

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3872153号  
(P3872153)

(45) 発行日 平成19年1月24日(2007. 1. 24)

(24) 登録日 平成18年10月27日(2006. 10. 27)

(51) Int. Cl.

F I

**B O 1 J 23/38 (2006. 01)**  
**B O 1 D 53/94 (2006. 01)**  
**B O 1 J 23/42 (2006. 01)**  
**B O 1 J 23/46 (2006. 01)**  
**B O 1 J 23/63 (2006. 01)**

B O 1 J 23/38 Z A B A  
 B O 1 D 53/36 1 O 2 D  
 B O 1 D 53/36 1 O 2 H  
 B O 1 D 53/36 1 O 4 A  
 B O 1 J 23/42 A

請求項の数 2 (全 8 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平9-22422  
 (22) 出願日 平成9年2月5日(1997. 2. 5)  
 (65) 公開番号 特開平10-216514  
 (43) 公開日 平成10年8月18日(1998. 8. 18)  
 審査請求日 平成12年3月30日(2000. 3. 30)  
 審判番号 不服2003-10340(P2003-10340/J1)  
 審判請求日 平成15年6月5日(2003. 6. 5)

(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  
 (74) 代理人 100081776  
 弁理士 大川 宏  
 (72) 発明者 金沢 孝明  
 愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自  
 動車株式会社内

合議体  
 審判長 板橋 一隆  
 審判官 廣野 知子  
 審判官 大黒 浩之

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】

アルミナ及びジルコニアを含む多孔質体よりなる第1担体と該第1担体に担持された第1触媒貴金属とよりなる第1触媒粉末と、多孔質体よりなる第2担体と該第2担体に担持された第2触媒貴金属とよりなる第2触媒粉末と、からなり、該第1触媒粉末と該第2触媒粉末とが混合されてなる排ガス浄化用触媒であって、

該第1担体には共沈法により得られた沈殿を大気中で焼成することでアルミナとジルコニアが互いに固溶した固溶体を含み、

該第1触媒貴金属には少なくとも該固溶体に担持されたロジウムを含み、

該第2触媒貴金属には少なくとも白金を含むことを特徴とする排ガス浄化用触媒。

10

【請求項 2】

前記第2担体はセリアとジルコニアの複合酸化物を含む請求項1に記載の排ガス浄化用触媒。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は自動車の排気系などに配置されて排ガスを浄化する排ガス浄化用触媒に関し、詳しくは触媒活性の耐久性に優れた排ガス浄化用触媒に関する。

【0002】

【従来の技術】

20

排ガス浄化用触媒（三元触媒）は、例えばコーゼライト等の耐熱性セラミックスからなる担体基材と、この担体基材上に形成された活性アルミナ等からなる触媒担持層と、この触媒担持層に担持された白金（Pt）、ロジウム（Rh）、パラジウム（Pd）等の触媒貴金属と、から構成されている。この三元触媒は、内燃機関の排ガス中の炭化水素（HC）及び一酸化炭素（CO）を酸化浄化し、窒素酸化物（NO<sub>x</sub>）を還元浄化する。

#### 【0003】

触媒貴金属のうちPt及びPdは主としてCO及びHCの酸化浄化に寄与し、Rhは主としてNO<sub>x</sub>の還元浄化に寄与するとともに、RhにはPt又はPdのシンタリングを防止する作用がある。したがってPt又はPdとRhとを併用することにより、シンタリングによる活性点の減少により活性が低下するという不具合が抑制され、耐熱性が向上することがわかっている。したがって三元触媒では、Pt又はPdとRhとを併用することが望ましいことが知られている。

10

#### 【0004】

また特開平4-334548号公報には、セリウムとジルコニウムを含む酸化物粉末をRhを含むコート層に添加する技術が開示されている。これによりRhのもつ触媒作用が向上し、排ガス浄化作用が向上するとされている。

