



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 114364458 A

(43) 申请公布日 2022. 04. 15

(21) 申请号 202080062866.9

(22) 申请日 2020.07.30

(30) 优先权数据

2019-159780 2019.09.02 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2022.03.02

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2020/029202 2020.07.30

(87) PCT国际申请的公布数据

W02021/044768 JA 2021.03.11

(71) 申请人 株式会社科特拉

地址 日本静冈县

(72) 发明人 太田贵也 大石隼辅 高须亮佑

(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 崔仁娜

(51) Int.Cl.

B01J 23/63 (2006.01)

B01J 35/04 (2006.01)

B01J 37/02 (2006.01)

B01D 53/94 (2006.01)

F01N 3/10 (2006.01)

B01D 53/56 (2006.01)

B01D 53/62 (2006.01)

B01D 53/72 (2006.01)

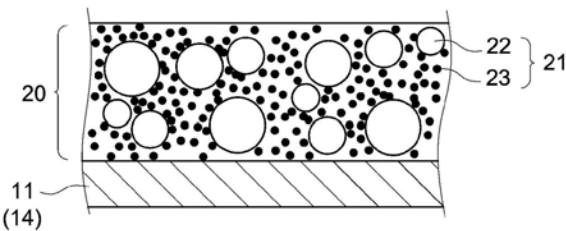
权利要求书1页 说明书16页 附图4页

(54) 发明名称

排气净化用催化剂

(57) 摘要

通过本发明提供具有基材11和设置于基材11上的催化剂层20的排气净化用催化剂。催化剂层20包含催化剂金属和载持于上述催化剂金属的载持材料21。载持材料21包含具有氧吸留能力的OSC材料22和OSC材料以外的载体23。OSC材料22的平均粒径 D_x 为 $1.5\mu\text{m}$ 以上,并且大于上述OSC材料以外的载体23的平均粒径 D_y 。



1. 一种排气净化用催化剂,其特征在于:
具有基材和设置于所述基材上的催化剂层,
所述催化剂层包含催化剂金属和载持所述催化剂金属的载持材料,
所述载持材料包含具有氧吸留能力的OSC材料和OSC材料以外的载体,
基于电子显微镜观察得到的所述OSC材料的体积基准的平均粒径 D_x 为 $1.5\mu\text{m}$ 以上,并且大于基于电子显微镜观察得到的所述OSC材料以外的载体的体积基准的平均粒径 D_y 。
2. 如权利要求1所述的排气净化用催化剂,其特征在于:
所述OSC材料的所述平均粒径 D_x 相对于所述OSC材料以外的载体的所述平均粒径 D_y 的比 D_x/D_y 为1.3以上20以下。
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:
将所述OSC材料设为100质量份时,所述OSC材料以外的载体的含有比例为25~200质量份。
4. 如权利要求1~3中任一项所述的排气净化用催化剂,其特征在于:
所述OSC材料以外的载体的所述平均粒径 D_y 为 $3\mu\text{m}$ 以下。
5. 如权利要求1~4中任一项所述的排气净化用催化剂,其特征在于:
所述OSC材料的所述平均粒径 D_x 为 $15\mu\text{m}$ 以下。
6. 如权利要求1~5中任一项所述的排气净化用催化剂,其特征在于:
所述OSC材料为包含氧化铈的含Ce氧化物。
7. 如权利要求1~6中任一项所述的排气净化用催化剂,其特征在于:
所述OSC材料以外的载体为包含氧化铝的含Al氧化物。
8. 如权利要求1~7中任一项所述的排气净化用催化剂,其特征在于:
所述催化剂层形成于所述基材的表面,
在所述催化剂层上形成有含有与所述催化剂层不同种类的所述催化剂金属的第二催化剂层。
9. 如权利要求8所述的排气净化用催化剂,其特征在于:
所述催化剂层含有Pd作为所述催化剂金属,
所述第二催化剂层含有Rh作为所述催化剂金属。
10. 如权利要求1~9中任一项所述的排气净化用催化剂,其特征在于:
在从排气流入的流入口朝向排气流出的流出口的排气的流动方向上,所述催化剂层在上游侧和下游侧分别具有组成不同的所述催化剂层。
11. 如权利要求10所述的排气净化用催化剂,其特征在于:
将所述催化剂层在所述排气的流动方向上分成两个部分,将靠近所述流入口的一侧作为前段部,将靠近所述流出口的一侧作为后段部时,
所述前段部所包含的所述OSC材料以外的载体多于所述后段部。

排气净化用催化剂

技术领域

[0001] 本发明涉及排气净化用催化剂。

[0002] 并且,本申请基于2019年9月2日申请的日本专利申请2019-159780号主张优先权,其申请的全部内容在本说明书中作为参照援引。

背景技术

[0003] 从汽车发动机等的内燃机排出的排气中含有碳氢化合物(HC)、一氧化碳(CO)、氮氧化物(NO_x)等的有害成分。为了将这些有害成分从排气中高效地捕集和除去,以往利用排气净化用催化剂。作为与排气净化用催化剂相关的现有技术文献,例如可以列举专利文献1~3。

[0004] 专利文献1中公开了一种排气净化用催化剂,其具有为了提高催化剂层中的气体扩散性、混合性而含有粒度不同的2种以上的载体、和贵金属的催化剂层。专利文献1中,记载了作为大粒径的载体使用包含二氧化硅、氧化铝的颗粒,作为小粒径的载体使用包含氧化铈、氧化锆、且具有氧吸留能力(OSC:oxygen storage capacity)的氧吸留材料(OSC材料)。

[0005] 现有技术文献

[0006] 专利文献

[0007] 专利文献1:国际公开2015/037613号公报

[0008] 专利文献2:日本专利申请公开平9-253454号公报

[0009] 专利文献3:日本专利申请公开2017-189735号公报

发明内容

[0010] OSC材料发挥在排气的空燃比为贫乏气氛(即,相比于理论空燃比氧过剩的气氛)时吸留排气中的氧,并在排气的空燃比为富足(即,相比于理论空燃比燃料过剩的气氛)时释放所吸留的氧这样的缓解气氛变动的作用。由此,在例如排气的空燃比因汽车的行驶条件等而发生变动时,也能够实现稳定的催化性能。作为OSC材料的一例,可以列举CeO₂-ZrO₂系复合氧化物。

[0011] 然而,近年来,从用少的贵金属量保证排气的净化的观点考虑,对于排气净化用催化剂要求提高耐热性。然而,现有的排气净化用催化剂存在排气净化性能随着重复使用而降低的问题。本发明的发明人反复进行深入研究,结果发现,其主要原因之一可以认为是OSC材料的低耐热性。即,在排气净化用催化剂长时间暴露于高温的排气中时,OSC材料由于烧结(sintering)而粗大化,比表面积减少。由于OSC材料的比表面积降低,吸收外气和氧的活性位点的数量减少,速度降低。并且,伴随烧结,结构缺陷的数量减少(例如,作为OSC材料的CeO₂-ZrO₂系复合氧化物发生相分离),OSC量降低。另外,此时,如果吸留能力以上的氧流入排气净化用催化剂,由于OSC能力降低,无法保持三元活性最高的理论配比状态。结果,排气成为氧过剩的气氛,排气净化性能、特别是NO_x的净化性能大幅降低。而且,发生载体的劣

化和贵金属的烧结,伴随贵金属的表面积降低,催化剂活性降低。随着贵金属自身的氧化还原状态的变化,也会发生贵金属的烧结,因此,提高载体的耐热性、特别是OSC材料的耐热性很重要。

[0012] 本发明鉴于上述情况作出,其目的在于提供OSC材料的耐热性高且提高了耐久性的排气净化用催化剂。

[0013] 根据本发明,提供具有基材和设置于上述基材上的催化剂层的排气净化用催化剂。上述催化剂层包含催化剂金属和载持上述催化剂金属的载持材料。上述载持材料包含具有氧吸留能力的OSC材料和OSC材料以外的载体。基于电子显微镜观察得到的上述OSC材料的体积基准的平均粒径 D_x 为 $1.5\mu\text{m}$ 以上,并且大于基于电子显微镜观察得到的上述OSC材料以外的载体的体积基准的平均粒径 D_y ($D_y < D_x$)。

[0014] 通过使OSC材料的粒径与OSC材料以外的载体的粒径相互不同,能够使反应容易发生的“颗粒的表面(界面)”增加。这里所说的颗粒,是指构成催化剂层的催化剂金属、OSC材料、非OSC材料的全部颗粒。通过在催化剂层内增加界面,能够提高催化剂层与排气的接触性。并且,根据本发明的发明人的研究,OSC材料的粒径与耐热性的相关性高。即,OSC材料存在粒径越大,则耐热性越高的趋势。因此,通过使OSC材料的粒径大于OSC材料以外的载体的粒径,能够提高OSC材料的耐热性。因此,在上述构成中,即使重复使用,OSC材料也能够稳定地发挥氧吸留能力。结果,上述排气净化用催化剂的催化性能不容易降低,能够实现优异的耐久性。

[0015] 在本发明的优选的一个方式中,上述OSC材料的上述平均粒径 D_x 相对于上述OSC材料以外的载体的上述平均粒径 D_y 的比 (D_x/D_y) 为1.3以上20以下。由此,能够提高催化剂层内的气体扩散性、排气与OSC材料的接触性。

[0016] 在本发明的优选的一个方式中,将上述OSC材料设为100质量份时,上述OSC材料以外的载体的含有比例为25~200质量份。由此,能够更适当地发挥上述的效果。

[0017] 在本发明的优选的一个方式中,上述OSC材料以外的载体的上述平均粒径 D_y 为 $3\mu\text{m}$ 以下。由此,能够更适当地提高催化剂层的耐久性、耐热性。

