

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号

特許第7084190号

(P7084190)

(45)発行日 令和4年6月14日(2022.6.14)

(24)登録日 令和4年6月6日(2022.6.6)

(51)国際特許分類

F I

B 0 1 J	23/63	(2006.01)	B 0 1 J	23/63	A Z A B
B 0 1 J	37/02	(2006.01)	B 0 1 J	37/02	3 0 1 L
B 0 1 J	35/04	(2006.01)	B 0 1 J	37/02	1 0 1 D
B 0 1 D	53/94	(2006.01)	B 0 1 J	35/04	3 0 1 L
			B 0 1 D	53/94	2 4 5

請求項の数 2 (全17頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2018-72834(P2018-72834)
 (22)出願日 平成30年4月5日(2018.4.5)
 (65)公開番号 特開2019-181339(P2019-181339
 A)
 (43)公開日 令和1年10月24日(2019.10.24)
 審査請求日 令和2年11月12日(2020.11.12)

(73)特許権者 000003207
 トヨタ自動車株式会社
 愛知県豊田市トヨタ町1番地
 (73)特許権者 000104607
 株式会社キャタラー
 静岡県掛川市千浜7800
 (74)代理人 110002572
 特許業務法人平木国際特許事務所
 (72)発明者 鈴木 宏昌
 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 齊藤 良典
 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 大橋 達也

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 排ガス浄化用触媒

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

基材と、該基材の表面に形成された触媒コート層とを備える排ガス浄化用触媒の製造方法であって、

排ガスに接触する触媒コート層の上層を、以下の工程：

(a) R h 及び P d と担体とを含むスラリーを用いてコート層を形成する工程；及び

(b) 工程(a)で形成したコート層に P d を含有する水溶液を吸水させて前記コート層の他の部位より相対的に P d 濃度が高い P d 最表面層を形成する工程

を含む方法により形成することを含み、

P d 最表面層に含有される P d の 6 5 質量%以上が、基材表面に相対的に遠い P d 最表面層の表面から上層の厚さ 5 0 % までの層に存在し、

上層において、R h に対する P d の質量比 (P d / R h) が 0 . 5 以上 4 . 0 以下であり、かつ

上層において下記式 (1) :

$$0 . 4 5 \quad B / (A + B) \quad 0 . 9 5 \quad \cdots \text{式 (1)}$$

(式中、A は工程 (a) において担体に担持された P d 量を表し、B は工程 (b) において前記コート層に吸水担持された P d 量を表す)

が満たされている、上記方法。

【請求項2】

工程 (b) において、工程 (a) で形成したコート層に、p H が 1 以上かつ 2 以下である

パラジウム塩又はパラジウム錯体を含有する水溶液を吸水させてPd最表面層を形成する、請求項1に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、排ガス浄化用触媒及び排ガス浄化用触媒の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

自動車の排ガス浄化用触媒は、エンジンから排出される排気ガスに含まれる炭化水素（HC）及び一酸化炭素（CO）を酸化して水及び二酸化炭素に、窒素酸化物（NO_x）を還元して窒素に、それぞれ変換する。このような触媒活性を有する排ガス浄化用触媒（以下、「三元触媒」とも記載する）としては、通常は、パラジウム（Pd）、ロジウム（Rh）及び白金（Pt）等の触媒貴金属の粒子を含有する触媒層を、耐熱性の基材に被覆した貴金属担持触媒が使用される。

10

【0003】

将来の触媒開発では、特にA/Fがリッチであり、低体格化に伴う高SV領域においてHC浄化を向上させることが望まれており、HCに特化した触媒が求められている。

【0004】

例えば、特許文献1には、基材と、該基材の表面に形成された触媒コート層と、を備える排ガス浄化用触媒であって、前記触媒コート層は、前記基材表面に近い方を下層とし相対的に遠い方を上層とする上下層を有する積層構造に形成されており、前記触媒コート層は、貴金属触媒としてRhとPdとを備えており、前記触媒コート層は、担体として酸素吸蔵能を有するOSC材を備えており、前記Rhは、前記触媒コート層の上層に配置されており、前記Pdは、前記触媒コート層の上層と下層の双方に配置されており、前記上層及び下層において、前記Pdの少なくとも一部は前記OSC材に担持されており、前記下層に配置されたPdに対する前記上層に配置されたPdの質量比が、0.4以下である、排ガス浄化用触媒が開示されている。特許文献1に記載の排ガス浄化用触媒によれば、NO_x浄化能を低下させることなく、触媒全体のOSC能を効果的に向上できるとされている。しかしながら、上層においてPdとRhとが均一に配置されていると上層でのPdのHC浄化能を十分に活用しきれないという問題があった。

20

30

【0005】

よって、上記のような排ガス浄化用触媒において、NO_x浄化能を維持しつつ広い温度領域でHC浄化能を向上させることが望まれていた。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【文献】特開2013-136032号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

それ故、本発明は、広い温度領域でHC浄化能が向上された排ガス浄化用触媒を提供することを目的とする。

40

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明者らは、上記課題を解決するための手段を種々検討した結果、触媒上層においてPdを特定の配置とし、触媒上層におけるPd/Rh比率を特定の範囲とし、さらに担体に担持されたPdと上層に吸水担持されたPdとを特定の関係式を満たす量で配置することにより、広い温度領域でHC浄化能を向上させることができることを見出し、本発明を完成した。

【0009】

50

すなわち、本発明の要旨は以下の通りである。

[1] 基材と、該基材の表面に形成された触媒コート層とを備える排ガス浄化用触媒であって、

排ガスに接触する触媒コート層の上層が、R h 及び P d と担体とを含有し、

上層が、上層の他の部位より相対的に P d 濃度が高い P d 最表面層を含み、

P d 最表面層に含有される P d の 6 5 質量%以上が、基材表面に相対的に遠い P d 最表面層の表面から上層の厚さ 5 0 % までの層に存在し、

上層において、R h に対する P d の質量比 (P d / R h) が 0 . 5 以上 7 . 0 以下であり、かつ

上層において下記式 (1) :

$$0 . 4 5 \leq B / (A + B) \leq 0 . 9 5 \quad \cdots \text{式 (1)}$$

(式中、A は担体に担持された P d 量を表し、B は上層に吸水担持された P d 量を表す) が満たされている、上記排ガス浄化用触媒。

[2] 基材と、該基材の表面に形成された触媒コート層とを備える排ガス浄化用触媒の製造方法であって、

排ガスに接触する触媒コート層の上層を、以下の工程 :

