

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第3688947号  
(P3688947)

(45) 発行日 平成17年8月31日(2005.8.31)

(24) 登録日 平成17年6月17日(2005.6.17)

(51) Int.C1.<sup>7</sup>

F 1

B01J 23/63	B01J 23/56	301A
B01D 53/94	B01J 23/58	A
B01J 23/58	F01N 3/10	A
F01N 3/10	B01D 53/36	104A

請求項の数 6 (全 21 頁)

(21) 出願番号

特願平11-250268

(22) 出願日

平成11年9月3日(1999.9.3)

(65) 公開番号

特開2001-70792(P2001-70792A)

(43) 公開日

平成13年3月21日(2001.3.21)

審査請求日

平成13年7月5日(2001.7.5)

(73) 特許権者 000002967

ダイハツ工業株式会社

大阪府池田市ダイハツ町1番1号

(74) 代理人 100086380

弁理士 吉田 梢

(74) 代理人 100103078

弁理士 田中 達也

(74) 代理人 100105832

弁理士 福元 義和

(72) 発明者 丹 功

大阪府池田市桃園2丁目1番1号 ダイハツ工業株式会社内

(72) 発明者 上西 真里

大阪府池田市桃園2丁目1番1号 ダイハツ工業株式会社内

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】

下記一般式(1)で表されるとともに、ロジウムおよびプラチナが共存担持されたジルコニウム系複合酸化物と、

## 【化1】



(式(1)において、Nはアルカリ土類金属元素および希土類元素(セリウムおよびジルコニウムを除く)からなる元素群より選ばれる少なくとも1つの元素であり、 $0.65 < 1 - (a + b) < 1.0$ 、 $0.90, 0.10 < a < 0.35, 0 < b < 0.20$ 、cはNの酸化数および原子割合によって定まる酸素欠損量を表している。)

下記一般式(2)で表されるとともに、ロジウムおよびプラチナがさらに共存担持されたセリウム系複合酸化物と、

## 【化2】



(式(2)において、Mはアルカリ土類金属元素および希土類元素(セリウムおよびジルコニウムを除く)からなる元素群より選ばれる少なくとも1つの元素であり、 $0.35 < 1 - (x + y) < 1.0$ 、 $0.90, 0.10 < x < 0.35, 0 < y < 0.20$ 、 $2 < z < 3$ 、 $0 < e < 1$ 、 $0 < r < 1$ 、 $0 < M < 1$ を満たす)

1 - ( x + y ) 0.80, 0.20 x 0.65, 0 y 0.20, z は M の酸化数および原子割合によって定まる酸素欠損量を表している。) を含む被覆層が、耐熱性支持担体に支持形成され、かつ、ジルコニウム系複合酸化物に担持されたロジウムの重量が、セリウム系複合酸化物に担持されたロジウムの重量と同一またはそれ以上と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】**

ジルコニウム系複合酸化物に担持されたロジウムの重量と、セリウム系複合酸化物に担持されたロジウムの重量の比率は、1/1 ~ 19/1 である、請求項 1 に記載の排気ガス浄化用触媒。

10

**【請求項 3】**

上記比率は、1/1 ~ 5/1 である、請求項 2 に記載の排気浄化用触媒。

**【請求項 4】**

上記被覆層は、上記耐熱性支持担体に直接支持形成された第 1 被覆層と、この第 1 被覆層上に形成された第 2 被覆層とからなる 2 層に形成されており、上記第 1 被覆層および上記第 2 被覆層のうちの少なくとも一方に、ロジウムおよびプラチナが共存担持されたジルコニウム系複合酸化物およびロジウムおよびプラチナが共存担持されたセリウム系複合酸化物の双方が含まれている、請求項 1 ないし 3 のいずれか 1 つに記載の排気ガス浄化用触媒。

**【請求項 5】**

上記第 1 被覆層には、パラジウムが含まれており、上記第 2 被覆層には、ロジウムおよびプラチナが共存担持されたジルコニウム系複合酸化物およびロジウムおよびプラチナが共存担持されたセリウム系複合酸化物の双方が含まれている、請求項 4 に記載の排気ガス浄化用触媒。

20

**【請求項 6】**

上記第 1 被覆層には、ロジウムおよびプラチナが共存担持されたジルコニウム系複合酸化物およびロジウムおよびプラチナが共存担持されたセリウム系複合酸化物の双方が含まれており、上記第 2 被覆層には、パラジウムが含まれている請求項 4 に記載の排気ガス浄化用触媒。

**【発明の詳細な説明】**

30

**【0001】**

**【発明の属する技術分野】**

本発明は、自動車などの内燃機関から排出される排気ガス中に含まれる窒素酸化物 (NO<sub>x</sub>)、一酸化炭素 (CO)、および炭化水素 (HC) などを効率良く浄化するための排気ガス浄化用触媒に関する。

**【0002】**

**【従来の技術】**

自動車などの排気ガスから NO<sub>x</sub>、CO あるいは HC などの有害物質を浄化するために従来から最も広く用いられている触媒としては、プラチナ、パラジウム、ロジウムなどの貴金属を活性物質とした、いわゆる三元触媒がある。これらの三元触媒は、NO<sub>x</sub> から N<sub>2</sub> への還元反応、あるいは CO から CO<sub>2</sub>、および HC から CO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>O への酸化反応の触媒として作用するものである。すなわち、三元触媒は、酸化反応および還元反応の両反応の触媒として作用することができ、排気ガス中に含まれる NO<sub>x</sub>、CO、HC などの有害物質を浄化できる。

40

**【0003】**

そのため、三元触媒の活性の向上を図るべく様々な研究がなされており、たとえば酸化セリウム (CeO<sub>2</sub>) が有する気相中の酸素を吸収し、または気相中に酸素を放出する能力 (酸素ストレージ能 (OSC)) に着目したものがある。すなわち、酸化セリウムを三元触媒と気相雰囲気中において共存させれば、酸化セリウムにより気相雰囲気中の酸素濃度が調整され、三元触媒による NO<sub>x</sub> の還元反応、ならびに CO および HC の酸化反応の効

50

率の向上が図られる。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

ところで、自動車用触媒は、今後厳しさを増すコールドエミッションへの対応として床下からより内燃機関に近いマニホールド位置に搭載される傾向にある。そのため、三元触媒を含めた排気ガス浄化触媒は、実用的には、例えば900以上（場合によっては1000以上）の高温に曝されることもあり、自動車用の排気ガス浄化用触媒には、このような高温下における高い触媒活性が要求される。その一方で、内燃機関が始動した直後のように、内燃機関が十分に暖気されていない比較的の低温下においても、高い触媒活性が要求される。

10

【0005】

本発明は、上記した事情のもとで考え出されたものであって、高温条件下に曝された後においても、高い触媒活性を維持することができ、比較的の低温下においても有効に作用することができる排気ガス浄化触媒を提供することをその課題とする。

【0006】

【発明の開示】

上記の課題を解決するため、本発明では、次の技術的手段を講じている。

【0007】

すなわち、本発明により提供される排気ガス浄化触媒は、下記一般式（3）で表されるとともに、ロジウムおよびプラチナが共存担持されたジルコニウム系複合酸化物と、

20

【化3】



（式（3）において、Nはアルカリ土類金属元素および希土類元素（セリウムおよびジルコニウムを除く）からなる元素群より選ばれる少なくとも1つの元素であり、0.65 < 1 - (a + b) < 0.90、0.10 < a < 0.35、0 < b < 0.20、cはNの酸化数および原子割合によって定まる酸素欠損量を表している。）

下記一般式（4）で表されるとともに、ロジウムおよびプラチナがさらに共存担持されたセリウム系複合酸化物と、

30

【化4】



（式（4）において、Mはアルカリ土類金属元素および希土類元素（セリウムおよびジルコニウムを除く）からなる元素群より選ばれる少なくとも1つの元素であり、0.35 < 1 - (x + y) < 0.80、0.20 < x < 0.65、0 < y < 0.20、zはMの酸化数および原子割合によって定まる酸素欠損量を表している。）を含む被覆層が、耐熱性支持担体に支持形成され、かつ、ジルコニウム系複合酸化物に担持されたロジウムの重量がセリウム系複合酸化物に担持されたロジウムの重量以上とされていることを特徴としている。

