

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4217576号
(P4217576)

(45) 発行日 平成21年2月4日(2009.2.4)

(24) 登録日 平成20年11月14日(2008.11.14)

(51) Int.Cl.

F I

B O 1 J 23/58 (2006.01)

B O 1 D 53/94 (2006.01)

B O 1 J 37/02 (2006.01)

B O 1 J 37/04 (2006.01)

F O 1 N 3/10 (2006.01)

B O 1 J 23/58 Z A B A

B O 1 D 53/36 1 O 4 A

B O 1 J 37/02 3 O 1 L

B O 1 J 37/04 1 O 2

F O 1 N 3/10 A

請求項の数 5 (全 16 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2003-339088 (P2003-339088)
 (22) 出願日 平成15年9月30日(2003.9.30)
 (65) 公開番号 特開2005-103410 (P2005-103410A)
 (43) 公開日 平成17年4月21日(2005.4.21)
 審査請求日 平成17年11月24日(2005.11.24)

(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12番
 3号
 (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
 (74) 代理人 100077931
 弁理士 前田 弘
 (74) 代理人 100094134
 弁理士 小山 廣毅
 (74) 代理人 100110939
 弁理士 竹内 宏
 (74) 代理人 100113262
 弁理士 竹内 祐二

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】

担体と、該担体上に設けられた触媒層と、を備えた排気ガス浄化用触媒であって、
 上記触媒層は、 Pt 又は Pd が担持された活性 Al_2O_3 と、 Rh が担持された酸素吸蔵材と、 Rh が担持された ZrO_2 被覆 Al_2O_3 と、バインダー材と、を混合状態で含有し、上記 ZrO_2 被覆 Al_2O_3 は、その質量比が $ZrO_2 / Al_2O_3 = 5 / 95 \sim 15 / 85$ であることを特徴とする、排気ガス浄化用触媒。

【請求項2】

請求項1に記載された排気ガス浄化用触媒において、
 上記酸素吸蔵材は、 $CeO_2 - ZrO_2 - Nd_2O_3$ 複合酸化物であることを特徴とする、排気ガス浄化用触媒。

【請求項3】

請求項2に記載された排気ガス浄化用触媒において、
 上記酸素吸蔵材の $CeO_2 - ZrO_2 - Nd_2O_3$ 複合酸化物は、その質量比が $CeO_2 / ZrO_2 / Nd_2O_3 = 20 \sim 25 / 65 \sim 70 / 5 \sim 15$ であることを特徴とする、排気ガス浄化用触媒。

【請求項4】

請求項1乃至3のいずれかに記載の排気ガス浄化用触媒において、
 上記バインダー材は、 ZrO_2 であることを特徴とする、排気ガス浄化用触媒。

【請求項5】

担体と、該担体上に設けられた内側触媒層と、該内側触媒層の直上に設けられた外側触媒層と、を備えた排気ガス浄化用触媒であって、

上記内側触媒層は、Pdが担持された活性 Al_2O_3 と、酸素吸蔵材と、バインダー材と、を混合状態で含有し、

上記外側触媒層は、Ptが担持された活性 Al_2O_3 と、Rhが担持された酸素吸蔵材と、Rhが担持され質量比が $ZrO_2 / Al_2O_3 = 5 / 95 \sim 15 / 85$ である ZrO_2 被覆 Al_2O_3 と、バインダー材と、を混合状態で含有し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】

10

【0001】

本発明は、排気ガス浄化用触媒に関する。

【背景技術】

【0002】

自動車用の排気ガス浄化用触媒に含有される触媒金属として、排気ガス中に含まれる NO_x の還元浄化性能が優れことから、貴金属であるRhが広く用いられている。

【0003】

特許文献1には、粒子状のジルコニウム系複合酸化物にPt及びRhを共存担持させ、このジルコニウム系複合酸化物を少なくとも酸素吸蔵性希土類酸化物とともに耐熱性支持担体に被覆させた排気ガス浄化用触媒が開示されている。そして、これによれば、ジルコニウム系複合酸化物にPt及びRhを共存担持させているので、過酷な高温環境下であっても優れた触媒活性を期待できる、と記載されている。

20

【0004】

特許文献2には、Rhを含む白金金属をジルコニア粉末上に担持させた白金金属担持ジルコニアを含有し、且つ耐火性無機酸化物及び希土類酸化物を含有してなる触媒組成物をハニカム担体に被覆せしめた排気ガス浄化用触媒が開示されている。そして、これによれば、微粒子のジルコニアに白金金属を担持した触媒は優れた初期性能を有すると共に、高温酸化雰囲気のような厳しい耐久条件に曝されても優れた耐久性をもつ、と記載されている。

【特許文献1】特開平11-138001号公報

30

【特許文献2】特公平5-47263号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

一般に、排気ガス浄化用触媒では、排気ガスとの接触面積を広く確保して高い浄化性能を得るため、触媒金属を担持させるための材料として比表面積の大きなものが用いられ、代表的なものとして Al_2O_3 がある。

【0006】

ところが、 Al_2O_3 上に触媒金属としてRhを担持させた場合、高温下での使用が長期間に渡って繰り返されることによりRhの Al_2O_3 への固溶が進行し、触媒活性が経時的に低下することとなる。そのため、Rhについては、セリア材に担持させることが行われている。しかしながら、セリア材は、高温下での使用が繰り返されて熱エージングされると、シンタリングにより比表面積が Al_2O_3 の場合に比べて著しく小さくなるため、高い浄化性能を得るにはその担持量を多くすることが必要である。

40

【0007】

本発明は、かかる点に鑑みてなされたものであり、その目的とするところは、従来よりも少ないRhの担持量で同等の浄化性能を発揮する排気ガス浄化用触媒を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0008】

50

上記目的を達成する本発明は、

担体と、該担体上に設けられた触媒層と、を備えた排気ガス浄化用触媒であって、

上記触媒層は、Pt又はPdが担持された活性 Al_2O_3 と、Rhが担持された酸素吸蔵材と、Rhが担持された ZrO_2 被覆 Al_2O_3 と、バインダー材と、を混合状態で含有し、上記 ZrO_2 被覆 Al_2O_3 は、その質量比が $ZrO_2 / Al_2O_3 = 5 / 95 \sim 15 / 85$ であることを特徴とする。