(a) R h 及び P d と担体とを含むスラリーを用いて触媒コート層を形成する工程 ; 及び

(b) 工程 (a) で形成した触媒コート層に P d を含有する水溶液を吸水させて上層の他の部位より相対的に P d 濃度が高い P d 最表面層を形成する工程

を含む方法により形成することを含み、

P d 最表面層に含有される P d の 6 5 質量%以上が、基材表面に相対的に遠い P d 最表面層の表面から上層の厚さ 5 0 % までの層に存在し、

上層において、R h に対する P d の質量比 (P d / R h) が 0 . 5 以上 7 . 0 以下であり、かつ

上層において下記式 (1) :

$$0 . 4 5 \leq B / (A + B) \leq 0 . 9 5 \quad \cdots \text{式 (1)}$$

(式中、A は工程 (a) において担体に担持された P d 量を表し、B は工程 (b) において上層に吸水担持された P d 量を表す)

が満たされている、上記方法。

【発明の効果】

【 0 0 1 0 】

本発明による排ガス浄化用触媒は広い温度領域で H C 浄化能が向上されている。本発明による排ガス浄化用触媒の製造方法によれば、広い温度領域で H C 浄化能に優れる排ガス浄化用触媒が得られる。

【図面の簡単な説明】

【 0 0 1 1 】

【図 1】図 1 は、本願発明の一実施形態を示す図である。

【図 2】図 2 は、耐久試験後の実施例 1 - 3 及び比較例 1 - 4 の触媒についての 4 5 0 での H C 浄化率を示す図である。

【図 3】図 3 は、耐久試験後の実施例 1 - 3 及び比較例 1 - 4 の触媒についての 5 0 0 での H C 浄化率を示す図である。

【図 4】図 4 は、耐久試験後の実施例 1 - 3 及び比較例 1 - 4 の触媒についての 4 5 0 での N O x 浄化率を示す図である。

【図 5】図 5 は、耐久試験後の実施例 1 - 3 及び比較例 1 - 4 の触媒についての 5 0 0 での N O x 浄化率を示す図である。

【発明を実施するための形態】

【 0 0 1 2 】

以下、本発明の好ましい実施形態について詳細に説明する。本明細書では、適宜図面を参照して本発明の特徴を説明する。図面では、明確化のために各部の寸法及び形状を誇張しており、実際の寸法及び形状を正確に描写してはいない。それ故、本発明の技術的範囲は

10

20

30

40

50

、これら図面に表された各部の寸法及び形状に限定されるものではない。

【0013】

本発明は、排気ガス浄化用触媒に関する。具体的には、本発明は、基材と、該基材の表面に形成された触媒コート層とを備える排気ガス浄化用触媒に関し、排ガスに接触する触媒コート層の上層が、Rh及びPdと担体とを含有し、上層が、上層の他の部位より相対的にPd濃度が高いPd最表面層を含み、Pd最表面層に含有されるPdの65質量%以上が、基材表面に相対的に遠いPd最表面層の表面から上層の厚さ50%までの層に存在し、上層において、Rhに対するPdの質量比(Pd/Rh)が0.5以上7.0以下であり、かつ上層において下記式(1)：

$$0.45 \leq B / (A + B) \leq 0.95 \quad \dots \text{式(1)}$$

(式中、Aは担体に担持されたPd量を表し、Bは上層に吸水担持されたPd量を表す)が満たされていることを特徴とする(以下、本発明の触媒ともいう)。本発明者らは、上層において担持形態の異なるPdを特定の式を満たす量(質量比)で配置することにより、NOx浄化能を低下させることなく広い温度領域でHC浄化能を向上させることができることを見出した。

【0014】

本発明の触媒の一実施形態の構成を示す模式図を図1に示す。本発明の触媒1は、基材10と、該基材の表面に形成された触媒コート層11とを備える。触媒コート層11は、排ガスに接触する触媒コート層の上層(第1層)13、第2層12、及び第3層15を含む。上層13は、上層の他の部位より相対的にPd濃度が高いPd最表面層14を含む。

【0015】

本発明の触媒は、基材と、該基材の表面に形成された触媒コート層とを備える。基材は、ハニカム、ペレット又は粒子の形態であることが好ましく、ハニカムの形態のモノリス基材であることがさらに好ましい。また、基材は、コーゼライト等の耐熱性無機物又は金属を含有することが好ましい。上記の特徴を有する基材を用いることにより、高温条件下でも高い排気ガス浄化能力を発揮することができる。排ガス流れに沿った方向の基材の長さ(基材長)は、所望の触媒性能を得る観点から、好ましくは50~160mmである。尚、本明細書において「基材容量1リットル当たり」とは、基材の純体積にセル通路の容積も含めた全体の高容積1L当たりをいう。以下の説明において(g/L)と記載しているものについては、基材の体積1リットルに含まれる量(担持密度)を示すものである。

【0016】

本発明の触媒において、触媒コート層は、排ガスに接触する上層を含む。触媒コート層は、上層の他に基材表面に相対的に近い位置に一層以上の層を有していてもよい。本明細書においては、上層を第1層、さらに下層に一層以上の層を有している場合、基材表面に遠い方から第2層、第3層・・といい、これらをまとめて単に下層ともいう。各層は、隣接する層とは異なる組成を有することが好ましい。また、各層は、必ずしも排ガス浄化用触媒の基材全体にわたって均一でなくてもよい。触媒コート層の上層は、ガスとの接触の観点から、上流側の端部から下流方向に30mm以上基材全長以下の範囲に形成されていることが好ましい。

【0017】

本発明の触媒において、触媒コート層の上層は、Rh及びPdと担体とを含有する。触媒コート層の上層は、Rh及びPdの性能を損なわない程度に他の貴金属、例えば、白金(Pt)、ルテニウム(Ru)、イリジウム(Ir)及びオスミウム(Os)等を含んでもよい。Pd及びPtは主として一酸化炭素(CO)及び炭化水素(HC)の浄化性能(酸化浄化能)に寄与する。Rhは主としてNOxの浄化性能(還元浄化能)に寄与する。

【0018】

本発明の触媒において、触媒コート層の上層は、上層の他の部位より相対的にPd濃度が高いPd最表面層を含む。Pd最表面層の幅は上層の幅以下であればよい。尚、触媒層の「幅」とは、排ガス流れに沿った方向の触媒層の「長さ」のことをいう。触媒コート層の上層におけるPd最表面層は、HC浄化活性を高める観点から、好ましくは上流側の端部