[0018] 在本发明的优选的一个方式中,上述OSC材料的上述平均粒径 D_x 为 $15\mu\text{m}$ 以下。由此,能够确保排气与催化剂层(例如OSC材料)的接触更宽,能够很好地提高排气净化性能。

[0019] 在本发明的优选的一个方式中,上述OSC材料为包含氧化铈(ceria)的含Ce氧化物。通过使OSC材料包含氧化铈,能够很好地提高氧吸留能力。

[0020] 在本发明的优选的一个方式中,上述OSC材料以外的载体为包含氧化铝(alumina)的含Al氧化物。通过使OSC材料以外的载体包含氧化铝,能够很好地提高催化剂层的耐热性。

[0021] 在本发明的优选的一个方式中,上述催化剂层形成于上述基材的表面,在上述催化剂层上形成包含与上述催化剂层不同种类的上述催化剂金属的第二催化剂层。由此,能够进一步提高排气净化性能。

[0022] 在本发明的优选的一个方式中,上述催化剂层含有Pd作为上述催化剂金属,上述第二催化剂层含有Rh作为上述催化剂金属。由此,能够进一步提高排气净化性能。

[0023] 在本发明的优选的一个方式中,在从排气流入的流入口朝向排气流出的流出口的排气的流动方向上,上述催化剂层在上游侧和下游侧分别具有组成不同的上述催化剂层。

由此,能够以高水平兼顾氧吸留能力和耐热性。

[0024] 在本发明的优选的一个方式中,将上述催化剂层在上述排气的流动方向上分成两个部分,将靠近上述流入口的一侧作为前段部,将靠近上述流出口的一侧作为后段部时,上述前段部所包含的上述OSC材料以外的载体多于上述后段部。由此,能够提高催化剂层的耐久性(特别是耐热性),长期以高水平兼顾氧吸留能力和耐热性。

附图说明

[0025] 图1是表示第一实施方式所涉及的排气净化系统的示意图。

[0026] 图2是示意表示第一实施方式所涉及的排气净化用催化剂的立体图。

[0027] 图3是示意表示第一实施方式所涉及的催化剂层的构成的部分截面图。

[0028] 图4是示意表示第二实施方式所涉及的催化剂层的截面图。

[0029] 图5是表示载持材料的平均粒径之比(D_x/D_y)与 NO_x -T50的关系的图。

[0030] 图6是表示非OSC材料的平均粒径 D_y 与 NO_x -T50的关系的图。

[0031] 图7是表示OSC材料的平均粒径 D_x 与 NO_x -T50的关系的图。

具体实施方式

[0032] <第一实施方式>

[0033] 以下,参照附图对本发明的优选实施方式进行说明。并且,关于本说明书中特别提到的事项以外的实施本发明所需的事项,本领域技术人员能够基于本领域的现有技术作为设计事项来掌握。本发明能够基于本说明书中公开的内容和本领域中的技术常识实施。并且,在以下附图中,对于实现相同作用的部件/部位使用相同符号,有时省略或简化重复说明。各图中的尺寸关系(长度、宽度、厚度等)不一定反映实际的尺寸关系。而且,在本说明书中,表示范围的“A~B”(A、B为任意数值)这样的表述包括A以上B以下的含义、以及“优选大于A”和“优选小于B”的含义。

[0034] 图1是排气净化系统1的示意图。排气净化系统1具有内燃机2和排气净化装置3。排气净化系统1通过排气净化装置3净化从内燃机2排出的排气中所含的有害成分,例如HC、CO、 NO_x 。并且,图中的箭头表示排气的流动方向。另外,在以下说明中,将沿着排气的流动靠近内燃机2的一侧称为上游侧,将远离内燃机2的一侧称为下游侧。

[0035] 对内燃机2供给包含氧和燃料气体的混合气。内燃机2使该混合气燃烧,将燃烧能转换为力学能。燃烧后的混合气成为排气,向排气净化装置3排出。本实施方式中,内燃机2以汽油车辆的汽油发动机为主体构成。但是,内燃机2也可以是汽油发动机以外的发动机。内燃机2例如可以是柴油发动机,也可以是搭载于混合动力车的发动机。

[0036] 排气净化装置3具有排气通路4、发动机控制单元(Engine Control Unit:ECU)7、传感器8、第一催化剂9和第二催化剂10。排气在排气通路4中流通。本实施方式的排气通路4具有排气歧管5和排气管6。排气歧管5的一端(上游侧的端部)与内燃机2的排气口(无图示)连接。排气歧管5的另一端(下游侧的端部)与排气管6连接。在排气管6的中途,从上游侧依次配置有第一催化剂9和第二催化剂10。其中,第一催化剂9和第二催化剂10的配置可以任意改变。而且,第一催化剂9和第二催化剂10的个数没有特别限定,可以分别设置多个。还可以在第二催化剂10的下游侧配置第三催化剂。

[0037] 关于第一催化剂9的构成,可以与现有的构成同样,没有特别限定。第一催化剂9例如可以为现有公知的氧化催化剂(DOC)、三元催化剂、HC选择还原型NO_x催化剂、NO_x吸留还原催化剂(LNT)、尿素选择还原型NO_x催化剂等。第一催化剂9可以具有例如使流入第二催化剂10的排气的温度上升的功能。另外,第一催化剂9并不是必需的构成,也可以省略。第二催化剂10是这里所公开的排气净化用催化剂的一例。关于第二催化剂10的构成,在后面进行详细说明。

[0038] ECU7对内燃机2和排气净化装置3进行控制。ECU7与设置于内燃机2、排气净化装置3的各部位的传感器(例如氧传感器、温度传感器、压力传感器)8电连接。传感器8所检测到的信息经由输入口(无图示)作为电信号被ECU7接收。ECU7例如接收汽油车辆的驾驶状态、从内燃机2排出的排气的量、温度、压力等信息。ECU7例如根据所接收的信息经由输出口(无图示)发送控制信号。ECU7实施内燃机2的燃料喷射控制、点火控制、吸入空气量调节控制等的运转控制。另外,ECU7根据内燃机2的运转状态、从内燃机2排出的排气的量等来控制排气净化装置3的驱动和停止。另外,关于ECU7的构成,可以与现有的构成同样,没有特别限定。ECU7例如为处理器、集成电路。

[0039] 图2是第二催化剂(排气净化用催化剂)10的立体图。并且,在图2中,左侧为排气通路4的上游侧(前侧),右侧为排气通路4的下游侧(后侧)。另外,符号X表示排气净化用催化剂10的筒轴方向,换言之,表示排气的流动方向。排气净化用催化剂10以筒轴方向X沿排气的流动方向的方式设置于排气通路4。以下,有时将筒轴方向X中的一个方向X1称为上游侧(排气的入侧、前侧),将另一个方向X2称为下游侧(排气的出侧、后侧)。

[0040] 排气净化用催化剂10具有直流结构的基材11和催化剂层20(参照图3)。在本实施方式中,基材11具有蜂窝结构。基材11具有在筒轴方向X规则排列的多个小室(空洞)12和分隔多个小室12的分隔壁(肋)14。排气净化用催化剂10的一个方向X1的端部为排气的流入口10a,另一方向X2的端部为排气的流出口10b。

[0041] 基材11构成排气净化用催化剂10的骨架。作为基材11没有特别限定,能够使用目前在此类用途中所使用的各种原料和形态的基材。基材11例如能够适当地使用堇青石、钛酸铝、碳化硅等的陶瓷制、或不锈钢等的合金制等高耐热性的材料。在本实施方式中,基材11的外形为圆筒形状。但是,基材11的外形没有特别限定,例如,也可以是椭圆筒形状、多边筒形状、泡沫状、粒料形状、纤维状等。基材11的体积(包括小室12的容积的表观体积)可以为大约0.1~5L、例如0.5~2L左右。虽然没有特别限定,基材11的沿筒轴方向X的长度(总长)可以为大约20~500mm、例如50~200mm左右。

[0042] 小室12构成排气的流路。小室12沿筒轴方向X。小室12是在筒轴方向X上贯通基材11的贯通孔。小室12的形状、大小和数量等例如能够考虑对排气净化用催化剂10供给的排气的流量、成分等进行设计。与小室12的筒轴方向X正交的截面形状没有特别限制。小室12的截面形状例如可以为正方形、平行四边形、长方形、梯形等的矩形、或其它的多边形(例如三角形、六边形、八边形)、圆形等各种几何形状。基材11包括划分小室12的分隔壁14。分隔壁14面向小室12,划分相邻的小室12之间。虽然没有特别限定,从降低压损的观点等考虑,分隔壁14的厚度(与表面正交的方向上的尺寸。以下相同。)可以为大约0.1~30密耳(1密耳为约25.4μm)、例如1~10密耳左右。

[0043] 图3为将沿筒轴方向X截断排气净化用催化剂10而成的截面的一部分放大的部分

截面图。在本实施方式中,催化剂层20设置于基材11的表面(具体而言在分隔壁14上)。催化剂层20典型而言是具有连通的多个空隙的多孔体。催化剂层20是净化排气的部位。流入排气净化用催化剂10的排气在于排气净化用催化剂10的流路内(小室12)流动的期间与催化剂层20接触。由此,排气中的有害成分被净化。例如,排气中所含的HC、CO通过催化剂层20的催化功能被氧化,转变(净化)为水、二氧化碳等。另外,例如NO_x通过催化剂层20的催化功能被还原,转变(净化)为氮。

[0044] 催化剂层20具有未图示的催化剂金属和载持催化剂金属的载持材料21。催化剂金属载持于载持材料21的表面。作为催化剂金属,能够使用在有害成分的净化中作为氧化催化剂、还原催化剂发挥作用的金属种。作为催化剂金属的典型例,可以列举铂族、即铑(Rh)、钯(Pd)、铂(Pt)、钌(Ru)、锇(Os)、铱(Ir)。并且,也可以替代铂族,或者除铂族以外还使用碱金属、碱土金属、过渡金属等其它金属种。例如,可以使用铁(Fe)、钴(Co)、镍(Ni)、铜(Cu)、银(Ag)、金(Au)等的金属种。而且,也可以使用这些金属中的2种以上合金化而成的材料。其中,优选氧化活性高的氧化催化剂(例如Pd和Pt中的至少一种)和还原活性高的还原催化剂(例如Rh),特别优选将它们组合2种以上。氧化催化剂和还原催化剂可以存在于相同的(单一的)催化剂层。

