＝0.7L)。通过使从基材10的排气出口侧的端部10b向排气入口侧、处于基材10的全长L的至少50％(优选至少60％)的部分成为后段涂层34，能够更好地发挥本方式的效果。

[0078] ＜催化剂涂层的形成方法＞

[0079] 关于催化剂涂层30，前段上层A、前段下层B、后段上层C和后段下层D可以基于不同的浆料而形成。例如，准备用于形成前段上层A的前段上层形成用浆料、用于形成前段下层B的前段下层形成用浆料、用于形成后段上层C的后段上层形成用浆料和用于形成后段下层D的后段下层形成用浆料。前段上层形成用浆料包含Pd、Rh、OSC材料和其他的前段上层构成成分(例如非OSC材料)。前段下层形成用浆料包含Pd和其他的前段下层构成成分(例如OSC材料或非OSC材料)。后段上层形成用浆料包含Rh和其他的后段上层构成成分(例如OSC材料或非OSC材料等)。后段下层形成用浆料包含Pd和其他的后段下层构成成分(例如OSC材料或非OSC材料)。通过将前段下层形成用浆料和后段下层形成用浆料洗涂(wash coat)于基材10的形成前段下层B和后段下层D的部分，在基材10的表面形成前段下层B和后段下层D。接着，通过将前段上层形成用浆料和后段上层形成用浆料洗涂于基材10的形成前段上层A和后段上层C的部分，在前段下层B和后段下层D上形成前段上层A和后段上层C。如此操作，可以形成具有前段上层A、前段下层B、后段上层C和后段下层D的催化剂涂层30。另外，在利用洗涂形成催化剂涂层30的工艺中，为了使浆料与基材适当密合，浆料也可以含有粘合剂。作为粘合剂，例如优选使用氧化铝溶胶、硅溶胶等。可以适当调整浆料的粘度，使得该浆料能够容易地向基材(例如蜂窝基材)的小室内流入。洗涂于基材10的表面的浆料的干燥条件受基材或载体的形状和尺寸影响，典型地为以80～300℃左右(例如100～250℃)干燥1～10小时左右，烧制条件为：约400～1000℃左右(例如500～700℃)、约1～4小时左右。

[0080] 以上，对本发明的一个实施方式所涉及的排气净化用催化剂100进行了说明，但本发明并不限定于上述的实施方式。

[0081] 例如，在上述的实施方式中，关于催化剂涂层30的叠层结构，具有含有Pd的前段下层B和后段下层D的层作为与基材10表面较近的下层，具有含有Rh和Pd的前段上层A以及含有Rh的后段上层C作为距基材10表面较远的上层，但除了这两个层以外，还可以是具有其他的层的三层以上。另外，关于催化剂涂层30，不需要上层和下层遍及基材(例如蜂窝基材)10的全部区域而成为上下两层结构，也可以是将上层的一部分和下层的一部分进行部分叠层而成的结构。

[0082] 以下，对关于本发明的试验例进行说明，但并不是将本发明限定于以下的试验例。

[0083] ＜试验例1＞

[0084] 在本例中，制作前段涂层32与后段涂层34的涂层宽度的比率为30:70的排气净化用催化剂。前段涂层32具有前段上层A和前段下层B。后段涂层34具有后段上层C和后段下层D。在比较例1中，制作将Rh配置于前段上层A和后段上层C且将Pd配置于前段下层B和后段下层D的排气净化用催化剂。在实施例1～3和比较例2、3中，制作将比较例1中配置于前段下层B的Pd的一部分或全部转移至前段上层A的排气净化用催化剂。另外，在比较例4～6中，制作将比较例1中配置于后段下层D的Pd的一部分或全部转移至后段上层C的排气净化用催化剂。

[0085] 具体而言，将硝酸Pd溶液和/或硝酸Rh溶液、氧化铝粉末40g、CeO_2－ZrO_2复合氧化物59g(CeO_2:3.1g)、氧化铝溶胶1g与水混合，得到前段下层形成用浆料。使用该前段下层形成用浆料，对从整体式蜂窝基材(容积1L)的排气流入侧的端部向下游侧、处于基材的长度L的30％的部分实施洗涂，以250℃干燥1小时，以500℃烧制1小时，由此形成前段下层B。

[0086] 将硝酸Pd溶液和/或硝酸Rh溶液、氧化铝粉末40g、CeO_2－ZrO_2复合氧化物59g(CeO_2:7.3g)、氧化铝溶胶1g与水混合，得到后段下层形成用浆料。使用该后段下层形成用浆料，对从整体式蜂窝基材(容积1L)的排气流出侧的端部向上游侧、处于基材的长度L的70％的部分实施洗涂，以250℃干燥1小时，以500℃烧制1小时，由此形成后段下层D。