10

20

30

40

50

から下流方向に30mm以上基材全長以下の範囲に形成されている。

【0019】

本発明の触媒は、十分な触媒活性を得る観点から、Pd最表面層に含有されるPdの65質量%以上、好ましくは80質量%以上、さらに好ましくは85質量%以上が基材表面に相対的に遠いPd最表面層の表面から上層の厚さ50%までの層（表面層）に存在する。表面層に存在するPdの割合は、FE-EPMAでPd最表面層が存在する部分の触媒コート層を観察し、触媒コート層断面の厚さ方向に対してPdのライン分析を行い、Pd最表面層にあるPd量と、表面から上層の厚さ50%までの範囲にあるPd量を積算することにより得た上層の上半分にあるPd量とを比較することで、表面層に存在するPdの割合を算出することができる。この割合の数値は、Pd最表面層の厚さが、上層の厚さの50%（表面層）の厚さより薄い場合は100%となり、Pd最表面層の厚さが、上層の厚さの50%（表面層）の厚さより厚い場合は100%未満となる。例えば下記[II-1・物性評価]に記載した方法により測定することができる。ここで、「Pd最表面層に含有されるPd」は、Pd最表面層の形成時に添加したPd及び上層形成時に添加したPdの内Pd最表面層中に存在するPdを意味する。上層におけるPd最表面層及び上層におけるPd最表面層以外の部分とは上層のコート材の元素及びPd分布をFE-EPMAにて測定し、上層の深さと上層に含まれるPdの深さを特定することにより区別することができる。

10

【0020】

上記上層に含まれるPdの含有量は、十分な触媒活性を得る観点から、基材容量に対して、好ましくは0.025g/L~1.5g/L、さらに好ましくは0.05g/L~0.8g/Lである。上記Pd最表面層に含まれるPdの含有量は、十分な触媒活性を得る観点から、好ましくは0.016g/L~0.975g/L、さらに好ましくは0.03g/L~0.52g/Lである。

20

【0021】

本発明の触媒は、NOx浄化能を低下させることなく広い温度領域でHC浄化能を向上させる観点から、上層において下記式(1)：

$$0.45 \frac{B}{A+B} \geq 0.95 \quad \dots \text{式(1)}$$

(式中、Aは担体に担持されたPd量を表し、Bは上層に吸水担持されたPd量を表す)が満たされている。Aで表される「担体に担持されたPd量」は、具体的には後述する本発明の排ガス浄化用触媒の製造方法における工程(a)において用いるスラリーに含まれるPdの全量を意味し(以下、均一Pd量ともいう)、スラリーの材料として担体に予め直接担持されたPd、及び担体とは別個にスラリーに添加されるPdのいずれも含むものとする。Bで表される「吸水担持されたPd量」は、具体的には本発明による排ガス浄化用触媒の製造方法における工程(b)において担持されたPd量(以下、表層Pd量ともいう)を意味する。本発明の触媒は、上記観点から式(1)において、 $0.45 \frac{B}{A+B} \geq 0.80$ であることが好ましい。

30

【0022】

また、本発明の触媒は、十分な触媒活性を得る観点から、触媒コート層の上層において、Rhに対するPdの質量比(Pd/Rh)が0.5以上7.0以下であり、好ましくは0.5以上6.4以下であり、さらに好ましくは0.5以上4.0以下である。触媒のガス当りのよい上層においてPdをRhに対して特定量配置することでHC浄化能を向上させることができる。Rhに対するPdの質量比(Pd/Rh)は、上層に担持したPd(均一Pdと表層Pdとの合計量)と上層に担持したRhの比率により算出することができる。例えば下記[II-1・物性評価]に記載した方法により測定することができる。

40

【0023】

上記上層に含まれる担体としては、通常の排ガス浄化用触媒に使用することができるものであれば特に制限されずに用いることができ、酸化アルミニウム(Al₂O₃、アルミナ)、酸化セリウム(CeO₂、セリア)、酸化ジルコニウム(ZrO₂、ジルコニア)、酸化珪素(SiO₂、シリカ)、酸化イットリウム(Y₂O₃、イットリア)及び酸化ラ

50

ンタン (La_2O_3 、ランタナ) 及び酸化ネオジム (Nd_2O_3) 等の金属酸化物、ならびにこれらの固溶体又は複合酸化物が挙げられる。金属酸化物は2種以上を組み合わせ用いてもよい。例えば、特開2013-136032号公報に記載されるような酸素吸蔵能を有するOSC材を担体として用いることが好ましい。OSC材は、排ガスの空燃比がリーンであるとき(すなわち酸素過剰側の雰囲気)には排ガス中の酸素を吸蔵し、排ガスの空燃比がリッチであるとき(すなわち燃料過剰側の雰囲気)には吸蔵されている酸素を放出するという働きをする。このようなOSC材としては、例えば、酸化セリウム(セリア: CeO_2) や該セリアを含む複合酸化物(例えば、セリア-ジルコニア複合酸化物(CeO_2 - ZrO_2 複合酸化物)等が挙げられる。上層に含まれる担体はジルコニア(ZrO_2) 及び/又はアルミナ(Al_2O_3) を含むことが好ましい。 ZrO_2 に担持されたRhは、排ガス中のHCから水素改質反応によって水素を発生させる。この水素の還元力によって排ガス中の NO_x がよりよく浄化される。 Al_2O_3 は、 ZrO_2 複合酸化物に比べて比表面積が大きく、かつ耐久性(特に耐熱性)が高い。そのため、 Al_2O_3 にRhを担持させることにより、担体全体としての熱安定性が向上するとともに、担体全体に適量のRhを担持させることができる。上層に含まれる担体は、多孔質であり、且つ、耐熱性に優れた金属酸化物を含むことが好ましい。

10

【0024】

本発明の触媒において、上層よりさらに下層に一層以上の層を有している場合(以下、まとめて下層という)、触媒コート層の下層は、Pd、Pt及びRhから選択される少なくとも1種の貴金属と担体とを含有することができる。触媒コート層の下層は、Pd、Pt又はRhの性能を損なわない程度に他の貴金属、例えば、ルテニウム(Ru)、イリジウム(Ir)及びオスミウム(Os)等を含んでいてもよい。Pd及びPtは主として酸化炭素(CO)及び炭化水素(HC)の浄化性能(酸化浄化能)に寄与する。Rhは主として NO_x の浄化性能(還元浄化能)に寄与する。

