

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2008-100202

(P2008-100202A)

(43) 公開日 平成20年5月1日(2008.5.1)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
BO1J 23/63 (2006.01)	BO1J 23/56 301A	3G091
BO1D 53/94 (2006.01)	BO1D 53/36 102B	4D048
FO1N 3/10 (2006.01)	FO1N 3/10 ZABA	4G169
FO1N 3/28 (2006.01)	FO1N 3/28 301P	

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号	特願2006-286993 (P2006-286993)	(71) 出願人	000104607 株式会社キャタラー 静岡県掛川市千浜7800
(22) 出願日	平成18年10月20日 (2006.10.20)	(74) 代理人	100058479 弁理士 鈴江 武彦
		(74) 代理人	100091351 弁理士 河野 哲
		(74) 代理人	100088683 弁理士 中村 誠
		(74) 代理人	100108855 弁理士 蔵田 昌俊
		(74) 代理人	100075672 弁理士 峰 隆司
		(74) 代理人	100109830 弁理士 福原 淑弘

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 排ガス浄化用触媒

(57) 【要約】

【課題】 トランジェントフェイズ及びコールドスタートフェイズの双方においてNO_xエミッションを低減する。

【解決手段】 本発明の排ガス浄化用触媒は、平均粒径が1nm乃至1000nmの範囲内にある酸素貯蔵材料を含んだことを特徴とする。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

平均粒径が 1 nm 乃至 1 0 0 0 nm の範囲内にある酸素貯蔵材料を含んだことを特徴とする排ガス浄化用触媒。

【請求項 2】

前記酸素貯蔵材料は、セリウム酸化物又はセリウムとセリウム以外の希土類元素とを含んだ酸化物からなることを特徴とする排ガス浄化用触媒。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、排ガス浄化用触媒に係り、特に酸素貯蔵材料を含んだ排ガス浄化用触媒に関する。

【背景技術】

【0002】

従来から、自動車等の排ガスを処理する排ガス浄化用触媒としては、アルミナなどの無機酸化物からなる多孔質担体に貴金属を担持させてなる三元触媒が広く使用されている。この三元触媒では、貴金属は、窒素酸化物 (NO_x) の還元反応並びに一酸化炭素 (CO) 及び炭化水素 (HC) の酸化反応を促進する役割を担っている。また、多孔質担体は、貴金属の比表面積を増大させると共に、反応による発熱を消散させて貴金属のシタリングを抑制する役割を担っている。

【0003】

特許文献 1 乃至 3 には、酸化セリウム又はセリウムと他の金属元素とを含有した酸化物を使用した排ガス浄化用触媒が記載されている。これら酸化物は、酸素貯蔵能を有している酸素貯蔵材料である。酸素貯蔵材料を三元触媒で使用すると、先の還元反応及び酸化反応を最適化し得る。

【0004】

しかしながら、酸素貯蔵材料を使用した三元触媒で、エンジンを始動した直後の状態とエンジンを継続的に稼動した状態との双方において、良好な性能を達成することは難しい。例えば、酸素貯蔵材料の含量を増やすと、連邦テスト方法規則 (Federal Test Procedure), FTP 75 に規定されているエミッションテストサイクルのコールドスタートフェイズ (cold start phase) における NO_x エミッションを低減できるが、このサイクルのトランジエントフェイズ (transient phase) における NO_x エミッションが増加する。また、酸素貯蔵材料の含量を減らすと、トランジエントフェイズにおける NO_x エミッションを低減できるが、コールドスタートフェイズにおける NO_x エミッションが増加する。すなわち、トランジエントフェイズ及びコールドスタートフェイズの双方で NO_x エミッションを低減することは難しい。

【特許文献 1】特開平 1 - 2 8 1 1 4 4 号公報

【特許文献 2】特開平 9 - 1 5 5 1 9 2 号公報

【特許文献 3】特開平 9 - 2 2 1 3 0 4 号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