[0087] 将硝酸Pd溶液和/或硝酸Rh溶液、氧化铝粉末40g、CeO_2－ZrO_2复合氧化物59g(CeO_2:3.1g)、氧化铝溶胶1g与水混合，得到前段上层形成用浆料。使用该前段上层形成用浆料，对从整体式蜂窝基材(容积1L)的排气流入侧的端部向下游侧、处于基材的长度L的30％的部分实施洗涂，以250℃干燥1小时，以500℃烧制1小时，由此在前段下层B上形成前段上层A。

[0088] 将硝酸Pd溶液和/或硝酸Rh溶液、氧化铝粉末40g、CeO_2－ZrO_2复合氧化物59g(CeO_2:7.3g)、氧化铝溶胶1g与水混合，得到后段上层形成用浆料。使用该后段上层形成用浆料，对从整体式蜂窝基材(容积1L)的排气流出侧的端部向上游侧、处于基材的长度L的70％的部分实施洗涂，以250℃干燥1小时，以500℃烧制1小时，由此在后段下层D上形成后段上层C。

[0089] 如此操作，制作各例所涉及的排气净化用催化剂。关于实施例1～3和比较例1～3所涉及的排气净化用催化剂，将配置于前段上层A的Pd的质量A_{Pd}和Rh的质量A_{Rh}、配置于前段下层B的Pd的质量B_{Pd}、配置于后段上层C的Rh的质量C_{Rh}、配置于后段下层D的Pd的质量D_{Pd}、A_{Pd}/A_{Rh}的质量比、配置于前段上层A的Pd相对于CeO_2的质量比(A_{Pd}/A_{Ce})汇总示于表1。

[0090] [表1]

[0091] 表1

[0092]

	前段涂层			后段涂层		A_{Pd}/A_{Rh}	A_{Pd}/A_{Ce}
	前段上层A		前段下层B	后段上层C	后段下层D		
	Pd量A_{Pd}（g/单元）	Rh量A_{Rh}（g/单元）	Pd量B_{Pd}（g/单元）	Rh量C_{Rh}（g/单元）	Pd量D_{Pd}（g/单元）		
实施例 1	0.04	0.07	0.40	0.07	0.44	0.6	0.012
实施例 2	0.07	0.07	0.37	0.07	0.44	1.0	0.022
实施例 3	0.18	0.07	0.26	0.07	0.44	2.6	0.058
比较例 1	0	0.07	0.44	0.07	0.44	0	0
比较例 2	0.25	0.07	0.19	0.07	0.44	3.6	0.08
比较例 3	0.44	0.07	0	0.07	0.44	6.3	0.14

[0093] 另外，关于比较例4～6所涉及的排气净化用催化剂，将配置于前段上层A的Pd的质量A_{Pd}和Rh的质量A_{Rh}、配置于前段下层B的Pd的质量B_{Pd}、配置于后段上层C的Pd的质量C_{Pd}和Rh的质量C_{Rh}、配置于后段下层D的Pd的质量D_{Pd}、配置于后段上层C的Pd相对于Rh的质量比(C_{Pd}/C_{Rh})汇总示于表2。其中，各例的配置于前段涂层整体的Pd相对于Rh的质量比$(A_{Pd}+B_{Pd})/A_{Rh}$和配置于后段涂层整体的Pd相对于Rh的质量比D_{Pd}/C_{Rh}均为6.3。

[0094] [表2]

[0095] 表2

[0096]

	前段涂层			后段涂层			C_{Pd}/C_{Rh}
	前段上层A		前段下层B	后段上层C		后段下层D	
	Pd量A_{Pd}（g/单元）	Rh量A_{Rh}（g/单元）	Pd量B_{Pd}（g/单元）	Pd量C_{Pd}（g/单元）	Rh量C_{Rh}（g/单元）	Pd量D_{Pd}（g/单元）	
比较例 4	0	0.07	0.44	0.07	0.07	0.37	1.0
比较例 5	0	0.07	0.44	0.25	0.07	0.19	3.6
比较例 6	0	0.07	0.44	0.44	0.07	0	6.3

[0097] ＜耐久试验＞

[0098] 对各例的排气净化用催化剂进行耐久试验。关于耐久试验，将各例的排气净化用催化剂分别设置于排气量4.6L的发动机的排气系统中，使发动机运转，以催化剂床温度1000℃保持46小时，由此进行耐久试验。