20

【0025】

上記下層に含まれる担体としては、通常の排ガス浄化用触媒に使用することができるものであれば特に制限されずに用いることができ、酸化アルミニウム(Al_2O_3 、アルミナ)、酸化セリウム(CeO_2 、セリア)、酸化ジルコニウム(ZrO_2 、ジルコニア)、酸化珪素(SiO_2 、シリカ)、酸化イットリウム(Y_2O_3 、イットリア)及び酸化ランタン(La_2O_3 、ランタナ)及び酸化ネオジム(Nd_2O_3)等の金属酸化物、ならびにこれらの固溶体又は複合酸化物が挙げられる。金属酸化物は2種以上を組み合わせ用いてもよい。例えば、特開2013-136032号公報に記載されるような酸素吸蔵能を有するOSC材を担体として用いることが好ましい。OSC材は、排ガスの空燃比がリーンであるとき(すなわち酸素過剰側の雰囲気)には排ガス中の酸素を吸蔵し、排ガスの空燃比がリッチであるとき(すなわち燃料過剰側の雰囲気)には吸蔵されている酸素を放出するという働きをする。このようなOSC材としては、例えば、酸化セリウム(セリア: CeO_2) や該セリアを含む複合酸化物(例えば、セリア-ジルコニア複合酸化物(CeO_2 - ZrO_2 複合酸化物)等が挙げられる。下層にPdが含まれる場合、担体にバリウム(Ba)が添加されてもよい。下層の担体にBaを添加することにより、PdのHC被毒が抑えられ、触媒活性の向上が図られる。また、Pd等の貴金属を担持することから比表面積の高い材料を用いることが好ましい。下層にRhが含まれる場合、担体はジルコニア(ZrO_2) 及び/又はアルミナ(Al_2O_3) を含むことが好ましい。 ZrO_2 に担持されたRhは、排ガス中のHCから水素改質反応によって水素を発生させる。この水素の還元力によって排ガス中の NO_x がよりよく浄化される。 Al_2O_3 は、 ZrO_2 複合酸化物に比べて比表面積が大きく、かつ耐久性(特に耐熱性)が高い。そのため、 Al_2O_3 にRhを担持させることにより、担体全体としての熱安定性が向上するとともに、担体全体に適量のRhを担持させることができる。

30

40

【0026】

上記下層に含まれるPd、Pt及びRhから選択される少なくとも1種の貴金属の含有量の合計は、十分な触媒活性を得られる限り特に制限されず、必要に応じた量を添加するこ

50

とができる。

【0027】

本発明は、基材と、該基材の表面に形成された触媒コート層とを備える排ガス浄化用触媒の製造方法にも関し、排ガスに接触する触媒コート層の上層を、以下の工程：(a) Rh及びPdと担体とを含むスラリーを用いて触媒コート層を形成する工程；及び(b)工程(a)で形成した触媒コート層にPdを含有する水溶液を吸水させて上層の他の部位より相対的にPd濃度が高いPd最表面層を形成する工程を含む方法により形成することを含み、Pd最表面層に含有されるPdの65質量%以上が、基材表面に相対的に遠いPd最表面層の表面から上層の厚さ50%までの層に存在し、上層において、Rhに対するPdの質量比(Pd/Rh)が0.5以上7.0以下であり、かつ上層において下記式(1)：

$$0.45 \leq B / (A + B) \leq 0.95 \quad \cdots \text{式(1)}$$

(式中、Aは工程(a)において担体に担持されたPd量を表し、Bは工程(b)において上層に吸水担持されたPd量を表す)が満たされていることを特徴とする(以下、本発明の製造方法ともいう)。本発明の製造方法によれば、式(1)を満たす量(質量比)でPdを担持する工程(a)及び(b)を含むことにより、NOx浄化能を低下させることなく広い温度領域でHC浄化能が向上された排ガス浄化用触媒を得ることができる。本発明の製造方法は本発明の触媒の製造に適しており、別段の記載がない限り、各構成要件の好ましい態様は本発明の触媒について上述した記載を引用するものとする。

【0028】

上記工程(a)において、Rh及びPdと担体とを含むスラリーを基材表面又は下層表面にコーティングして触媒コート層を形成する。スラリーは、担体粉末に予めPd等を直接担持した触媒粉末を含むものであってもよい。担体にPdを担持させる方法としては特に制限されない。例えば、担体粉末を、パラジウム塩(例えば硝酸塩)やパラジウム錯体(例えば、テトラアンミン錯体)を含有する水溶液に含浸させる方法が挙げられる。上層をコーティングにより形成するプロセスにおいて、下層の表面にスラリーを適当に密着させるため、スラリーにはバインダーを含有させることが好ましい。バインダーとしては、例えばアルミナゾル、シリカゾル等の使用が好ましい。スラリーの粘度は、該スラリーが基材(例えばハニカム基材)のセル内へ容易に流入し得るように適宜調整するとよい。

【0029】

上記上層の成形量(コート量)は特に制限されないが、例えば、基材容量1リットル当たり、20g~200g程度であることが好ましい。上層の成形量(コート量)をこのような範囲とすることにより、担持されているRh及びPdの粒成長を防ぎ、また、基材のセル内を排気ガスが通過する際の圧力損失の上昇を防ぐことができる。

【0030】

基材表面又は下層表面にコーティングされたスラリーの乾燥条件は基材又は担体の形状及び寸法により左右されるが、典型的には80~150程度(例えば100~130)で1時間~10時間程度であり、焼成条件は約300~800程度(例えば400~600)で約1時間~4時間程度である。

【0031】

上記工程(b)において、工程(a)で形成した触媒コート層にPdを含有する水溶液(Pd水溶液)を吸水させて上層の他の部位より相対的にPd濃度が高いPd最表面層を形成する。Pd水溶液を吸水させるにあたっては、上述したように上層を基材表面又は下層表面にコーティングし、乾燥・焼成後、それにパラジウム塩(例えば硝酸塩)やパラジウム錯体(例えば、テトラアンミン錯体)を含有する水溶液を吸水させることが好ましい。Pd水溶液の吸水は、上層表面に対して、コート法、含浸法、噴霧法により行うことができる。いずれの方法であっても、上層中に、上層の他の部位より相対的にPd濃度が高い領域を形成し、Pd最表面層とすればよい。Pd水溶液は、Pd溶液中に硝酸(他に酢酸、クエン酸等、酸種は制限されない)を添加することにより調製することができる。Pd水溶液の濃度や量は、表層Pdとして上層に担持すべきPd量及び担持する上層のコート量等に基づき、当業者であれば適宜設定することができる。上層におけるPdの担持量は