40

【0008】

ジルコニウム系複合酸化物は、上記一般式（3）からも明らかなように、酸化ジルコニウムと酸化セリウムの複合物であり、必要に応じて、アルカリ土類金属元素や希土類元素（セリウムおよびジルコニウムを除く）が含まれる。このようなジルコニウム系複合酸化物は、被覆層内において、主として触媒を長期間使用する上で、R hの担体への固溶や粒成長による触媒性能の悪化を抑制し、耐熱・耐久性を向上させるために用いられる。

【0009】

このような利点を得るために、本発明ではジルコニウム系複合酸化物におけるジルコニウム原子の割合を、上記したように0.65 < 1 - (a + b) < 0.90とし、セリウムの

50

原子割合を 0 . 1 0 a 0 . 3 5 としている。

【 0 0 1 0 】

なお、必要に応じてジルコニウム系複合酸化物にアルカリ土類金属元素や希土類元素（セリウムおよびジルコニウムを除く）を含ませるのは、ジルコニウム系複合酸化物全体としての耐熱性を向上させるためである。

【 0 0 1 1 】

このような利点を得るとともに、ジルコニウムやセリウムの割合をも考慮して、ジルコニウム系複合酸化物におけるアルカリ土類金属元素や希土類元素（セリウムおよびジルコニウムを除く）の原子割合は、上記したように 0 b 0 . 2 0 とされる。

【 0 0 1 2 】

セリウム系複合酸化物は、上記一般式（4）からも明らかなように、酸化セリウムと酸化ジルコニウムの複合物であり、必要に応じて、アルカリ土類金属元素や希土類元素（セリウムおよびジルコニウムを除く）が含まれる。このようなセリウム系複合酸化物は、被覆層内において、主として酸化セリウムが有する酸素ストレージ能（O S C）を利用するため添加される。すなわち、セリウム系複合酸化物中の酸化セリウムによって雰囲気中の酸素濃度を調整することにより、プラチナやロジウムによる  $\text{NO}_x$  の還元反応、ならびに  $\text{CO}$  および  $\text{HC}$  の酸化反応の効率の向上が図られている。

【 0 0 1 3 】

また、たとえば酸化雰囲気においては、雰囲気中の酸素が酸化セリウムに吸収されるため、酸化雰囲気での酸素量が低減される。これにより、プラチナが酸化雰囲気で粒成長してしまうことが適切に回避され、排気ガス浄化触媒の活性低下が抑制される。

【 0 0 1 4 】

このような利点を得るために、本発明ではセリウム系複合酸化物におけるセリウム原子の割合を、上記したように 0 . 4 0 1 - (  $x + y$  ) 0 . 8 0 としている。

【 0 0 1 5 】

また、セリウム系複合酸化物に酸化ジルコニウムを含ませるのは、主として酸化セリウムの粒成長を抑制してセリウム系複合酸化物全体としての耐熱性を向上させるためである。

【 0 0 1 6 】

このような利点を得るために、本発明ではセリウム系複合酸化物におけるジルコニウム原子の割合を、上記したように 0 . 2 0 x 0 . 6 5 としている。

【 0 0 1 7 】

なお、必要に応じてセリウム系複合酸化物にアルカリ土類金属元素や希土類元素（セリウムおよびジルコニウムを除く）を含ませるのは、ジルコニウム系複合酸化物にこれらを含ませるのと同様な理由からであり、セリウム系複合酸化物におけるアルカリ土類金属元素や希土類元素（セリウムおよびジルコニウムを除く）の原子割合は、上記したように 0 y 0 . 2 0 とされる。

【 0 0 1 8 】

セリウム系複合酸化物やジルコニウム系複合酸化物に含まれるアルカリ土類金属元素としては、ベリリウム（Be）、マグネシウム（Mg）、カルシウム（Ca）、ストロンチウム（Sr）、バリウム（Ba）、およびラジウム（Ra）が挙げられる。これらのアルカリ土類金属元素のうち、Mg や Ca が好ましく使用される。

【 0 0 1 9 】

セリウム系複合酸化物やジルコニウム系複合酸化物に含まれる希土類元素（セリウムおよびジルコニウムを除く）としては、スカンジウム（Sc）、イットリウム（Y）、ランタン（La）、プラセオジム（Pr）、ネオジム（Nd）、プロメチウム（Pm）、サマリウム（Sm）、ユウロピウム（Eu）、ガドリニウム（Gd）、テルビウム（Tb）、ジスプロシウム（Dy）、ホルミウム（Ho）、エルビウム（Er）、ツリウム（Tm）、イッテルビウム（Yb）、およびルテチウム（Lu）が挙げられる。これらの希土類元素のうち、Y、La、Pr、Nd、Gd、および Tb が好ましく使用される。

【 0 0 2 0 】

10

20

30

40

50

プラチナは、COやHCの酸化反応に対する高い触媒能を有している一方、ロジウムは、COやHCの酸化反応、およびNO<sub>x</sub>の還元反応の双方に対する高い触媒能を有しており、とくにNO<sub>x</sub>還元に対する触媒能がプラチナよりも優れている。このため、本発明の排気ガス浄化用触媒のように、ロジウムおよびプラチナを、同一の担体に共存担持されば、COやHCの酸化反応およびNO<sub>x</sub>の還元反応の双方をバランス良く行えるようになる。したがって、ジルコニウム系複合酸化物およびセリウム系複合酸化物の双方にロジウムおよびプラチナが共存担持された本発明の排気ガス浄化用触媒では、CO、HC、およびNO<sub>x</sub>を有効に浄化できる。なお、ロジウムやプラチナを同一の担体に共存担持させたとしても、高温において、これらの貴金属どうしが、各々の特性を損なうような合金になることもない。

10

#### 【0021】

先にも触れたように、ジルコニウム系複合酸化物はセリウム系複合酸化物に比べて耐熱性が高く、しかもNO<sub>x</sub>還元についてはロジウムのほうがプラチナよりも触媒としては能力が高い。したがって、排気ガス浄化触媒を長期に渡って有効に機能させるためには、NO<sub>x</sub>還元能のより高いロジウムを、粒成長などによる性能悪化を起こしにくいジルコニウム系複合酸化物側に多く担持するのが好ましい。このため、本発明では、ジルコニウム系複合酸化物のロジウム担持量を、セリウム系複合酸化物のロジウム担持量以上としている。好ましくは、ジルコニウム系複合酸化物のロジウム担持量とセリウム系複合酸化物のロジウム担持量との重量比率は、1/1～19/1の範囲とされ、より好ましくは1/1～5/1の範囲、さらに好ましくは3/1程度とされる。

20

#### 【0022】

一方、プラチナは、セリウム系複合酸化物およびジルコニウム系複合酸化物に担持された総量のうち、少なくとも半分をセリウム系複合酸化物に担持するのが好ましい。

#### 【0023】

以上に説明したように、本発明の排気ガス浄化用触媒では、主目的ないし機能の異なる2種類の担体（ジルコニウム系複合酸化物およびセリウム系複合酸化物）を用い、各担体の機能および貴金属の触媒性能に応じて、各担体への各々の貴金属の担持比率を調整している。このため、本発明の排気ガス浄化用触媒は、CO、HCおよびNO<sub>x</sub>の3成分を有効に浄化でき、しかも劣悪条件（たとえば高温下）に繰り返し曝された後において触媒性能を有効に維持できる。

30

#### 【0024】

ここで、耐熱性支持担体としては、コーデュライト、ムライト、-アルミナ、金属（たとえばステンレス鋼）などからなるとともに、多数のセルが形成されたハニカム担体を挙げることができる。このハニカム担体を用いる場合には、各セルの内表面が、所定の貴金属が担持されたセリウム系複合酸化物やジルコニウム系複合酸化物によって被覆（公知のウォッシュコート）されて排気ガス浄化用触媒とされる。

#### 【0025】

被覆層は、単一層として構成してもよく、また複数層として構成してもよい。たとえば、被覆層を耐熱性支持担体の表面に形成された第1被覆層およびこの第1被覆層の表面に形成された第2被覆層からなる2層構造とする場合には、少なくとも一方の被覆層に、ロジウムおよびプラチナが共存担持されたジルコニウム系複合酸化物およびセリウム系複合酸化物の双方が含まれる。

40

#### 【0026】

また、第1被覆層にパラジウムを含ませ、第2被覆層にロジウムおよびプラチナが共存担持されたジルコニウム系複合酸化物およびセリウム系複合酸化物の双方が含ませる構成を採用することもできる。逆に、第1被覆層にロジウムおよびプラチナが共存担持されたジルコニウム系複合酸化物およびセリウム系複合酸化物の双方が含ませ、第2被覆層にパラジウムを含ませる構成を採用することもできる。パラジウムは、低温活性に優れる触媒であり、これを含む排気ガス浄化用触媒では、低温排気ガス、特にHCを良好に浄化することができる。これにより、内燃機関が十分に暖機されていない段階においても、HCなど