#### 【0005】

##### 【発明が解決しようとする課題】

ところが、近年のエンジン性能の向上と高速走行の増加に伴い、排ガス温度が著しく上昇している。そのため、使用時の排ガス浄化用触媒の温度も従来に比べてかなり上昇し、Rhを共存させてもPtのシンタリングを抑制することが困難となっている。

20

#### 【0006】

本発明者らが鋭意研究した結果、このようになる原因は、高温時のリーン雰囲気においてRhがアルミナ中に固溶し、これにより活性が低下するとともにPtのシンタリングを抑制する作用も低下するためであることが明らかとなった。

また、特開平4-334548号公報に開示されたようにセリウムとRhとを共存させると、耐久後のHC及びNO<sub>x</sub>の浄化活性が低下することも明らかとなった。

#### 【0007】

本発明は、このような事情に鑑みてなされたものであり、Rhのアルミナへの固溶を抑制して耐久性を向上させることを主目的とする。

30

#### 【0008】

##### 【課題を解決するための手段】

上記課題を解決する本発明の排ガス浄化用触媒の特徴は、アルミナ及びジルコニアを含む多孔質体よりなる第1担体と第1担体に担持された第1触媒貴金属とよりなる第1触媒粉末と、多孔質体よりなる第2担体と第2担体に担持された第2触媒貴金属とよりなる第2触媒粉末と、からなり、第1触媒粉末と第2触媒粉末とが混合されてなる排ガス浄化用触媒であって、第1担体には共沈法により得られた沈殿を大気中で焼成することでアルミナとジルコニアが互いに固溶した固溶体を含み、第1触媒貴金属には少なくとも該固溶体に担持されたロジウムを含み、第2触媒貴金属には少なくともPtを含むことにある。

#### 【0009】

40

##### 【発明の実施の形態】

本発明の排ガス浄化用触媒では、少なくともRhを担持した第1触媒粉末と、少なくともPtを担持した第2粉末とが混合されている。したがってPtとRhとは分離担持されているものの、Ptのシンタリングを抑制するRhの作用が奏される範囲の近接状態となるので、第2触媒粉末のPtのシンタリングは十分に抑制される。

#### 【0010】

第1触媒粉末及び第2触媒粉末の粒径は、平均二次粒径で200nm以下とすることが望ましい。粒径がこれより大きくなると、PtとRhの近接状態が崩れ、Ptのシンタリングを抑制するRhの作用が及ばなくなるため耐久性が低下する。

第1触媒粉末と第2触媒粉末との混合比率は、担持されているPtとRhの重量比がPt

50

: R h = 1 0 0 : 1 ~ 1 : 1 の範囲で種々選択できる。R h がこの範囲より多くなると P t の優れた活性が得られないために H C 及び C O の浄化率が不十分となり、R h がこの範囲より少なくなると N O<sub>x</sub> 浄化率が不十分となるとともに、P t のシントリングが生じやすくなり耐久性が低下する。

#### 【 0 0 1 1 】

さらに本発明の排ガス浄化用触媒では、R h はアルミナとジルコニアを含む第 1 担体に担持されている。アルミナとジルコニアとを共存させることにより、理由は不明であるが R h の担体への固溶が抑制されるという作用が奏されることが明らかとなり、これによって R h の活性の低下を抑制することができる。

したがって高温が作用しても、R h 自体の触媒活性の低下が抑制されるとともに、R h が P t のシントリングを抑制する作用も維持され、耐久性が向上する。なおアルミナとしては、比表面積の大きな - アルミナや - アルミナを用いることができる。

#### 【 0 0 1 2 】

第 1 担体には、シリカ、チタニア、ジルコニア、シリカ - アルミナなどの多孔質体をさらに併用することができる。しかし、セリアは R h との相性が悪く R h の触媒活性が低下するため、セリアは用いないことが望ましい。