10

20

30

40

50

、使用する Pd 水溶液の pH を適宜調整することにより調節することができる。例えば、Pd 水溶液の pH を 1 未満とすると、一般的に pH が低くなると上層材料への Pd の吸着が阻害され、Pd 水溶液が深くまで浸透するため、結果として、Pd 最表面層が上層の深くまで形成されることにより、Pd 最表面層に含有される Pd の約 65 質量%が、表面層に存在するように Pd を担持することができる。また、Pd 水溶液の pH を 1 以上かつ 2 以下とすると、上層材料への Pd の吸着が阻害されないため、結果として、Pd 最表面層が pH 1 未満の場合より上層の浅い部分まで形成されることにより、Pd 最表面層に含有される Pd の約 85 質量%以上が、表面層に存在するように Pd を担持することができる。

【0032】

Pd 最表面層の乾燥条件は基材又は担体の形状及び寸法により左右されるが、典型的には 80 ~ 150 程度（例えば 100 ~ 130）で 1 時間 ~ 10 時間程度であり、焼成条件は約 300 ~ 800 程度（例えば 400 ~ 600）で約 1 時間 ~ 4 時間程度である。

10

【0033】

本発明の製造方法は、工程（a）の前に下層を形成する工程（c）を含んでもよい。下層の形成にあたっては、担体粉末を含むスラリーを基材（例えばハニカム基材）の表面にコーティングし、それに Rh 等を担持させてもよいし、担体粉末に予め Rh 等を担持した触媒粉末を含むスラリーを基材の表面にコーティングしてもよい。

【0034】

上記下層の担体に Rh 等の貴金属を担持させる方法としては特に制限されない。例えば、担体粉末を、ロジウム塩（例えば硝酸塩）やロジウム錯体（例えば、テトラアンミン錯体）を含有する水溶液に含浸させる方法が挙げられる。

20

【0035】

上記下層をコーティングにより形成するプロセスにおいて、基材の表面にスラリーを適当に密着させるため、スラリーにはバインダーを含有させることが好ましい。バインダーとしては、例えばアルミナゾル、シリカゾル等の使用が好ましい。スラリーの粘度は、該スラリーが基材（例えばハニカム基材）のセル内へ容易に流入し得るように適宜調整するとよい。

【0036】

上記下層の成形量（コート量）は特に制限されないが、例えば、基材容量 1 リットル当たり、20 g ~ 200 g 程度であることが好ましい。下層の成形量（コート量）をこのような範囲とすることにより、担持されている貴金属の粒成長を防ぎ、また、基材のセル内を排気ガスが通過する際の圧力損失の上昇を防ぐことができる。

30

【0037】

基材の表面にコーティングされたスラリーの乾燥条件は基材又は担体の形状及び寸法により左右されるが、典型的には 80 ~ 150 程度（例えば 100 ~ 130）で 1 時間 ~ 10 時間程度であり、焼成条件は約 300 ~ 800 程度（例えば 400 ~ 600）で約 1 時間 ~ 4 時間程度である。

【0038】

本発明の触媒は、加速時などの吸入空気量が多い条件、具体的には Ga 条件が、好ましくは 20 g / s ~ 100 g / s、さらに好ましくは 30 g / s ~ 100 g / s のもとで高い浄化性能を発揮することができる。また本発明の触媒は、空燃比 A / F が特にリッチである条件、具体的には A / F が、好ましくは 1.3 ~ 1.6、さらに好ましくは 1.4 ~ 1.6 のもとで高い浄化性能を発揮することができる。

40

【0039】

本発明の触媒は、広い温度範囲、例えば 400 以上において、NOx 浄化能との背反なく HC 浄化能が向上されている。本発明の触媒は、耐久試験後に、450 における NOx 浄化率が、好ましくは 98.60% 以上、さらに好ましくは 98.80% 以上である。本発明の触媒は、耐久試験後に、500 における NOx 浄化率が、好ましくは 95.80% 以上、さらに好ましくは 96.00% 以上である。また、本発明の触媒は、耐久試験

50

後に、450におけるHC浄化率が、好ましくは77.50%以上、さらに好ましくは77.60%以上である。本発明の触媒は、耐久試験後に、500におけるHC浄化率が、好ましくは80.60%以上、さらに好ましくは81.00%以上である。ここで、NOx浄化率及びHC浄化率の測定は、例えば下記[II-3.性能評価]に記載された方法により行うことができる。

【0040】

ここで、「耐久試験」とは、試験対象となる触媒等を、混合気を燃焼することにより発生する排ガス雰囲気若しくはその排ガスを模したガス組成を有するガス雰囲気に、800~1100程度の温度で1~70時間晒すことによって行われる試験のことをいう。尚、「耐久試験」は、通常排ガス浄化用触媒の耐久性を評価するために行われるものである。10
「耐久試験」は、例えば下記[II-2.耐久試験]に記載された方法により行うことができる。

【実施例】

【0041】

以下、実施例を用いて本発明をさらに具体的に説明する。但し、本発明の技術的範囲はこれら実施例に限定されるものではない。

【0042】

< I . 触媒の作製 >

[I - 1 . 原料]

(1) 担体として使用した原料は以下の通りである： 20

材料1 (Al₂O₃)

La₂O₃複合化Al₂O₃を使用した。La₂O₃ : 1wt% ~ 10wt%。

材料2 (ACZ)

Al₂O₃ - CeO₂ - ZrO₂複合酸化物を使用した。CeO₂ : 15 ~ 30wt%。

Nd₂O₃、La₂O₃、Y₂O₃が微量添加され、高耐熱化が施されたもの。

材料3 (CZ)

CeO₂ - ZrO₂の複合酸化物を使用した。CeO₂ : 20 ~ 60wt%。La₂O₃

、Y₂O₃が微量添加され、高耐熱化が施されたもの。

(2) 基材として使用した原料は以下の通りである：

700cc (600セル六角、壁厚2mil (ミリインチ)) のコージェライトハニカム
基材 (基材長84mm) を使用した。 30

【0043】

[I - 2 . 触媒の作製]

< 比較例 1 >

第3層 : Pd / ACZ + Al₂O₃

第2層 : Rh / Al₂O₃ + Al₂O₃ + CZ

第1層 (上層) : Rb / Al₂O₃ + Al₂O₃ + CZ + 表層 Pd

【0044】

第3層 :

硝酸Pdを用いて、Pdを材料2に担持したPd / ACZ (材料4) を調製した。担持方法は含浸法を用いた。次に、Pd / ACZ (材料4) 、Al₂O₃ (材料1) 、硫酸Ba、Al₂O₃系バインダーを投入し懸濁した [スラリー 1] を調製した。さらに、調製した [スラリー 1] を基材へ流し込み、ブローで不要分を吹き払うことで、基材壁面に排ガス上流側の端部 (Fr) より30mm以上となるように材料をコーティングした。その際のコーティング材料は、基材容量に対して、Pdが0.6g / L、Al₂O₃ (材料1) が30g / L、ACZ (材料2) が40g / L、硫酸Baが5g / Lとなる。最後に、120に保たれた乾燥機で2時間水分を飛ばした後、電気炉で500、2時間の焼成を加えた。 40