[0045] 从提高与排气的接触面积的观点考虑,催化剂金属优选以粒径充分小的微粒的形式使用。催化剂金属的平均粒径(通过透射电子显微镜(TEM:Transmission Electron Microscope)观察求得的粒径的平均值。)可以为大约1~15nm、例如10nm以下、进而为5nm以下。催化剂金属的载持量以氧化物换算计,相对于排气净化用催化剂10的体积(基材11的体积)每1L,可以为大约20g以下、典型而言为1.5~10g、例如2.5g~5.5g。通过降低催化剂金属催化剂的含量,能够实现成本的削减。催化剂金属可以沿筒轴方向X均匀地载持,也可以例如使载持量从上游侧向下游侧阶段性地变化。

[0046] 载持材料21载持催化剂金属。载持材料21典型而言为粉末状(颗粒状)。载持材料21可以为比表面积大的无机多孔体。作为载持材料21,例如,优选使用耐热性优异的金属氧化物或其固溶体。作为载持材料21的典型例,可以列举氧化铝(Al₂O₃、alumina)、氧化钛(TiO₂、titania)、氧化锆(ZrO₂、zirconia)、氧化硅(SiO₂、silica)、氧化钇(Y₂O₃、yttria)、氧化镧(La₂O₃)、氧化铈(CeO₂、ceria)、氧化钕(Nd₂O₃)等稀土金属氧化物、氧化镁(MgO、氧化镁)等碱土金属氧化物、碱金属氧化物、以及它们的固溶体、例如包含二氧化铈和二氧化锆的CeO₂-ZrO₂系复合氧化物、包含氧化镧和氧化铝的La₂O₃-Al₂O₃系复合氧化物等。它们可以单独使用1种,也可以组合2种以上使用。

[0047] 在本实施方式中,载持材料21包含具有氧吸留能力的OSC材料22、和OSC材料以外的载体(以下也称为非OSC材料。)23。非OSC材料23不具有氧吸留能力。在OSC材料22和非OSC材料23的表面各自载持有催化剂金属。由此,例如与仅在OSC材料22或非OSC材料23中的任意一方载持有催化剂金属的情况相比,能够相对而言更好地将催化剂金属分散载持。因此,能够抑制催化剂金属的劣化(例如伴随粒生长的烧结),提高排气净化用催化剂10的耐久性。

[0048] 典型而言,OSC材料22与非OSC材料23的组成不同。通常,非OSC材料23相对而言不容易发生伴随氧化还原的结构变化,因此,典型而言,耐热性高于OSC材料22。另外,载持材料21的耐热性例如能够通过暴露于特定温度(例如1000℃)后的比表面积的降低程度来确

认。从抑制伴随排气净化用催化剂10的使用的经年的劣化的观点考虑,在OSC材料22与非OSC材料23中,可以使成为主体(以质量比计所占比例最多的成分、优选占50质量%以上的成分。)的成分(例如氧化物)不同。

[0049] OSC材料22可以为包含氧吸留能力高的氧化铈的金属氧化物(含Ce氧化物)。OSC材料22例如可以以锆、钛和硅中的至少一种为主体构成。含Ce氧化物可以为氧化铈、和/或氧化铈与氧化铈以外的金属氧化物的复合氧化物。从提高OSC材料22的耐热性的观点考虑,优选 $\text{CeO}_2\text{—ZrO}_2$ 系复合氧化物。 $\text{CeO}_2\text{—ZrO}_2$ 系复合氧化物可以以Ce为主体,也可以以Zr为主体。将 $\text{CeO}_2\text{—ZrO}_2$ 系复合氧化物整体设为100质量%时,氧化铈的混合比例可以为大约1~60质量%、典型而言为5~55质量%、优选为10~50质量%、例如15~45质量%。氧化铈的混合比例在规定值以上时,氧吸留能力提高。氧化铈的混合比例在规定值以下时,耐热性提高。为上述范围时,能够以高水平兼顾氧吸留能力和耐热性。另外,从提高耐热性的观点考虑, $\text{CeO}_2\text{—ZrO}_2$ 系复合氧化物可以还包含 CeO_2 以外的金属氧化物、例如稀土金属氧化物。另外,在OSC材料22为含Ce氧化物时,非OSC材料23可以为不含氧化铈的金属氧化物(非Ce氧化物)。

[0050] 在一些方式中,非OSC材料23可以为耐久性(特别是耐热性)高的无机氧化物。例如,可以为包含Al的金属氧化物(含Al氧化物)、包含Zr的金属氧化物(含Zr氧化物)。从提高非OSC材料23的耐热性的观点考虑,非OSC材料23可以以无机氧化物(例如氧化铝、氧化锆)为主体构成。通过以耐热性高的无机氧化物为主体,例如即使平均粒径小,也能够保持高耐热性。氧化铝可以为 γ -氧化铝、 δ -氧化铝、 θ -氧化铝、 α -氧化铝等。含Al氧化物例如可以包含氧化铝、和/或氧化铝与氧化铝以外的金属氧化物(例如稀土金属氧化物)的复合氧化物。将这样的复合氧化物整体设为100质量%时,氧化铝以外的金属氧化物的混合比例可以大约低于50质量%,典型而言为0.1~20质量%、例如为1~10质量%。另外,在非OSC材料23为含Al氧化物时,OSC材料22可以为不含氧化铝的金属氧化物(非Al氧化物)。

[0051] 在本实施方式中,OSC材料22和非OSC材料23的平均粒径不同。详细而言,OSC材料22的平均粒径 D_x 大于非OSC材料23的平均粒径 D_y 。即, D_x 和 D_y 满足 $D_y < D_x$ 。并且,在本说明书中,催化剂层20中的载持材料21的“平均粒径 D_x 、 D_y ”是指:对催化剂层20的截面进行电子显微镜观察,利用图像处理软件Image J解析所得到的观察图像,由此求得的体积基准的体积频率分布中,相当于从小粒径侧累积50%时的粒径。关于详细的计算方法,在实施例中进行说明。

[0052] OSC材料22的平均粒径 D_x 相对于非OSC材料23的平均粒径 D_y 的比(D_x/D_y)可以超过1、大约为1.1以上、1.2以上、优选为1.3以上、例如为1.5以上,大约为50以下、例如为20以下、15以下、10以下、7以下、5以下。通过使上述比为规定值以上,能够将催化剂层20适度致密化,减小催化剂层20的厚度。由此,能够降低压损。通过使上述比为规定值以下,能够抑制催化剂层20变得过于致密,提高催化剂层20内的气体扩散性、排气与OSC材料22的接触性。

[0053] OSC材料22的平均粒径 D_x 为1.5 μm 以上。典型而言,存在平均粒径 D_x 越大,则耐热性越提高的趋势。因此,通过使平均粒径 D_x 为规定值以上,能够对OSC材料22赋予规定以上的耐热性。OSC材料22的平均粒径 D_x 优选为1.6 μm 以上、例如为1.65 μm 以上、1.7 μm 以上、1.8 μm 以上、1.9 μm 以上、1.95 μm 以上,可以为大约20 μm 以下、优选为15 μm 以下、14 μm 以下、例如为10 μm 以下、5 μm 以下、4 μm 以下。通过使 D_x 的值为上述范围,能够确保排气与催化剂层20(例如

OSC材料22)的接触宽,并能够提高净化性能。因此,能够以更高水平发挥这里所公开的技术的效果。

[0054] 虽然没有特别限定,非OSC材料23的平均粒径 D_y 可以为大约 $0.1\mu\text{m}$ 以上、优选为 $0.3\mu\text{m}$ 以上、例如为 $0.5\mu\text{m}$ 以上、 $0.7\mu\text{m}$ 以上,大约为 $5\mu\text{m}$ 以下、优选为 $3\mu\text{m}$ 以下、例如为 $2\mu\text{m}$ 以下、 $1.5\mu\text{m}$ 以下。通过使 D_y 的值为上述范围,能够很好地提高催化剂层20(特别是非OSC材料23)的耐久性、耐热性。还能够抑制催化剂层20变得过于致密,提高催化剂层20内的气体扩散性。因此,能够以更高水平发挥这里所公开的技术的效果。

[0055] 在催化剂层20中,例如可以使OSC材料22成为主体,也可以使非OSC材料23成为主体。虽然没有特别限定,在催化剂层20中,将OSC材料22设为100质量份时,非OSC材料23的含有比例可以为大约5质量份以上、优选为10质量份以上、20质量份以上、例如为25质量份以上,大约为500质量份以下、优选为300质量份以下、例如为200质量份以下。OSC材料22与非OSC材料23的含有比率例如可以为 $1:10\sim 10:1$ 、 $1:5\sim 5:1$ 、 $1:2\sim 2:1$ 。通过设为上述范围,能够抑制催化剂层20变得过于致密,提高催化剂层20内的气体扩散性、以及排气与OSC材料22的接触性。