50

の排気ガスを十分に浄化することができるようになる。

【0027】

なお、セリウム系複合酸化物やジルコニウム系複合酸化物は、公知の方法（共沈法やアルコキシド法）により所望の組成に調整することができる。

【0028】

共沈法では、所定の化学量論比となるようにセリウム、ジルコニウム、並びに必要に応じてアルカリ土類金属元素や希土類元素（セリウムおよびジルコニウムを除く）を含む塩の溶液を調整し、この溶液にアルカリ性水溶液を加え、セリウム、ジルコニウム、必要に応じてアルカリ土類金属元素および希土類元素（セリウムおよびジルコニウムを除く）を含む塩を共沈させた後、この共沈物を熱処理することにより複合酸化物が調整される。 10

【0029】

アルカリ土類金属元素の塩および希土類元素（セリウムおよびジルコニウムを含む）の塩としては、硫酸塩、オキシ硫酸塩、硝酸塩、オキシ硝酸塩、塩化物、オキシ塩化物、リン酸塩などの無機塩や、酢酸塩、オキシ酢酸塩、シュウ酸塩などの有機塩を挙げることができる。

【0030】

共沈物を生成させるためのアルカリ水溶液としては、アンモニア水溶液、炭酸アンモニア水溶液、水酸化ナトリウム水溶液などを用いることができる。

【0031】

アルコキシド法では、セリウム、ジルコニウム、必要に応じてアルカリ土類金属元素や希土類元素（セリウムおよびジルコニウムを除く）を含む混合アルコキシド溶液を調整し、この混合アルコキシド溶液に脱イオン水を加えて加水分解させ、加水分解生成物を熱処理することにより複合酸化物の調整が行われる。 20

【0032】

混合アルコキシド溶液のアルコキシドとしては、メトキシド、エトキシド、プロポキシド、ブトキシドなどやこれらのエチレンオキサイド付加物などが採用される。

【0033】

なお、これらの方法に用いるジルコニウム源としては、一般的工業的用途に用いられる1~3%程度のハフニウムを含んだものでよく、その場合には、本発明ではハフニウム含有分をジルコニウムとみなして組成計算している。 30

【0034】

得られた共沈物あるいは加水分解生成物の熱処理は、これらの共沈物あるいは加水分解生成物を濾過洗浄後、好ましくは約50~200で約1~48時間乾燥し、得られた乾燥物を約350~1000、好ましくは400~800で約1~12時間焼成することにより行う。

【0035】

焼成後に得られた複合酸化物へのロジウムやプラチナの担持は、ロジウムやプラチナを含む塩の溶液を調製し、これを複合酸化物に含浸させた後に熱処理することにより行われる。

【0036】

ロジウムあるいはプラチナの塩の溶液としては、硝酸塩水溶液、塩化物水溶液などが用いられる。また、ロジウムやプラチナの塩の溶液は、約1~20重量%のロジウムやプラチナの塩を含むものが用いられる。 40

【0037】

含浸後の熱処理は、好ましくは約50~200で約1~48時間した後に、さらに約350~1000（好ましくは400~800）で約1~12時間（好ましくは約2~4時間）焼成することにより行う。

【0038】

ロジウムやプラチナが担持された複合酸化物は、耐熱性支持担体に被覆される。この耐熱性支持担体としてハニカム担体を使用する場合には、先にも触れたように、各セルの内表 50

面に被覆層が形成される。この被覆層は、公知のウォッシュコート層と同様な方法によって形成される。たとえば、ロジウムおよびプラチナが担持されたセリウム系複合酸化物の粉末を粉碎・混合したものをスラリー状とし、このスラリーをハニカム担体に付着させて電気炉などで、たとえば 600 で 3 時間焼成することにより行われる。

【0039】

【発明の実施の形態】

次に、本発明の実施例を比較例とともに説明するが、本発明はこれらの実施例には限定されるものではない。

【0040】

実施例 1

10

本実施例では、まず、組成が  $Zr_{0.80}Ce_{0.16}La_{0.04}O_{1.98}$  のジルコニウム系複合酸化物 (ZCL) および  $Ce_{0.55}Zr_{0.38}Y_{0.07}O_{1.97}$  のセリウム系複合酸化物 (CY1) を調整した後に、各々の複合酸化物に対してプラチナおよびロジウムをそれぞれ共存担持させた。

【0041】

貴金属が担持されたそれぞれの複合酸化物、貴金属が担持されていない CY1、およびアルミナ ( $Al_2O_3$ ) によりモノリス担体の各セルの内表面に被覆層を形成し、本実施例の排気ガス浄化用触媒とした。

【0042】

この排気ガス浄化用触媒を 1100 で耐久した後に、CO - NO<sub>x</sub> クロスポイント浄化率、HC 净化率、および HC 50 % 净化温度を測定することにより、触媒性能を評価した。その結果を表 1 に示す。

20

【0043】

(モノリス担体)

モノリス担体としては、直径が 105 mm、長さが 171 mm、容量 1.5 リットルの円柱状で、壁厚 0.1 mm、600 cell/inch<sup>2</sup> の密度でセルが形成されたコーデュライト製のものを用いた。

【0044】

(複合酸化物の調整)

ジルコニウム系複合酸化物 (ZCL) およびセリウム系複合酸化物 (CY1) は、いわゆるアルコキシド法により調整した。ZCL は、まず、ジルコニウムメトキシプロピレート 0.16 mol、セリウムメトキシプロピレート 0.032 mol、ランタンメトキシプロピレート 0.08 mol を 200 ml のトルエンに溶解させ、混合アルコキシド溶液を作成した。そして、この混合アルコキシド中に脱イオン水 80 ml を滴下してアルコキシドの加水分解を行った。さらに、加水分解された溶液から溶剤および H<sub>2</sub>O を留去・蒸発乾固して前駆体を作成し、この前駆体を 60 で 24 時間通風乾燥した後に、電気炉にて 450 で 3 時間熱処理して  $Zr_{0.80}Ce_{0.16}La_{0.04}O_{1.98}$  の組成を有する ZCL の粉末を得た。CY1 については、セリウムメトキシプロピレート 0.11 mol、ジルコニウムメトキシプロピレート 0.076 mol、およびイットリウムメトキシプロピレート 0.014 mol として混合アルコキシド溶液を作成した以外は、ZCL と同様な操作を経て調整した。

30

【0045】

(複合酸化物への触媒の担持)

ZCL に対して、ロジウム元素に換算して 0.6 重量 % となるように調整された硝酸ロジウム水溶液を含浸し、これを乾燥させた後に 600 で 3 時間焼成することによってロジウムが担持されたジルコニウム系複合酸化物 (Rh/ZCL) の粉末を得た。さらに、プラチナ元素に換算して 0.8 重量 % となるように調整されたジニトロジアンミン硝酸白金溶液を含浸し、これを乾燥させた後に 600 で 3 時間焼成することによって、プラチナがさらに担持されたジルコニウム系複合酸化物 (Pt-Rh/ZCL) の粉末を得た。同様な操作により、ロジウムおよびプラチナが担持されたセリウム系複合酸化物 (Pt-R

40

50

h / C Z Y 1 ) の粉末を得た。

【 0 0 4 6 】

( 被覆層の形成 )

このようにして得られた複合酸化物の粉末 Pt - Rh / ZCL , Pt - Rh / CZY 1 、貴金属が担持されていない CZY 1 、およびアルミナ ( Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ) を、ポールミルで混合・粉碎したものからスラリーを作成し、このスラリーをモノリス担体のセル内表面に付着させて乾燥した後に、600 で 3 時間焼成することによって本実施例の排気ガス浄化用触媒を得た。なお、本実施例では、排気ガス浄化用触媒の被覆層における各構成成分の重量は、モノリス担体 1 dm<sup>3</sup> 当たり、ZCL 50 g 、これのロジウムおよびプラチナの担持量を 0.3 g および 0.4 g 、貴金属の担体としての CZY 1 50 g 、これのロジウムおよびプラチナ担持量を 0.3 g および 0.4 g 、貴金属が担持されていない CZY 1 30 g 、アルミナ 55 g とした。すなわち、ZCL と CZY 1 とのロジウム担持量およびプラチナ担持量の重量比は、各々 1 / 1 とした。