【0009】

上記の構成によれば、高温下での使用が繰り返されて熱エージングされても、 Al_2O_3 はセリア材ほどには比表面積が小さくならず、また、 Al_2O_3 が ZrO_2 で被覆されており、Rhと Al_2O_3 との間に ZrO_2 が介在しているので、Rhと Al_2O_3 との接触が制限され、高温下での使用が繰り返されて熱エージングされても、Rhの Al_2O_3 への固溶が抑制される。そのため、Rhの担持量が同じであれば、従来のRhがセリア材に担持されたものよりも高い浄化性能を長期間に渡って維持することができる。従って、従来のものと同等の浄化性能を得ようとする場合、従来よりもRhの担持量の低減が可能であり、それによるコストダウンを図ることができる。

【0010】

また、 Al_2O_3 に被覆した ZrO_2 の上にRhが担持されているので、排気ガス中に水分(H_2O)が共存している場合、スチームリフォーミング反応により排気ガス中に含まれるHCと H_2O との反応により水素(H_2)の生成が促進される。そして、この水素(H_2)の作用により、Rh、Pd、Pt等の触媒貴金属が酸化物の状態から還元して三元触媒機能を高めることができ、低い触媒温度からでも高い浄化性能を得ることができる。さらに、生成した水素(H_2)は、触媒貴金属酸化物を還元する効果のみならず、 NO_x を還元することによる排気ガス浄化効果をも直接得ることができる。

【0011】

さらに、Rhが担持された酸素吸蔵材と ZrO_2 被覆 Al_2O_3 とが併用されているので、Rhが Al_2O_3 に直接担持されている場合よりも空燃比(A/F)定常時(ストイキ時)、及び、空燃比(A/F)が変動する過渡時、とりわけ、加速時(リッチ時)の高い NO_x 浄化性能を得ることができる。

【0012】

ZrO_2 / Al_2O_3 が小さくなると、Rhの Al_2O_3 への固溶が進む、つまり、 ZrO_2 の量が少ないために Al_2O_3 上に担持されるRh量が多くなる結果、Rhが Al_2O_3 に固溶し易くなり、一方、 ZrO_2 / Al_2O_3 が大きくなると、 Al_2O_3 の割合が少なくなつて全体として比表面積が小さくなるため好ましくない。従って、本発明は、上記 ZrO_2 被覆 Al_2O_3 の質量比がさらに $ZrO_2 / Al_2O_3 = 1 / 9$ であることが好ましい。

【0013】

本発明は、上記酸素吸蔵材が $CeO_2 - ZrO_2 - Nd_2O_3$ 複合酸化物であるものであってもよい。

【0014】

上記の構成によれば、 $CeO_2 - ZrO_2 - Nd_2O_3$ 複合酸化物が CeO_2 単体よりもRhを介した酸素吸蔵放出速度が数倍速いので、空燃比A/Fの変動に即応した酸素の吸蔵放出がなされ、それによって空燃比A/Fが変動しても即座に高い浄化性能を得ることができる。

【0015】

この場合、上記作用が適正に営まれるためには、本発明は、上記酸素吸蔵材の $CeO_2 - ZrO_2 - Nd_2O_3$ 複合酸化物の質量比が $CeO_2 / ZrO_2 / Nd_2O_3 = 20 \sim 25 / 65 \sim 70 / 5 \sim 15$ であることが望ましい。

【0016】

本発明は、上記バインダー材が ZrO_2 であるものであってもよい。

【0017】

上記の構成によれば、Pt又はPdが担持された活性 Al_2O_3 等の各粒子を ZrO_2

10

20

30

40

50

が強固に固定するので、各粒子間が相互に離間した状態が保持され、それによってシンタリングの進行による触媒活性の低下を抑制することができる。特に、バインダー材が ZrO_2 であるので、 ZrO_2 被覆 Al_2O_3 表面の ZrO_2 との馴染みがよく、Rhと共に ZrO_2 被覆 Al_2O_3 粒子を高い固定度で固定することができる。

【0018】

本発明は、触媒層が単一層構造であっても、また、以下のような2層構造であってもよい。

【0019】

つまり、本発明は、

担体と、該担体上に設けられた内側触媒層と、該内側触媒層の直上に設けられた外側触媒層と、を備えた排気ガス浄化用触媒であって、

上記内側触媒層は、Pdが担持された活性 Al_2O_3 と、酸素吸蔵材と、バインダー材と、を混合状態で含有し、

上記外側触媒層は、Ptが担持された活性 Al_2O_3 と、Rhが担持された酸素吸蔵材と、Rhが担持され質量比が $ZrO_2 / Al_2O_3 = 5 / 95 \sim 15 / 85$ である ZrO_2 被覆 Al_2O_3 と、バインダー材と、を混合状態で含有しているものであってもよい。

【発明の効果】

【0020】

以上説明したように、本発明によれば、Rhが ZrO_2 を介して Al_2O_3 に担持された構成であるので、高温下での使用が繰り返されて熱エージングされても、 Al_2O_3 は比表面積の低下がセリア材に比べて少なく、また、Rhの Al_2O_3 への固溶が ZrO_2 により抑制され、そのため、Rhの担持量が同じであれば、従来のRhがセリア材に担持されたものよりも高い浄化性能を長期間に渡って維持することができる。従って、従来のものと同等の浄化性能を得ようとする場合、従来よりもRhの担持量の低減が可能であり、それによるコストダウンを図ることができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0021】

以下、本発明の実施形態を図面に基づいて詳細に説明する。

【0022】

図1は、自動車のエンジン1の構成を示す。

【0023】

このエンジン1では、最上部に点火プラグ5が設けられた燃焼室4を各気筒2毎に有しており、その燃焼室4に吸気通路6及び排気通路7のそれぞれが接続されている。そして、排気通路7に排気ガス浄化用触媒としての三元触媒8が配置されている。なお、排気ガスには、吸入空気、すなわち、大気中の空気に含まれる水分が含まれているのが好ましいが、これに限定されるものではない。

【0024】

<三元触媒の構成>

図2は、本発明の実施形態に係る三元触媒8の構成を示す。

【0025】

この三元触媒8は、担体11と、担体11の直上に設けられた内側触媒層12と、内側触媒層12の直上に設けられた外側触媒層13と、を備えている。

【0026】

担体11は、例えばコージェライト製のハニカム担体である。

【0027】

内側触媒層12は、貴金属であるPdが活性 Al_2O_3 に担持されてなるPd/活性 Al_2O_3 成分と、酸素吸蔵材としての CeO_2 （セリア）及び $CeO_2 - ZrO_2 - Nd_2O_3$ 複合酸化物と、バインダー材としての ZrO_2 と、を混合状態で含有している。ここで、 $CeO_2 - ZrO_2 - Nd_2O_3$ 複合酸化物において、質量比は $CeO_2 / ZrO_2 / Nd_2O_3 = 20 \sim 25 / 65 \sim 70 / 5 \sim 15$ であり、好ましくは $23 / 67 / 1$

