

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4633509号
(P4633509)

(45) 発行日 平成23年2月16日 (2011. 2. 16)

(24) 登録日 平成22年11月26日 (2010. 11. 26)

(51) Int. Cl.

F I

B O 1 J 23/63 (2006. 01)

B O 1 J 23/56 3 O 1 A

B O 1 D 53/94 (2006. 01)

B O 1 D 53/36 1 O 1 B

F O 1 N 3/10 (2006. 01)

B O 1 D 53/36 1 O 4 A

F O 1 N 3/10 Z A B A

請求項の数 4 (全 12 頁)

(21) 出願番号 特願2005-85518 (P2005-85518)
 (22) 出願日 平成17年3月24日 (2005. 3. 24)
 (65) 公開番号 特開2006-263583 (P2006-263583A)
 (43) 公開日 平成18年10月5日 (2006. 10. 5)
 審査請求日 平成20年2月21日 (2008. 2. 21)

(73) 特許権者 000003137
 マツダ株式会社
 広島県安芸郡府中町新地 3 番 1 号
 (73) 特許権者 000220804
 東京濾器株式会社
 神奈川県横浜市都筑区仲町台 3 丁目 1 2 番
 3 号
 (74) 復代理人 100101454
 弁理士 山田 卓二
 (74) 復代理人 100081422
 弁理士 田中 光雄
 (74) 代理人 100083013
 弁理士 福岡 正明

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】

ハニカム担体上に、セリウム、ジルコニウム及びセリウムを除く希土類元素を含む酸素吸蔵材が含有された触媒層が備えられた排気ガス浄化用触媒であって、

該触媒層は、上下 2 層とされており、

各層は、

$ZrO_2 / (CeO_2 + ZrO_2 + \text{前記希土類元素酸化物})$

で表される質量比が相異なる少なくとも 1 種類の酸素吸蔵材を含有しており、

下層に含まれる酸素吸蔵材の前記質量比は 70 質量%以下であると共に、上層に含まれる酸素吸蔵材の前記質量比は、下層に含まれる酸素吸蔵材のそれよりも大きく、かつ、

前記上下の各触媒層に含有されている少なくとも 1 種類の酸素吸蔵材には、それぞれ相異なる 1 種類の触媒貴金属が担持されていることを特徴とする排気ガス浄化用触媒。

【請求項 2】

前記請求項 1 に記載の排気ガス浄化用触媒において、

前記下層には、酸化セリウムと、少なくとも 2 種類の前記酸素吸蔵材とが含有されていることを特徴とする排気ガス浄化用触媒。

【請求項 3】

前記請求項 1 又は 2 に記載の排気ガス浄化用触媒において、

少なくとも 1 種類の酸素吸蔵材がアルミナと複合化されていることを特徴とする排気ガス浄化用触媒。

【請求項4】

前記請求項3に記載の排気ガス浄化用触媒において、

前記アルミナと複合化された酸素吸蔵材は、高比表面積の別なるアルミナと共に下層に含有されており、

該別なるアルミナ及び酸素吸蔵材の両方にパラジウムが担持されてい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、排気ガス浄化用触媒に関し、自動車の排気ガス浄化の技術分野に属する。

10

【背景技術】

【0002】

従来、自動車の排気ガス中に含まれる炭化水素（HC）、一酸化炭素（CO）及び窒素酸化物（NO_x）を同時に二酸化炭素（CO₂）、水（H₂O）及び窒素（N₂）等に浄化し得る三元触媒が知られている。この三元触媒に対しては、近年、エンジン始動直後から高い浄化率を達成することが求められ、その対策として、触媒をエンジンの排気マニホールドの排気合流部に直結したり（直結触媒）、床下触媒をなるべくエンジンに近い排気通路の上流に配置して、触媒をエンジン始動後に短時間で触媒反応温度以上に昇温することが図られている。しかし、このように触媒をエンジンに近接あるいは比較的近接して配置すると、触媒が極めて高温の排気ガスに晒されることとなり、その結果、触媒層中のアルミナ又は酸素吸蔵材に担持されている白金（Pt）、ロジウム（Rh）、パラジウム（Pd）等の触媒貴金属の粒子がアルミナ表面又は酸素吸蔵材表面を移動して集まり、シタリングを起こして、触媒貴金属の全表面積が低下し、浄化性能が劣化するという問題がある。特に、異種の触媒貴金属がシタリングして合金化すると、触媒活性自体が喪失し、浄化性能が著しく劣化するので問題が大きい。