本発明の目的は、トランジエントフェイズ及びコールドスタートフェイズの双方において NO_x エミッションを低減することにある。

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明の一側面によると、平均粒径が 1 nm 乃至 1 0 0 0 nm の範囲内にある酸素貯蔵材料を含んだことを特徴とする排ガス浄化用触媒が提供される。

【発明の効果】

【0007】

10

20

30

40

50

本発明によると、トランジェントフェイズ及びコールドスタートフェイズの双方においてNO_xエミッションを低減することが可能となる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0008】

以下、本発明の態様について説明する。

図1は、本発明の一態様に係る排ガス浄化用触媒を概略的に示す斜視図である。図2は、図1に示す排ガス浄化用触媒の一部を拡大して示す断面図である。

【0009】

図1及び図2に示す排ガス浄化用触媒1は、モノリス触媒である。この排ガス浄化用触媒1は、モノリスハニカム担体などの担体基材2を含んでいる。担体基材2は、典型的には、コーゼライトなどのセラミックス製である。担体基材2は、金属製であってもよい。

10

【0010】

担体基材2の隔壁上には、触媒担体層3が形成されている。触媒担体層3は、多孔質担体31と酸素貯蔵材料32とを含んでいる。

【0011】

多孔質担体31は、酸素貯蔵材料32と比較して熱安定に優れている。多孔質担体31の材料としては、例えば、アルミナ、ジルコニア、又はチタニアを使用することができる。

【0012】

多孔質担体31の平均粒径は、例えば、1 μm乃至30 μmの範囲内にあり、典型的には2 μm乃至20 μmの範囲内にある。

20

【0013】

多孔質担体31の平均粒径は、以下の方法により得られる値である。すなわち、触媒担体層3の異なる5つの表面を、走査電子顕微鏡（以下、SEMという）で撮影する。倍率は、1000倍乃至10000倍の範囲内とする。そして、各SEM像に写っている多孔質担体31の中から10個を無作為に選択し、それらの面積を求める。なお、選択した多孔質担体31の一部が他の多孔質担体31の陰になって見えない場合、その多孔質担体31の代わりに、他の多孔質担体31を無作為に選択する。以上のようにして、50個の多孔質担体31について各々の面積を求め、それらの平均値を計算する。その後、先の平均値と等しい円の直径を求める。この直径を、多孔質担体31の平均粒径とする。

30

【0014】

酸素貯蔵材料32は、例えば、セリウム酸化物又はセリウムとセリウム以外の希土類元素とを含んだ酸化物である。セリウムとセリウム以外の希土類元素とを含んだ酸化物は、複合酸化物及び/又は固溶体である。セリウムとセリウム以外の希土類元素とを含んだ酸化物としては、例えば、セリウムとジルコニウムとを含んだ酸化物を使用することができる。酸素貯蔵材料32は、希土類元素以外の金属元素を含有していてもよい。例えば、酸素貯蔵材料32は、セリウムを含んだ酸化物とアルカリ金属酸化物との固溶体であってもよい。但し、触媒担体層3が酸素貯蔵材料32とは別にアルカリ金属及び/又はアルカリ金属化合物を含有していると、多孔質担体31の耐熱性及び後述する貴金属4の活性が低下すると共に、担体基材2にセラミックスを用いた場合にはその割れを生じ易くなる。

40

【0015】

酸素貯蔵材料32の平均粒径は、1 nm乃至1000 nmの範囲内にあり、典型的には5 nm乃至100 nmの範囲内にある。酸素貯蔵材料32の平均粒径が十分に小さい場合、排ガス浄化用触媒1は、コールドスタートフェイズ及びトランジェントフェイズの双方において、優れた性能を発揮する。また、平均粒径が過剰に小さな酸素貯蔵材料は、その製造自体が難しい。

【0016】

酸素貯蔵材料32の平均粒径は、以下の方法により得られる値である。すなわち、触媒担体層3の異なる5つの表面をSEMで撮影する。倍率は、10000倍乃至10000

50

00倍の範囲内とする。そして、各SEM像に写っている酸素貯蔵材料32の中から10個を無作為に選択し、それらの面積を求める。なお、選択した酸素貯蔵材料32の一部が他の酸素貯蔵材料32の陰になって見えない場合、その酸素貯蔵材料32の代わりに、他の酸素貯蔵材料32を無作為に選択する。以上のようにして、50個の酸素貯蔵材料32について各々の面積を求め、それらの平均値を計算する。その後、先の平均値と等しい円の直径を求める。この直径を、酸素貯蔵材料32の平均粒径とする。