10

20

30

40

50

0 である。

【0028】

外側触媒層 13 は、貴金属である Pt が活性 Al_2O_3 に担持されてなる Pt / 活性 Al_2O_3 成分と、Rh が $CeO_2 - ZrO_2 - Nd_2O_3$ 複合酸化物に担持されてなる Rh / $CeO_2 - ZrO_2 - Nd_2O_3$ 複合酸化物成分と、Rh が ZrO_2 被覆 Al_2O_3 に担持されてなる Rh / ZrO_2 被覆 Al_2O_3 成分と、バインダー材としての ZrO_2 とを混合状態で含有している。ここで、Rh / $CeO_2 - ZrO_2 - Nd_2O_3$ 複合酸化物成分において、質量比は $CeO_2 / ZrO_2 / Nd_2O_3 = 20 \sim 25 / 65 \sim 70 / 5 \sim 15$ であり、好ましくは $23 / 67 / 10$ である。また、Rh / ZrO_2 被覆 Al_2O_3 成分において、質量比は $ZrO_2 / Al_2O_3 = 5 / 95 \sim 15 / 85$ である。

10

【0029】

図 3 は、外側触媒層 13 の構成を模式的に示す。

【0030】

外側触媒層 13 では、Pt / 活性 Al_2O_3 成分の粒子、Rh / $CeO_2 - ZrO_2 - Nd_2O_3$ 複合酸化物成分の粒子、及び、Rh / ZrO_2 被覆 Al_2O_3 成分の粒子が分散し、それらの粒子間に ZrO_2 (不図示) が介在している。Pt / 活性 Al_2O_3 成分の粒子では、活性 Al_2O_3 粒子上に Pt が担持されている。Rh / $CeO_2 - ZrO_2 - Nd_2O_3$ 複合酸化物成分の粒子では、 $CeO_2 - ZrO_2 - Nd_2O_3$ 複合酸化物成分の粒子上に Rh が担持されている。Rh / ZrO_2 被覆 Al_2O_3 成分の粒子では、 Al_2O_3 の粒子上に ZrO_2 の粒子が多数付着して表面を被覆しており、その ZrO_2 の粒子上に Rh が担持されている。従って、Rh / $CeO_2 - ZrO_2 - Nd_2O_3$ 複合酸化物成分の粒子は、 Al_2O_3 の粒子に担持されている形態ではなく、 Al_2O_3 に担持された ZrO_2 に接触した状態であり、触媒層全体としても、Rh / $CeO_2 - ZrO_2 - Nd_2O_3$ 複合酸化物成分の粒子と、Rh / ZrO_2 被覆 Al_2O_3 成分の粒子とが混合状態にあるといえる。これは、後述する三元触媒 8 の製造方法からも明らかである。ここで、外側触媒層 13 に Rh / ZrO_2 被覆 Al_2O_3 を含めているのは、外側触媒層 13 においてスチームリフォーミング反応が起こりやすく、また、Pd が外側触媒層 13 に含まれていると、Pd の硫黄被毒による排気ガス浄化性能の低下を招くこととなるからである。

20

【0031】

また、内側触媒層 12 及び外側触媒層 13 のいずれにも、Rh のシンタリング抑制及び P 被毒抑制機能を有する Ba が担持されている。

30

【0032】

この三元触媒 8 では、貴金属として Pd、Pt 及び Rh が担持されているが、それらの質量比は $Pd / Pt / Rh = 1 / 5 / 2$ であるのが好ましい。

【0033】

なお、内側触媒層 12 及び外側触媒層 13 に含まれる活性 Al_2O_3 には、その熱劣化を抑制するために La が少量 (5%) 添加されている。

【0034】

次に、この排気ガス浄化用触媒による排気ガスの浄化メカニズムについて説明する。

【0035】

まず、エンジン 1 の始動時には、低温触媒活性の高い内側触媒層 12 の Pd により排気ガスに含まれる HC を燃焼させ、それによって触媒温度を上昇させて外側触媒層 13 の Pt や Rh が触媒活性を有するようになる。

40

【0036】

そして、定常時 (理論空燃比 $A / F = 14.7$: ストイキ時) には、Pd と触媒活性となった Pt 及び Rh とにより、排気ガスに含まれる HC 及び CO を酸化浄化すると共に NO_x を還元浄化する。ここで、Pd は不飽和 HC の酸化活性が特に高く、Pt は飽和 HC の酸化活性が特に高く、Rh は NO_x の還元活性が特に高い。

【0037】

空燃比 A / F がリーン側又はリッチ側に振れたときには、内側触媒層 12 の酸素吸蔵材

50

である CeO_2 及び $\text{CeO}_2 - \text{ZrO}_2 - \text{Nd}_2\text{O}_3$ 複合酸化物、並びに、外側触媒層 13 の $\text{Rh} / \text{CeO}_2 - \text{ZrO}_2 - \text{Nd}_2\text{O}_3$ 複合酸化物成分により、酸素の吸蔵又は放出を行い、排気ガスの酸化還元浄化が適正に営まれるようにバランスをとる。ここで、 Rh が担持された $\text{CeO}_2 - \text{ZrO}_2 - \text{Nd}_2\text{O}_3$ 複合酸化物は、 Rh を介した酸素吸蔵放出速度が極めて高く、空燃比 A / F の変動に即応した酸素の吸蔵又は放出を行う。

【0038】

また、内側触媒層 12 及び外側触媒層 13 に担持された Ba により Rh のシタリングを抑制すると共に P 被毒を抑制する。

【0039】

以上説明した本発明の実施形態に係る三元触媒 8 によれば、高温下での使用が繰り返されて熱エージングされても、 Al_2O_3 はセリア材ほどには比表面積が小さくならない。また、外側触媒層 13 において、 Al_2O_3 が ZrO_2 で被覆されており、 Rh と Al_2O_3 との間に ZrO_2 が介在しているので、 Rh と Al_2O_3 との接触が制限され、高温下での使用が繰り返されて熱エージングされても、 Rh の Al_2O_3 への固溶が抑制される。そのため、 Rh の担持量が同じであれば、従来の Rh がセリア材に担持されたものよりも高い浄化性能を長期間に渡って維持することができる。従って、従来のものと同等の浄化性能を得ようとする場合、従来よりも Rh の担持量の低減が可能であり、それによるコストダウンを図ることができる。