【 0 0 4 7 】

( 1100 耐久試験 )

本耐久試験は、排気量 4 リッター・V 型 8 気筒エンジンを実車に搭載し、このエンジンの片バンク ( 4 気筒 ) に本実施例の排気ガス浄化用触媒を装着することにより行った。具体的には、以下に説明するサイクルを 1 サイクル ( 60 秒 ) とし、このサイクルを 3000 回繰り返して計 50 時間行なった。図 1 に表したように、0 ~ 40 秒の間は、フィードバック制御によって理論空燃比 ( A / F = 14.6 ) であるストイキ状態に維持された混合気をエンジンに供給するとともに、排気ガス浄化用触媒 ( 触媒床 ) の内部温度が 850 近辺となるように設定した。40 ~ 44 秒の間は、フィードバックをオープンにするとともに、燃料を過剰に噴射して燃料リッチな状態 ( A / F = 11.2 ) の混合気をエンジンに供給した。44 ~ 56 秒の間は、引き続いてフィードバックをオープンにして燃料を過剰に供給したままで、排気ガス浄化用触媒の上流側から導入管を介してエンジンの外部から二次空気を吹き込んで、排気ガス浄化用触媒内部において過剰な燃料と二次空気とを反応させて触媒床温度を上昇させた。このときの最高温度は 1100 であり、A / F は略理論空燃比である 14.8 に維持した。最後の 56 ~ 60 の間は、過剰燃料を供給せずには、フィードバックをオープンにしたままで二次空気を供給し、リーン状態とした。なお、触媒床の温度は、ハニカム担体の中心部に挿入した熱電対によって計測した。

【 0 0 4 8 】

( CO - NO<sub>x</sub> クロスポイント浄化率および HC 浄化率の測定 )

以上に説明した耐久試験を行った本実施形態の排気ガス浄化用触媒について、混合気を燃料リッチな状態からリーン状態に変化させつつエンジンに供給するとともに、これをエンジンで燃焼させたとき排出される排気ガス中に含まれる CO および NO<sub>x</sub> が本実施形態の排気ガス浄化用触媒によって浄化される割合をそれぞれ測定し、これらの成分の浄化率が一致するときの浄化率を CO - NO<sub>x</sub> クロスポイント浄化率とした。このとき、HC 浄化率を同時に測定した。なお、このような浄化率の測定は、エンジンを自動車に実際に搭載させた状態ではなく、エンジンのみの状態で行った。また、排気ガス浄化用触媒に供給される排気ガスの温度は 460 であり、その空間速度 SV は 90000 / h とした。

【 0 0 4 9 】

( HC 50 % 浄化温度の測定 )

エンジンにストイキ状態の混合気を供給し、この混合気の燃焼によって排出される排気ガスの温度を 30 / min の割合で上昇させつつ本実施形態の排気ガス浄化用触媒に供給し、排気ガス中の HC が 50 % 浄化されるときの温度を測定した。この測定は、排気ガスの空間速度 ( SV ) を 90000 / h として行った。なお、エンジンに供給される混合気は、フィードバック制御によって略ストイキ状態に維持し、その A / F 値は 14.6 ± 0.2 とした。

【 0 0 5 0 】

実施例 2

10

20

30

40

50

本実施例では、実施例1と同様の手法により、ジルコニウム系複合酸化物の組成を $Zr_{0.78}Ce_{0.16}La_{0.02}Nd_{0.04}O_{1.97}$ (ZCLN)、セリウム系複合酸化物の組成を $Ce_{0.50}Zr_{0.45}Y_{0.05}O_{1.98}$ (CZY2)に調整した後に、各々の複合酸化物に対してプラチナおよびロジウムをそれぞれ共存担持させた。

#### 【0051】

プラチナおよびロジウムが共存担持された各々の複合酸化物、およびアルミナにより、実施例1と同様の手法を用いてモノリス担体の各セルの内表面に被覆層を形成し、本実施例の排気ガス浄化用触媒とした。なお、モノリス担体 $1\text{ dm}^3$ に対する被覆層の構成成分の各重量は、ZCLN 50 g、これのロジウムおよびプラチナの担持量を0.45 gおよび0.4 g、CZY2 75 g、これのロジウムおよびプラチナの担持量を0.15 gおよび0.4 g、アルミナ 55 gとした。すなわち、ZCLNとCZY2とのロジウム担持量およびプラチナ担持量の重量比は、3/1および1/1とした。

#### 【0052】

この排気ガス浄化用触媒を実施例1と同様な手法により1100耐久試験を行った後に、CO-NO<sub>x</sub>クロスポイント浄化率、HC浄化率、およびHC50%浄化温度を測定することにより、触媒性能を評価した。その結果を表1に示す。

#### 【0053】

##### 実施例3

本実施例では、実施例1と同様の手法により、ジルコニウム系複合酸化物の組成を $Zr_{0.80}Ce_{0.16}La_{0.04}O_{1.98}$ (ZCL)、セリウム系複合酸化物の組成を $Ce_{0.60}Zr_{0.32}Y_{0.08}O_{1.96}$ (CZY3)に調整した後に、各々の複合酸化物に対してロジウムおよびプラチナをそれぞれ共存担持させた。

#### 【0054】

これらの複合酸化物およびアルミナ(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)により、実施例1と同様の手法を用いてモノリス担体の各セルの内表面に被覆層を形成し、本実施例の排気ガス浄化用触媒とした。なお、モノリス担体 $1\text{ dm}^3$ に対する被覆層の構成成分の各重量は、ZCL 50 g、これのロジウムおよびプラチナの担持量が0.5 gおよび0.4 g、CZY3 90 g、これのロジウムおよびプラチナの担持量が0.1 gおよび0.4 g、アルミナ 80 gとした。すなわち、ZCLとCZY3とのロジウム担持量およびプラチナ担持量の重量比は、5/1および1/1とした。

#### 【0055】

この排気ガス浄化用触媒を実施例1と同様な手法により1100耐久試験を行った後に、CO-NO<sub>x</sub>クロスポイント浄化率、HC浄化率、およびHC50%浄化温度を測定することにより、触媒性能を評価した。その結果を表1に示す。

#### 【0056】

##### 実施例4

本実施例では、実施例1と同様の手法により、ジルコニウム系複合酸化物の組成を $Zr_{0.78}Ce_{0.16}La_{0.02}Nd_{0.04}O_{1.97}$ (ZCLN)、セリウム系複合酸化物の組成を $Ce_{0.50}Zr_{0.45}Y_{0.05}O_{1.98}$ (CZY2)に調整した後に、各々の複合酸化物に対してプラチナおよびロジウムをそれぞれ共存担持させた。

#### 【0057】

プラチナおよびロジウムが共存担持された各々の複合酸化物、およびアルミナにより、実施例1と同様の手法を用いてモノリス担体の各セルの内表面に被覆層を形成し、本実施例の排気ガス浄化用触媒とした。なお、モノリス担体 $1\text{ dm}^3$ に対する被覆層の構成成分の各重量は、ZCLN 50 g、これのロジウムおよびプラチナの担持量が0.34 gおよび0.4 g、CZY2 75 g、これのロジウムおよびプラチナの担持量が0.11 gおよび0.4 g、アルミナ 55 gとした。すなわち、ZCLNとCZY2とのロジウム担持量およびプラチナ担持量の重量比は、33/11および1/1とした。

#### 【0058】

この排気ガス浄化用触媒を実施例1と同様な手法により1100耐久試験を行った後に

10

20

30

40

50

、CO - NO<sub>x</sub> クロスポイント浄化率、HC 浄化率、およびHC 50% 浄化温度を測定することにより、触媒性能を評価した。その結果を表1に示す。

#### 【0059】

##### 比較例1

本実施例では、実施例1と同様の手法により、ジルコニウム系複合酸化物の組成をZrO<sub>2.00</sub>(Z)、セリウム系複合酸化物の組成をCe<sub>0.80</sub>Zr<sub>0.20</sub>O<sub>2.00</sub>(CZ)に調整した後に、これらの複合酸化物にロジウムおよびプラチナを担持させた。