[0056] 虽然没有特别限定,催化剂层20中的载持材料21的成形量(涂敷量)相对于排气净化用催化剂10的体积(基材11的体积)每1L,可以为大约 $30\sim 300\text{g}$ 、优选为 $50\sim 200\text{g}$ 、例如 $100\sim 150\text{g}$ 。催化剂层20中的OSC材料22的涂敷量相对于排气净化用催化剂10的体积(基材11的体积)每1L,可以为大约 $5\sim 200\text{g}$ 、优选为 $30\sim 150\text{g}$ 、例如 $40\sim 80\text{g}$ 。催化剂层20中的非OSC材料23的涂敷量相对于排气净化用催化剂10的体积(基材11的体积)每1L可以为大约 $10\sim 200\text{g}$ 、优选为 $30\sim 150\text{g}$ 、例如 $40\sim 80\text{g}$ 。通过使涂敷量为规定值以上,能够抑制催化剂层20变得过于致密,提高催化剂层20内的气体扩散性。通过使涂敷量为规定值以下,能够降低催化剂层20的压损。通过满足上述范围,能够以高水平兼顾压损的降低和排气净化性能的提高。并且,在本说明书中,“成形量”是指每单位体积所含的固体成分的质量。

[0057] 催化剂层20中,除了催化剂金属和载持材料21以外,还可以适当含有任意成分。在催化剂层20中作为催化剂金属含有氧化催化剂(例如Pd和Pt中的至少一种)的情况等下,优选含有钙(Ca)、钡(Ba)等碱土元素。由此,能够进一步提高贫乏气氛下的氧吸收量。并且,能够合适地抑制氧化催化剂中毒,能够提高催化剂活性。还能够提高氧化催化剂的分散性,能够以高水平抑制氧化催化剂的粒生长。碱土元素典型而言以氧化物的形态存在于催化剂层20。将碱土元素的含量换算为硫酸钡时,相对于排气净化用催化剂10的体积(基材11的体积)每1L可以为大约 $0.1\sim 30\text{g}$ 、优选为 $0.5\sim 20\text{g}$ 、例如 $1\sim 15\text{g}$ 。另外,将OSC材料22设为100质量份时,碱土元素的含量可以为大约10~200质量份、优选为20~150质量份、例如30~150质量份。

[0058] 此外,作为催化剂层20中可以含有的任意成分的一例,例如可以列举不载持催化剂金属的OSC材料、不载持催化剂金属的非OSC材料、具有 NO_x 吸留能力的 NO_x 吸附材料、稳定剂等。在一些方式中,催化剂层20含有稳定剂。作为稳定剂,例如可以列举钇(Y)、镧(La)、钕(Nd)等的Ce以外的稀土元素。由此,能够在不阻碍催化功能的情况下,提高高温下的催化剂层20的比表面积。稀土元素典型而言以氧化物的形态存在于催化剂层20。

[0059] 催化剂层20的厚度例如能够根据基材11的小室12的大小等适当设计。在一些方式中,催化剂层20的厚度大约为 $5\sim 500\mu\text{m}$ 、优选为 $10\sim 200\mu\text{m}$ 、例如 $30\sim 100\mu\text{m}$ 。由此,能够以高

水平兼顾压损的降低和排气净化性能的提高。

[0060] 催化剂层20不用必须在基材10的筒轴方向X的总长度上是均匀的。在筒轴方向X上,催化剂层20可以连续或断续地设置在相当于基材10的总长的大约20%以上、优选40~100%、例如50~80%的部分。由此,能够以更高水平发挥这里所公开的技术的效果。

[0061] 排气净化用催化剂10可以具有2层以上的催化剂层。在这种情况下,只要其中至少1层满足催化剂层20的构成即可。催化剂层20可以为1层或2层以上。并且,可以存在催化剂层20以外的催化剂层、不是催化剂层的层、例如不含催化剂金属的层等。排气净化用催化剂10例如可以在筒轴方向X上具有与催化剂层20不同的其它催化剂层。在一些方式中,排气净化用催化剂10可以在基材11的各部分、例如在筒轴方向X的上游侧X1和下游侧X2设置组成不同的催化剂层。在这种情况下,催化剂层20可以位于任意部分。催化剂层20例如可以从排气的流入口10a沿筒轴方向X设置,也可以从排气的流出口10b沿筒轴方向X设置。

[0062] 另外,排气净化用催化剂10的制造方法除了预先调整催化剂层形成用浆料所使用的载持材料21的平均粒径以外,可以与现有技术相同。排气净化用催化剂10例如能够通过以下的方法制造。即,首先,准备基材11和用于形成催化剂层20的浆料。浆料可以针对各个形成层分别根据需要单独准备。催化剂层形成用浆料可以通过将作为必需原料成分含有的催化剂金属源(例如以离子形式含有催化剂金属的溶液)和上述的2种载持材料21(即OSC材料22和非OSC材料23)、以及其它的任意成分、例如粘合剂、各种添加剂等分散于分散介质中来制备。作为粘合剂,例如可以使用氧化铝溶胶、二氧化硅溶胶等。作为分散介质,例如能够使用水、水系溶剂。浆料的性状、例如粘度、固体成分率等能够根据所使用的基材11的大小、小室12(分隔壁14)的形态、对催化剂层20所要求的特性等来适当调整。

[0063] 催化剂层形成用浆料中使用的(作为原料的)载持材料21的平均粒径例如优选通过现有公知的湿式粉碎、干式粉碎预先进行调整。催化剂层形成用浆料所使用的(作为原料的)载持材料21整体的平均粒径可以调整为大约0.01~50 μm 、优选0.05~30 μm 、例如0.1~20 μm 。非OSC材料23的(作为原料的)平均粒径Db可以调整为大约0.01 μm 以上、优选0.05 μm 以上、例如0.1 μm 以上,调整为大约10 μm 以下、优选5 μm 以下、进而3 μm 以下、2 μm 以下、例如1 μm 以下。OSC材料22的(作为原料的)平均粒径Da典型而言可以调整为大于非OSC材料23的平均粒径Db,大约为1 μm 以上、优选为2 μm 以上、例如4 μm 以上,大约为30 μm 以下、优选为20 μm 以下、例如15 μm 以下。

[0064] OSC材料22的平均粒径Da相对于非OSC材料23的平均粒径Db的比(Da/Db)可以大于1、优选为1.2以上、1.3以上、1.5以上、例如为2以上、进而为5以上,大约为100以下、90以下、优选为50以下、40以下、例如为20以下、15以下。由此,能够适当地实现上述烧制后的催化剂层20的构成、例如以下关系:(非OSC材料23的平均粒径Dy) < (OSC材料22的平均粒径Dx)。并且,能够在催化剂层20内大量形成微米级别的空隙(例如直径为5~10 μm 左右的空隙),能够提高排气的扩散性。其中,催化剂层形成用浆料中的(作为原料的)载持材料21的“平均粒径Da、Db”是指在通过激光衍射/散射法测得的体积基准的粒度分布中相当于从小粒径侧累积50%的粒径(等效球体积直径)。因此,平均粒径Da、Db典型而言与烧制后的催化剂层20平均粒径Dx、Dy不同。

[0065] 接着,使制备的催化剂层形成用浆料从基材11的端部流入小室12,沿筒轴方向X供给至规定的长度。浆料可以从流入口10a和流出口10b的任意侧流入。例如,可以使浆料从流

入口10a流入,朝向下游侧X2供给至规定的长度。另外,也可以使浆料从流出口10b流入,朝向上游侧X1供给至规定的长度。此时,可以从相反侧的端部抽吸剩余的浆料。还可以从相反侧的端部进行送风等,使剩余的浆料从小室12排出。然后,可以在每供给一种浆料时,对供给了浆料的基材11以规定的温度和时间进行干燥,烧制。干燥、烧制的方法可以与现有技术同样。由此,原料成分被烧制,在基材11上形成多孔的催化剂层20。如上所述操作,能够在基材11的分隔壁14的表面形成催化剂层20。

[0066] <第二实施方式>

[0067] 图4是将沿筒轴方向X截断第二实施方式的排气净化用催化剂30而得到的截面放大的截面图。本实施方式的排气净化用催化剂30具有基材31和设置于基材31的表面的多层结构的催化剂层40。关于基材31,可以与上述第一实施方式的基材11同样。并且,图4中省略催化剂金属和载持材料21的图示。以下,有时将催化剂层40在筒轴方向X上分成2部分,将靠近流入口10a的一侧称为前段部,将靠近流出口10b的一侧称为后段部。另外,省略或简略与第一实施方式共通的部分的说明,主要对与第一实施方式不同的部分进行说明。

[0068] 催化剂层40形成为具有与基材10的表面相接的下层41和设置于下层41的表面的上层42的至少2层的叠层结构。在本实施方式中,上层42构成催化剂层40的叠层结构的表层部分。其中,在催化剂层40的叠层方向上,例如可以在上层42的表面、下层41与上层42之间、基材31与下层41之间等进一步设置1层或2层以上的其它层。

[0069] 在一些方式中,至少下层41满足上述第一实施方式的催化剂层20的构成即可。例如,可以仅下层41满足上述第一实施方式的催化剂层20的构成,也可以下层41和上层42各自满足上述第一实施方式的催化剂层20的构成。但是,也可以仅上层42满足上述第一实施方式的催化剂层20的构成。下层41和上层42典型而言各自为具有催化剂金属和载持催化剂金属的载持材料21的催化剂层。

[0070] 下层41中可以作为催化剂金属含有氧化催化剂(例如Pd和Pt中的至少一种)。上层42可以含有与下层41不同种类的催化剂金属、例如还原催化剂。其中,可以在下层41载持Pd,且在上层42载持Rh。通过将氧化催化剂和还原催化剂在叠层方向上分开载持,能够抑制催化剂金属的劣化(例如伴随粒生长的烧制),提高排气净化用催化剂10的耐久性。上层42的催化剂金属的载持量可以少于下层41的催化剂金属的载持量。另外,氧化催化剂和还原催化剂可以存在于同一层。例如,可以在下层41和上层42各自含有氧化催化剂和还原催化剂。