20

【0003】

そこで、異種の触媒貴金属のシタリング及び合金化を防ぐために、特許文献1に開示の技術を適用することができる。すなわち、図11に示すように、ハニカム担体の排気ガス通路壁に、上下2層の触媒層を形成し、上層には、アルミナと、セリウム（Ce）・ジルコニウム（Zr）・ネオジウム（Nd）複酸化物とを含有させ、下層には、アルミナと、Ce・Zr・Nd複酸化物と、酸化セリウム（セリア）とを含有させるのである。ここで、Ce・Zr・Nd複酸化物及び酸化セリウムは、酸素吸蔵能（OSC：Oxygen Storage Capacity）を有する酸素吸蔵材であり、三元触媒のA/Fウィンドウを広げる機能を有している。そして、上層のアルミナには白金を担持させ、上層の酸素吸蔵材にはロジウムを担持させ、下層のアルミナにはパラジウムを担持させるようにすると、各触媒貴金属をそれぞれ相異なるアルミナ及び酸素吸蔵材に分離して担持させることとなり、異種の触媒貴金属のシタリング及び合金化を防ぐことができ、浄化性能の著しい劣化が回避できる。

30

【特許文献1】特開2003-170047号公報

【発明の開示】

40

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

ところで、前述したように、前記触媒を排気ガスの上流側に設置すると、極めて高温の排気ガスに晒されることとなり、触媒貴金属の浄化性能が劣化するという問題がある。この問題を防止する方法として、酸素吸蔵能を有する前記酸化セリウムに酸化ジルコニウム（ZrO₂）を混ぜて、触媒の耐熱性を向上させることが知られている。しかし、酸化ジルコニウムの添加量を増加させると、それに伴って酸化セリウムの量が少なくなるため、酸素吸蔵能が低下し、その結果触媒の浄化性能が低下するという問題がある。

【0005】

本発明は、エンジン排ガスの高い熱負荷を受け易い触媒、例えばエンジンに近接して配

50

置された触媒や、エンジンに比較的近い位置に配置された床下触媒等における前記のような問題に対処するもので、触媒の耐熱性の向上と酸素吸蔵能の向上とを両立させて、浄化性能の向上を図ることを課題とする。

【課題を解決するための手段】

【0006】

すなわち、前記課題を解決するため、本願の請求項1に記載の発明は、ハニカム担体上に、セリウム、ジルコニウム及びセリウムを除く希土類元素を含む酸素吸蔵材が含有された触媒層が備えられた排気ガス浄化用触媒であって、該触媒層は、上下2層とされており、各層は、 $ZrO_2 / (CeO_2 + ZrO_2 + \text{前記希土類元素酸化物})$ で表される質量比が相異なる少なくとも1種類の酸素吸蔵材を含有しており、下層に含まれる酸素吸蔵材の前記質量比は70質量%以下であると共に、上層に含まれる酸素吸蔵材の前記質量比は、下層に含まれる酸素吸蔵材のそれよりも大きく、かつ、前記上下の各触媒層に含有されている少なくとも1種類の酸素吸蔵材には、それぞれ相異なる1種類の触媒貴金属が担持されていることを特徴とする。

10

【0007】

次に、請求項2に記載の発明は、前記請求項1に記載の排気ガス浄化用触媒において、前記下層には、酸化セリウムと、少なくとも2種類の前記酸素吸蔵材とが含有されていることを特徴とする。

【0009】

また、請求項3に記載の発明は、前記請求項1又は2に記載の排気ガス浄化用触媒において、少なくとも1種類の酸素吸蔵材がアルミナと複合化されていることを特徴とする。

20

【0010】

そして、請求項4に記載の発明は、前記請求項3に記載の排気ガス浄化用触媒において、前記アルミナと複合化された酸素吸蔵材は、高比表面積の別なるアルミナと共に下層に含有されており、該別なるアルミナ及び酸素吸蔵材の両方にパラジウムが担持されていることを特徴とする。

【発明の効果】

【0011】

まず、請求項1に記載の発明によれば、排気ガスの流路に面しておらず上層と比較して熱的に緩和された下層に、前記 $ZrO_2 / (CeO_2 + ZrO_2 + \text{前記希土類元素酸化物})$ の質量比が70質量%以下である酸素吸蔵材を含有させるようにし、高温の排気ガスに晒される上層に、前記下層の酸素吸蔵材より前記質量比が大きい酸素吸蔵材を含有させ、かつ、上下両層に含有されている少なくとも1種類の酸素吸蔵材には、それぞれ相異なる1種類の触媒貴金属を担持させて、触媒貴金属の高分散化を図り、異種金属のシタリング及び合金化の発生を防止するようにしたから、上層における耐熱性の向上と、下層における酸素吸蔵能の向上とを両立させた上で触媒の浄化性能を向上させ、長期に亘って高い浄化性能を維持することが可能となる。

30

【0012】

次に、請求項2に記載の発明によれば、下層に酸化セリウムと、少なくとも2種類の酸素吸蔵材とが含有されているから、広い温度範囲での酸素の吸蔵及び放出を行ってA/Fウィンドウの拡大を図り、下層のみならず上層にも活性酸素を供給し、該活性酸素を触媒貴金属の反応に関与させて、触媒の浄化活性を向上させることが可能となる。