【0045】

第2層 :

同様に硝酸Rhを用いて、Rhを材料1に担持したRh/Al₂O₃（材料5）を調製した。Rh/Al₂O₃（材料5）、Al₂O₃（材料1）、CZ（材料3）、Al₂O₃系バインダーを投入し懸濁した[スラリー2]を調製した。調製したRhスラリー[スラリー2]を第3層を塗布した基材へ流し込み、ブローで不要分を吹き払うことで、基材壁面に排ガス下流側の端部（Rr）から60mm以上となるように材料をコーティングした。その際にコーティング材料は、基材容量に対して、Rhが0.13g/L、Al₂O₃（材料1）が100g/L、CZ（材料3）が50g/Lとなる。最後に、120に保たれた乾燥機で2時間水分を飛ばした後、電気炉で500、2時間の焼成を加えた。

【0046】

第1層（上層）：

同様に硝酸Rhを用いて、Rhを材料1に担持したRh/Al₂O₃（材料6）を調製した。Rh/Al₂O₃（材料6）、Al₂O₃（材料1）、CZ（材料3）、Al₂O₃系バインダーを投入し懸濁した[スラリー3]を調製した。調製したRhスラリー[スラリー3]を第2及び3層を塗布した基材へ流し込み、ブローで不要分を吹き払うことで、基材壁面にFrから60mm以上となるように材料をコーティングした。その際にコーティング材料は、基材容量に対して、Rhが0.13g/L、Al₂O₃（材料6）が20g/L、Al₂O₃（材料1）が30g/L、CZ（材料3）が60g/Lとなる。最後に、120に保たれた乾燥機で2時間水分を飛ばした後、電気炉で500、2時間の焼成を加えた。

【0047】

その後、基材のFrより硝酸Pd水溶液を吸水させ、ブローで不要分を吹き払うことで、第1層にPdをコーティングした。その際、コーティングしたPdの長さが基材長に対して60mmとなるように調整した。最後に、120に保たれた乾燥機で2時間水分を飛ばした後、電気炉で500、2時間の焼成を加えた。その際、第1層に配置されたPdは基材容量に対して0.4g/Lとなる。尚、吸水させたPd溶液のpHを1以上かつ2以下とすることにより、Pd最表面層に含有される約85質量%が、基材表面に相対的に遠いPd最表面層の表面から上層の厚さ50%までの層に存在するように条件を調整した。このようにPd溶液のpH制御により、上層に配置されたPdを表層Pdと定義する。また、上層におけるRhに対するPdの質量比（Pd/Rh）は3.1である。

【0048】

<比較例2>

第3層：

比較例1と同様に第3層を形成した。

第2層：

比較例1と同様に第2層を形成した。

第1層（上層）：

[スラリー3]の代わりに下記[スラリー4]を用いて基材壁面をコーティングし、硝酸Pd水溶液を吸水させなかったこと以外は比較例1と同様に第1層を形成した。

Rhを材料1に担持したRh/Al₂O₃（材料6）を調製し、Pdを材料3に担持したPd/CZ（材料7）を調製した。Rh/Al₂O₃（材料6）、Pd/CZ（材料7）、Al₂O₃（材料1）、Al₂O₃系バインダーを投入し懸濁した[スラリー4]を調製した。調製したRhスラリー[スラリー4]を第2及び3層を塗布した基材へ流し込み、ブローで不要分を吹き払うことで、基材壁面にFrから60mm以上となるように材料をコーティングした。その際にコーティング材料は、基材容量に対して、Rhが0.13g/L、Al₂O₃（材料6）が20g/L、Pdが0.4g/L、Al₂O₃（材料1）が30g/L、CZ（材料3）が60g/Lとなる。尚、Pd/CZ（材料7）は上層中に均一な濃度分布で配置されている。このPdを均一Pdと定義する。

また、上層におけるRhに対するPdの質量比（Pd/Rh）は3.1である。

【0049】

<実施例1>

10

20

30

40

50

第3層：

比較例2と同様に第3層を形成した。

第2層：

比較例2と同様に第2層を形成した。

第1層(上層)：

[スラリー4]の代わりに下記[スラリー5]を用いて基材壁面をコーティングし、硝酸Pd水溶液を吸水させたこと以外は比較例2と同様に第1層を形成した。

Rhを材料1に担持したRh/Al₂O₃(材料6)を調製し、Pdを材料3に担持したPd/CZ(材料8)を調製した。Rh/Al₂O₃(材料6)、Pd/CZ(材料8)、Al₂O₃(材料1)、Al₂O₃系バインダーを投入し懸濁した[スラリー5]を調製した。調製したRhスラリー[スラリー5]を第2及び3層を塗布した基材へ流し込み、ブローで不要分を吹き払うことで、基材壁面にFrから60mm以上となるように材料をコーティングした。その際にコーティング材料は、基材容量に対して、Rhが0.13g/L、Al₂O₃(材料6)が20g/L、Pdが0.04g/L、Al₂O₃(材料1)が30g/L、CZ(材料3)が60g/Lとなる。尚、Pd/CZ(材料8)は上層中に均一な濃度分布で配置されている。

その後、基材のFrより硝酸Pd水溶液を吸水させ、ブローで不要分を吹き払うことで、第1層にPdをコーティングした。その際、コーティングしたPdの長さが基材長に対して60mmとなるように調整した。最後に、120に保たれた乾燥機で2時間水分を飛ばした後、電気炉で500 2時間の焼成を加えた。その際、第1層に配置されたPdは基材容量に対して0.36g/Lとなる。尚、吸水させたPd溶液のpHを1以上かつ2以下とすることにより、Pd最表面層に含有される約85質量%が、基材表面に相対的に遠いPd最表面層の表面から上層の厚さ50%までの層に存在するように条件を調整した。このように、基材容量に対して、均一Pdを0.04g/L、表層Pdを0.36g/L配置した。上層のPd量に対する表層Pd量の比率は、0.9となる(0.36/(0.04+0.36)=0.9)。

また、上層におけるRhに対するPdの質量比(Pd/Rh)は3.1である。

【0050】

<実施例2>

第3層：

比較例2と同様に第3層を形成した。

第2層：

比較例2と同様に第2層を形成した。

第1層(上層)：

基材容量に対して、均一Pdが0.1g/Lとなるように調製したスラリーを用い、硝酸Pd水溶液を吸水させることにより表層Pdを0.3g/L配置したこと以外は実施例1と同様に第1層を形成した。故に上層のPd量に対する表層Pd量の比率は、0.75となる(0.3/(0.1+0.3)=0.75)。また、上層におけるRhに対するPdの質量比(Pd/Rh)は3.1である。