【0017】

触媒担体層3に占める酸素貯蔵材料32の割合は、例えば、1質量%乃至80質量%の範囲内とする。排ガス浄化用触媒1の使用条件にもよるが、通常、この割合が上記範囲内にある場合、排ガス浄化用触媒1は、コールドスタートフェイズ及びトランジェントフェイズの双方において、優れた性能を発揮する。

10

【0018】

触媒担体層3上及び/又は下には、1つの触媒担体層を形成してもよく、或いは、2つ以上の触媒担体層を積層してもよい。このような多層構造を採用した場合、担体基材2に最も近い触媒担体層3が多孔質担体31及び酸素貯蔵材料32に関して上述した規定を満足していれば、他の触媒担体層はこの規定を満足していてもよく、或いは、満足していなくてもよい。

【0019】

触媒担体層3は、貴金属4を担持している。貴金属4は、例えば、白金、パラジウム、ロジウムなどの白金族元素又はそれらの混合物である。触媒担体層3上及び/又は下に1つ以上の触媒担体層を形成する場合、触媒担体層3が担持している貴金属4と他の触媒担体層に担持させる貴金属とは、同じであってもよく、或いは、異なってもよい。

20

【0020】

この排ガス浄化用触媒1は、トランジェントフェイズ及びコールドスタートフェイズの双方において十分に低減された NO_x エミッションを達成可能である。したがって、以下に説明するように、この排ガス浄化用触媒1は、コールドスタートフェイズにおける触媒性能が重要であるスタートコンバータでの使用に特に適している。

【0021】

従来のスタートコンバータでは、低温条件での排ガス浄化性能を重視していたため、高温条件で十分な排ガス浄化性能を達成することができないことがあった。これに対し、上述した排ガス浄化用触媒1を用いたスタートコンバータは、低温条件だけでなく、高温条件でも十分な排ガス浄化性能を達成する。すなわち、このスタートコンバータは、幅広い温度領域で優れた排ガス浄化性能を発揮する。それゆえ、上述した排ガス浄化用触媒1は、コールドスタートフェイズにおける触媒性能が重要であるスタートコンバータでの使用に特に適している。

30

【実施例】

【0022】

以下、本発明の実施例について説明する。

【0023】

(触媒Aの製造)

40

50gのアルミナと、1gのパラジウムを含有した硝酸パラジウム水溶液と、100gのセリウムジルコニウム酸化物を分散粒子として含有したゾルとを混合して、スラリーを調製した。なお、ここで使用したセリウムジルコニウム酸化物は、酸化セリウムとジルコニウムとの固溶体であり、この固溶体におけるセリウムとジルコニウムとの原子比は50:50である。また、SEMを用いて測定したセリウムジルコニウム酸化物の平均粒径は5nmであった。以下、このスラリーを、スラリーAと呼ぶ。

【0024】

次に、このスラリーAを、コーゼライトからなり且つ容積が1Lであるモノリスハニカム担体にコートした。このモノリスハニカム担体は、250で1時間乾燥させた。

【0025】

50

次いで、90 gのアルミナと、0.2 gのロジウムを含有した硝酸ロジウム水溶液と、70 gのセリウムジルコニウム酸化物とを混合して、スラリーを調製した。なお、ここで使用したセリウムジルコニウム酸化物は、酸化セリウムとジルコニウムとの固溶体であり、この固溶体におけるセリウムとジルコニウムとの原子比は20 : 80である。また、SEMを用いて測定したセリウムジルコニウム酸化物の平均粒径は5000 nmであった。

【0026】

次に、このスラリーを、先のモノリスハニカム担体にコートした。このモノリスハニカム担体は、250 で1時間乾燥させ、その後、500 で1時間焼成した。

以上のようにして、排ガス浄化用触媒を製造した。以下、この排ガス浄化用触媒を、触媒Aと呼ぶ。

10

【0027】

(触媒Bの製造)