【0040】

また、外側触媒層 13 において、 Al_2O_3 を被覆した ZrO_2 の上に Rh が担持されているので、排気ガス中に水分 (H_2O) が共存している場合、スチームリフォーミング反応により排気ガス中に含まれる HC と H_2O との反応により水素 (H_2) の生成が促進される。そして、この水素 (H_2) の作用により、 Rh 、 Pd 及び Pt の触媒貴金属が酸化物の状態から還元して三元触媒機能を高めることができ、低い触媒温度からでも高い浄化性能を得ることができる。しかも、生成した水素 (H_2) は、触媒貴金属酸化物を還元する効果のみならず、 NO_x を還元することによる排気ガス浄化効果をも直接得ることができる。

【0041】

さらに、外側触媒層 13 において、 $\text{Rh} / \text{CeO}_2 - \text{ZrO}_2 - \text{Nd}_2\text{O}_3$ 複合酸化物成分と Rh / ZrO_2 被覆 Al_2O_3 成分とが併用されているので、後の試験評価 3 で明らかにするように、 Rh が Al_2O_3 に直接担持されたもの単独のものの場合よりも空燃比 A / F が定常時、及び、空燃比 A / F が変動する過渡時、とりわけ、加速時に高い NO_x 浄化性能を得ることができる。

【0042】

また、外側触媒層 13 の $\text{Rh} / \text{CeO}_2 - \text{ZrO}_2 - \text{Nd}_2\text{O}_3$ 複合酸化物成分による Rh を介した酸素吸蔵又は放出の速度が非常に速いので、空燃比 A / F の変動に即応した酸素の吸蔵又は放出が可能であり、これによって空燃比 A / F が変動しても即座に高い浄化性能を得ることができる。

【0043】

さらに、バインダー材が ZrO_2 であり、これが $\text{Pd} /$ 活性 Al_2O_3 成分等の各粒子を強固に固定するので、各粒子間が相互に離間した状態が保持され、これによってシタリングの進行による触媒活性の低下を抑制することができる。

【0044】

< 三元触媒の製法 >

次に、三元触媒 8 の製造方法について説明する。

【0045】

- 内側触媒コート層の形成 -

La を 5 質量 % 添加してなる活性 Al_2O_3 粉末に硝酸パラジウム水溶液を滴下し、450 で乾燥・焼成することにより $\text{Pd} /$ 活性 Al_2O_3 触媒粉を得る。

【0046】

このPd / 活性Al₂O₃触媒粉と酸素吸蔵材であるCeO₂及びCeO₂-ZrO₂-Nd₂O₃複合酸化物とバインダーであるZrO₂とを混合し、これに水と硝酸とを加え、ディスペルサで混合攪拌してスラリーを得る。

【0047】

このスラリーに担体11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担体11にコーティングする。

【0048】

しかる後、担体11を常温から450℃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時間保持する(乾燥・焼成)ことにより内側触媒コート層を形成する。

10

【0049】

- 外側触媒コート層の形成 -

Laを5質量%添加してなる活性Al₂O₃粉末にジニトロジアミン白金硝酸塩水溶液を滴下し、450℃で乾燥・焼成することによりPt / 活性Al₂O₃触媒粉を得る。

【0050】

また、CeO₂-ZrO₂-Nd₂O₃複合酸化物に硝酸ロジウム水溶液を滴下し、450℃で乾燥・焼成することによりRh / CeO₂-ZrO₂-Nd₂O₃複合酸化物触媒粉を得る。

【0051】

さらに、Zrが担持されたAl₂O₃に硝酸ロジウム水溶液を滴下し、450℃で乾燥・焼成することによりRh / ZrO₂被覆Al₂O₃触媒粉を得る。

20

【0052】

そして、このPt / 活性Al₂O₃触媒粉とRh / CeO₂-ZrO₂-Nd₂O₃複合酸化物触媒粉とRh / ZrO₂被覆Al₂O₃触媒粉とバインダーであるZrO₂とを混合し、これに水と硝酸とを加え、ディスペルサで混合攪拌してスラリーを得る。

【0053】

このスラリーに内側触媒コート層を形成した担体11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内側触媒コート層上にコーティングする。

【0054】

30

しかる後、担体11を常温から450℃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時間保持する(乾燥・焼成)ことにより外側触媒コート層を形成する。

【0055】

- Baの含浸担持 -

以上のようにして担体11上に形成した内側触媒コート層及び外側触媒コート層に酢酸バリウムの水溶液を含浸させる。

【0056】

しかる後、担体11を常温から200℃まで略一定の昇温速度で1.5時間をかけて昇温し、その温度に2時間保持し(乾燥)、200℃から500℃になるまで略一定の昇温速度で4時間をかけて昇温し、その温度に2時間保持する(焼成)。

40

【0057】

以下に、本発明の三元触媒について行った試験評価について説明する。

【0058】

[試験評価1]

(試験評価触媒)

< 実施例1 >

上記実施形態と同一構成であって、Rh / ZrO₂被覆Al₂O₃成分によるRh担持量がそれぞれ異なる5種類の三元触媒を調製し、それらを実施例1とした。

【0059】

50

一例として、貴金属担持量が 1.68 g/L のものの構成は以下の通りである。なお、担持量は八二カム担体 1 L 当たりの量である。

【0060】

- 内側触媒層 -

$\text{Pd} / \text{活性 Al}_2\text{O}_3$ 成分担持量: 62.479 g/L

(Pd 担持量: 1.050 g/L)

CeO_2 (セリア) 担持量: 4.770 g/L

$\text{CeO}_2 - \text{ZrO}_2 - \text{Nd}_2\text{O}_3$ 複合酸化物担持量: 4.770 g/L

ZrO_2 担持量: 7.120 g/L

- 外側触媒層 -

$\text{Pt} / \text{活性 Al}_2\text{O}_3$ 成分担持量: 25.373 g/L

(Pt 担持量: 0.210 g/L)

$\text{Rh} / \text{CeO}_2 - \text{ZrO}_2 - \text{Nd}_2\text{O}_3$ 複合酸化物成分担持量: 55.825 g/L

(Rh 担持量: 0.294 g/L)

Rh / ZrO_2 被覆 Al_2O_3 成分担持量: 16.710 g/L

(Rh 担持量: 0.126 g/L)