40

【0014】

また、請求項3に記載の発明によれば、少なくとも1種類の酸素吸蔵材がアルミナと複合化されているから、該酸素吸蔵材の比表面積を大きくして、担持されている触媒貴金属の分散性を高めることが可能となり、耐熱性に優れた酸素吸蔵材とすることが可能となる。

【0015】

そして、請求項4に記載の発明によれば、パラジウムがアルミナ及び酸素吸蔵材に分離して担持されているから、該パラジウムの活性サイトを増やして、特に炭化水素や一酸化

50

炭素の高い浄化活性を得ることが可能となる。また、酸素吸蔵材から供給される活性酸素により、パラジウムは良好な酸化状態にコントロールされて（すなわち、パラジウムは、 $\text{Pd} \rightleftharpoons \text{PdO} \rightleftharpoons \text{PdO}_2 \rightleftharpoons \dots$ の生成比率・共存比率が、炭化水素や一酸化炭素の酸化反応に重要な影響を及ぼす要因であるところ、前記生成比率・共存比率が適正化されて）、パラジウムによる炭化水素や一酸化炭素の酸化浄化率が長期に亘って高められる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0016】

図1は、本実施形態に係る三元触媒11を搭載した自動車の火花点火式エンジン1の概略構成図である。すなわち、このエンジン1は、複数の気筒2…2（図は1つのみ例示）を有し、吸気通路3を介して供給された空気と、燃料噴射弁4を介して供給された燃料との混合気が、ピストン5で画成された燃焼室6内において、点火プラグ7による火花点火で爆発燃焼し、その排気ガスが排気通路8を介して大気に放出される。その場合に、排気通路8には触媒コンバータ10が備えられ、該触媒コンバータ10内に本発明に係る三元触媒11が充填されている。ここで、触媒コンバータ10は、エンジン1の始動直後から高い浄化率を達成するように、例えば排気マニホールドの排気合流部に直結する等して、なるべく排気通路8の上流に配置されている。しかし、その結果、三元触媒11は、極めて高温の排気ガスに晒されることとなり、耐熱性対策が必要とされている。

【0017】

〔三元触媒の構成〕

図2に示すように、三元触媒11は、コーゼライト製のハニカム担体11aの排気ガス通路壁に触媒層11bが形成された構成である。触媒層11bは、単層でも、また下側触媒層と上側触媒層とが層状に形成された複数層構造でもよい。図3に示すように、触媒層11bは、白金を担持した第2アルミナと、ロジウムを担持したCe・Zr・Nd複酸化物（その構造は図5を参照して後述する）と、ロジウムを担持した第3アルミナと、Ce・Zr・Nd複酸化物と、パラジウムを担持した第1アルミナと、パラジウムを担持したCe・Zr・La・Y・アルミナ複合化合物（その構造は図6を参照して後述する）と、酸化セリウムと、バインダー（酸化ジルコニウム：ZrO₂）とを含有している。

【0018】

ここで、酸化セリウム、Ce・Zr・Nd複酸化物及びCe・Zr・La・Y・アルミナ複合化合物は、いずれもリーン雰囲気で酸素を吸蔵し、リッチ雰囲気で酸素を放出する酸素吸蔵材として機能する。また、第1～第3アルミナには、熱安定化を図るため、ランタン（La）を4質量%添加している。その場合に、第3アルミナは、第2アルミナの表面を10質量%の酸化ジルコニウムで被覆処理したものであって、これによりロジウムが高温下でアルミナに固溶するのを防止している。そして、第1～第3アルミナは、製造条件の違いにより、ミクロポア（微細孔）の状態が異なって、相異なる比表面積及び相異なる表面塩基性を有している。また、バインダーとして酸化ジルコニウムを用いたのは、触媒層11bの耐熱性の向上を図るためである。

【0019】

〔三元触媒の製法〕

前記三元触媒11の製法はおよそ次の通りである。ただし、触媒層11bを図3のように上下2層の触媒層で構成した場合を例にして説明する。

【0020】

〈下側触媒層の形成〉

ランタンを4質量%添加してなる活性アルミナ粉末（第1アルミナ）に、硝酸パラジウム水溶液を滴下し、500℃で乾燥・焼成することにより、パラジウムを担持した第1アルミナを得る。このパラジウムを担持した第1アルミナと、酸化セリウムと、Ce・Zr・Nd複酸化物と、パラジウムを担持したCe・Zr・La・Y・アルミナ複合化合物（その製法は後述する）と、バインダーとを混合し、これに水を加え、ディスパーサで混合攪拌してスラリーを得る。このスラリーにコーゼライト製ハニカム担体11a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

ラリーを前記担体 1 1 a にコーティングする。しかる後、このハニカム担体 1 1 a を常温から 5 0 0 °C 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 時間保持して乾燥・焼成することにより、下側触媒層を形成する。