[0099] ＜预热性评价试验＞

[0100] 上述耐久试验结束后，将各例的排气净化用催化剂安装在排气量2.4L的发动机的排气系统中。然后，利用热交换机，向催化剂温度50℃的状态的样品导入520℃的排气，测定起动15秒后的HC净化率。将结果示于图3。图3是表示Pd相对于Rh的质量比(A_{Pd}/A_{Rh})、(C_{Pd}/C_{Rh})与HC净化率的关系的曲线图。

[0101] ＜高SV时OSC评价试验＞

[0102] 评价各例的排气净化用催化剂的氧吸留释放能力(OSC)。具体而言，将上述耐久试验后的排气净化用催化剂安装在排气量2.4L的发动机的排气系统中。另外，在各样品的下游安装有O_2传感器。然后，一边每隔规定时间将供给发动机的混合气体的空燃比A/F在浓混合气与稀混合气之间周期性地进行切换，一边使排气在催化剂内流通。空间速度(Space Velocity:SV)约为40000h^{-1}。然后，由O_2传感器的举动延迟算出各排气净化用催化剂的平均氧吸留释放量(OSC量)。将结果示于图4。图4是表示Pd相对于Rh的质量比(A_{Pd}/A_{Rh})、(C_{Pd}/C_{Rh})与OSC量的关系的曲线图。

[0103] 如图3、图4、表1和表2所示，将前段下层B的Pd的一部分转移至前段上层A并且使配置于前段上层A的Pd相对于Rh的质量比(A_{Pd}/A_{Rh})为0.5以上3以下的实施例1～3的排气净化

用催化剂与比较例1～6相比，预热性评价试验中的HC净化率高，预热性能优异。另外，实施例1～3的排气净化用催化剂与将Pd只配置于前段下层的比较例1和将后段下层D的Pd转移至后段上层C的比较例4～6相比，高SV时OSC量大，高SV性能优异。由该结果可以明确，利用将前段下层B的Pd的一部分转移至前段上层A并且使配置于前段上层A的Pd相对于Rh的质量比(A_{Pd}/A_{Rh})为0.5以上3以下的排气净化用催化剂，能够高水平地实现兼具预热性能和高SV性能。

[0104] ＜试验例2＞

[0105] 在本例中，为了确认前段涂层与后段涂层的涂层宽度的比率对催化剂性能的影响，进行以下的试验。即，在上述的实施例2、比较例1～3的排气净化用催化剂制作过程中，将前段涂层(前段上层A和前段下层B)与后段涂层(后段上层C和后段下层D)的涂层宽度的比率变更为40:60，制作排气净化用催化剂。然后，按照与试验例1相同的方法进行预热性评价和高SV时OSC评价。将结果示于图5和图6。图5是表示Pd相对于Rh的质量比(A_{Pd}/A_{Rh})与HC净化率的关系的曲线图。图6是表示Pd相对于Rh的质量比(A_{Pd}/A_{Rh})与OSC量的关系的曲线图。

[0106] 如图5和图6所示，确认了即使在将前段涂层与后段涂层的涂层宽度的比变更为40:60的情况下，并且使配置于前段上层A的Pd相对于Rh的质量比(A_{Pd}/A_{Rh})为0.5以上3以下的情况下，也可以获得更良好的结果。

[0107] 以上，对本发明的具体例进行了详细说明，但这些只是示例，并不限定请求保护的范围。请求保护的范围所记载的技术包括对以上所例示的具体例进行的各种变形、变更。