第 1 担体においては、アルミナとジルコニアとは互いに固溶している。これにより R h の第 1 担体への固溶が一層抑制され、耐久性が一層向上する。このようにアルミナとジルコニアとの固溶体を形成するには、共沈法、アルコキシドを用いたゾル - ゲル法などが例示される。

#### 【 0 0 1 3 】

第 1 担体におけるアルミナとジルコニアの組成比は、重量比でアルミナ : ジルコニア = 9 5 : 5 ~ 6 0 : 4 0 の範囲が望ましい。ジルコニアがこの範囲より少ないと R h の第 1 担体への固溶を抑制することが困難となり、ジルコニアがこの範囲より多くなると耐久後のアルミナの比表面積が確保できず R h のシントリングが生じて耐久性が低下する。

#### 【 0 0 1 4 】

第 1 担体への R h の担持量は、第 1 担体 1 リットル当たり 0 . 1 ~ 1 g の範囲が好ましい。R h が 0 . 1 g / L より少ないと担持した効果が得られず、1 g / L より多く担持しても効果が飽和するとともにコストが著しく増大する。

第 1 担体に担持される第 1 触媒貴金属としては、R h 以外に P t 、P d 、I r などの触媒貴金属も用いることができる。特に P t を共存担持することにより、P t のシントリングを抑制する R h の作用が完全に奏されるため耐久性が一層向上する。

#### 【 0 0 1 5 】

第 2 担体としては、アルミナ、シリカ、チタニア、ジルコニア、シリカ - アルミナ、セリアなどが用いられ、その材質には特に制限がないが、セリアを含むことが好ましい。セリアの酸素ストアレイジ能により、排ガスのリッチ - リーンの雰囲気変動が緩和されるため、浄化性能が一層向上する。

また第 2 担体にセリアを含む場合、セリアとジルコニアとの複合酸化物（固溶体）として含むことが好ましい。これによりセリアの酸素ストアレイジ能が一層向上するとともに、酸素ストアレイジ能の安定性が一層高まる。

#### 【 0 0 1 6 】

第 2 担体に担持される P t の担持量は、第 2 担体 1 リットル当たり 0 . 1 ~ 1 0 g の範囲が好ましい。P t が 0 . 1 g / L より少ないと担持した効果が得られず活性が低下し、1 0 g / L より多く担持しても効果が飽和するとともにコストが著しく増大する。

また第 2 担体に担持される第 2 触媒貴金属としては、P t に加えて R h 、P d 、I r なども用いることができるが、第 2 担体にセリアを含む場合は、上記した理由により R h は用いないことが望ましい。

#### 【 0 0 1 7 】

#### 【 実施例 】

#### （ 参考例 1 ）

10

20

30

40

50

図 1 に本参考例の触媒の構成説明図を示す。この触媒は、第 1 触媒粉末 1 と第 2 触媒粉末 2 とからなり、第 1 触媒粉末 1 は、アルミナとジルコニアよりなる第 1 担体 10 と、第 1 担体 10 に担持された Rh 3 及び Pt 4 とから構成されている。また第 2 触媒粉末 2 は、Ce - Zr 複合酸化物と - アルミナとからなる第 2 担体 20 と、第 2 担体 20 に担持された Pt 4 とから構成されている。また第 1 触媒粉末 1 と第 2 触媒粉末 2 は、重量比で 75 : 135 となるように混合されている。

#### 【0018】

以下、この触媒の製造方法を説明し、構成の詳細な説明に代える。また表 1 に触媒の構成一覧表を示す。

##### < 第 1 触媒粉末の調製 >

所定量の - アルミナ粉末に所定濃度のオキシ硝酸ジルコニウム水溶液の所定量を含浸させ、120 で 2 時間乾燥後 650 で 2 時間焼成して第 1 担体粉末を調製した。第 1 担体粉末中にはジルコニアが 20 重量 % 含まれている。