ZrO_2 担持量: 10.950 g/L

- Ba -

Ba 担持量: 11.00 g/L

< 比較例 1 >

Rh / ZrO_2 被覆 Al_2O_3 成分を含まないことを除いて実施例 1 と同構成の三元触媒を調製し、それを比較例 1 とした。構成は以下の通りである。

【0061】

- 内側触媒層 -

$\text{Pd} / \text{活性 Al}_2\text{O}_3$ 成分担持量: 59.438 g/L

(Pd 担持量: 4.091 g/L)

CeO_2 (セリア) 担持量: 4.770 g/L

$\text{CeO}_2 - \text{ZrO}_2 - \text{Nd}_2\text{O}_3$ 複合酸化物担持量: 4.770 g/L

ZrO_2 担持量: 7.120 g/L

- 外側触媒層 -

$\text{Pt} / \text{活性 Al}_2\text{O}_3$ 成分担持量: 25.447 g/L

(Pt 担持量: 0.136 g/L)

$\text{Rh} / \text{CeO}_2 - \text{ZrO}_2 - \text{Nd}_2\text{O}_3$ 複合酸化物成分担持量: 55.846 g/L

(Rh 担持量: 0.273 g/L)

ZrO_2 担持量: 9.080 g/L

- Ba -

Ba 担持量: 11.00 g/L

(試験評価方法)

実施例 1 及び比較例 1 の各三元触媒についてリグテストを実施した。

【0062】

リグテストは、エンジンエージングを施した三元触媒を排気管から取り外して直径 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。

【0063】

模擬排気ガスは、空燃比 $A/F = 14.7 \pm 0.9$ のガスの燃焼後のガスを模したものとした。具体的には、空燃比 $A/F = 14.7$ に対応したメインストリームガスを定期的に流しつつ、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。なお、メインストリームガスの組成は、 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 とした。また、模擬排気ガスの三元触媒への流入量

は25 L / 分とした。さらに、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O₂を用い、リッチ側 (A / F = 13 . 9) へ振らせる場合にはH₂及びCOを用いた。

【0064】

そして、各三元触媒について、HC、CO及びNO_xのそれぞれのT50とC400とを求めた。

【0065】

ここで、T50は、模擬排気ガス温度を漸次上昇させていき、三元触媒下流で検出されるガスの当該成分 (HC、CO又はNO_x) 濃度が三元触媒に流入するガスの当該成分濃度の半分になった時点 (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) である。

10

【0066】

C400は、三元触媒入口での模擬排気ガス温度が400 であるときの各成分の浄化率である。

【0067】

(試験評価結果)

図4 (a) ~ (c) は、実施例1及び比較例1の貴金属担持量とT50との関係を示す。

【0068】

図4 (a) ~ (c) によれば、実施例1では、HC、CO及びNO_xのいずれの成分についても、貴金属担持量が多くなるに従ってT50が低くなることが分かる。これは、貴金属担持量が多いときよりも少ないときの方が貴金属に高い触媒活性が必要であり、これに対し、触媒温度が高いほど貴金属の触媒活性が高くなるためであると考えられる。

20

【0069】

また、貴金属担持量が1 . 0 ~ 2 . 5 g / L の範囲よりも2 . 5 g / L より多い範囲の方がその低下傾向が緩やかであるのが分かる。これは、貴金属担持量が多くなれば、排気ガス量に対して十分な貴金属量となるため、浄化能力に余裕が生じるためであると考えられる。

【0070】

比較例1は、貴金属担持量が4 . 58 g / L であるが、HC、CO及びNO_xのいずれの成分についても、実施例1から推測されるRh / ZrO₂被覆Al₂O₃成分を含む同等のものよりもT50が約20 高いのが分かる。これは、Rh / ZrO₂被覆Al₂O₃成分を含むものでは、高温下での使用が繰り返されて熱エージングされても、Al₂O₃はセリア材ほどには比表面積が小さくならず、また、Al₂O₃がZrO₂で被覆されており、RhとAl₂O₃との間にZrO₂が介在しているので、RhとAl₂O₃との接触が制限され、高温下での使用が繰り返されて熱エージングされても、RhのAl₂O₃への固溶が抑制され、そのため、浄化性能を長期間に渡って維持されるのに対し、比較例1では、Rhが担持されたCeO₂ - ZrO₂ - Nd₂O₃複合酸化物が、高温下での使用が繰り返されて熱エージングされると、シンタリングにより比表面積が著しく小さくなり、それによって触媒性能が低下するためであると考えられる。

30

40

【0071】

また、Rh / ZrO₂被覆Al₂O₃成分を含む三元触媒により比較例1と同等の触媒性能を得るには、貴金属担持量が2 . 0 ~ 2 . 5 g / L であればよいことが分かる。貴金属担持量が2 . 5 g / L の場合で上記実施例1を考えると、例えば、Pdの担持量が1 . 562 g / L、Ptの担持量が0 . 313 g / L、Rhの担持量が0 . 625 g / Lとすることができ、これを比較例1と比べると、Pt及びRhの担持量は若干多くなるものの、Pdの担持量を大幅に削減できることとなり、コスト低減に非常に有効であることが分かる。

【0072】

図5 (a) ~ (c) は、実施例1及び比較例1の貴金属担持量とC400との関係を示

50

す。

【0073】

図5(a)～(c)によれば、実施例1では、HC、CO及びNO_xのいずれの成分についても、貴金属担持量が多くなるに従ってC400が高くなることから分かる。これは、貴金属担持量が少ないときよりも多いときの方が排気ガスの浄化能力が高くなるためであると考えられる。

【0074】

また、HCについては、貴金属担持量に依らず非常に高い浄化率を示しているのが分かる。これはHCの反応性が高いためであると考えられる。

【0075】

さらに、CO及びNO_xについては、貴金属担持量が1.0～2.5g/Lの範囲よりも2.5g/Lより多い範囲の方がその上昇傾向が緩やかであるのが分かる。これは、貴金属担持量が多くなれば、排気ガス量に対して十分な貴金属量となるため、浄化能力に余裕が生じるためであると考えられる。

【0076】

比較例1は、HCについては、実施例1から推測されるRh/ZrO₂被覆Al₂O₃成分を含む同等のものとほぼ同じ浄化率となっているのが分かる。これもHCの反応性が高いためであると考えられる。