50 gのアルミナと、1 gのパラジウムを含有した硝酸パラジウム水溶液と、100 gのセリウムジルコニウム酸化物を分散粒子として含有したゾルとを混合して、スラリーを調製した。なお、ここで使用したセリウムジルコニウム酸化物は、酸化セリウムとジルコニウムとの固溶体であり、この固溶体におけるセリウムとジルコニウムとの原子比は50 : 50である。また、SEMを用いて測定したセリウムジルコニウム酸化物の平均粒径は20 nmであった。以下、このスラリーを、スラリーBと呼ぶ。

【0028】

20

スラリーAの代わりにスラリーBを用いたこと以外は触媒Aについて説明したのと同様の方法により、排ガス浄化用触媒を製造した。以下、この排ガス浄化用触媒を、触媒Bと呼ぶ。

【0029】

(触媒Cの製造)

50 gのアルミナと、1 gの白金を含有したジニトロジアミノ白金水溶液と、100 gのセリウムジルコニウム酸化物とを混合して、スラリーを調製した。なお、ここで使用したセリウムジルコニウム酸化物は、酸化セリウムとジルコニウムとの固溶体であり、この固溶体におけるセリウムとジルコニウムとの原子比は50 : 50である。また、SEMを用いて測定したセリウムジルコニウム酸化物の平均粒径は100 nmであった。以下、このスラリーを、スラリーCと呼ぶ。

30

【0030】

スラリーAの代わりにスラリーCを用いたこと以外は触媒Aについて説明したのと同様の方法により、排ガス浄化用触媒を製造した。以下、この排ガス浄化用触媒を、触媒Cと呼ぶ。

【0031】

(触媒Dの製造)

50 gのアルミナと、1 gのパラジウムを含有した硝酸パラジウム水溶液と、100 gのセリウムジルコニウム酸化物を分散粒子として含有したゾルとを混合して、スラリーを調製した。なお、ここで使用したセリウムジルコニウム酸化物は、酸化セリウムとジルコニウムとの固溶体であり、この固溶体におけるセリウムとジルコニウムとの原子比は50 : 50である。また、SEMを用いて測定したセリウムジルコニウム酸化物の平均粒径は300 nmであった。以下、このスラリーを、スラリーDと呼ぶ。

40

【0032】

スラリーAの代わりにスラリーDを用いたこと以外は触媒Aについて説明したのと同様の方法により、排ガス浄化用触媒を製造した。以下、この排ガス浄化用触媒を、触媒Dと呼ぶ。

【0033】

(触媒Eの製造)

50 gのアルミナと、1 gのパラジウムを含有した硝酸パラジウム水溶液と、100

50

gのセリウムジルコニウム酸化物を分散粒子として含有したゾルとを混合して、スラリーを調製した。なお、ここで使用したセリウムジルコニウム酸化物は、酸化セリウムとジルコニウムとの固溶体であり、この固溶体におけるセリウムとジルコニウムとの原子比は50：50である。また、SEMを用いて測定したセリウムジルコニウム酸化物の平均粒径は900nmであった。以下、このスラリーを、スラリーEと呼ぶ。

【0034】

スラリーAの代わりにスラリーEを用いたこと以外は触媒Aについて説明したのと同様の方法により、排ガス浄化用触媒を製造した。以下、この排ガス浄化用触媒を、触媒Eと呼ぶ。

【0035】

(触媒Fの製造)

50gのアルミナと、1gのパラジウムを含有した硝酸パラジウム水溶液と、100gのセリウムジルコニウム酸化物を分散粒子として含有したゾルとを混合して、スラリーを調製した。なお、ここで使用したセリウムジルコニウム酸化物は、酸化セリウムとジルコニウムとの固溶体であり、この固溶体におけるセリウムとジルコニウムとの原子比は50：50である。また、SEMを用いて測定したセリウムジルコニウム酸化物の平均粒径は1200nmであった。以下、このスラリーを、スラリーFと呼ぶ。