【0 0 2 1】

〈上側触媒層の形成〉

ランタンを 4 質量% 添加してなる活性アルミナ粉末（第 2 アルミナ）に、ジニトロジアミン白金硝酸塩の水溶液を滴下し、5 0 0 °C で乾燥・焼成することにより、白金を担持した第 2 アルミナを得る。また、ランタンを 4 質量% 添加し、酸化ジルコニウムを 1 0 質量% 被覆してなる活性アルミナ粉末（第 3 アルミナ）に、硝酸ロジウム水溶液を滴下し、5 0 0 °C で乾燥・焼成することにより、ロジウムを担持した第 3 アルミナを得る。さらに、Ce・Zr・Nd 複酸化物に、硝酸ロジウム水溶液を滴下し、5 0 0 °C で乾燥・焼成することにより、ロジウムを担持した Ce・Zr・Nd 複酸化物を得る。これらの白金を担持した第 2 アルミナと、ロジウムを担持した第 3 アルミナと、ロジウムを担持した Ce・Zr・Nd 複酸化物と、バインダーとを混合し、これに水を加え、ディスパーサで混合攪拌してスラリーを得る。このスラリーに前記のように下側触媒層を形成したコーゼライト製ハニカム担体 1 1 a 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前記担体 1 1 a にコーティングする。しかる後、このハニカム担体 1 1 a を常温から 5 0 0 °C 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 時間保持して乾燥・焼成することにより、上側触媒層を形成する。

【0 0 2 2】

〈パラジウム担持複合化物の製法〉

下側触媒層に含有される、パラジウムを担持した Ce・Zr・La・Y・アルミナ複合化物は、オートクレーブを用いる水熱合成法又は酸アルカリ中和処理による共沈法のいずれによっても調製することができる。共沈法で説明すると、まず、セリウム、ジルコニウム、ランタン、イットリウム（Y）及びアルミニウム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。次に、この硝酸塩混合溶液とアルカリ性溶液（好ましくは 2 8 % アンモニア水）とを室温～8 0 °C で混合して中和処理を行う。この中和処理をディスパーサを用いて行う場合は、その回転数をおよそ 4 0 0 0 r p m 以上 6 0 0 0 r p m 以下とする。また、硝酸塩混合溶液の添加速度は約 5 3 m L / 分、アルカリ性溶液の添加速度は約 3 m L / 分が好ましい。

【0 0 2 3】

この中和処理により白濁した溶液を一昼夜放置し、生成した沈殿ケーキを遠心分離器にかけた後、十分に水洗する。この水洗したケーキを約 1 5 0 °C の温度で乾燥した後、約 6 0 0 °C の温度におよそ 5 時間保持し、次いで、約 5 0 0 °C の温度に 2 時間保持して乾燥・焼成した後、粉碎する。しかる後、得られた粉末に、硝酸パラジウム溶液を加え、蒸発乾固させた後、得られた乾固物を粉碎し、過熱・焼成することにより、パラジウムを担持した Ce・Zr・La・Y・アルミナ複合化物を得る。

【0 0 2 4】

なお、各成分の好ましい組成比は、各成分を酸化物で換算した場合、質量比で、CeO₂ : ZrO₂ : La₂O₃ : Y₂O₃ : Al₂O₃ = 1 1 . 7 : 7 . 7 : 1 . 0 : 0 . 4 : 7 9 . 2 等とする。この場合、ZrO₂ / (CeO₂ + ZrO₂ + La₂O₃ + Y₂O₃) で示される質量比は、3 7 質量% である。

【0 0 2 5】

[実施例]

前記製法に従い、次の構成の三元触媒を製造した（図 4 参照）。なお、担持量は、ハニカム担体の 1 L 当たりの量である。

【0 0 2 6】

〈実施例 1〉

— 下側触媒層 —

・Ce・Zr・Nd 複酸化物：担持量 5.7 g/L
 ・Pd/第1アルミナ：担持量 50.0 g/L (Pd 担持量 0.7 g/L)
 Pd/Ce・Zr・La・Y・アルミナ複合化物：担持量 25.0 g/L (Pd 担持量 0.35 g/L)

酸化セリウム：担持量 5.7 g/L

・ジルコニアバインダー：担持量 8.5 g/L

—上側触媒層—

・Pt/第2アルミナ：担持量 25.5 g/L (Pt 担持量 0.08 g/L)
 ・Rh/Ce・Zr・Nd 複酸化物：担持量 56.0 g/L (Rh 担持量 0.1 g/L)
 ・Rh/第3アルミナ：担持量 17.0 g/L (Rh 担持量 0.04 g/L)

10

ジルコニアバインダー：担持量 11.0 g/L

【0027】

このとき、Ce・Zr・Nd 複酸化物において、 $ZrO_2 / (CeO_2 + ZrO_2 + Nd_2O_3)$ で表される質量比は、それぞれ上層が 80 質量%であり、下層が 67 質量%である。