【0077】

また、CO及びNO_xについては、実施例1から推測されるRh/ZrO₂被覆Al₂O₃成分を含む同等のものよりもC400が15～20%低いのが分かる。これもT50の場合と同様に、Rh/ZrO₂被覆Al₂O₃成分を含むものでは、高温下での使用が繰り返されて熱エージングされても、Al₂O₃は比表面積の低下がセラミ材に比べて少なく、また、RhのAl₂O₃への固溶がZrO₂により抑制されるので、浄化性能を長期間に渡って維持されるのに対し、比較例1では、Rhが担持されたCeO₂-ZrO₂-Nd₂O₃複合酸化物が、高温下での使用が繰り返されて熱エージングされると、シンタリングにより比表面積が著しく小さくなって触媒性能が低下するためであると考えられる。

【0078】

そして、Rh/ZrO₂被覆Al₂O₃成分を含む三元触媒により比較例1と同等の触媒性能を得るには、貴金属担持量が1.5～2.0g/Lであればよいことが分かる。

【0079】

以上の結果より、ZrO₂被覆したAl₂O₃にRhを担持させることで触媒性能の低下を抑止することができると結論することができる。従って、従来の三元触媒と同等の性能を得ようとする場合には、高価である貴金属の担持量を減量することができ、それによって三元触媒のコストダウンを図ることができる。

【0080】

[試験評価2]

(試験評価触媒)

<実施例2>

上記実施形態と同一構成の三元触媒を調製し、それを実施例2とした。

【0081】

<比較例2>

Rh/CeO₂-ZrO₂-Nd₂O₃複合酸化物成分の代わりにRh/CeO₂成分を含んだことを除いて実施例2と同一構成の三元触媒を調製し、それを比較例2とした。

【0082】

(試験評価方法)

図6は、酸素吸蔵速度を測定するための試験装置の要部構成を示す。

【0083】

この試験装置は、排気通路7に三元触媒8を介設したものを模したもので、模擬ガスを流通させることができるようになっており、三元触媒8の入口側及び出口側にそれぞれ

10

20

30

40

50

ニア酸素センサ 9 が設けられている。

【 0 0 8 4 】

実施例 2 及び比較例 2 のそれぞれについて、1100 で 24 時間の熱エージングを施した後、試験装置の排気通路 7 に配置して以下の試験評価を行った。

【 0 0 8 5 】

三元触媒 8 を所定の温度に昇温させた後、まず、酸素を流通させて $\text{CeO}_2 - \text{ZrO}_2 - \text{Nd}_2\text{O}_3$ 複合酸化物或いは CeO_2 に酸素を吸蔵させ、次いで、窒素ガスを流通させてガス置換し、そして、CO を流通させてその酸化のために $\text{CeO}_2 - \text{ZrO}_2 - \text{Nd}_2\text{O}_3$ 複合酸化物或いは CeO_2 から酸素を放出させ、続いて、窒素ガスを流通させてガス置換する、というサイクルで模擬ガスを流通させた。そして、図 7 に示すように、そのときの三元触媒 8 の入り口側及び出口側それぞれのリニア酸素センサ 9 の出力差の積分値を酸素吸蔵量 (S) とし、それを酸素の供給開始からリニア酸素センサ 9 の出力差が無くなるまでの時間 (吸蔵時間 t) で除した値を酸素吸蔵速度 (V) とした。なお、リニア酸素センサ 9 の出力は、酸素濃度に変換し、そのときのガス流量からモル値に換算した。

【 0 0 8 6 】

(試験評価結果)

図 8 は、実施例 2 及び比較例 2 の酸素吸蔵速度を示す。

【 0 0 8 7 】

図 8 によれば、比較例 2 よりも実施例 2 の方が酸素吸蔵速度が高いことが分かる。これは、実施例 2 では、酸素吸蔵材である $\text{CeO}_2 - \text{ZrO}_2 - \text{Nd}_2\text{O}_3$ 複合酸化物の Rh を介した酸素の吸蔵・放出の方が CeO_2 の Rh を介した酸素の吸蔵・放出よりも活性が高いことを示すものである。従って、触媒成分として $\text{Rh} / \text{CeO}_2 - \text{ZrO}_2 - \text{Nd}_2\text{O}_3$ 複合酸化物成分を含有させることにより、空燃比 A / F の変動に伴って排気ガス組成が変動しても、それに即応して酸素の需給がなされるので、高い浄化性能を得ることができる。

【 0 0 8 8 】

[試験評価 3]

(試験評価触媒)

< 実施例 3 >

担体に Rh / ZrO_2 被覆 Al_2O_3 を担持した触媒を調整し、それを実施例 3 とした。

【 0 0 8 9 】

< 実施例 4 >

担体に $\text{Rh} / \text{CeO}_2 - \text{ZrO}_2 - \text{Nd}_2\text{O}_3$ 複合酸化物を担持した触媒を調整し、それを実施例 4 とした。

【 0 0 9 0 】

< 比較例 3 >

担体に $\text{Rh} / \text{Al}_2\text{O}_3$ を担持した触媒を調整し、それを比較例 3 とした。

【 0 0 9 1 】

(試験評価方法)

実施例 3 及び 4 並びに比較例 3 のそれぞれについて、試験評価 2 で用いた試験装置を用い、触媒を排気通路に配置して、図 9 に示すように、ストイキ (空燃比 A / F = 14 . 7) リーン (空燃比 A / F = 17 . 0) リッチ (空燃比 A / F = 14 . 3) ストイキ リーン リッチのサイクリックな走行を想定した排気ガスを排気通路に流通させ、ストイキ時及びリッチ時の NOx 浄化率を計測した。

【 0 0 9 2 】

(試験評価結果)

図 9 によれば、ストイキ時の NOx 浄化率は、実施例 4 > 実施例 3 > 比較例 3 の順であり、リッチ時のそれは、実施例 3 > 比較例 3 > 実施例 4 であるのが分かる。

【 0 0 9 3 】

上記の結果は、ストイキ時については、実施例 4 では、 $\text{CeO}_2 - \text{ZrO}_2 - \text{Nd}_2\text{O}_3$ 複合酸化物の高い酸素吸蔵及び放出能により空燃比 A / F の変動が吸収されて Rh が効果的

に NO_x 浄化性能を発揮するのに対し、実施例3及び比較例3では、 ZrO_2 被覆 Al_2O_3 や Al_2O_3 に酸素吸蔵及び放出能がないために、実施例4に比べて NO_x 浄化性能が低いためであると考えられる。一方、リッチ時については、実施例4では、 $\text{CeO}_2 - \text{ZrO}_2 - \text{Nd}_2\text{O}_3$ 複合酸化物の酸素放出能によりRh表面を介して酸素が放出され、Rh表面が酸素過剰となって NO_x の吸着及び浄化ができなくなるのに対し、実施例3及び比較例3では、 ZrO_2 被覆 Al_2O_3 や Al_2O_3 に酸素吸蔵及び放出能がないため、実施例4のような障害がなく、 NO_x 浄化性能が影響を受けないためであると考えられる。