[0108] 产业上的可利用性

[0109] 利用本发明，能够提供一种预热性能优异并且高SV性能良好的排气净化用催化剂。

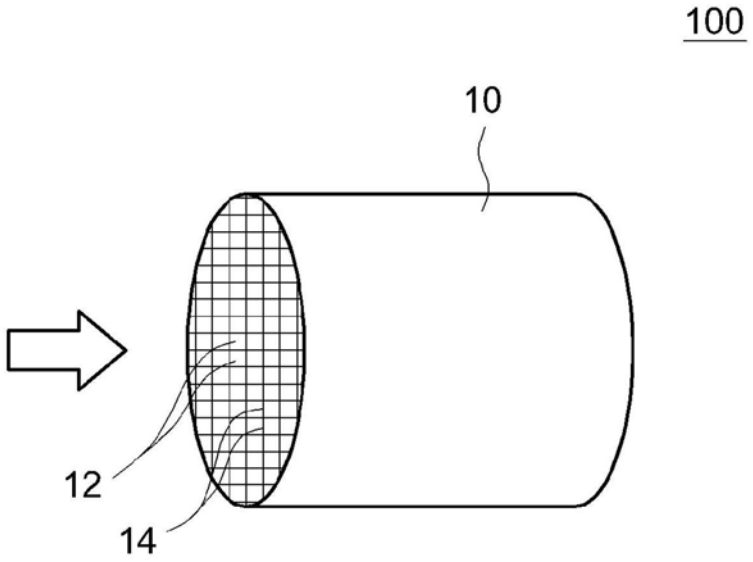


图1

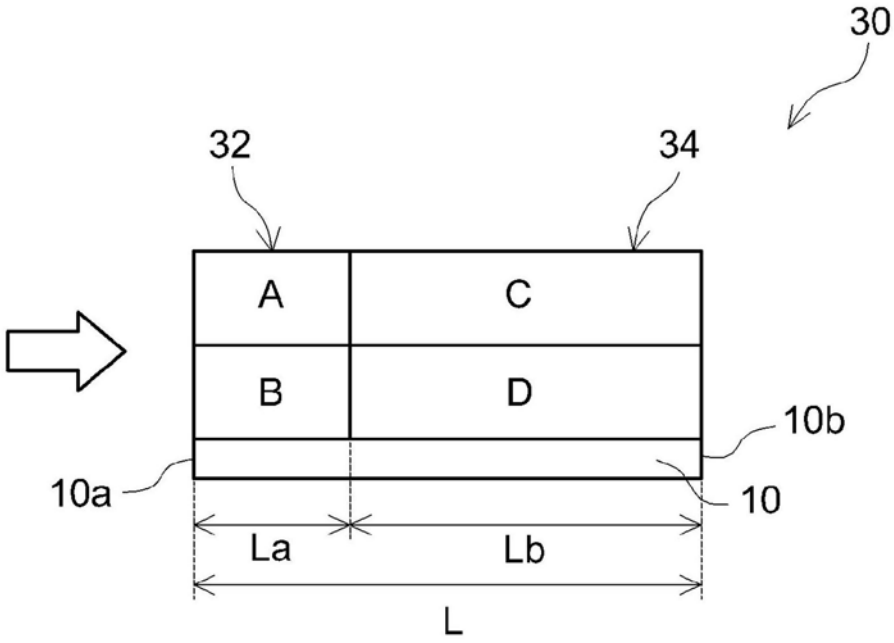


图2

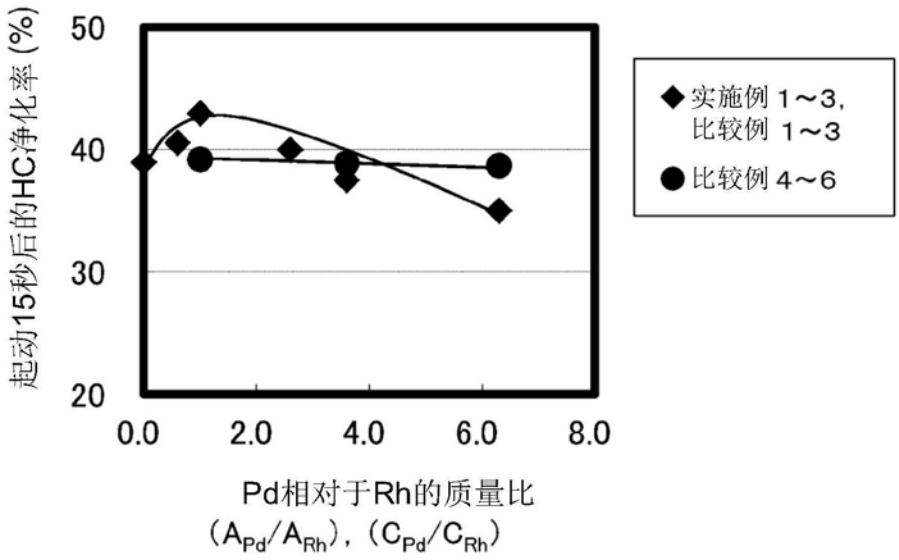

起动15秒后的HC净化率 (%)
50
40
30
20
0.0
2.0
4.0
6.0
8.0
Pd相对于Rh的质量比
(A_{Pd}/A_{Rh})，(C_{Pd}/C_{Rh})
实施例 1～3，
比较例 1～3
比较例 4～6