#### 【0019】

次に、上記第 1 担体粉末に所定濃度の硝酸ロジウム水溶液の所定量を含浸させ、120 で 2 時間乾燥後 300 で 1 時間焼成して Rh を担持して第 1 触媒粉末を調製した。Rh の担持量は、第 1 触媒粉末中に 0.4 重量 % である。

##### < 第 2 触媒粉末及び参考例 1 の触媒の調製 >

共沈法により作製された Ce - Zr 複合酸化物粉末 (重量比で  $\text{CeO}_2 / \text{ZrO}_2 = 1$ ) 75 重量部と、 - アルミナ粉末 60 重量部とをよく混合し、第 2 担体粉末を調製した。次にこの第 2 担体粉末 135 重量部と、第 1 触媒粉末 75 重量部とをよく混合した。得られた混合粉末に、所定濃度のジニトロジアンミン白金水溶液の所定量を含浸させ、120 で 2 時間乾燥後 300 で 1 時間焼成して Pt を担持した。Pt は第 1 触媒粉末に担持されると同時に第 2 担体粉末にも担持されて第 2 触媒粉末が調製され、本参考例の触媒を得た。Pt は全体に 0.71 重量 % 担持され、Rh の担持量は触媒全体としては 0.14 重量 % である。

#### 【0020】

##### (参考例 2)

##### < 第 1 触媒粉末の調製 >

所定量の - アルミナ粉末に所定濃度のオキシ硝酸ジルコニウム水溶液の所定量を含浸させ、120 で 2 時間乾燥後 650 で 2 時間焼成して第 1 担体粉末を調製した。第 1 担体粉末中にはジルコニアが 11 重量 % 含まれている。

#### 【0021】

次に、上記第 1 担体粉末に所定濃度の硝酸ロジウム水溶液の所定量を含浸させ、120 で 2 時間乾燥後 300 で 1 時間焼成して Rh を担持して第 1 触媒粉末を調製した。Rh の担持量は、第 1 触媒粉末中に 0.22 重量 % である。

##### < 第 2 触媒粉末及び参考例 2 の触媒の調製 >

共沈法により作製された Ce - Zr 複合酸化物粉末 (重量比で  $\text{CeO}_2 / \text{ZrO}_2 = 1$ ) のみから第 2 担体粉末を調製した。次にこの第 2 担体粉末 75 重量部と、第 1 触媒粉末 135 重量部とをよく混合した。得られた混合粉末に、所定濃度のジニトロジアンミン白金水溶液の所定量を含浸させ、120 で 2 時間乾燥後 300 で 1 時間焼成して Pt を担持した。Pt は第 1 触媒粉末に担持されると同時に第 2 担体粉末にも担持されて第 2 触媒粉末が調製され、本参考例の触媒を得た。Pt は全体に 0.71 重量 % 担持され、Rh の担持量は触媒全体としては 0.14 重量 % である。

#### 【0022】

##### (参考例 3)

##### < 第 2 触媒粉末の調製 >

- アルミナ粉末 60 重量部と、共沈法により作製された Ce - Zr 複合酸化物粉末 (重量比で  $\text{CeO}_2 / \text{ZrO}_2 = 1$ ) 75 重量部とをよく混合し、第 2 担体粉末を調製した。次にこの第 2 担体粉末に、所定濃度のジニトロジアンミン白金水溶液の所定量を含浸させ

10

20

30

40

50

、 120 で2時間乾燥後300 で1時間焼成してPtを担持して、第2触媒粉末を調製した。Ptの担持量は、第2触媒粉末中に0.14重量%である。

#### 【0023】

##### < 参考例3の触媒の調製 >

参考例1と同様の第1触媒粉末75重量部と、上記第2触媒粉末135重量部とをよく混合して本参考例の触媒を得た。触媒全体としては、Ptは0.71重量%担持され、Rhは0.2重量%担持されている。

#### ( 実施例1 )

##### < 第1触媒粉末の調製 >

共沈法により得られた沈殿を大気中で焼成し、Al-Zr複合酸化物(重量比で $\text{Al}_2\text{O}_3 / \text{ZrO}_2 = 4$ )を調製して第1担体粉末とした。