#### 【0060】

貴金属が担持された複合酸化物、およびアルミナ(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)により、実施例1と同様の手法を用いてモノリス担体の各セルの内表面に被覆層を形成し、本比較例の排気ガス浄化用触媒とした。なお、モノリス担体1dm<sup>3</sup>に対する被覆層の構成成分の各重量は、Zr 50 g、このロジウムおよびプラチナの担持量を0.5 gおよび0.4 g、CZ 75 g、このロジウムおよびプラチナの担持量を0.7 gおよび0.4 g、アルミナ 55 gとした。すなわち、ZrとCZとのロジウム担持量およびプラチナ担持量の重量比は、5/7および1/1とした。

#### 【0061】

この排気ガス浄化用触媒を実施例1と同様な手法により1100耐久試験を行った後に、CO - NO<sub>x</sub> クロスポイント浄化率、HC 浄化率、およびHC 50% 浄化温度を測定することにより、触媒性能を評価した。その結果を表1に示す。

#### 【0062】

##### 【表1】

10

20

	被覆層組成 [ g/dm <sup>3</sup> -担体 ]	CO-NO <sub>x</sub> クロ スポット 净化率 [%]	HC 净化率 [%]	HC50% 净化 温度 [°C]
実施例1	Pt-Rh(0.4-0.3)/ZCL(50) Pt-Rh(0.4-0.3)/CZY①(50) CZY①(30) Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (50)	98.7	95.9	312
実施例2	Pt-Rh(0.4-0.45)/ZCLN(50) Pt-Rh(0.4-0.15)/CZY②(75) Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (55)	99.1	98.7	305
実施例3	Pt-Rh(0.4-0.5)/ZCL(50) Pt-Rh(0.4-0.1)/CZY③(90) Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (80)	98.4	97.4	319
実施例4	Pt-Rh(0.4-0.34)/ZCLN(50) Pt-Rh(0.4-0.11)/CZY②(75) Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (55)	97.3	97.6	321
比較例1	Pt-Rh(0.4-0.5)/Z(50) Pt-Rh(0.4-0.7)/CZ(75) Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (55)	86.2	87.2	363
ZCL : Zr <sub>0.80</sub> Ce <sub>0.16</sub> La <sub>0.04</sub> O <sub>1.98</sub> ZCLN : Zr <sub>0.78</sub> Ce <sub>0.16</sub> La <sub>0.02</sub> Nd <sub>0.04</sub> O <sub>1.97</sub> CZY① : Ce <sub>0.55</sub> Zr <sub>0.38</sub> Y <sub>0.07</sub> O <sub>1.97</sub> CZY② : Ce <sub>0.5</sub> Zr <sub>0.45</sub> Y <sub>0.05</sub> O <sub>1.98</sub> CZY③ : Ce <sub>0.60</sub> Zr <sub>0.32</sub> Y <sub>0.08</sub> O <sub>1.96</sub> CZ : Ce <sub>0.8</sub> Zr <sub>0.2</sub> O <sub>2</sub> Z : ZrO <sub>2</sub>				

## 【 0 0 6 3 】

実施例1～4においては、ジルコニウム系複合酸化物およびセリウム系複合酸化物のそれにロジウムおよびプラチナを共存担持させるとともに、ジルコニウム系複合酸化物とセリウム系複合酸化物とのロジウム担持量およびプラチナ担持量の重量比を、1/1～5/1および1/1とした排気ガス浄化用触媒を設計している。そして、表1から明らかなように、実施例1～4の排気ガス浄化用触媒は、セリウム系複合酸化物のロジウム担持量が多くなされた比較例1の排気ガス浄化用触媒に比べて、耐久試験後のCO-NO<sub>x</sub>クロスポット净化率、HC净化率、およびHC50%净化温度のそれぞれが改善されている。すなわち、各実施例の排気ガス浄化用触媒は、高温耐久後においても高い触媒能を維持し、しかも低温でのHC净化能に優れている。

10

20

30

40

50

## 【0064】

実施例5

本実施例では、実施例1と同様の手法により、ジルコニウム系複合酸化物の組成を $Zr_{0.80}Ce_{0.16}La_{0.04}O_{1.98}$ (ZCL)、セリウム系複合酸化物の組成を $Ce_{0.55}Zr_{0.38}Y_{0.07}O_{1.97}$ (CY1)に調整した後に、各々の複合酸化物に対してプラチナおよびロジウムをそれぞれ共存担持させた。また、アルミナ( $Al_2O_3$ )に対して、複合酸化物に対するロジウムやプラチナの担持と同様な手法(パラジウム塩溶液の含浸・熱処理)により、パラジウムを担持させた。

## 【0065】

パラジウムが担持されたアルミナ、および硫酸バリウム( $BaSO_4$ )により、実施例1と同様な手法を用いてモノリス担体の各セルの内表面に、第1被覆層を形成した。なお、モノリス担体 $1dm^3$ に対する第1被覆層の構成成分の各重量は、アルミナ70g、これらのパラジウム担持量1.5g、硫酸バリウム40gとした。

## 【0066】

次いで、第1被覆層の表面に、当該第1被覆層と同様な手法により、プラチナおよびロジウムが共存担持された各々の複合酸化物Pt-Rh/ZCL, Pt-Rh/CZY1、貴金属が担持されていないCY1、およびアルミナを用いて第2被覆層を形成し、本実施例の排気ガス浄化用触媒とした。なお、モノリス担体 $1dm^3$ に対する第2被覆層の構成成分の各重量は、ZCL50g、このロジウムおよびプラチナの担持量を0.6gおよび0.75g、貴金属の担体としてのCY150g、このロジウムおよびプラチナの担持量を0.6gおよび0.75g、貴金属が担持されていないCY130g、アルミナ50gとした。すなわち、第2被覆層においては、ZCLとCY1とのロジウム担持量およびプラチナ担持量の重量比は、各々1/1とした。

## 【0067】

この排気ガス浄化用触媒を以下に説明する1100耐久試験を行った後に、実施例1と同様にして、 $CO-NO_x$ クロスポイント浄化率、HC浄化率、およびHC50%浄化温度を測定することにより、触媒性能を評価した。その結果を表2に示す。

## 【0068】

## (1100耐久試験)

本耐久試験は、排気量4リッター・V型8気筒エンジンを実車に搭載し、このエンジンの片バンク(4気筒)に本実施例の排気ガス浄化用触媒を装着することにより行った。具体的には、以下に説明するサイクルを1サイクル(30秒)とし、このサイクルを6000回繰り返して計50時間行なった。図2(図中には2サイクル分を示してある)に表したように、0~5秒の間は、フィードバック制御によって理論空燃比( $A/F = 14.6$ )であるストイキ状態に維持された混合気をエンジンに供給するとともに、排気ガス浄化用触媒(触媒床)の内部温度が850近辺となるように設定した。5~7秒の間は、フィードバックをオープンにするとともに、燃料を過剰に噴射して燃料リッチな状態( $A/F = 12.5$ )の混合気をエンジンに供給した。7~28秒の間は、引き続いてフィードバックをオープンにして燃料を過剰に供給したままで、排気ガス浄化用触媒の上流側から導入管を介してエンジンの外部から二次空気を吹き込んで、排気ガス浄化用触媒内部において過剰な燃料と二次空気とを反応させて触媒床温度を上昇させた。このときの最高温度は1100であり、 $A/F$ は略理論空燃比である14.8に維持した。最後の28~30の間は、過剰燃料を供給せずに、フィードバックをオープンにしたままで二次空気を供給し、リーン状態とした。なお、触媒床の温度は、ハニカム担体の中心部に挿入した熱電対によって計測した。

## 【0069】

実施例6

本実施例では、実施例1と同様の手法により、ジルコニウム系複合酸化物の組成を $Zr_{0.78}Ce_{0.16}La_{0.02}Nd_{0.04}O_{1.97}$ (ZCLN)、セリウム系複合酸化物の組成を $Ce_{0.50}Zr_{0.45}Y_{0.05}O_{1.98}$ (CY2)に調整するとともに、CY1を調整した

10

20

30

40

50

。ZCLNおよびCZY<sub>2</sub>に対して、ロジウムおよびプラチナをそれぞれ共存担持させた。また、アルミナ(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)に対して、複合酸化物に対するロジウムやプラチナの担持と同様な手法(パラジウム塩溶液の含浸・熱処理)により、パラジウムを担持させた。

【0070】

パラジウムが担持されたアルミナ、CZY<sub>1</sub>、および硫酸バリウム(BaSO<sub>4</sub>)により、実施例1と同様な手法を用いてモノリス担体の各セルの内表面に、第1被覆層を形成した。なお、モノリス担体1dm<sup>3</sup>に対する第1被覆層の構成成分の各重量は、アルミナ50g、これのパラジウム担持量1.5g、CZY<sub>1</sub>45g、硫酸バリウム20gとした。