〈実施例2〉

上層のCe・Zr・Nd 複酸化物における前記質量比について、72 質量%とした他は実施例1と同じとした。

〈実施例3〉

下層において、実施例1と同様に、第1アルミナ及びCe・Zr・La・Y・アルミナ複合化物にPdを担持させた。すなわち、実施例3は、実施例1と同じ触媒材であるが、下層に含むPd用担体について、HC及びCOのライトオフ性能を後述の比較例4と比べるために実施例3としたものである。

20

〈比較例1〉

上層及び下層のCe・Zr・Nd 複酸化物における前記質量比について、両方とも70 質量%とした他は実施例1と同じとした。

〈比較例2〉

上層及び下層のCe・Zr・Nd 複酸化物における前記質量比について、上層を67 質量%とすると共に、下層を80 質量%とした他は実施例1と同じとした。

〈比較例3〉

30

下層のCe・Zr・Nd 複酸化物における前記質量比について、72 質量%とした他は実施例1と同じとした。

〈比較例4〉

下層において、Pdを第1アルミナのみに担持させた他は実施例1と同じとした。

【0028】

ここで、Ce・Zr・Nd 複酸化物は、図5に示すように、ホタル石構造の結晶構造を有するものである(図中「M」は金属原子、「O」は酸素原子を示す)。これに対し、Ce・Zr・La・Y・アルミナ複合化物は、図6に示すように、例えばCe・Zr 複酸化物やCe・Zr・Y 複酸化物あるいは La_2O_3 等がアルミナの表面及び内部に分散された構造を有するものである。

40

【0029】

〈評価テスト1〉

実施例1、2及び比較例1～3について、各触媒を、2% O_2 及び10% H_2O の雰囲気中で、1100℃×24時間の条件で、エージングした後、リグテストにより、各触媒のHC、CO及び NO_x の浄化性能の指標であるT50(℃)及びC500(%)を測定した。

【0030】

リグテストは、前記エージングを施した触媒を直径2.54 cm、長さ5 cmの円筒型に切り出し、これを固定床流通式反応評価装置に取り付けて行なった。模擬排気ガス(=メインストリームガス+変動用ガス)は $A/F = 14.7 \pm 0.9$ とし、模擬排気ガスの

50

触媒への流入量は25 L/分とした。すなわち、 $A/F = 14.7$ の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。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($A/F = 13.8$)へ振らせる場合には H_2 及び CO を用いた。 $A/F = 14.7$ のメインストリームガスの組成は次の通りである。

【0031】

—メインストリームガス—

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

10

【0032】

T_{50} (°C) は、模擬排気ガス温度を漸次上昇させていき、触媒下流で検出されるガスの各成分(HC 、 CO 及び NO_x)濃度が触媒に流入するガスの各成分(HC 、 CO 及び NO_x)濃度の半分になった時点(すなわち浄化率が50%になった時点)の触媒入口ガス温度(ライトオフ温度)であって、触媒の低温浄化性能を表すものである。

【0033】

C_{500} (%) は、触媒入口での模擬排気ガス温度が500°Cであるときのガスの各成分(HC 、 CO 及び NO_x)の浄化率であって、触媒の高温浄化性能を表すものである。

【0034】

次に、実施例1、2及び比較例1～3における T_{50} (°C)及び C_{500} (%)の測定結果を図7に示す。実施例1、2は、比較例1～3と比較して T_{50} 及び C_{500} の値が良好であった。

20

【0035】

まず、比較例1は、前述したように実施例1の構成のうち、上層及び下層において、 $ZrO_2 / (CeO_2 + ZrO_2 + Nd_2O_3)$ で表される質量比を両方とも70質量%としたものであり、比較例1よりも実施例1のほうが、 T_{50} 及び C_{500} の値がともに良好であった。このことから、実施例1のように、上層における前記質量比が70質量%以上であると共に、下層における前記質量が70質量%以下である必要があることがわかる。

【0036】

次に、比較例2は、実施例1の構成のうち、上層における前記質量比の80質量%と、下層における前記質量比の67質量%とを逆にしたものであり、前記比較例1よりもさらに T_{50} 及び C_{500} の値が低下している。これは、上層で ZrO_2 の添加量が少なくなると耐熱性が低下し、下層で CeO_2 の量が少なくなると酸素吸蔵能が低下することで、 $Ce \cdot Zr \cdot Nd$ 複酸化物に担持されている Pd の浄化性能が低下するからである。

30

【0037】

また、比較例3は、実施例1の構成のうち、下層における前記質量比の67質量%を72質量%に変えたものであり、 T_{50} 及び C_{500} の値が比較例1よりは改善したものの実施例1より低い値となった。これは、下層の酸素吸蔵材のうち、比較的低温から作用する $Ce \cdot Zr \cdot Nd$ 複酸化物中に CeO_2 が少ないため酸素吸蔵能が低下し、該複酸化物に担持されている Pd の浄化性能が低下するためである。