#### 【0024】

次に、この第1担体粉末に所定濃度の硝酸ロジウム水溶液の所定量を含浸させ、120で2時間乾燥後300で1時間焼成してRhを担持して第1触媒粉末を調製した。Rhの担持量は、第1触媒粉末中に0.4重量%である。

##### < 第2触媒粉末及び実施例1の触媒の調製 >

共沈法により作製されたCe-Zr複合酸化物粉末(モル比で $\text{Ce} / \text{Zr} = 1$ )75重量部と、-アルミナ粉末60重量部とをよく混合し、第2担体粉末を調製した。次にこの第2担体粉末135重量部と、第1触媒粉末75重量部とをよく混合した。得られた混合粉末に、所定濃度のジニトロジアンミン白金水溶液の所定量を含浸させ、120で2時間乾燥後300で1時間焼成してPtを担持した。Ptは第1触媒粉末に担持されると同時に第2担体粉末にも担持されて第2触媒粉末が調製され、本実施例の触媒を得た。Ptは全体に0.71重量%担持され、Rhの担持量は触媒全体としては0.14重量%である。

#### 【0025】

##### ( 比較例1 )

##### < 第1触媒粉末の調製 >

所定量の-アルミナ粉末に所定濃度の硝酸ロジウム水溶液の所定量を含浸させ、120で2時間乾燥後300で1時間焼成してRhを担持して第1触媒粉末を調製した。Rhの担持量は、第1触媒粉末中に0.5重量%である。

#### 【0026】

##### < 第2触媒粉末及び比較例1の触媒の調製 >

共沈法により作製されたCe-Zr複合酸化物粉末(重量比で $\text{CeO}_2 / \text{ZrO}_2 = 1$ )75重量部と、-アルミナ粉末60重量部とをよく混合し、第2担体粉末を調製した。次にこの第2担体粉末135重量部と、第1触媒粉末60重量部とをよく混合した。得られた混合粉末に、所定濃度のジニトロジアンミン白金水溶液の所定量を含浸させ、120で2時間乾燥後300で1時間焼成してPtを担持した。Ptは第1触媒粉末に担持されると同時に第2担体粉末にも担持されて第2触媒粉末が調製され、本比較例の触媒を得た。Ptは全体に0.77重量%担持され、Rhの担持量は触媒全体としては0.15重量%である。

#### 【0027】

##### ( 比較例2 )

##### < 第1触媒粉末の調製 >

-アルミナ粉末60重量部と、共沈法により作製されたCe-Zr複合酸化物粉末(重量比で $\text{CeO}_2 / \text{ZrO}_2 = 1$ )75重量部とをよく混合し、この混合粉末に所定濃度の硝酸ロジウム水溶液の所定量を含浸させ、120で2時間乾燥後300で1時間焼成してRhを担持して第1触媒粉末を調製した。Rhの担持量は、第1触媒粉末中に0.22重量%である。

#### 【0028】

##### < 第2触媒粉末及び比較例2の触媒の調製 >

10

20

30

40

50

- アルミナ粉末のみから第2担体粉末を調製した。次にこの第2担体粉末60重量部と、第1触媒粉末135重量部とをよく混合した。得られた混合粉末に、所定濃度のジニトロジアンミン白金水溶液の所定量を含浸させ、120 で2時間乾燥後300 で1時間焼成してPtを担持した。Ptは第1触媒粉末に担持されると同時に第2担体粉末にも担持されて第2触媒粉末が調製され、本比較例の触媒を得た。Ptは全体に0.77重量%担持され、Rhの担持量は触媒全体としては0.15重量%である。

【0029】

(試験・評価)