10

【0071】

次いで、第1被覆層の表面に、当該第1被覆層と同様な手法により、ロジウムおよびプラチナが共存担持された各々の複合酸化物Pt-Rh/ZCLN, Pt-Rh/CZY<sub>2</sub>、およびアルミナを用いて第2被覆層を形成し、本実施例の排気ガス浄化用触媒とした。なお、モノリス担体1dm<sup>3</sup>に対する第2被覆層の構成成分の各重量は、ZCLN50g、これのロジウムおよびプラチナの担持量を0.9gおよび0.75g、CZY<sub>2</sub>75g、これのロジウムおよびプラチナの担持量を0.3gおよび0.75g、アルミナ55gとした。すなわち、第2被覆層においては、ZCLNとCZY<sub>2</sub>とのロジウム担持量およびプラチナ担持量の重量比は、3/1および1/1とした。

【0072】

この排気ガス浄化用触媒を実施例5と同様な手法により1100で耐久試験を行った後に、実施例1と同様にして、CO-NO<sub>x</sub>クロスポイント浄化率、HC浄化率、およびHC50%浄化温度を測定することにより、触媒性能を評価した。その結果を表2に示す。

20

【0073】

実施例7

本実施例では、実施例1と同様の手法により、ジルコニウム系複合酸化物の組成をZr<sub>0.80</sub>Ce<sub>0.16</sub>La<sub>0.04</sub>O<sub>1.98</sub>(ZCL)、セリウム系複合酸化物の組成をCe<sub>0.60</sub>Zr<sub>0.32</sub>Y<sub>0.08</sub>O<sub>1.96</sub>(CZY<sub>3</sub>)に調整した後に、ZCLおよびCZY<sub>3</sub>に対してロジウムおよびプラチナをそれぞれ共存担持させ、ロジウムおよびプラチナが担持されたCZY<sub>3</sub>とは別に、CZY<sub>3</sub>に対して、複合酸化物に対するプラチナやロジウムの担持と同様な手法(パラジウム塩溶液の含浸・熱処理)により、パラジウムを単独で担持させた。

30

【0074】

パラジウムが単独担持されたCZY<sub>3</sub>、アルミナ、および硫酸バリウムにより、実施例1と同様な手法を用いてモノリス担体の各セルの内表面に、第1被覆層を形成した。なお、モノリス担体1dm<sup>3</sup>に対する第1被覆層の構成成分の各重量は、CZY<sub>3</sub>20g、これのパラジウム担持量1.5g、アルミナ50g、硫酸バリウム20gとした。

【0075】

次いで、第1被覆層の表面に、当該第1被覆層と同様な手法により、プラチナおよびロジウムが共存担持された各々の複合酸化物Pt-Rh/ZCL, Pt-Rh/CZY<sub>3</sub>、およびアルミナを用いて第2被覆層を形成し、本実施例の排気ガス浄化用触媒とした。なお、モノリス担体1dm<sup>3</sup>に対する第2被覆層の構成成分の各重量は、ZCL50g、これのロジウムおよびプラチナの担持量を1.0gおよび0.75g、CZY<sub>3</sub>90g、これのロジウムおよびプラチナの担持量を0.2gおよび0.75g、アルミナ80gとした。すなわち、第2被覆層においては、ZCLとCZY<sub>3</sub>とのロジウム担持量およびプラチナ担持量の重量比は、5/1および1/1とした。

40

【0076】

この排気ガス浄化用触媒を実施例5と同様な手法により1100耐久試験を行った後に、実施例1と同様にして、CO-NO<sub>x</sub>クロスポイント浄化率、HC浄化率、およびHC50%浄化温度を測定することにより、触媒性能を評価した。その結果を表2に示す。

50

## 【0077】

実施例8

本実施例では、実施例1と同様の手法により、ジルコニウム系複合酸化物の組成を $Zr_{0.78}Ce_{0.16}La_{0.02}Nd_{0.04}O_{1.97}$ (ZCLN)、セリウム系複合酸化物の組成を $Ce_{0.50}Zr_{0.45}Y_{0.05}O_{1.98}$ (CZY2)に調整した後に、各々の複合酸化物に対してプラチナおよびロジウムをそれぞれ共存担持させた。また、アルミナ( $Al_2O_3$ )に対して、複合酸化物に対するプラチナやロジウムの担持と同様な手法(パラジウム塩溶液の含浸・熱処理)により、パラジウムを担持させた。

## 【0078】

パラジウムが担持されたパラジウムが担持されたアルミナ、CZY2、および硫酸バリウム( $BaSO_4$ )により、実施例1と同様な手法を用いてモノリス担体の各セルの内表面に、第1被覆層を形成した。なお、モノリス担体 $1dm^3$ に対する第1被覆層の構成成分の各重量は、アルミナ50g、これのパラジウム担持量1.5g、CZY2 20g、硫酸バリウム20gとした。

## 【0079】

次いで、第1被覆層の表面に、当該第1被覆層と同様な手法により、プラチナおよびロジウムが共存担持された各々の複合酸化物Pt-Rh/ZCLN、Pt-Rh/CZY2、およびアルミナを用いて第2被覆層を形成し、本実施例の排気ガス浄化用触媒とした。なお、モノリス担体 $1dm^3$ に対する第2被覆層の構成成分の各重量は、ZCLN 50g、これのロジウムおよびプラチナの担持量を0.67gおよび0.75g、CZY2 75g、これのロジウムおよびプラチナの担持量を0.23gおよび0.75g、アルミナ55gとした。すなわち、第2被覆層においては、ZCLNとCZY2とのロジウム担持量およびプラチナ担持量の重量比は、67/23および1/1とした。

## 【0080】

この排気ガス浄化用触媒を実施例5と同様な手法により1100耐久試験を行った後に、実施例1と同様にして、CO-NO<sub>x</sub>クロスポイント浄化率、HC净化率、およびHC 50%净化温度を測定することにより、触媒性能を評価した。その結果を表2に示す。

## 【0081】

比較例2

本比較例では、実施例1と同様の手法により、ジルコニウム系複合酸化物の組成を $ZrO_{2.00}$ (Z)、セリウム系複合酸化物の組成を $Ce_{0.80}Zr_{0.20}O_{2.00}$ (CZ)に調整した後に、これらの複合酸化物に対してロジウムおよびプラチナを担持させた。また、アルミナに対して、複合酸化物に対するロジウムやプラチナの担持と同様な手法(パラジウム塩溶液の含浸・熱処理)により、パラジウムを担持させた。

## 【0082】

パラジウムが担持されたアルミナ、およびCZにより、実施例1と同様の手法を用いてモノリス担体の各セルの内表面に第1被覆層を形成した。なお、モノリス担体 $1dm^3$ に対する第2被覆層の構成成分の各重量は、アルミナ50g、これに対するパラジウム担持量が1.5g、CZ 45gとした。

## 【0083】

次いで、第1被覆層の表面に、当該第1被覆層と同様な手法により、プラチナおよびロジウムが共存担持された各々の複合酸化物Pt-Rh/Z、Pt-Rh/CZ、およびアルミナを用いて第2被覆層を形成し、本比較例の排気ガス浄化用触媒とした。なお、モノリス担体 $1dm^3$ に対する第2被覆層の構成成分の各重量は、Z 50g、これのロジウムおよびプラチナ担持量が0.5gおよび0.75g、CZ 75g、これのロジウムおよびプラチナ担持量が0.7gおよび0.75g、アルミナ55gとした。すなわち、ZとCZとのロジウム担持量およびプラチナ担持量の重量比は、5/7および1/1とした。

## 【0084】

この排気ガス浄化用触媒を実施例5と同様な手法により1100耐久試験を行った後に、実施例1と同様にして、CO-NO<sub>x</sub>クロスポイント浄化率、HC净化率、およびHC 50%

50%浄化温度を測定することにより、触媒性能を評価した。その結果を表2に示す。

【0085】

比較例3

本比較例では、実施例1と同様の手法により、ジルコニウム系複合酸化物の組成を $ZrO_{2.00}$ (Z)、セリウム系複合酸化物の組成を $Ce_{0.80}Zr_{0.20}O_{2.00}$ (CZ)に調整した後に、これらの複合酸化物に対してロジウムおよびプラチナを担持させ、ロジウムおよびプラチナが担持されたCZとは別に、CZに対して、複合酸化物に対するプラチナやロジウムの担持と同様な手法(パラジウム塩溶液の含浸・熱処理)により、パラジウムを単独で担持させた。