【0051】

<実施例3>

第3層：

比較例2と同様に第3層を形成した。

第2層：

比較例2と同様に第2層を形成した。

第1層(上層)：

基材容量に対して、均一Pdが0.2g/Lとなるように調製したスラリーを用い、硝酸Pd水溶液を吸水させることにより表層Pdを0.2g/L配置したこと以外は実施例1と同様に第1層を形成した。故に上層のPd量に対する表層Pd量の比率は、0.5となる(0.2/(0.2+0.2)=0.5)。また、上層におけるRhに対するPdの質

10

20

30

40

50

量比 (Pd / Rh) は 3 . 1 である。

【 0 0 5 2 】

< 比較例 3 >

第 3 層 :

比較例 2 と同様に第 3 層を形成した。

第 2 層 :

比較例 2 と同様に第 2 層を形成した。

第 1 層 (上層) :

基材容量に対して、均一 Pd が 0 . 2 4 g / L となるように調製したスラリーを用い、硝酸 Pd 水溶液を吸水させることにより表層 Pd を 0 . 1 6 g / L 配置したこと以外は実施例 1 と同様に第 1 層を形成した。故に上層の Pd 量に対する表層 Pd 量の比率は、0 . 4 となる (0 . 1 6 / (0 . 2 4 + 0 . 1 6) = 0 . 4) 。また、上層における Rh に対する Pd の質量比 (Pd / Rh) は 3 . 1 である。

10

【 0 0 5 3 】

< 比較例 4 >

第 3 層 :

比較例 2 と同様に第 3 層を形成した。

第 2 層 :

比較例 2 と同様に第 2 層を形成した。

第 1 層 (上層) :

基材容量に対して、均一 Pd が 0 . 3 g / L となるように調製したスラリーを用い、硝酸 Pd 水溶液を吸水させることにより表層 Pd を 0 . 1 g / L 配置したこと以外は実施例 1 と同様に第 1 層を形成した。故に上層の Pd 量に対する表層 Pd 量の比率は、0 . 2 5 となる。 (0 . 3 / (0 . 3 + 0 . 1) = 0 . 2 5) 。また、上層における Rh に対する Pd の質量比 (Pd / Rh) は 3 . 1 である。

20

【 0 0 5 4 】

< II . 触媒の評価方法 >

[II - 1 . 物性評価]

物性評価は、各触媒 (耐久試験後) を所定のサイズに切り出し、樹脂埋め後、研磨、Au 蒸着し、FE - EPMA (JXA - 8 5 3 0 F JEOL 製) を用いて行った。

30

具体的には、表面層に存在する Pd 量の割合は、FE - EPMA で触媒コート層を観察し、触媒コート層断面の厚さ方向に対して Pd のライン分析を行い、Pd 最表面層にある Pd 量と、表面から上層の厚さ 5 0 % までの範囲にある Pd 元素を積算することにより得た上層の上半分にある Pd 量とから算出した。

上層における Rh に対する Pd の質量比 (Pd / Rh) は、上層コーティング層に担持した Pd (均一 Pd と表層 Pd との合計量) と上層コーティング層に担持した Rh の比率により算出した。

【 0 0 5 5 】

[II - 2 . 耐久試験]

各触媒について、実際のエンジンを用いて耐久試験を実施した。具体的には、各触媒を 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 9 5 0 で 5 0 時間にわたり、ストイキ及びリーンの各雰囲気 (3 : 1 の比率) を一定時間 (3 : 1 の比率) ずつ繰り返して流すことにより行った。

40

【 0 0 5 6 】

[II - 3 . 性能評価]

各触媒の活性を、L 4 エンジンを用いて評価した。

T 5 0 評価 : 空燃比 (A / F) 1 4 . 4 の排ガスを供給し、高 Ga 条件 (Ga = 3 5 g / s) での昇温特性 (~ 5 0 0) を評価した。入りガス温度が 4 5 0 及び 5 0 0 となった際の浄化率により触媒活性を評価した。

【 0 0 5 7 】

50

< I I I . 触媒の評価結果 >

上記 [I I - 1 . 物性評価] 及び [I I - 3 . 性能評価] により得られた各触媒の評価結果を表 1 に示す。

【 0 0 5 8 】

【 表 1 】

	上層の Pd 量 (g/L)			上層の Pd 量に対する 表層 Pd 量 の比率 B/(A+B)	450°C		500°C	
	均一 Pd 量 A (g/L)	表層 Pd 量 B (g/L)	上層の 総 Pd 量 A+B (g/L)		NOx 浄化率 (%)	HC 浄化率 (%)	NOx 浄化率 (%)	HC 浄化率 (%)
比較例 1	0	0.4	0.4	1	98.66	77.15	95.99	81.23
実施例 1	0.04	0.36	0.4	0.9	98.8	77.5	96.13	81.21
実施例 2	0.1	0.3	0.4	0.75	98.9	77.71	96.11	81.2
実施例 3	0.2	0.2	0.4	0.5	98.68	77.6	95.86	80.98
比較例 3	0.24	0.16	0.4	0.4	98.7	77.49	95.9	80.55
比較例 4	0.3	0.1	0.4	0.25	98.56	76.97	95.55	80.18
比較例 2	0.4	0	0.4	0	98.44	76.91	95.79	79.96

【 0 0 5 9 】

耐久試験後の実施例 1 - 3 及び比較例 1 - 4 の触媒についての、上層の Pd 量に対する表層 Pd 量の比率と 450 °C での HC 浄化率との関係を図 2 に示す。図 2 より上層の Pd 量に対する表層 Pd 量の比率 (B / (A + B)) が 0 . 5 ~ 0 . 9 である実施例 1 - 3 の触媒は、Pd 最表面層にのみ Pd が存在する比較例 1 の触媒 (A = 0)、上層に Pd が均一に存在する比較例 2 の触媒 (B = 0)、Pd 量に対する表層 Pd 量の比率が小さい比較例 3 及び 4 の触媒と比較して HC 浄化率が向上していることがわかる。

【 0 0 6 0 】

10

20

30

40

50

耐久試験後の実施例 1 - 3 及び比較例 1 - 4 の触媒についての、上層の Pd 量に対する表層 Pd 量の比率と 500 での HC 浄化率との関係を図 3 に示す。図 3 より上層の Pd 量に対する表層 Pd 量の比率 ($B / (A + B)$) が 0.5 ~ 0.9 である実施例 1 - 3 の触媒は、HC 浄化率が十分に高いことがわかる。

