

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2017年9月28日(28.09.2017)



(10) 国際公開番号
WO 2017/163985 A1

- (51) 国際特許分類:
B01J 23/63 (2006.01) F01N 3/10 (2006.01)
B01D 53/94 (2006.01) F01N 3/28 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2017/010012
- (22) 国際出願日: 2017年3月13日(13.03.2017)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2016-057142 2016年3月22日(22.03.2016) JP
- (71) 出願人: 株式会社キャタラー(CATALER CORPORATION) [JP/JP]; 〒4371492 静岡県掛川市千浜7800番地 Shizuoka (JP).
- (72) 発明者: 小野塚 敬(ONOZUKA, Takashi); 〒4371492 静岡県掛川市千浜7800番地 株式会社キャタラー内 Shizuoka (JP). 滝 健一(TAKI, Kenichi); 〒4371492 静岡県掛川市千浜7800番地 株式会社キャタラー内 Shizuoka (JP). 村上 恭介(MURAKAMI, Kyosuke); 〒4371492 静岡県掛川市千浜7800番地 株式会社キャタラー内 Shizuoka (JP).
- (74) 代理人: 安部 誠(ABE Makoto); 〒4600002 愛知県名古屋市中区丸の内三丁目20番3号 47KT

ビル10階 特許業務法人協働特許事務所 Ai-chi (JP).

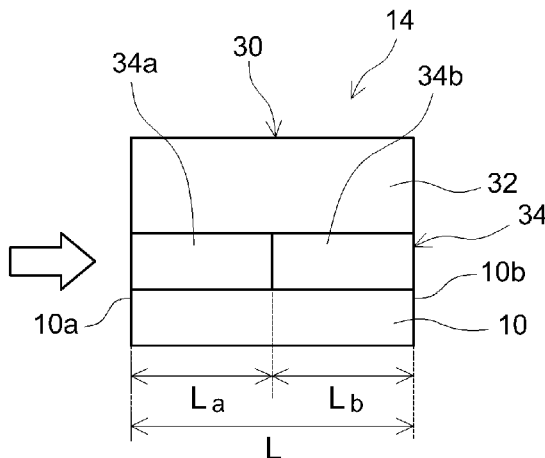
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーロアジア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: EXHAUST GAS PURIFYING CATALYST

(54) 発明の名称: 排ガス浄化用触媒

FIG.2



(57) Abstract: The exhaust gas purifying catalyst according to the present invention is provided with a base material 10 and a catalyst coating layer 30. The catalyst coating layer 30 is provided with a lower layer 34 and an upper layer 32. The upper layer 32 includes Rh and/or Pt as a precious metal catalyst. The lower layer 34 includes Pd as a precious metal catalyst. The lower layer 34 is provided with a previous-stage lower layer 34a located on the upstream side and a subsequent-stage lower layer 34b located on the downstream side. The previous-stage lower layer 34a is a Ce-free layer that does not include any Ce-containing oxide. The subsequent-stage lower layer 34b is a Ce-containing layer that contains a Ce-containing oxide having pyrochlore structure.

(57) 要約: 本発明に係る排ガス浄化用触媒は、基材10と触媒コート層30とを備える。触媒コート層30は、下層34と上層32とを備える。上層32は、貴金属触媒としてRhおよび/またはPtを含んでいる。下層34は、貴金属触媒としてPdを含んでいる。下層34は、上流側に位置する前段下層34aと、下流側に位置する後段下層34bとを備えている。前段下層34aは、Ce含有酸化物を含まないCeレス層である。後段下層34bは、パイロクロア型構造のCe含有酸化物を含むCe含有層である。

WO 2017/163985 A1

明 細 書

発明の名称：排ガス浄化用触媒

技術分野

[0001] 本発明は、排ガス浄化用触媒に関する。詳しくは、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に関する。

なお、本国際出願は2016年3月22日に出願された日本国特許出願第2016-057142号に基づく優先権を主張しており、その出願の全内容は本明細書中に参照として組み入れられている。