【0086】

パラジウムが担持されたCZ、およびアルミナ( $Al_2O_3$ )により、実施例1と同様の手法を用いてモノリス担体の各セルの内表面に第1被覆層を形成した。なお、モノリス担体 $1dm^3$ に対する第1被覆層の構成成分の各重量を、CZ 45g、このパラジウム担持量1.5g、アルミナ60とした。

【0087】

次いで、第1被覆層の表面に、当該第1被覆層と同様な手法により、プラチナおよびロジウムが共存担持された各々の複合酸化物Pt-Rh/Z, Pt-Rh/CZ、およびアルミナを用いて第2被覆層を形成し、本比較例の排気ガス浄化用触媒とした。なお、モノリス担体 $1dm^3$ に対する第2被覆層の構成成分の各重量は、Z 55g、このロジウムおよびプラチナの担持量を0.5gおよび0.75g、CZ 70g、このロジウムおよびプラチナの担持量を0.7gおよび0.75g、アルミナ45gとした。すなわち、第2被覆層においては、ZとCZとのロジウム担持量およびプラチナ担持量の重量比は、5/7および1/1とした。

【0088】

この排気ガス浄化用触媒を実施例5と同様な手法により1100で耐久した後に、実施例1と同様にして、CO-NO<sub>x</sub>クロスポイント浄化率、HC浄化率、およびHC50%浄化温度を測定することにより、触媒性能を評価した。その結果を表2に示す。

【0089】

【表2】

	被覆層組成 [ g/dm <sup>3</sup> -担体 ]		CO-NO <sub>x</sub> クロス ポイント 净化率 [%]	HC 净化率 [%]	HC50% 净化 温度 [°C]
	第1被覆層	第2被覆層			
実施例5	Pd(1.5)/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (70) BaSO <sub>4</sub> (40)	Pt-Rh(0.75-0.6)/ZCL(50) Pt-Rh(0.75-0.6)/CZY①(50) CZY①(30) Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (50)	97.6	94.3	326
実施例6	Pd(1.5)/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (50) CZY①(45) BaSO <sub>4</sub> (20)	Pt-Rh(0.75-0.9)/ZCLN(50) Pt-Rh(0.75-0.3)/CZY②(75) Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (55)	98.6	95.8	321
実施例7	Pd(1.5)/CZY③(20) Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (50) BaSO <sub>4</sub> (20)	Pt-Rh(0.75-1.0)/ZCL(50) Pt-Rh(0.75-0.2)/CZY③(90) Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (80)	97.3	91.2	331
実施例8	Pd(1.5)/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (50) BaSO <sub>4</sub> (20) CZY②(20)	Pt-Rh(0.75-0.67)/ZCLN(50) Pt-Rh(0.75-0.23)/CZY②(75) Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (55)	97.1	92.7	334
比較例2	Pd(1.5)/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (50) CZ(45)	Pt-Rh(0.75-0.5)/Z(50) Pt-Rh(0.75-0.7)/CZ(75) Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (55)	76.2	82.5	381
比較例3	Pd(1.5)/CZ(45) Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (60)	Pt-Rh(0.75-0.5)/Z(55) Pt-Rh(0.75-0.7)/CZ(70) Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (45)	79.2	78.6	389

ZCL : Zr<sub>0.80</sub>Ce<sub>0.16</sub>La<sub>0.04</sub>O<sub>1.98</sub>  
 ZCLN : Zr<sub>0.78</sub>Ce<sub>0.16</sub>La<sub>0.02</sub>Nd<sub>0.04</sub>O<sub>1.97</sub>  
 CZY① : Ce<sub>0.55</sub>Zr<sub>0.38</sub>Y<sub>0.07</sub>O<sub>1.97</sub>  
 CZY② : Ce<sub>0.5</sub>Zr<sub>0.45</sub>Y<sub>0.05</sub>O<sub>1.98</sub>  
 CZY③ : Ce<sub>0.60</sub>Zr<sub>0.32</sub>Y<sub>0.08</sub>O<sub>1.96</sub>  
 CZ : Ce<sub>0.8</sub>Zr<sub>0.2</sub>O<sub>2</sub>  
 Z : ZrO<sub>2</sub>

10

20

30

40

## 【 0 0 9 0 】

実施例5～8においては、モノリス担体の各セルの表面に、パラジウムを含む第1被覆層を形成するとともに、ジルコニウム系複合酸化物およびセリウム系複合酸化物のそれぞれにロジウムおよびプラチナを共存担持させ、かつジルコニウム系複合酸化物とセリウム系複合酸化物とのロジウム担持量およびプラチナ担持量の重量比を、1/1～5/1および1/1とした排気ガス浄化用触媒を設計している。そして、表2から明らかなように、実施例5～8の排気ガス浄化用触媒は、ジルコニウム系複合酸化物よりもセリウム系複合酸化物のロジウム担持量が多くなされた比較例2および3の排気ガス浄化用触媒に比べて、耐久試験後のCO-NO<sub>x</sub>クロスポイント浄化率、HC浄化率、およびHC50%浄化温度のそれぞれが改善されている。すなわち、各実施例の排気ガス浄化用触媒は、高温耐久

50

後においても高い触媒性能を維持し、しかも低温でのHC浄化能に優れている。

【0091】

実施例9

本実施例では、実施例5における第2被覆層を第1被覆層とし、第1被覆層を第2被覆層とし、本実施例の排気ガス浄化用触媒を形成した。

【0092】

この排気ガス浄化用触媒を以下に説明する1150耐久試験を行った後に、実施例1と同様にして、CO-NO<sub>x</sub>クロスポイント浄化率、HC浄化率、およびHC50%浄化温度を測定することにより、触媒性能を評価した。その結果を表3に示す。

【0093】

(1150耐久試験)

排気量4リッター・V型8気筒エンジンを実車に搭載し、このエンジンの片バンク(4気筒)に本実施例の排気ガス浄化用触媒を装着することにより行った。具体的には、以下に説明するサイクルを1サイクル(30秒)とし、このサイクルを6000回繰り返して計50時間行なった。図3(図中には2サイクル分を示してある)に表したように、0~5秒の間は、フィードバック制御によって理論空燃比(A/F=14.6)であるストイキ状態に維持された混合気をエンジンに供給するとともに、排気ガス浄化用触媒(触媒床)の内部温度が850近辺となるように設定した。5~7秒の間は、フィードバックをオーブンにするとともに、燃料を過剰に噴射して燃料リッチな状態(A/F=11.2)の混合気をエンジンに供給した。7~28秒の間は、引き続いてフィードバックをオーブンにして燃料を過剰に供給したままで、排気ガス浄化用触媒の上流側から導入管を介してエンジンの外部から二次空気を吹き込んで、排気ガス浄化用触媒内部において過剰な燃料と二次空気とを反応させて触媒床温度を上昇させた。このときの最高温度は1150であり、A/Fは略理論空燃比である14.8に維持した。最後の28~30の間は、過剰燃料を供給せずに、フィードバックをオーブンにしたままで二次空気を供給し、リーン状態とした。なお、触媒床温度は、ハニカム担体の中心部に挿入した熱電対によって計測した。

【0094】

実施例10

本実施例では、実施例6における第2被覆層を第1被覆層とし、第1被覆層を第2被覆層として排気ガス浄化用触媒を形成した。

【0095】

この排気ガス浄化用触媒を実施例9と同様な手法により1150で耐久した後に、実施例1と同様にして、CO-NO<sub>x</sub>クロスポイント浄化率、HC浄化率、およびHC50%浄化温度を測定することにより、触媒性能を評価した。その結果を表3に示す。

【0096】

実施例11

本実施例では、実施例7における第2被覆層を第1被覆層とし、第1被覆層を第2被覆層とし、本実施例の排気ガス浄化用触媒を形成した。

【0097】

この排気ガス浄化用触媒を実施例9と同様な手法により1150耐久試験を行った後に、実施例1と同様にして、CO-NO<sub>x</sub>クロスポイント浄化率、HC浄化率、およびHC50%浄化温度を測定することにより、触媒性能を評価した。その結果を表3に示す。