【0030】

【表1】

	第1触媒粉末		第2触媒粉末	
<u>参考例1</u>	$\gamma$ -アルミナ ジルコニア (20%)	Rh+Pt	Ce-Zr 複合酸化物 $\gamma$ -アルミナ	Pt
<u>参考例2</u>	$\gamma$ -アルミナ ジルコニア (11%)	Rh+Pt	Ce-Zr 複合酸化物	Pt
<u>参考例3</u>	$\gamma$ -アルミナ ジルコニア (20%)	Rh	Ce-Zr 複合酸化物 $\gamma$ -アルミナ	Pt
<u>実施例1</u>	Al-Zr 複合酸化物	Rh+Pt	Ce-Zr 複合酸化物 $\gamma$ -アルミナ	Pt
比較例1	$\gamma$ -アルミナ	Rh+Pt	Ce-Zr 複合酸化物 $\gamma$ -アルミナ	Pt
比較例2	Ce-Zr 複合酸化物 $\gamma$ -アルミナ	Rh+Pt	$\gamma$ -アルミナ	Pt

上記したそれぞれの触媒粉末をスラリー化し、コージェライト製のハニカム担体基材に定法によりコートし焼成してコート層を形成して、それぞれのハニカム触媒を調製した。

【0031】

得られたハニカム触媒を2Lのガソリンエンジンの排気系にそれぞれ装着し、入りガス温度860 の条件で50時間運転する耐久試験を行った。その後、A/F=14.6、空間速度50,000 h<sup>-1</sup>の条件におけるHC、CO、及びNO<sub>x</sub>の50%浄化温度をそれぞれ測定し、結果を図2に示す。

図 2 より、各参考例及び実施例 1 の触媒は比較例に比べて 50% 浄化温度がいずれも低く、耐久後の浄化活性に優れていることがわかり、これは、参考例及び実施例の触媒には第 1 触媒粉末の第 1 担体にジルコニアが含まれていることに起因していることが明らかである。

#### 【0032】

また参考例 1 と実施例 1 との比較より、第 1 担体としては、単純酸化物どうしの混合よりも Al-Zr 複合酸化物を用いた方が耐久性に優れていることが明らかである。

そして比較例 1 と比較例 2 との比較より、Ce-Zr 複合酸化物は第 2 担体に用いて Rh と分離するのが好ましいこともわかる。

#### 【0034】

10

#### 【発明の効果】

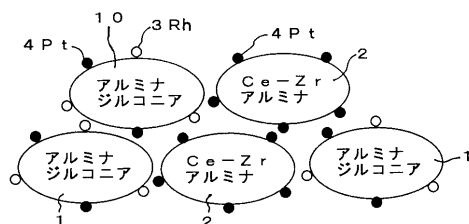
すなわち本発明の排ガス浄化用触媒によれば、Rh のアルミナへの固溶が抑制されるため、Rh により触媒貴金属のシンタリングが抑制され、初期の高い活性を長く持続させることができ耐久性に優れている。

#### 【図面の簡単な説明】

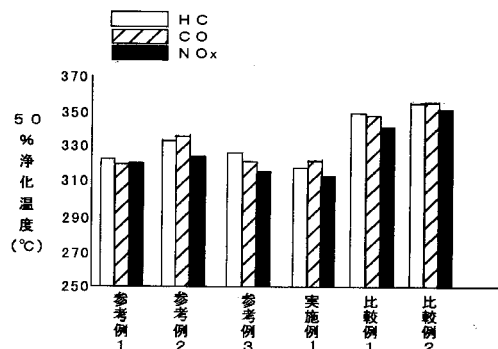
【図 1】本発明の一参考例の触媒の概略構成説明図である。

【図 2】参考例、実施例及び比較例の各触媒の 50% 浄化温度を示すグラフである。

【図 1】



【図 2】



---

フロントページの続き

(51) Int.Cl. F I  
B 0 1 J 23/46 3 1 1 A  
B 0 1 J 23/56 3 0 1 A

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

(58) 調査した分野(Int.Cl. , D B 名)  
B01J21/00-38/74  
B01D53/86  
B01D53/94