[0071] 在本实施方式中,下层41包括位于筒轴方向X的上游侧X1的入侧下层41a和位于下游侧X2的出侧下层41b。入侧下层41a和出侧下层41b各自满足上述第一实施方式的催化剂层20的构成。其中,下层41可以以单层构成,也可以还包含1层或2层以上的其它层。另外,可以入侧下层41a和出侧下层41b中的一个满足上述第一实施方式的催化剂层20的构成。典型而言,入侧下层41a和出侧下层41b各自为具有催化剂金属和载持催化剂金属的载持材料21的催化剂层。入侧下层41a和出侧下层41b的载持材料21可以各自含有OSC材料22和非OSC材料23。

[0072] 入侧下层41a和出侧下层41b的组成相互不同。例如,催化剂金属的种类、催化剂金属的载持量、载持材料21的种类、载持材料21的涂敷量、OSC材料22的涂敷量、非OSC材料23的涂敷量中的至少1个不同。在一些方式中,入侧下层41a的催化剂金属的载持量多于出侧

下层41b的催化剂金属的载持量。这种情况下,催化剂金属的载持量为后段部<前段部。入侧下层41a的催化剂金属的载持量例如可以为出侧下层41b的催化剂金属的载持量的1.5倍以上、进而2倍以上、例如2~5倍。另外,在一些方式中,沿筒轴方向X均匀载持催化剂金属,入侧下层41a的催化剂金属的载持量与出侧下层41b的催化剂金属的载持量相同。

[0073] 另外,在一些方式中,入侧下层41a的载持材料21的涂敷量少于出侧下层41b的载持材料21的涂敷量。这种情况下,载持材料21的涂敷量为后段部<前段部。由此,能够降低排气流入小室12时的压损。另外,在一些方式中,入侧下层41a的OSC材料22的涂敷量少于出侧下层41b的OSC材料22的涂敷量。这种情况下,OSC材料22的涂敷量为前段部<后段部。与此相反,入侧下层41a的非OSC材料23的涂敷量多于出侧下层41b的非OSC材料23的涂敷量。这种情况下,非OSC材料23的涂敷量为后段部<前段部。由此,能够提高载持材料21的耐久性(特别是耐热性),能够长期以高水平兼顾氧吸留能力和耐热性。

[0074] 虽然没有特别限定,入侧下层41a可以从流入口10a沿筒轴方向X连续地设置在相当于基材10的总长L的大约25%以上、优选40~100%、例如50~80%的部分。另外,出侧下层41b可以从流出口10b沿筒轴方向X连续地设置在相当于基材10的总长L的大约25%以上、优选40~100%、例如50~80%的部分。图4中,入侧下层41a形成在从基材10的流入口10a朝向流出口10b相当于基材10的总长L的50%的部分($L_a=1/2L$)。另外,出侧下层41b形成在从基材10的流出口10b朝向流入口10a相当于基材10的总长L的50%的部分($L_b=1/2L$)。下层41在基材10的表面以与总长L相同的长度连续形成。此外,入侧下层41a和出侧下层41b可以在筒轴方向X的中央附近一部分重叠。例如,在筒轴方向X的中央附近,可以以大约 $1/10L\sim 1/3L$ 、例如 $1/5L\sim 1/4L$ 的长度使入侧下层41a和出侧下层41b在上下方向叠层,也可以由入侧下层41a、出侧下层41b和上层42形成3层结构。

[0075] 上层42的载持材料21可以含有OSC材料22和非OSC材料23,例如也可以不含任一方。在一些方式中,通过在下层41和上层42的双方含有OSC材料,能够提高排气与OSC材料22的接触性,有效提高缓解气氛变动的作用。另外,在一些方式中,上层42的OSC材料22的涂敷量多于入侧下层41a的OSC材料22的涂敷量。在一些方式中,上层42的OSC材料22的涂敷量少于出侧下层41b的OSC材料22的涂敷量。在一些方式中,上层42的非OSC材料23的涂敷量少于入侧下层41a的非OSC材料23的涂敷量。在一些方式中,上层42的非OSC材料23的涂敷量多于出侧下层41b的非OSC材料23的涂敷量。由此,能够长期以高水平兼顾氧吸留能力和耐热性。

[0076] 如上所述,排气净化用催化剂10、30能够在催化剂层20、40内确保合适的空隙,并且提高OSC材料22的耐热性。因此,在上述构成中,排气与OSC材料22的接触性良好,并且即使重复使用,OSC材料22也能够稳定地发挥氧吸留能力。结果,排气净化用催化剂10、30的催化性能不容易降低,能够长期实现优异的净化性能。

[0077] 以下,说明本发明相关的试验例,但是,本发明并不限于以下的试验例所示的方式。

[0078] [试验例1:对单层的研究]

[0079] (例1)

[0080] 在本实施方式中,使用1种浆料,在基材上形成单层结构的催化剂层。具体而言,首先,准备蜂窝基材(堇青石制、容积:700mL、基材的总长:84mm、小室数:600小室、小室形状:六边形、分隔壁的厚度:2密耳)。并且,在以下的说明中,“L-cat”是指排气净化用催化剂的

体积(基材的体积)每1L的固体分量。

[0081] 接着,作为载持材料,准备以下的2种粉末。

[0082] • OSC材料: $\text{CeO}_2-\text{ZrO}_2$ 系复合氧化物, $\text{CeO}_2=15\sim 45$ 质量%,分别微量添加有 Nd_2O_3 、 La_2O_3 、 Y_2O_3 、 Pr_6O_{11} ,实施了高耐热化。

[0083] • 非OSC材料: $\text{La}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$ 复合氧化物, $\text{La}_2\text{O}_3=1\sim 10$ 质量%。

[0084] 接着,通过对2种粉末分别进行湿式粉碎,将OSC材料的平均粒径 D_a 调整为 $9\mu\text{m}$,将非OSC材料的平均粒径 D_b 调整为 $0.5\mu\text{m}$ 。其中,使用激光衍射/散射式粒径分布测定装置LA-960(HORIBA制)测定粉碎后的平均粒径 D_a 、 D_b 。

[0085] 接着,使硝酸Pd溶液(以Pd计 $2.0\text{g/L}-\text{cat}$)和硝酸Rh溶液(以Rh计 $0.2\text{g/L}-\text{cat}$)、非OSC材料($D_b=0.5\mu\text{m}$ 、 $120\text{g/L}-\text{cat}$)、OSC材料($D_a=9\mu\text{m}$ 、 $120\text{g/L}-\text{cat}$)、硫酸钡($10\text{g/L}-\text{cat}$)和 Al_2O_3 系粘合剂分散在水溶剂中,进行搅拌混合,从而制备浆料1。接着,使浆料1从上述蜂窝基材的上游侧的端部流入,用吹风机吹去不需要的部分,在相当于分隔壁总长的100%的部分涂敷材料。对其用 120°C 的干燥机进行2小时加热干燥,除去水分后,用 500°C 的电炉进行2小时烧制。这样操作,得到在基材的表面形成有1个催化剂层的例1的排气净化用催化剂。并且,例1的催化剂层中,将OSC材料设为100质量份时,非OSC材料的含有比例为100质量份(非OSC材料:OSC材料=1:1)。

[0086] (比较例1)

[0087] 在比较例1中,除原料的粒径以外,全部条件与例1相同。即,作为非OSC材料使用 $D_b=7\mu\text{m}$ 的 $\text{La}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$ 复合氧化物,并且,作为OSC材料使用 $D_a=3\mu\text{m}$ 的 $\text{CeO}_2-\text{ZrO}_2$ 系复合氧化物,制备浆料2,形成催化剂层,除此以外,与例1同样操作,得到比较例1的排气净化用催化剂。将各例所涉及的排气净化用催化剂汇总表示于表1。

[0088] [载持材料的平均粒径 D_x 、 D_y 的测量]

[0089] 将上述排气净化用催化剂沿筒轴方向截断,切出试验片。对试验片进行包埋研磨之后,使用扫描电子显微镜(SEM:Scanning Electron Microscope)观察基材和催化剂层的截面,得到观察图像。其中,观察倍率以1000倍为基本,当粒径小时,进一步将观察倍率提高至4000倍、8000倍来进行观察。接着,用开源的图像解析软件Image J读取观察图像,通过下述步骤进行图像解析,对非OSC材料和OSC材料的平均粒径 D_x 、 D_y 分别进行测定。将结果示于表1。

[0090] (1) 打开SEM反射电子图像的文件。

[0091] (2) 根据比例尺进行画线。

[0092] (3) 用Set Scale匹配像素和长度(μm)。

[0093] (4) 剪出解析对象的催化剂层部分的图像。

[0094] (6) 通过adjust的threshold,将辉度自动二值化。由此,分别对于非OSC材料和OSC材料自动实施分割区分,分割区分(分类)成非OSC材料为白色、OSC材料为黑色。

[0095] (7) 对于OSC材料(黑色)部分,手动除去空隙部分等进行微调整。并且,分别对于非OSC材料和OSC材料实施下述(8)~(14)。

[0096] (8) 用watershed自动分割相连的颗粒。

[0097] (9) 用analyze particle,分别获取分割后的颗粒的面积。其中,解析范围为 $0\sim$ 无限大(μm^2),圆度为 $0\sim 1.0$,排除图像端的颗粒,包括开孔的中空颗粒进行计算。

[0098] (10) 用Distribution表示面积的频率分布。其中,表示范围为0.005~30000 (μm^2),分割数为720万。

[0099] (11) 将所得到的面积的频率分布通过正圆近似转换为粒径(直径)。

[0100] (12) 根据粒径以球形近似计算体积,将体积和频率相乘。

[0101] (13) 累计颗粒的总体积,算出各粒径的体积分率,作为体积频率。

[0102] (14) 将粒径和体积频率进行描点,制作体积频率分布,将相当于体积频率的累计从小粒径侧起达到累积50%的点作为平均粒径(体积基准)。

[0103] [NO_x净化性能的评价]