40

【0038】

そして、実施例2は、実施例1の構成のうち、上層における前記質量比の80質量%を72質量%に変えたものであり、 T_{50} 及び C_{500} の値が前記比較例1よりも改善して前記実施例1に近い値となった。これは、比較例1と較べて、下層の酸素吸蔵材のうち、比較的低温から作用する $Ce \cdot Zr \cdot Nd$ 複酸化物中の ZrO_2 及び CeO_2 の量が適量となって耐熱性及び酸素吸蔵能がバランスし、該複酸化物に担持されている Pd の浄化性能が向上するためである。また、上層においても同様に、複酸化物中の ZrO_2 及び CeO_2 の量が適量となって耐熱性及び酸素吸蔵能がバランスするようになり、該複酸化物に担持されている Rh の浄化性能が比較例1～3より向上するようになる。

50

【0039】

以上の結果から、排気ガスの流路に面しておらず上層と比較して熱的に緩和された下層に、前記 $ZrO_2 / (CeO_2 + ZrO_2 + Nd_2O_3)$ で表される質量比が70質量%以下である $Ce \cdot Zr \cdot Nd$ 複酸化物を含有させるようにし、高温の排気ガスに晒される上層に、前記下層の $Ce \cdot Zr \cdot Nd$ 複酸化物より前記質量比が大きい $Ce \cdot Zr \cdot Nd$ 複酸化物を含有させるようにしたから、該上層における耐熱性の向上と、下層における酸素吸蔵能の向上とを両立させた上で触媒貴金属であるPd及びRhの浄化性能を向上させ、長期に亘って高い浄化性能を維持することが可能となる。

【0040】

なお、耐熱性と酸素吸蔵材とのバランスから、下層における前記質量比は、少なくとも50質量%程度が必要と考えられる。

10

【0041】

次に、上層及び下層の各酸素吸蔵材のエージング後における温度と酸素放出量との関係を図8に示す。

【0042】

図8からわかるように、下層には、 CeO_2 と、 $Ce \cdot Zr \cdot Nd$ 複酸化物及び $Ce \cdot Zr \cdot La \cdot Y$ ・アルミナ複合化物との2種類の酸素吸蔵材とが含有されているから、広い温度範囲での酸素の放出を行うことが可能となり、A/Fウィンドウの拡大を図り、下層のみならず上層にも活性酸素を供給し、該活性酸素を触媒貴金属の反応に関与させて、触媒の浄化活性を向上させることが可能となる。

20

【0043】

そして、上層及び下層の各酸素吸蔵材と第1アルミナとのエージング前後における比表面積を図9に示す。なお、該図9のエージングの条件は、大気中で1100℃、24時間とする。

【0044】

図9から、下層に含有されている酸素吸蔵材のうち、 $Ce \cdot Zr \cdot La \cdot Y$ ・アルミナ複合化物はエージングの前後において比表面積の値が大きいことがわかる。該 $Ce \cdot Zr \cdot La \cdot Y$ ・アルミナ複合化物は、アルミナと複合化されることで、比表面積の値が大きくなって、触媒貴金属として担持されているPdの分散性を高めることが可能となり、耐熱性に優れた酸素吸蔵材とすることが可能となる。

30

【0045】

〈評価テスト2〉

次に、前記評価テスト1と同じ条件の下でリグテストを行い、実施例3及び比較例4について、HC及びCOのT50(℃)を測定した。その測定結果を図10に示す。

【0046】

図10からわかるように、実施例3のほうが比較例4よりもHC及びCOの両方についてT50の値が良好であった。これは、実施例3では、Pdが第1アルミナ及び $Ce \cdot Zr \cdot La \cdot Y$ ・アルミナ複合化物に分離して担持されているから、該Pdの活性サイトが増えて、特にHCやCOの高い浄化活性を得られるためである。

【0047】

また、酸素吸蔵材である $Ce \cdot Zr \cdot La \cdot Y$ ・アルミナ複合化物から供給される活性酸素により、Pdは良好な酸化状態にコントロールされて(すなわち、Pdは、 $Pd \rightleftharpoons PdO \rightleftharpoons PdO_2 \rightleftharpoons \dots$ の生成比率・共存比率が、炭化水素や一酸化炭素の酸化反応に重要な影響を及ぼす要因であるところ、前記生成比率・共存比率が適正化されて)、HCやCOの酸化浄化率が長期に亘って高められるからである。

40

【0048】

なお、下層において、Pdが、第1アルミナ及び $Ce \cdot Zr \cdot La \cdot Y$ ・アルミナ複合化物に担持され、上層において、Rhが、第3アルミナ及び $Ce \cdot Zr \cdot Nd$ 複酸化物に担持されると共に、Ptが第2アルミナに担持されるようにしたから、触媒貴金属の高分散化を図り、これらの異種金属間のシンタリング及び合金化の発生を防止することが可能