背景技術

[0002] 自動車エンジン等の内燃機関から排出される排ガスを浄化するために、Pt（白金）、Pd（パラジウム）、及びRh（ロジウム）の貴金属のうち少なくとも一種を含む三元触媒がよく用いられている。かかる三元触媒の一つの典型的な構成では、高耐熱性セラミックス基材の表面にアルミナからなる触媒コート層を形成し、この触媒コート層にPt、Pd、及びRhの貴金属のうち一種または二種以上を担持させている。これらの貴金属のうちPdは主として一酸化炭素（CO）および炭化水素（HC）の浄化性能に寄与し、Rhは主としてNO_xの浄化性能（還元浄化能）に寄与する。したがって、PdとRhとを併用することによって、排ガス中の有害成分を一度に効率よく浄化することができる。

[0003] このような三元触媒を用いて効率的に排ガス中の成分を浄化するためには、エンジンに供給される空気とガソリンの混合比率である空燃比が理論空燃比（ストイキ）近傍であることが望ましい。従来、触媒が有効に働くことができる空燃比の雰囲気変動を緩和する目的で、上記貴金属の担体として酸素吸蔵能（OSC：Oxygen Storage Capacity）を有するCe含有酸化物（例えばセリア-ジルコニア複合酸化物）を用いることが広く行われている（例えば特許文献1）。Ce含有酸化物は、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。これにより、排ガス中の酸素濃度が変動したときでも安定した触媒性能が得られるようになり、触媒の浄化性能が向上する。

[0004] また、近年では排ガス浄化用触媒の性能をさらに向上させるために、貴金属触媒の全てを一つの担体層に担持させるのではなく、触媒コート層を少なくとも上下二層を有する積層構造に形成し、一方の層にPdを、他方の層にRhをそれぞれ分離して担持させた触媒が開発されている。例えば、特許文献1には、ハニカム担体の全体にPd層をコーティングし、当該Pd層にRh層をコーティングしてなる排ガス浄化用触媒が開示されている。同公報では、Pd層が前段部と後段部とを有し、前段部と後段部との酸素放出材の量の比率を前段部>後段部とすることにより、NO_x浄化性能の改善が提案されている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開2011-212639号公報
特許文献2：特開2010-167381号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] ところで、一般に、エンジン始動直後など排ガス温度が未だ低い場合、排ガス浄化用触媒は十分に暖機されていないため触媒の浄化性能が低下するという欠点がある。特に低温の排ガス中には燃料の未燃物質であるHC（Cold HC）が多く含まれているため、エンジン始動直後の低温状態において良好なCold HC浄化性能を発揮し得る排ガス浄化用触媒が求められている。また、始動後しばらくして触媒の温度が十分に上昇した場合に、さらにエンジンに高負荷がかかっている状態やエンジンの再始動時に、エンジンからNO_x（Hot NO_x）が多く排出される傾向がある。そのため、高負荷

運転時や再始動時において良好な Hot NO_x 浄化性能を発揮し得る排ガス浄化用触媒が求められている。つまり、Cold HC 浄化性能と Hot NO_x 浄化性能との両立が高いレベルで実現され得る排ガス浄化用触媒が望まれている。

[0007] 本発明は、かかる事案に鑑みてなされたものであり、その主な目的は、上下二層構造を有する排ガス浄化用触媒において、Cold HC 浄化性能と Hot NO_x 浄化性能との両立が高いレベルで実現され得る排ガス浄化用触媒を提供することである。

[0008] 本発明者は、上記課題を解決するために鋭意検討した結果、上下二層構造を有する排ガス浄化用触媒において、下層の前段部分に Ce レス層を設けることにより、Cold HC 浄化性能を向上させることに思い到り、さらに下層の後段部分にパイロクロア型構造の Ce 含有酸化物を含有させることにより、Cold HC 浄化性能と Hot NO_x 浄化性能との両立が高いレベルで実現され得ることを見出し、本発明を完成した。