[0104] 将各例所涉及的排气净化用催化剂安装于V型8气筒(排气量:4600cc)的汽油发动机,以平均发动机转速3000rpm、催化剂床温度1000℃进行50小时的耐久试验。耐久试验后,使用具有L型4气筒(排气量:2500cc)的汽油发动机的催化剂评价装置,评价对汽油车辆的模拟排气的NO_x净化性能。该催化剂评价装置能够分析向排气净化用催化剂流入的气体和从排气净化用催化剂流出的气体的成分。具体而言,将各例所涉及的排气净化用催化剂设置于催化剂评价装置,边以平均发动机转速3000rpm供给空燃比(A/F)14.6的模拟排气,边测定从室温(25℃)至600℃的升温特性(升温速度20℃/min)。根据此时的流入气体和流出气体中的NO_x浓度比,测定NO_x净化率。并且,求出NO_x净化率达到50%的温度(NO_x-T50)。将结果示于表1。

[0105] [表1]

[0106] 表1对单层的研究

项目	原料(激光衍射法)			催化剂层(图像解析)			NO _x T50 (℃)
	非 OSC 材料 Db(μm)	OSC 材料 Da(μm)	Da/Db	非 OSC 材料 Dy(μm)	OSC 材料 Dx(μm)	Dx/Dy	
例 1	0.5	9	18.0	1.41	9.39	6.66	384
比较例 1	7	3	0.43	7.68	6.52	0.85	408

[0108] 如表1所示, $1.5\mu\text{m} \leq \text{Dx}$ 并且 $\text{Dy} < \text{Dx}$ 的例1的排气净化用催化剂与 $\text{Dy} > \text{Dx}$ 的比较例1的排气净化用催化剂相比, NO_x-T50显著低。即,耐久后的NO_x净化性能高。作为其理由,可以认为,通过使OSC材料的粒径大于非OSC材料,OSC材料的耐热性提高,抑制了耐久后的OSC材料的劣化。

[0109] [试验例2:对上下2层结构的下层的研究]

[0110] (例2)

[0111] 在本实施方式中,使用组成相互不同的2种浆料,在基材上形成上下2层结构的催化剂层。

[0112] 具体而言,首先,准备与例1相同的OSC材料、非OSC材料和蜂窝基材。接着,将硝酸Pd溶液(以Pd计0.6g/L-cat)、非OSC材料(Db=0.5 μm 、35g/L-cat)、OSC材料(Da=9 μm 、50g/L-cat)、硫酸钡(5g/L-cat)和Al₂O₃系粘合剂分散在水溶剂中,进行搅拌混合,从而制备浆料3。接着,使浆料3从上述蜂窝基材的上游侧的端部流入,用吹风机吹去不需要的部分,在相当于分隔壁总长的90%的部分涂敷材料。对其用120℃的干燥机进行2小时加热干燥,除去水分后,用500℃的电炉进行2小时烧制,从上游侧沿筒轴方向X形成下层。

[0113] 接着,将硝酸Rh溶液(以Rh计0.4g/L-cat)、非OSC材料(Dy=7 μm 、60g/L-cat)、

OSC材料 ($D_x=3\mu\text{m}$ 、 70g/L-cat) 和 Al_2O_3 系粘合剂分散在水溶剂中,进行搅拌混合,从而制备浆料4。接着,使浆料4从具有上述催化剂层的基材的上游侧的端部流入,用吹风机吹去不需要的部分,在相当于分隔壁总长的100%的部分涂敷材料。对其用 120°C 的干燥机进行2小时加热干燥,除去水分后,用 500°C 的电炉进行2小时烧制,从上游侧沿筒轴方向X形成上层。这样操作,得到具有在基材的表面形成的下层(分隔壁总长的90%) 和在下层的表面形成的上层(分隔壁总长的100%) 这2个催化剂层的例2的排气净化用催化剂。

[0114] (比较例2)

[0115] 在比较例2中,除下层的原料的粒径以外,全部条件与例2相同。即,在形成下层时,作为非OSC材料使用 $D_b=7\mu\text{m}$ 的 $\text{La}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$ 复合氧化物,并且作为OSC材料使用 $D_a=3\mu\text{m}$ 的 $\text{CeO}_2-\text{ZrO}_2$ 系复合氧化物制作浆料,除此以外,与例2同样操作,得到比较例2的排气净化用催化剂。并且,与试验例1同样操作,进行载持材料的平均粒径 D_x 、 D_y 的测量和 NO_x 净化性能的评价。将结果示于表2。

[0116] [表2]

[0117] 表2对下层的研究

项目	原料(激光衍射法)			催化剂层(图像解析)			NO_x T50 ($^\circ\text{C}$)
	非 OSC 材料 $D_b(\mu\text{m})$	OSC 材料 $D_a(\mu\text{m})$	D_a/D_b	非 OSC 材料 $D_y(\mu\text{m})$	OSC 材料 $D_x(\mu\text{m})$	D_x/D_y	
例 2	0.5	9	18.0	0.81	13.26	16.37	311
比较例 2	7	3	0.43	3.55	1.48	0.42	327

[0119] 例2的排气净化用催化剂中,下层满足 $1.5\mu\text{m}\leq D_x$ 并且 $D_y<D_x$ 。比较例2的排气净化用催化剂中,上层和下层均不满足 $1.5\mu\text{m}\leq D_x$ 、 $D_y<D_x$ 。如表2所示,与比较例2的排气净化用催化剂相比,例2的排气净化用催化剂的 NO_x -T50的值为相对低的温度。即,耐久后的 NO_x 净化性能高。由此,可知在排气净化用催化剂具有2层以上的叠层结构的催化剂层的情况下,其中至少1层满足 $D_y<D_x$ 就能够发挥这里所公开的技术的效果。

[0120] [试验例3:对上下2层结构的下层的研究]

[0121] (例3)

[0122] 本实施方式中,使用组成相互不同的3种浆料,在基材上,在排气的流动方向的上游侧和下游侧形成构成不同的催化剂层(下层),之后在其上形成上层,形成上下2层结构的催化剂层。

[0123] 具体而言,首先,准备与例1相同的基材。接着,作为硝酸Pd溶液(以Pd计 0.5g/L-cat),使非OSC材料的含量为 30g/L-cat ,使OSC材料的含量为 50g/L-cat ,使硫酸钡的含量为 15g/L-cat ,除此以外,与浆料1同样操作,制备浆料5。接着,使浆料5从上述蜂窝基材的出侧的端部流入,用吹风机吹去不需要的部分,在相当于分隔壁总长的70%的部分涂敷材料。对其用 120°C 的干燥机进行2小时加热干燥,除去水分后,用 500°C 的电炉进行2小时烧制,从下游侧沿筒轴方向X形成出侧下层。

[0124] 接着,使硝酸Pd溶液(以Pd计 1.5g/L-cat)、非OSC材料($D_b=0.5\mu\text{m}$ 、 55g/L-cat)、OSC材料($D_a=9\mu\text{m}$ 、 15g/L-cat)、硫酸钡(15g/L-cat)和 Al_2O_3 系粘合剂分散在水溶剂中,进行搅拌混合,从而制备浆料6。接着,使浆料6从上述具有催化剂层的基材的上游侧的端部流入,用吹风机吹去不需要的部分,在相当于分隔壁总长的70%的部分涂敷材料。对其用 120°C 的干燥机进行2小时加热干燥,除去水分后,用 500°C 的电炉进行2小时烧制,从上游侧沿

筒轴方向X形成入侧下层。

[0125] 接着,将硝酸Rh溶液(以Rh计0.2g/L-cat)、非OSC材料($D_b=7\mu\text{m}$ 、40g/L-cat)、OSC材料($D_a=3\mu\text{m}$ 、40g/L-cat)和 Al_2O_3 系粘合剂分散在水溶剂中,进行搅拌混合,从而制备浆料7。接着,使浆料7从上述基材的上游侧的端部流入,用吹风机吹去不需要的部分,在相当于分隔壁总长的80%的部分涂敷材料。对其用120℃的干燥机进行2小时加热干燥,除去水分后,用500℃的电炉进行2小时烧制,从上游侧沿筒轴方向X形成上层。这样操作,得到具有在基材表面的上游侧形成的入侧下层、在基材表面的下游侧形成的出侧下层、以及在入侧下层和出侧下层的表面形成的上层这3个催化剂层的例3的排气净化用催化剂。并且,关于例3的下层,将OSC材料设为100质量份时,非OSC材料的含有比例为130质量份(非OSC材料:OSC材料=13:10),关于上层,将OSC材料设为100质量份时,非OSC材料的含有比例为100质量份(非OSC材料:OSC材料=1:1)。

[0126] (例4~9、比较例3~7、9)

[0127] 在形成入侧下层和出侧下层时,作为非OSC材料和OSC材料,分别使用表3所示的平均粒径 D_a 、 D_b 的材料,除此以外,与例3同样操作,得到例4~9、比较例3~7、9的排气净化用催化剂。

[0128] (比较例8)

[0129] 在形成入侧下层和出侧下层时,作为非OSC材料,以1:1的体积比使用平均粒径 D_b 不同的2种粉末(平均粒径 $D_b=0.5\mu\text{m}$ 和 $40\mu\text{m}$ 的 La_2O_3 - Al_2O_3 复合氧化物),并且,作为OSC材料,以1:1的体积比使用平均粒径 D_a 不同的2种粉末(平均粒径 $D_a=0.5\mu\text{m}$ 和 $9\mu\text{m}$ 的 CeO_2 - ZrO_2 系复合氧化物),除此以外,与例3同样操作,得到比较例8的排气净化用催化剂。另外,平均粒径 D_a 、 D_b 为2种粉末的算术平均。并且,与试验例1同样操作,进行载持材料的平均粒径 D_x 、 D_y 的测量和 NO_x 净化性能的评价。将结果示于表3。

[0130] [表3]

[0131] 表3对下层的研究

[0132]