【0061】

耐久試験後の実施例 1 - 3 及び比較例 1 - 4 の触媒についての、上層の Pd 量に対する表層 Pd 量の比率と 450 での NOx 浄化率との関係を図 4 に示す。図 4 より上層の Pd 量に対する表層 Pd 量の比率 ($B / (A + B)$) が 0.25 以上である場合十分高い NOx 浄化能を有し、よって図 2 の結果と合わせると実施例 1 - 3 の触媒は、シフト反応領域である 450 において NOx 浄化率との背反なく HC 浄化率が十分に高いことがわかる。

10

【0062】

耐久試験後の実施例 1 - 3 及び比較例 1 - 4 の触媒についての、上層の Pd 量に対する表層 Pd 量の比率と 500 での NOx 浄化率との関係を図 5 に示す。図 5 より上層の Pd 量に対する表層 Pd 量の比率 ($B / (A + B)$) が 0.4 以上である場合は十分高い NOx 浄化能を有し、よって図 3 の結果と合わせると実施例 1 - 3 の触媒は、水蒸気改質領域である 500 において NOx 浄化率との背反なく HC 浄化率が十分に高いことがわかる。

【0063】

以上より、本発明の触媒は、表層 Pd により水蒸気改質領域 (500 付近) での機能が向上されているのに加え、担体に担持された均一 Pd によりシフト反応領域 (450 付近) での HC 活性が強化されていることがわかった。

20

【産業上の利用可能性】

【0064】

本発明の排ガス浄化用触媒は、特に自動車排ガス浄化用触媒に好ましく適用できる。

【符号の説明】

【0065】

1・・・本発明の触媒

10・・・基材

11・・・触媒コート層

12・・・第 2 層

13・・・第 1 層 (上層)

14・・・上層の他の部位より相対的に Pd 濃度が高い Pd 最表面層

15・・・第 3 層

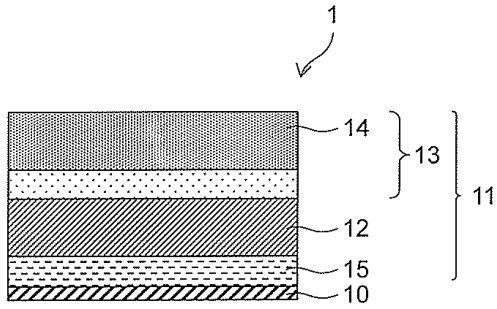
30

40

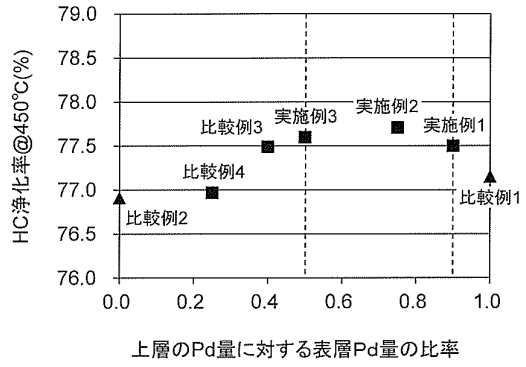
50

【図面】

【図 1】

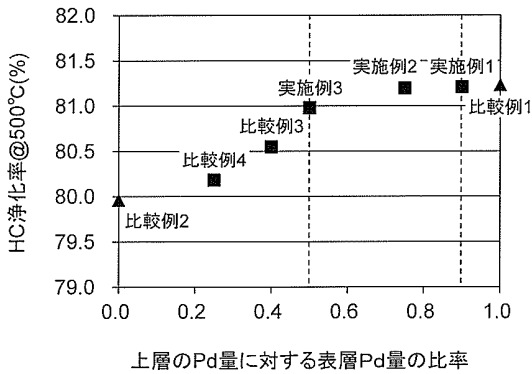


【図 2】

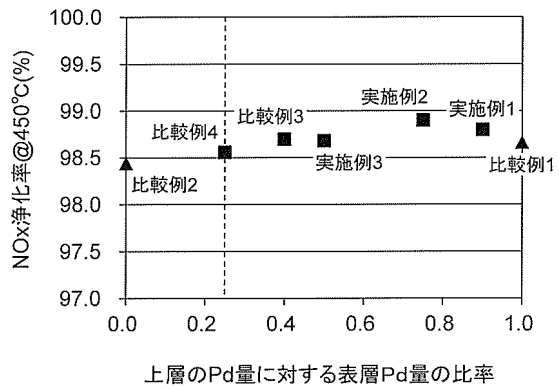


10

【図 3】



【図 4】



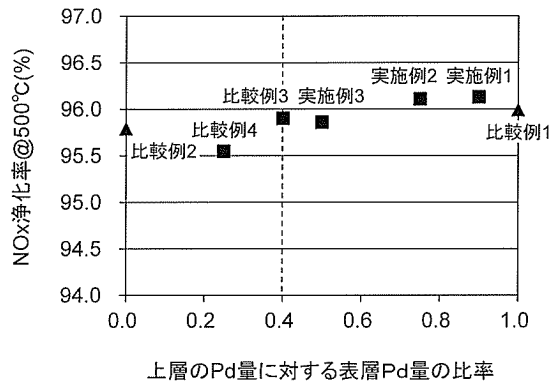
20

30

40

50

【 図 5 】



10

20

30

40

50

フロントページの続き

(51)国際特許分類

F I

B 0 1 D 53/94 2 2 2

B 0 1 D 53/94 2 8 0

静岡県掛川市千浜 7 8 0 0 番地 株式会社キャタラー内

(72)発明者 大石 隼輔

静岡県掛川市千浜 7 8 0 0 番地 株式会社キャタラー内

審査官 佐藤 慶明

(56)参考文献

特開 2 0 1 7 - 1 0 4 8 2 5 (J P , A)

国際公開第 2 0 1 6 / 0 3 9 3 0 2 (W O , A 1)

特開 2 0 0 4 - 2 6 7 8 5 0 (J P , A)

国際公開第 2 0 1 7 / 1 2 6 6 3 1 (W O , A 1)

特開 2 0 0 9 - 2 8 5 6 0 4 (J P , A)

国際公開第 2 0 0 7 / 0 4 0 2 4 8 (W O , A 1)

(58)調査した分野 (Int.Cl., D B 名)

B 0 1 J 2 1 / 0 0 - 3 8 / 7 4

B 0 1 D 5 3 / 8 6 - 5 3 / 9 4

F 0 1 N 3 / 1 0