【0036】

スラリーAの代わりにスラリーFを用いたこと以外は触媒Aについて説明したのと同様の方法により、排ガス浄化用触媒を製造した。以下、この排ガス浄化用触媒を、触媒Fと呼ぶ。

【0037】

(触媒Gの製造)

50gのアルミナと、1gのパラジウムを含有した硝酸パラジウム水溶液と、100gのセリウムジルコニウム酸化物とを混合して、スラリーを調製した。なお、ここで使用したセリウムジルコニウム酸化物は、酸化セリウムとジルコニウムとの固溶体であり、この固溶体におけるセリウムとジルコニウムとの原子比は50：50である。また、SEMを用いて測定したセリウムジルコニウム酸化物の平均粒径は5μmであった。以下、このスラリーを、スラリーGと呼ぶ。

【0038】

スラリーAの代わりにスラリーGを用いたこと以外は触媒Aについて説明したのと同様の方法により、排ガス浄化用触媒を製造した。以下、この排ガス浄化用触媒を、触媒Gと呼ぶ。

【0039】

(触媒Hの製造)

50gのアルミナと、1gの白金を含有したジニトロジアミノ白金水溶液と、100gのセリウムジルコニウム酸化物とを混合して、スラリーを調製した。なお、ここで使用したセリウムジルコニウム酸化物は、酸化セリウムとジルコニウムとの固溶体であり、この固溶体におけるセリウムとジルコニウムとの原子比は50：50である。また、SEMを用いて測定したセリウムジルコニウム酸化物の平均粒径は5μmであった。以下、このスラリーを、スラリーHと呼ぶ。

【0040】

スラリーAの代わりにスラリーHを用いたこと以外は触媒Aについて説明したのと同様の方法により、排ガス浄化用触媒を製造した。以下、この排ガス浄化用触媒を、触媒Hと呼ぶ。

【0041】

(試験)

触媒A乃至Hの各々を、排気量が2.2Lのエンジンを有する自動車に搭載した。この自動車をLA#4モードで走行させ、NO_xエミッションを測定した。具体的には、Bag1乃至3中のNO_x濃度を測定した。なお、「LA#4モード」は、FTP75に規定

10

20

30

40

50

された米国におけるテストモードである。また、「Bag 1」は、コールドスタートフェイズにおいて採取した排ガスを示し、「Bag 2」は、トランジェントフェイズにおいて採取した排ガスを示し、「Bag 3」は、ホットスタートフェイズ (hot start phase) において採取した排ガスを示している。

【0042】

次に、触媒 A 乃至 H の各々について、酸素貯蔵材料であるセリウムジルコニウム酸化物の平均粒径と多孔質担体であるアルミナの平均粒径とを求めた。これら平均粒径は、先に説明した方法、すなわち、SEM を使用する方法、により求めた。

以上の結果を、以下の表と図 3 及び図 4 とに纏める。

【表 1】

触媒	NO _x エミッション (mg/mile)				平均粒径 (nm)	
	Bag1	Bag2	Bag3	Total	酸素貯蔵材料	多孔質担体
A	17	3	3	23	5	5000
B	17	3	4	24	20	5000
C	21	1	2	24	100	5000
D	18	2	3	23	300	5000
E	18	2	4	24	900	5000
F	21	4	4	29	1200	5000
G	22	4	5	31	5000	5000
H	28	2	3	33	5000	5000

【0043】

上記表において、「Total」と表記した列には、コールドスタートフェイズ、トランジェントフェイズ、及びホットスタートフェイズにおける NO_x エミッションの和を記載している。

【0044】

図 3 は、NO_x エミッションを示す棒グラフである。図 4 は、酸素貯蔵材料の平均粒径とコールドスタートフェイズにおける NO_x エミッションとの関係を示すグラフである。図 3 において、縦軸は、NO_x エミッションを示している。また、図 4 において、横軸は、酸素貯蔵材料の平均粒径を示し、縦軸は、コールドスタートフェイズ、トランジェントフェイズ、及びホットスタートフェイズにおける NO_x エミッションの和を示している。