【0098】

実施例12

本実施例では、実施例8における第2被覆層を第1被覆層とし、第1被覆層を第2被覆層とし、本実施例の排気ガス浄化用触媒を形成した。

【0099】

この排気ガス浄化用触媒を実施例9と同様な手法により1150耐久試験を行った後に、実施例1と同様にして、CO-NO<sub>x</sub>クロスポイント浄化率、HC浄化率、およびHC50%浄化温度を測定することにより、触媒性能を評価した。その結果を表3に示す。

10

20

30

40

50

50%浄化温度を測定することにより、触媒性能を評価した。その結果を表3に示す。

【0100】

比較例4

本比較例では、比較例3における第2被覆層を第1被覆層とし、第1被覆層を第2被覆層として排気ガス浄化用触媒を形成した。

【0101】

そして、この排気ガス浄化用触媒を実施例9と同様な手法により1150で耐久した後に、実施例1と同様にして、CO-NO<sub>x</sub>クロスポイント浄化率、HC浄化率、およびHC50%浄化温度を測定することにより、触媒性能を評価した。その結果を表3に示す。

【0102】

10

比較例5

本比較例では、比較例4における第2被覆層を第1被覆層とし、第1被覆層を第2被覆層とし、本比較例の排気ガス浄化用触媒を形成した。

【0103】

この排気ガス浄化用触媒を実施例9と同様な手法により1150耐久試験を行った後に、実施例1と同様にして、CO-NO<sub>x</sub>クロスポイント浄化率、HC浄化率、およびHC50%浄化温度を測定することにより、触媒性能を評価した。その結果を表3に示す。

【0104】

【表3】

	被覆層組成 [ g/dm <sup>3</sup> -担体 ]		CO-NO <sub>x</sub> クロス ポイント 净化率 [%]	HC 净化率 [%]	HC50% 净化 温度 [°C]
	第1被覆層	第2被覆層			
実施例9	Pt-Rh(0.75-0.6)/ZCL(50) Pt-Rh(0.75-0.6)/CZY①(50) CZY①(30) Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (50)	Pd(1.5)/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (70) BaSO <sub>4</sub> (40)	97.4	98.3	319
実施例10	Pt-Rh(0.75-0.9)/ZCLN(50) Pt-Rh(0.75-0.3)/CZY②(75) Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (55)	Pd(1.5)/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (50) CZY①(45) BaSO <sub>4</sub> (20)	98.2	98.8	316
実施例11	Pt-Rh(0.75-1.0)/ZCL(50) Pt-Rh(0.75-0.2)/CZY③(90) Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (80)	Pd(1.5)/CZY③(20) Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (50) BaSO <sub>4</sub> (20)	97.4	96.2	325
実施例12	Pt-Rh(0.75-0.67)/ZCLN(50) Pt-Rh(0.75-0.23)/CZY②(75) Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (55)	Pd(1.5)/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (50) BaSO <sub>4</sub> (20) CZY②(20)	97.1	92.7	328
比較例4	Pt-Rh(0.75-0.5)/Z(50) Pt-Rh(0.75-0.7)/CZ(75) Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (55)	Pd(1.5)/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (50) CZ(45)	79.1	84.6	371
比較例5	Pt-Rh(0.75-0.5)/Z(55) Pt-Rh(0.75-0.7)/CZ(70) Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (45)	Pd(1.5)/CZ(45) Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (60)	80.3	81.7	369

ZCL : Zr<sub>0.80</sub>Ce<sub>0.16</sub>La<sub>0.04</sub>O<sub>1.98</sub>  
 ZCLN : Zr<sub>0.78</sub>Ce<sub>0.16</sub>La<sub>0.02</sub>Nd<sub>0.04</sub>O<sub>1.97</sub>  
 CZY① : Ce<sub>0.55</sub>Zr<sub>0.38</sub>Y<sub>0.07</sub>O<sub>1.97</sub>  
 CZY② : Ce<sub>0.5</sub>Zr<sub>0.45</sub>Y<sub>0.05</sub>O<sub>1.98</sub>  
 CZY③ : Ce<sub>0.60</sub>Zr<sub>0.32</sub>Y<sub>0.08</sub>O<sub>1.96</sub>  
 CZ : Ce<sub>0.8</sub>Zr<sub>0.2</sub>O<sub>2</sub>  
 Z : ZrO<sub>2</sub>

10

20

30

40

## 【 0 1 0 5 】

実施例9は実施例5、実施例10は実施例6、実施例11は実施例7、実施例12は実施例8、比較例4は比較例2、比較例5は比較例3のそれぞれと、第1被覆層および第2被覆層を逆にして、排気ガス浄化用触媒を設計している。この場合でも、表3から明らかなように、実施例9～12の各排気ガス浄化用触媒は、実施例5～8の各排気ガス浄化用触媒と同様に、ジルコニウム系複合酸化物よりもセリウム系複合酸化物のほうがロジウムの担持量が多くなされた比較例4および5に比べて、高温耐久試験後のCO-NO<sub>x</sub>クロスポイント净化率、HC净化率、およびHC50%净化温度のそれぞれが改善されている。すなわち、各実施例の排気ガス浄化用触媒は、高温耐久後においても高い触媒性能を維持し、しか

50

も低温での HC 処化能に優れている。

【0106】

【発明の効果】

以上に説明したように、本発明では、高温耐久後においても高い触媒活性を維持し、比較的低温下においても有効に作用することができる排気ガス浄化用触媒が提供される。

【図面の簡単な説明】

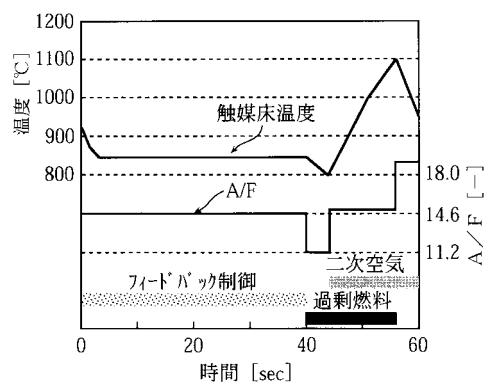
【図 1】実施例 1～4、比較例 1 における 1100 耐久試験を説明するためのサイクル図である。

【図 2】実施例 5～8、比較例 2 および 3 における 1100 耐久試験を説明するためのサイクル図である。

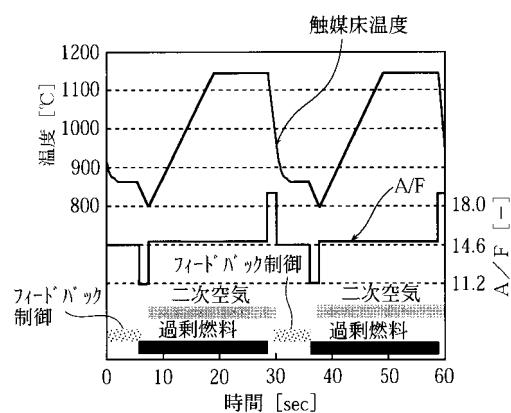
【図 3】実施例 9～12、比較例 4 および 5 における 1150 耐久試験を説明するためのサイクル図である。

10

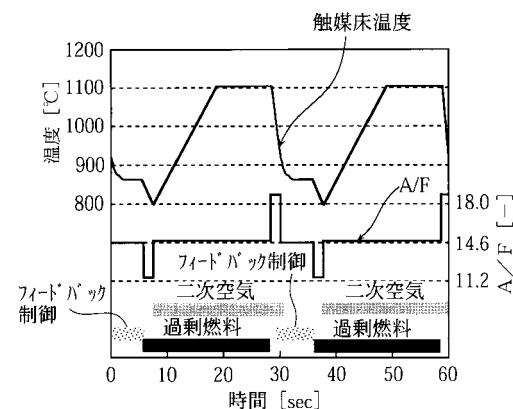
【図 1】



【図 3】



【図 2】



---

フロントページの続き

(72)発明者 田中 裕久  
大阪府池田市桃園2丁目1番1号 ダイハツ工業株式会社内

審査官 後藤 政博

(56)参考文献 特開平05-023599 (JP, A)  
特開平05-168926 (JP, A)  
特開平10-249200 (JP, A)  
特開平07-299360 (JP, A)  
特開平11-151439 (JP, A)  
特開平11-070332 (JP, A)  
特開平11-047596 (JP, A)  
特表平10-501737 (JP, A)  
特開平10-296085 (JP, A)  
特開平10-286462 (JP, A)  
特開平09-131530 (JP, A)  
特開平08-229395 (JP, A)  
特開平07-060117 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl.<sup>7</sup>, DB名)

B01J21/00-38/74

B01D53/86, 53/94

F01N 3/10