图3

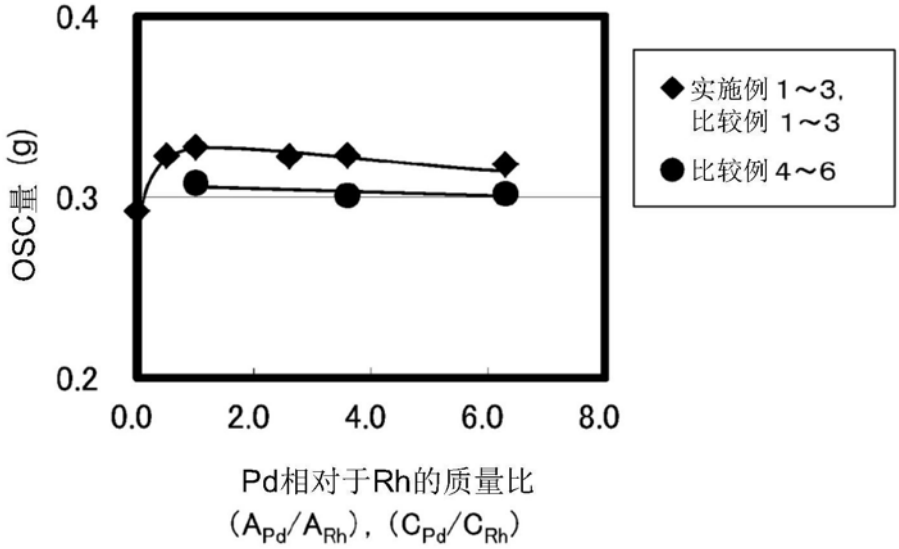

OSC量 (g)
0.4
0.3
0.2
0.0
2.0
4.0
6.0
8.0
Pd相对于Rh的质量比
(A_{Pd}/A_{Rh})，(C_{Pd}/C_{Rh})
实施例 1～3，
比较例 1～3
比较例 4～6

图4

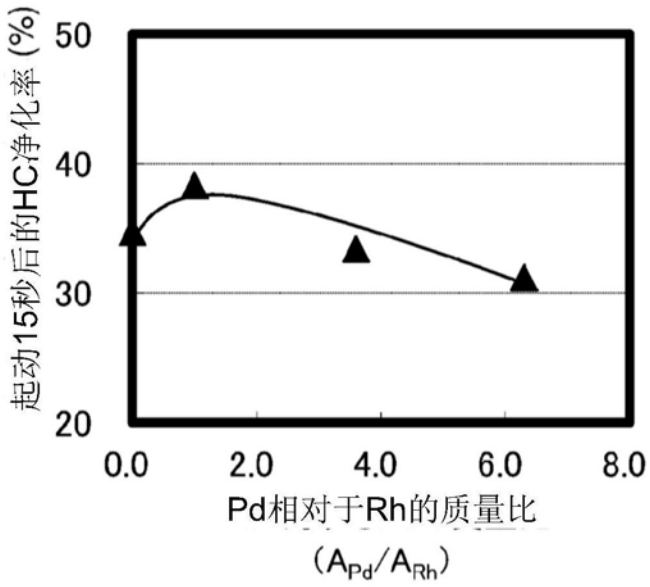

起动15秒后的HC净化率 (%)
50
40
30
20
0.0
2.0
4.0
6.0
8.0
Pd相对于Rh的质量比
(A_{Pd}/A_{Rh})

图5

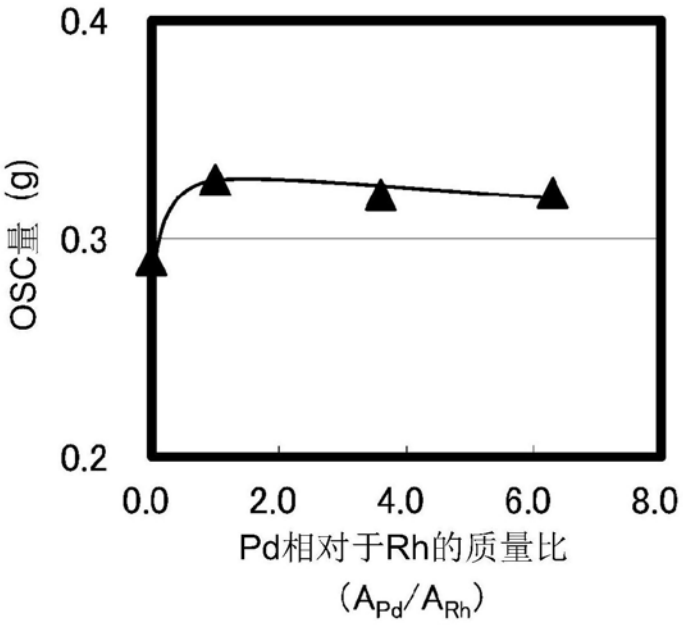

OSC量 (g)
0.4
0.3
0.2
0.0
2.0
4.0
6.0
8.0
Pd相对于Rh的质量比
(A_{Pd}/A_{Rh})

图6