项目	原料(激光衍射法)			催化剂层(图像解析)			NO_x T50 (℃)
	非OSC材料 $D_b(\mu\text{m})$	OSC材料 $D_a(\mu\text{m})$	D_a/D_b	非OSC材料 $D_y(\mu\text{m})$	OSC材料 $D_x(\mu\text{m})$	D_x/D_y	
例3	0.5	9	18.0	1.24	8.43	6.80	366
例4	0.5	4	8.0	1.14	2.06	1.81	366
例5	0.5	7	14.0	1.40	2.10	1.50	363
例6	0.3	4	13.3	0.78	1.96	2.51	367
例7	0.7	4	5.7	2.57	3.49	1.36	370
例8	2	4	2.0	1.69	2.49	1.47	366
例9	0.1	4	40.0	0.38	1.96	5.16	369
比较例3	7	3	0.43	5.80	2.30	0.40	377
比较例4	0.5	2	4.0	1.24	1.25	1.01	379
比较例5	40	0.5	0.01	28.62	3.18	0.11	379
比较例6	3	4	1.3	5.26	3.83	0.73	379
比较例7	9	0.5	0.06	7.44	2.61	0.35	375
比较例8	20.3	4.8	0.23	17.68	3.25	0.18	379
比较例9	40	2	0.05	9.78	1.55	0.16	379

[0133] 图5是表示载持材料的平均粒径之比(D_x/D_y)与 NO_x -T50的关系的图。例3~9的排

气净化用催化剂中,下层满足 $1.5\mu\text{m}\leq D_x$ 并且 $D_y<D_x$ 。比较例3~8的排气净化用催化剂中,上层和下层均不满足 $1.5\mu\text{m}\leq D_x$ 和 $D_y<D_x$ 中的至少一方。如图5和表3所示,与比较例3~8的排气净化用催化剂相比,例3~9的排气净化用催化剂的 NO_x -T50相对低。即,耐久后的 NO_x 净化性能高。另外,对于例3~9和比较例3~8,在使下层中的OSC材料与非OSC材料的比成为非OSC材料:OSC材料=1:4(将OSC材料设为100质量份时,非OSC材料的含有比例为25质量份)的情况下,也确认到了同样的趋势。

[0134] 图6是表示OSC材料的平均粒径 D_y 与 NO_x -T50的关系的图。图7是表示非OSC材料的平均粒径 D_x 与 NO_x -T50的关系的图。如图6所示,可以说例如在非OSC材料的平均粒径 D_y 为 $1\mu\text{m}$ 左右(例如 $1\pm 0.5\mu\text{m}$)时,OSC材料的平均粒径 D_x 优选为 $2\sim 10\mu\text{m}$ 左右。另外,如图7所示,可以说例如在OSC材料的平均粒径 D_x 为 $2\mu\text{m}$ 左右(例如 $2\pm 0.5\mu\text{m}$)时,非OSC材料的平均粒径 D_y 优选为 $3\mu\text{m}$ 以下、例如 $0.3\sim 2\mu\text{m}$ 左右。

[0135] [试验例4:上下2层结构的下层中的催化剂载持位置的研究]

[0136] (比较例10)

[0137] 在形成入侧下层和出侧下层时,非OSC材料中不载持催化剂金属,除此以外,与例3同样操作,得到比较例10的排气净化用催化剂。另外,与试验例1同样操作,进行载持材料的平均粒径 D_x 、 D_y 的测量和 NO_x 净化性能的评价。将结果示于表4。

[0138] [表4]

[0139] 表4下层中的催化剂载持位置的研究

项目	原料(激光衍射法)			催化剂层(图像解析)			催化剂金属的载持位置	NO_x T50 ($^{\circ}\text{C}$)
	非 OSC 材料 $D_b(\mu\text{m})$	OSC 材料 $D_a(\mu\text{m})$	D_a/D_b	非 OSC 材料 $D_y(\mu\text{m})$	OSC 材料 $D_x(\mu\text{m})$	D_x/D_y		
例 3	0.5	9	18.0	1.24	8.43	6.80	双方	366
比较例 10	0.5	9	18.0	2.23	7.26	3.26	仅 OSC 材料	380

[0141] 如表4所示,与仅在OSC材料载持有催化剂金属的比较例10的排气净化用催化剂相比,在非OSC材料和OSC材料载持有催化剂金属的例3的排气净化用催化剂的 NO_x -T50显著低。即,耐久后的 NO_x 净化性能高。作为其理由可以认为,仅在OSC材料载持催化剂金属时,由于催化剂金属的存在位置受限制,催化剂金属在OSC材料上变得过密,在耐久时催化剂金属容易劣化(例如伴随粒生长的烧结)。

[0142] [试验例5:上下2层结构的下层中的催化剂载持位置的研究]

[0143] (例10)

[0144] 在形成上层时,作为非OSC材料使用平均粒径 D_b 为 $0.5\mu\text{m}$ 的材料,并且,作为OSC材料使用平均粒径 D_a 为 $12\mu\text{m}$ 的材料,除此以外,与例3同样操作,得到例10的排气净化用催化剂。并且,与试验例1同样操作,进行载持材料的平均粒径 D_x 、 D_y 的测量和 NO_x 净化性能的评价。将结果示于表5。

[0145] [表5]

[0146] 表5对上层的研究所

[0147]

项目	原料（激光衍射法）			催化剂层（图像解析）			NO _x T50 (°C)
	非 OSC 材料 Db(μm)	OSC 材料 Da(μm)	Da/Db	非 OSC 材料 Dy(μm)	OSC 材料 Dx(μm)	Dx/Dy	
例 10	0.5	12	24.0	0.80	1.69	2.11	361
例 3	0.5	9	18.0	1.24	8.43	6.80	366

[0148] 例10的排气净化用催化剂中，上层和下层均满足 $1.5\mu\text{m} \leq D_x$ 并且 $D_y < D_x$ 。例3的排气净化用催化剂中，只有下层满足 $1.5\mu\text{m} \leq D_x$ 并且 $D_y < D_x$ 。如表5所示，与例3的排气净化用催化剂相比，例10的排气净化用催化剂的NO_x-T50低。即，耐久后的NO_x净化性能高。但是，两者的性能差异例如与例3~9与比较例3~9的差异相比是有限的（小）。由此可以推断，在排气净化用催化剂具备2层以上的叠层结构的催化剂层的情况下，通过使下层满足 $D_y < D_x$ ，能够更好地发挥这里所公开的技术的效果。

[0149] 以上，对本发明的一些实施方式进行了说明，但是上述实施方式仅是例示。本发明能够以其它各种方式实施。本发明能够基于本说明书所公开的内容和本领域的技术常识实施。在请求保护的范围内所记载的技术中，还包括对上述例示的实施方式进行各种变形、变更的方式。例如，也能够将上述实施方式的一部分替换为其它变形方式，还能够对上述实施方式中追加其它的变形方式。另外，关于没有作为必要技术特征进行说明的部分，也能够适当删除。

[0150] 符号说明

[0151] 1:排气净化系统;10、30:排气净化用催化剂;11、31:基材;20、40:催化剂层;21:载持材料;22:OSC材料;23:非OSC材料(OSC材料以外的载体);41:下层;41a:入侧下层;41b:出侧下层;42:上层。