【0094】

従って、実施例3及び4の両方の要素を含む本発明では、ストイキ時には、 $\text{Rh} / \text{CeO}_2 - \text{ZrO}_2 - \text{Nd}_2\text{O}_3$ 複合酸化物により高い NO_x 浄化性能が得られ、リッチ時には、 Rh / ZrO_2 被覆 Al_2O_3 により $\text{Rh} / \text{CeO}_2 - \text{ZrO}_2 - \text{Nd}_2\text{O}_3$ 複合酸化物の NO_x 浄化性能の低下が補われることとなり、幅広い運転条件下で高い NO_x 浄化性能を得ることができる。

10

【0095】

[試験評価4]

(試験評価触媒)

試験評価3の実施例3及び比較例3を試験評価触媒とした。

【0096】

(試験評価方法)

実施例3及び比較例3のそれぞれについて、1100 で24時間の熱エージング後にXPS(X線光電子分光分析)を行った。

20

【0097】

(試験評価結果)

図10は、結合エネルギーと強度との関係を示す。なお、 Rh^0 はRhのピークを表し、 Al_2O_3 に固溶したRhは310.3 eVの位置にピークを移す。

【0098】

図10によれば、実施例3では、比較例3よりも低エネルギー側、つまり、 Rh^0 に近い側にピークを有していることが分かる。これは、 Al_2O_3 とRhとの間に ZrO_2 が介在していることにより、Rhの Al_2O_3 への固溶が抑制されるためであると考えられる。

30

【0099】

[試験評価5]

(試験評価触媒)

実施例3と同一構成であって $\text{ZrO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$ を5水準変量した5つの触媒と比較例3とを試験評価触媒とした。

【0100】

(試験評価方法)

上記触媒のそれぞれについて、100 で5時間の熱エージング後に比表面積の測定を行った。

【0101】

(試験評価結果)

図11は、 $\text{ZrO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$ 中の ZrO_2 の質量百分率と比表面積との関係を示す。

40

【0102】

図11によれば、 ZrO_2 の量が多くなるに従って比表面積が小さくなるのが分かる。 ZrO_2 が20質量%近くになると約 $20 \text{ m}^2 / \text{g}$ の低下となって好ましくない。従って、 $\text{ZrO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$ 中の ZrO_2 の質量百分率は15質量%を上限とするのがよい。