50

となり、触媒の高い浄化性能を維持することが可能となる。

【産業上の利用可能性】

【0049】

以上、具体例を挙げて詳しく説明したように、本発明は、エンジン排ガスの高い熱負荷を受け易い触媒、例えばエンジンに近接して配置された触媒や、エンジンに比較的近い位置に配置された床下触媒等において、触媒の耐熱性の向上と酸素吸蔵能の向上とを両立させて、浄化性能の向上を図ることができるもので、自動車の排気ガス浄化の技術分野において幅広い産業上の利用可能性を有する。

【図面の簡単な説明】

【0050】

10

【図1】本発明の最良の実施形態に係る三元触媒を搭載した自動車の火花点火式エンジンの概略構成図である。

【図2】前記三元触媒の構成を示す斜視図及び部分拡大図である。

【図3】実施例1の触媒層の構成を示す模式図である。

【図4】前記実施例1の触媒層の構成の詳細表である。

【図5】Ce・Zr・Nd複酸化物の結晶構造を示す図である。

【図6】Ce・Zr・La・Y・アルミナ複合化物の構造を示す拡大図である。

【図7】実施例1、2及び比較例1～3におけるT50及びC500の測定結果を示す表である。

【図8】上層及び下層の各酸素吸蔵材について、温度と酸素放出量との関係を示す表である。

20

【図9】下層の第1アルミナと、上層及び下層の各酸素吸蔵材とにおけるエージング前後の比表面積を示す表である。

【図10】実施例3及び比較例4におけるHC及びCOのT50（℃）の測定結果を示す表である。

【図11】特許文献1に開示の触媒層の構成を示す模式図である。

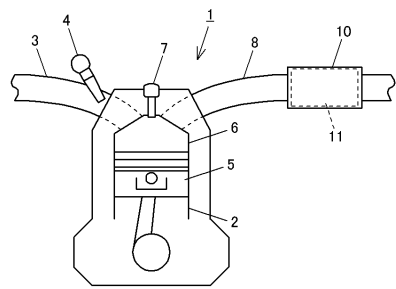
【符号の説明】

【0051】

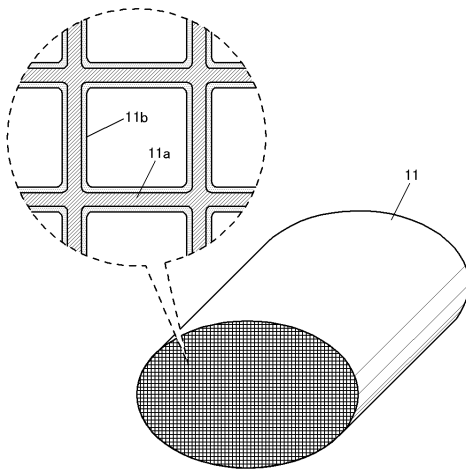
1 エンジン
10 触媒コンバータ
11 三元触媒（排気ガス浄化用触媒）
11a ハニカム担体
11b 触媒層