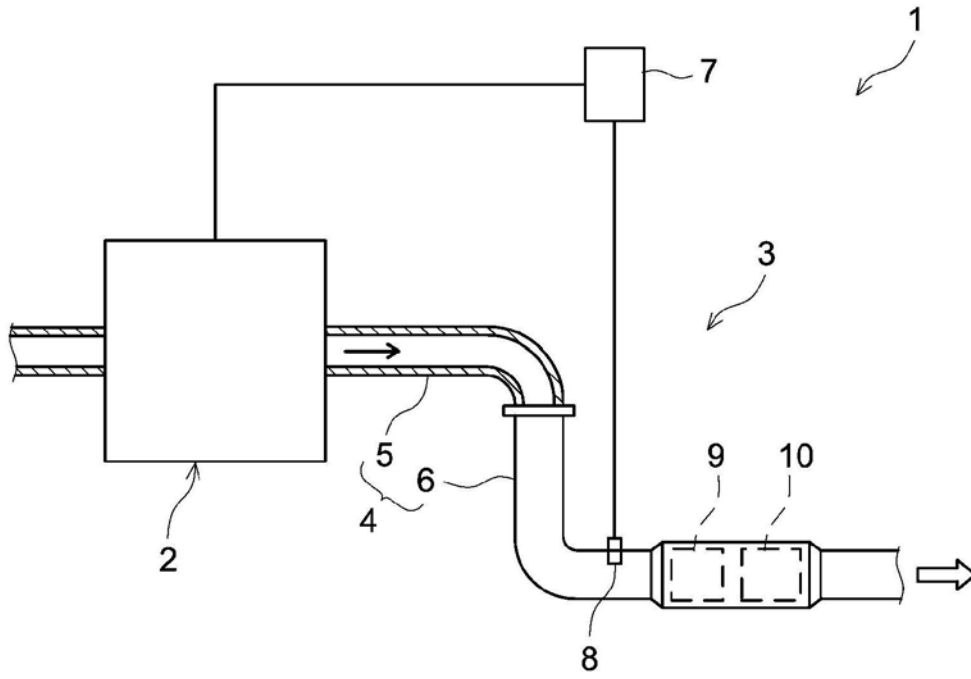


图1

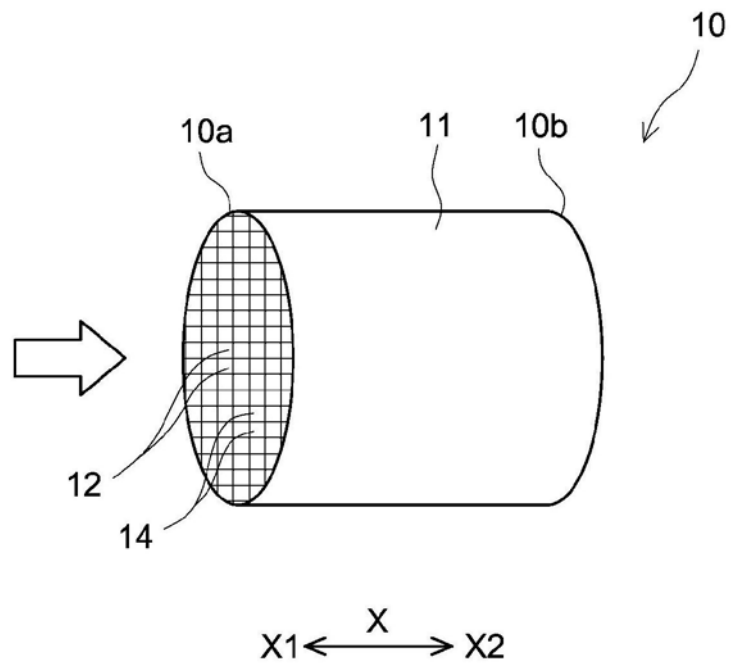


图2

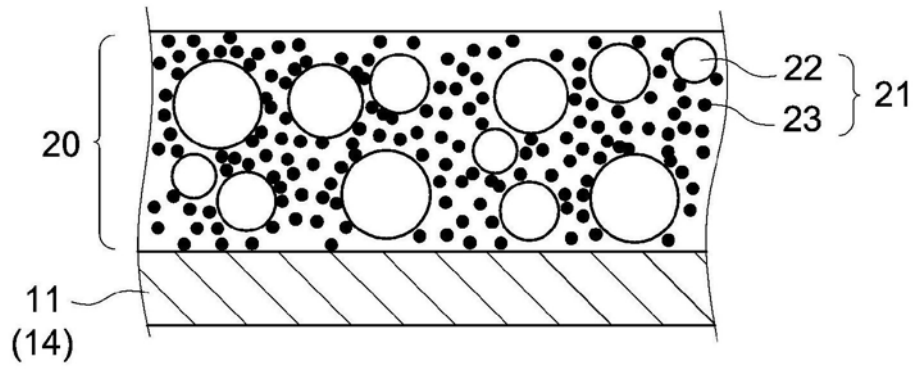


图3

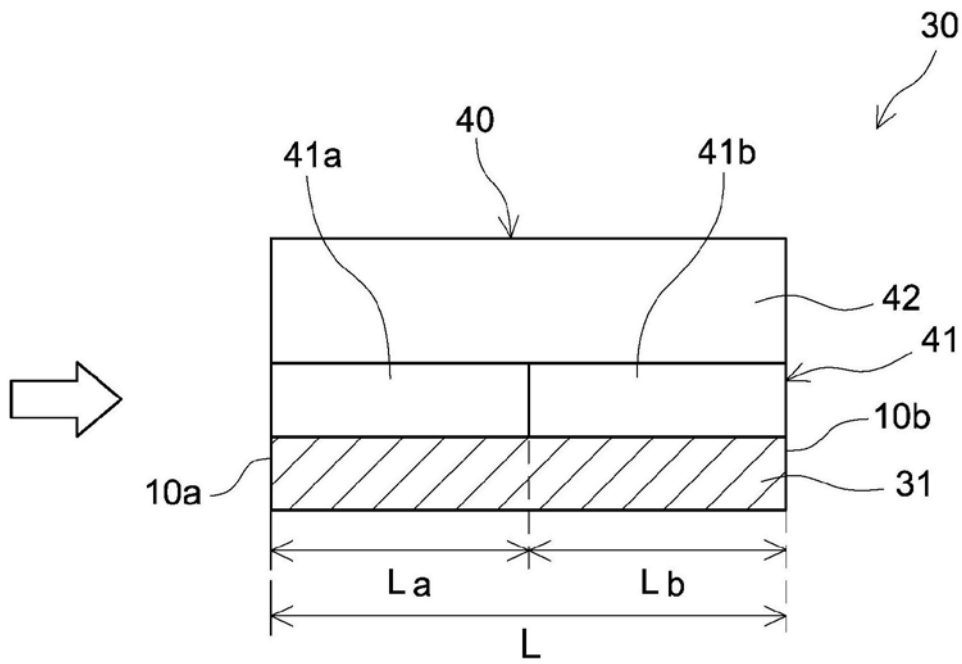


图4

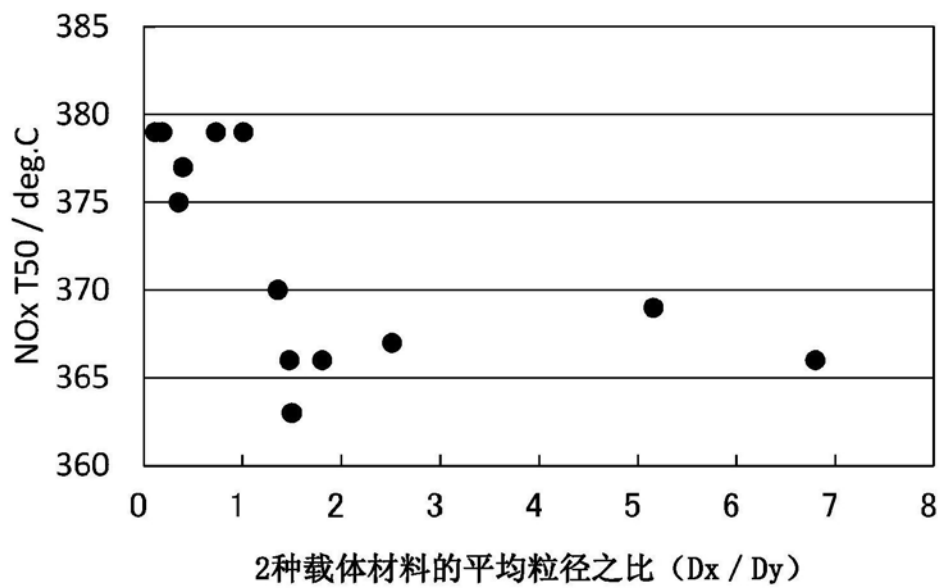


图5

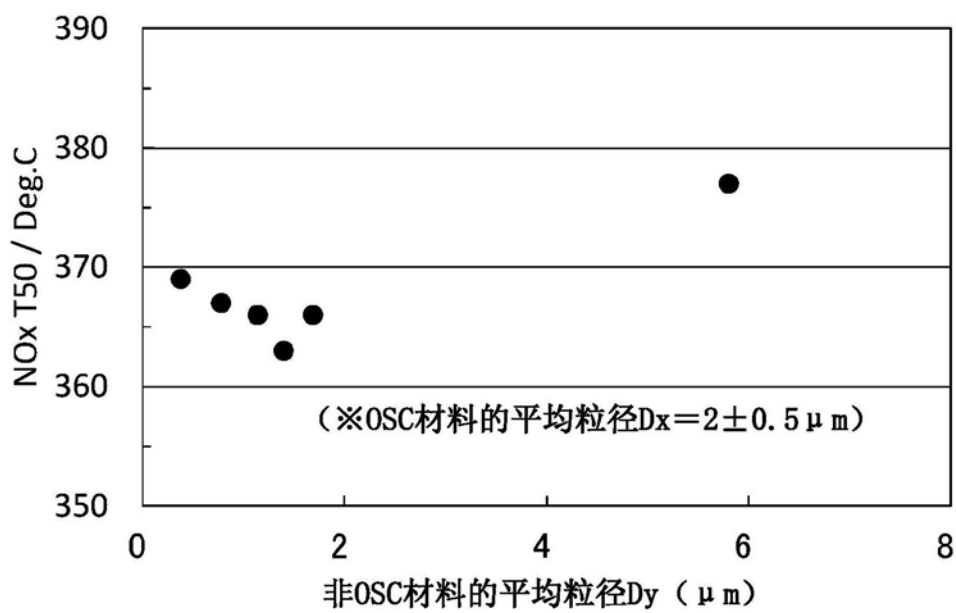


图6

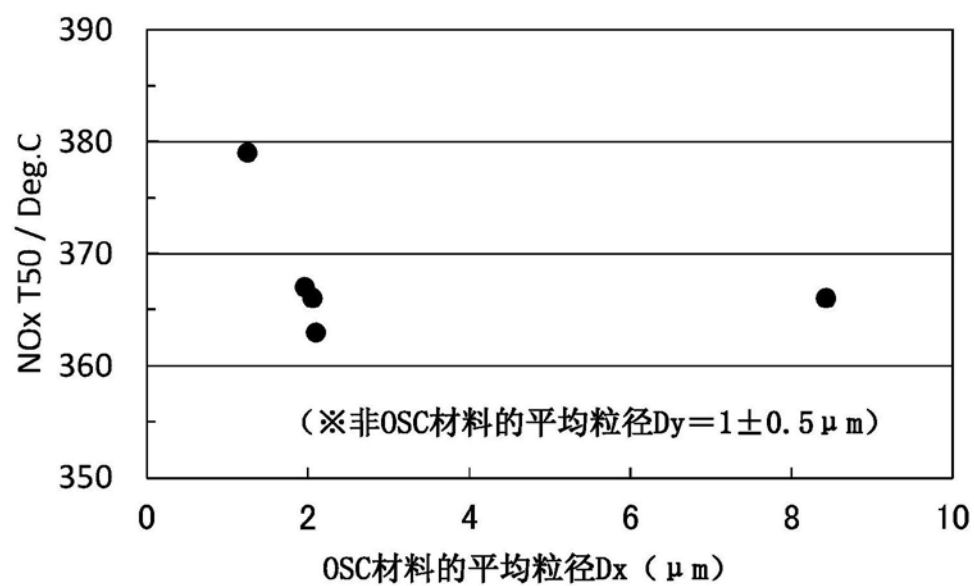


图7