【産業上の利用可能性】

【0103】

以上説明したように、本発明は、自動車等の排気ガス浄化用触媒について有用である。

【図面の簡単な説明】

【0104】

50

【図 1】自動車のエンジンの構成を示す図である。

【図 2】本発明の実施形態に係る三元触媒の構成を示す図である。

【図 3】外側触媒層の構成を示す図である。

【図 4】貴金属担持量と T 5 0 との関係を示すグラフである。

【図 5】貴金属担持量と C 4 0 0 との関係を示すグラフである。

【図 6】酸素吸蔵速度を測定するための試験装置の要部構成を示す図である。

【図 7】酸素吸蔵速度の算出方法を説明するための説明図である。

【図 8】実施例 2 及び比較例 2 の酸素吸蔵速度を示すグラフである。

【図 9】試験評価 3 の試験評価方法を説明するための説明図である。

【図 10】実施例 3 及び比較例 3 の結合エネルギーと強度との関係を示すグラフである。

【図 11】 ZrO_2 / Al_2O_3 中の ZrO_2 の質量百分率と比表面積との関係を示すグラフである。

10

【符号の説明】

【 0 1 0 5 】

1 エンジン

2 気筒

4 燃焼室

5 点火プラグ

6 吸気通路

7 排気通路

8 三元触媒（排気ガス浄化用触媒）

9 リニア酸素センサ

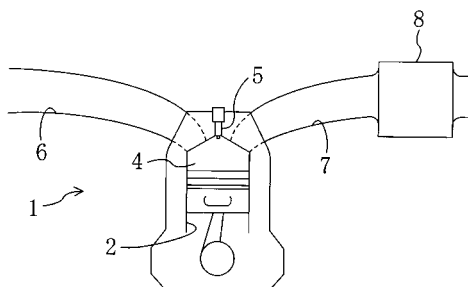
1 1 担体

1 2 内側触媒層

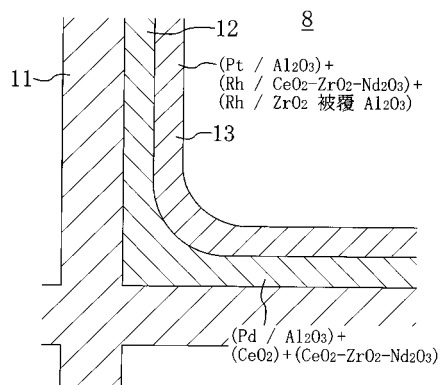
1 3 外側触媒層

20

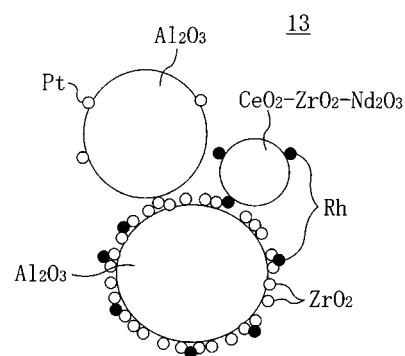
【図 1】



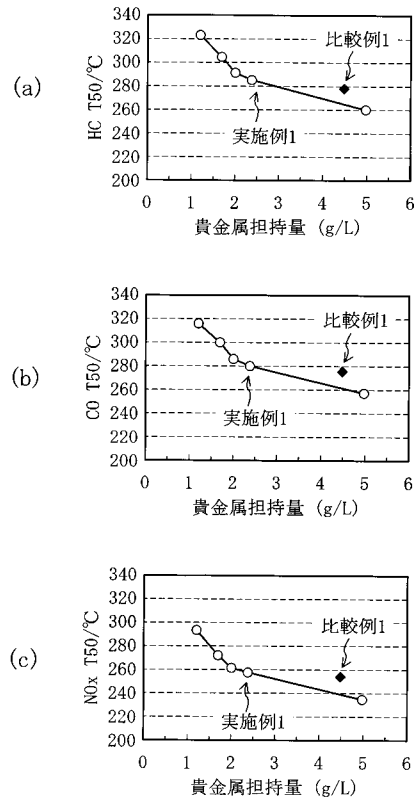
【図 2】



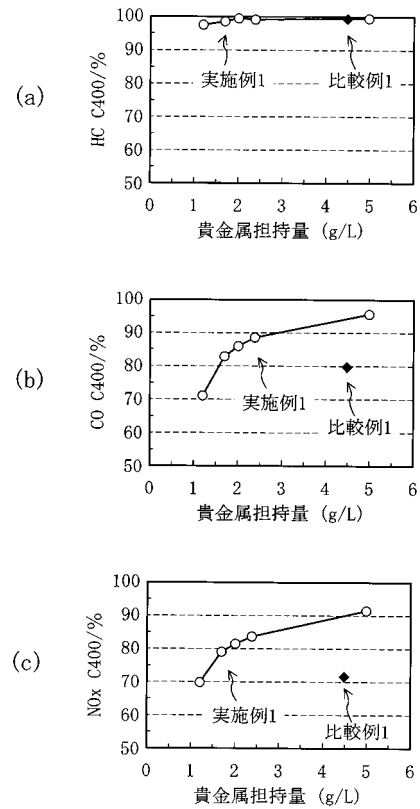
【図 3】



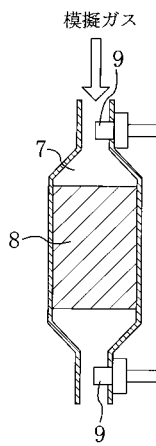
【図4】



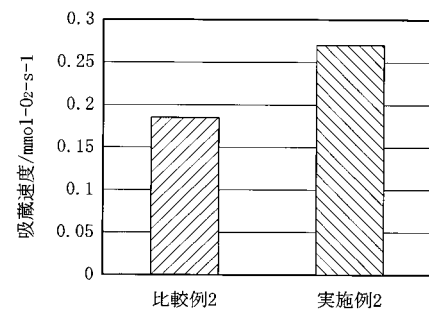
【図5】



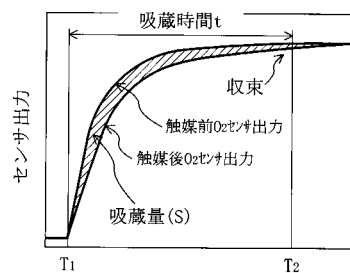
【図6】



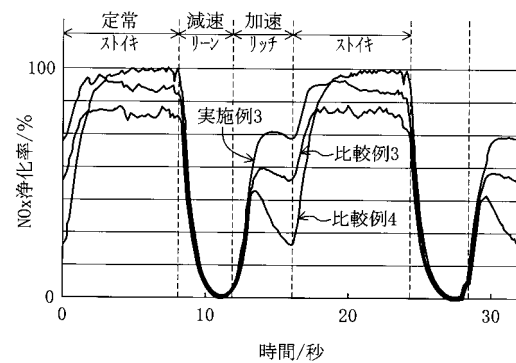
【図8】



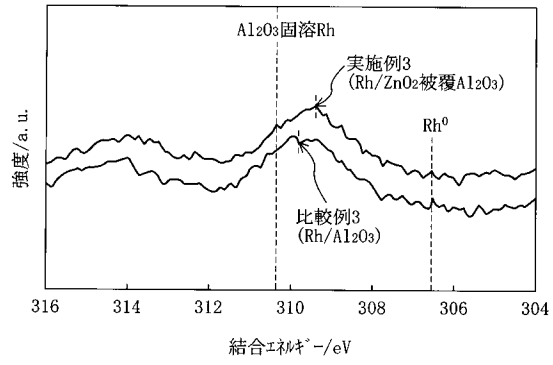
【図7】



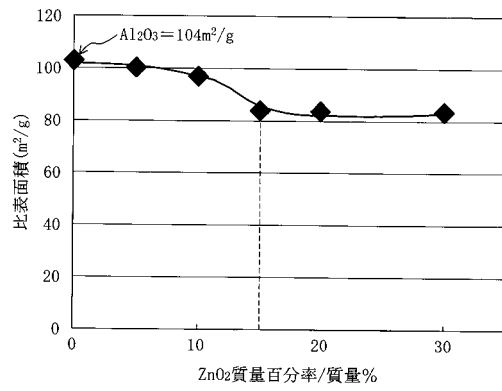
【図9】



【図 10】



【図 11】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
F 0 1 N 3/28 (2006.01) F 0 1 N 3/28 3 0 1 P

- (74)代理人 100115059
 弁理士 今江 克実
- (74)代理人 100117710
 弁理士 原田 智雄
- (72)発明者 川本 智彦
 広島県高田郡向原町坂 3 6 0 東京濾器株式会社内
- (72)発明者 藤田 克幸
 広島県高田郡向原町坂 3 6 0 東京濾器株式会社内
- (72)発明者 徳山 正
 広島県高田郡向原町坂 3 6 0 東京濾器株式会社内
- (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 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 岩国 秀治
 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

審査官 横山 敏志

- (56)参考文献 特開昭 6 1 - 2 2 2 5 3 9 (J P , A)
 特公平 0 5 - 0 4 7 2 6 3 (J P , B 2)
 特開平 0 6 - 0 6 3 4 0 3 (J P , A)
 特開平 1 1 - 1 3 8 0 0 1 (J P , A)
 特開 2 0 0 0 - 1 4 0 6 3 9 (J P , A)
 特開 2 0 0 2 - 0 1 1 3 5 0 (J P , A)
 特開 2 0 0 2 - 0 4 5 7 0 2 (J P , A)
 特開 2 0 0 2 - 0 7 9 0 9 7 (J P , A)
 特開 2 0 0 2 - 0 2 8 4 8 8 (J P , A)
 特開 2 0 0 2 - 3 2 6 0 3 3 (J P , A)
 特開 2 0 0 2 - 3 6 1 0 8 9 (J P , A)
 特開 2 0 0 3 - 0 9 3 8 8 5 (J P , A)
 特開 2 0 0 3 - 1 7 0 0 4 7 (J P , A)
 特開 2 0 0 3 - 2 4 5 5 5 3 (J P , A)
 欧州特許出願公開第 0 1 1 3 6 1 1 5 (E P , A 1)

- (58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)
 B 0 1 D 5 3 / 8 6 - 6 3 / 9 6
 B 0 1 J 2 1 / 0 0 - 3 8 / 7 4
 F 0 1 N 3 / 1 0
 F 0 1 N 3 / 2 8