【 0 0 4 5 】

上記表及び図4に示すように、触媒A乃至Eは、触媒F乃至Hと比較して、コールドスタートフェイズ、トランジェントフェイズ、及びホットスタートフェイズにおけるNO_xエミッションの和がより小さかった。また、上記表及び図3に示すように、触媒A乃至Eは、触媒F乃至Hと比較して、コールドスタートフェイズにおけるNO_xエミッションの和がより小さかった。

【 図面の簡単な説明 】

【 0 0 4 6 】

【 図 1 】 本発明の一態様に係る排ガス浄化用触媒を概略的に示す斜視図。

【 図 2 】 図 1 に示す排ガス浄化用触媒の一部を拡大して示す断面図。

【 図 3 】 NO_xエミッションを示す棒グラフ。

【 図 4 】 酸素貯蔵材料の平均粒径とコールドスタートフェイズにおけるNO_xエミッションとの関係を示すグラフ。

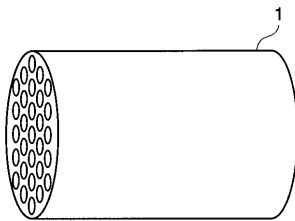
【 符号の説明 】

【 0 0 4 7 】

1 ... 排ガス浄化用触媒、 2 ... 担体基材、 3 ... 触媒担体層、 4 ... 貴金属、 3 1 ... 多孔質担体、 3 2 ... 酸素貯蔵材料。

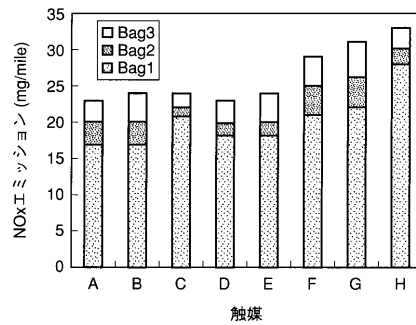
【 図 1 】

図 1



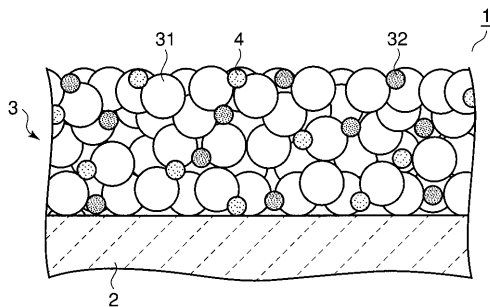
【 図 3 】

図 3



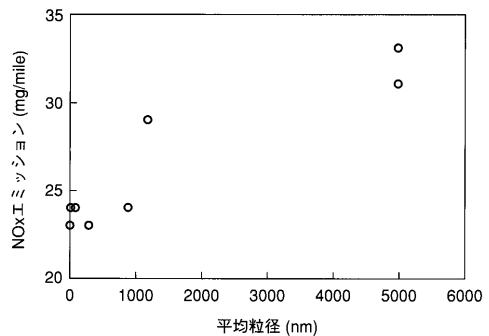
【 図 2 】

図 2



【 図 4 】

図 4



フロントページの続き

(74)代理人 100084618

弁理士 村松 貞男

(74)代理人 100092196

弁理士 橋本 良郎

(72)発明者 佐藤 伸

静岡県掛川市千浜7800番地 株式会社キャタラー内

(72)発明者 水上 友人

静岡県掛川市千浜7800番地 株式会社キャタラー内

Fターム(参考) 3G091 AB08 BA14 FA00 FA02 GA06 GB01X GB04W GB05W GB06W GB07W

GB10W GB17X

4D048 AA06 BA03X BA08X BA18Y BA19X BA30Y BA31X BA33X BA41X BA42X

BB02 BB15 CC46 EA04

4G169 AA03 AA08 BA01B BB04A BB04B BB06B BC38A BC43A BC43B BC51B

BC71B BC72B BC75B CA03 CA13 DA05 EA01X EA01Y EA19 EB18X

EB18Y EB19 EC22Y EC28 FA01 FB06 FB15 FB30