30

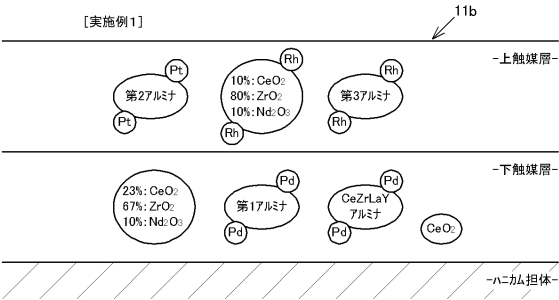
【図 1】



【図 2】



【図 3】

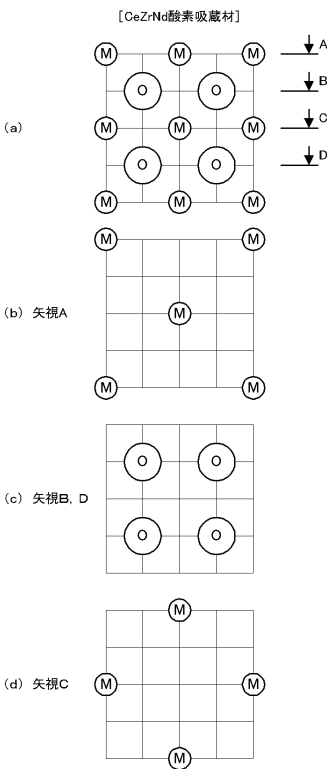


【図 4】

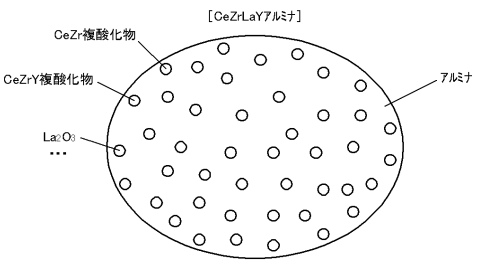
●実施例1の詳細

	構成材名称	構成材の原料	構成材の含有量 (g/L)	貴金属の原料	貴金属の担持量 (g/L)
上層	バインダー (ZrO ₂)	硝酸ジルコニル	11.0		
	第27アルミナ	La4%含有アルミナ	25.5	ジニトロシアンPt溶液	0.08
	第37アルミナ	第27アルミナに10質量%のZrO ₂ を被覆した粉末	17.0	硝酸Rh溶液	0.04
	CeZrNd酸素吸蔵材	10%CeO ₂ , 80%ZrO ₂ , 10%Nd ₂ O ₃ (質量比)	56.0	硝酸Rh溶液	0.1
下層	バインダー (ZrO ₂)	硝酸ジルコニル	8.5		
	CeO ₂	CeO ₂	5.7		
	CeZrNd酸素吸蔵材	23%CeO ₂ , 67%ZrO ₂ , 10%Nd ₂ O ₃ (質量比)	5.7		
	第17アルミナ	La4%含有アルミナ	50.0	硝酸Pd溶液	0.7
	CeZrLaYアルミナ	CeZrLaYアルミナ	25.0	硝酸Pd溶液	0.35

【図 5】



【図 6】



【図 7】

	CeZrNd組成 (下層)	Rh/CeZrNd組成 (上層)	T50 (NO _x)	C500 (NO _x)
実施例1	23Ce67Zr10Nd	10Ce80Zr10Nd	303	87.8
実施例2	23Ce67Zr10Nd	18Ce72Zr10Nd	305	88.0
比較例1	20Ce70Zr10Nd	20Ce70Zr10Nd	313	81.0
比較例2	10Ce80Zr10Nd	23Ce67Zr10Nd	320	79.5
比較例3	18Ce72Zr10Nd	10Ce80Zr10Nd	308	84.0

【図 8】

各酸素吸蔵材の温度と酸素放出量との関係

酸素吸蔵能データ(Aging後) ($\mu\text{mol/g-cat}$)

	下層			上層
Temp (°C)	CeO ₂	23Ce67Zr10Nd	CeZrLaY- アルミナ	10Ce80Zr10Nd
300	—	—	2.0	10.0
350	—	—	27.2	25.5
400	—	2.0	33.8	32.2
450	—	11.0	34.0	36.2
500	1.0	18.6	36.2	38.3
600	12.5	30.5	38.5	41.2
700	28.6	33.5	40.3	43.2
800	33.2	35.4	41.0	44.1

Aging条件: 大気中 1100°C × 24時間

【図 9】

Aging前後の比表面積(BET値)

	下層				上層
	La- 第1アルミナ	CeO ₂	23Ce67Zr 10Nd	CeZrLaY- アルミナ	10Ce80Zr 10Nd
Fresh	165	140	70	96	58
Aged	102	2.4	5.0	61	17

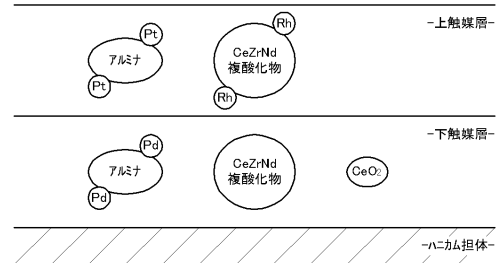
Aging条件: 大気中 1100°C × 24時間

【図 10】

	Pd担持物(下層)	T50(HC)	T50(CO)
実施例3	Pd/La-第1アルミナ+Pd/CeZrLaY-アルミナ	322	324
比較例4	Pd/La-第1アルミナ	330	333

$$\text{ZrO}_2 / (\text{CeO}_2 + \text{ZrO}_2 + \text{La}_2\text{O}_3) \times 100 = 35\text{mass\%}$$

【図 11】



フロントページの続き

- (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 川端 久也
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
- (72)発明者 高見 明秀
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 川本 智彦
神奈川県横浜市都筑区仲町台 3 丁目 1 2 番 3 号 東京濾器株式会社内
- (72)発明者 藤田 克幸
神奈川県横浜市都筑区仲町台 3 丁目 1 2 番 3 号 東京濾器株式会社内
- (72)発明者 徳山 正
神奈川県横浜市都筑区仲町台 3 丁目 1 2 番 3 号 東京濾器株式会社内

審査官 佐藤 哲

- (56)参考文献 特開 2 0 0 1 - 0 7 0 7 9 2 (J P, A)
特開 2 0 0 3 - 1 7 0 0 4 7 (J P, A)
特開 2 0 0 0 - 3 1 2 8 2 5 (J P, A)
特開平 0 6 - 0 4 7 2 7 9 (J P, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
- | | | | |
|---------|-----------|---|-----------|
| B 0 1 J | 2 1 / 0 0 | — | 3 8 / 7 4 |
| B 0 1 D | 5 3 / 9 4 | | |
| F 0 1 N | 3 / 1 0 | | |