[0009] すなわち、本発明によって提供される排ガス浄化用触媒は、内燃機関の排気通路内に配置され、排ガス中に含まれる NO_x を浄化する排ガス浄化用触媒であり、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。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いる。前記上層は、貴金属触媒として Rh および / または Pt と Ce 含有酸化物とを含んでいる。前記下層は、貴金属触媒として Pd を含んでいる。前記下層は、前記排ガスの流通方向において、上流側に位置する前段下層と、下流側に位置する後段下層とを備えている。前記前段下層は、Ce 含有酸化物を含まない Ce レス層である。また、前記後段下層は、パイロクロア型構造の Ce 含有酸化物を含む Ce 含有層である。

[0010] かかる構成によると、Pd を配置した下層の前段部分に Ce 含有酸化物を含まない Ce レス層を設けることにより、触媒の暖気性能が効果的に向上する。そのため、エンジン始動直後の低温状態においても高い触媒活性が発現

し、排ガス中のCold HCを良好に浄化することができる。また、Cold HC浄化性能を良好にするために、下層の前段部分にCeレス層を設けると、その背反としてHot NO_x浄化性能が低下傾向になり得るが、本発明の構成によれば、下層の後段部分にパイロクロア型構造のCe含有酸化物を含有させることにより、Hot NO_x浄化性能の低下が効果的に抑制され得る。したがって、本発明によると、Hot NO_xのエミッションを抑えつつ、Cold HC浄化性能がより良く向上した、最適な排ガス浄化用触媒を提供することができる。

[0011] ここに開示される排ガス浄化用触媒の好ましい一態様では、前記後段下層における前記パイロクロア型構造Ce含有酸化物のCe量が、前記基材の体積1 L当たりCeO₂換算で10 g/L~20 g/Lである。このような後段下層に含まれるパイロクロア型構造Ce含有酸化物のCe量の範囲内であると、Hot NO_x浄化性能とCold HC浄化性能との両立がより好適に実現され得る。

[0012] ここに開示される排ガス浄化用触媒の好ましい一態様では、前記後段下層は、さらに非パイロクロア型構造のCe含有酸化物を含んでいる。非パイロクロア型構造Ce含有酸化物は、パイロクロア型構造Ce含有酸化物に比べて酸素吸蔵速度が比較的速い。そのため、酸素吸蔵速度が速い非パイロクロア型構造Ce含有酸化物を含有させることにより、高負荷運転時において適切な速度の酸素吸蔵放出能（雰囲気緩和能）を発揮し得、NO_xのエミッションをより効果的に抑制することができる。

[0013] ここに開示される排ガス浄化用触媒の好ましい一態様では、前記後段下層における前記パイロクロア型構造Ce含有酸化物および前記非パイロクロア型構造Ce含有酸化物のCe量の合計を100質量%とした場合に、前記パイロクロア型構造Ce含有酸化物のCe量が10質量%~30質量%である。酸素吸蔵速度が比較的速い非パイロクロア型構造Ce含有酸化物は、高負荷運転時におけるHot NO_xの浄化に効果的に寄与する一方で、酸素吸蔵速度が比較的遅いパイロクロア型構造Ce含有酸化物は、再始動時における

Hot NO_xの浄化に効果的に寄与する。上記構成によると、パイロクロア型構造Ce含有酸化物と非パイロクロア型構造Ce含有酸化物との比率が適切なバランスにあるので、高負荷運転時におけるHot NO_x浄化性能と、再始動時におけるHot NO_x浄化性能とを高いレベルで両立させることができ、上述した効果がより好適に発揮され得る。

[0014] ここに開示される排ガス浄化用触媒の好ましい一態様では、前記後段下層における前記パイロクロア型構造Ce含有酸化物および前記非パイロクロア型構造Ce含有酸化物のCe量の合計が、前記基材の体積1L当たりCeO₂換算で60g/L~70g/Lである。このような後段下層に含まれるCe量の範囲内であると、Hot NO_x浄化性能とCold HC浄化性能との両立がより高いレベルで実現され得る。

[0015] ここに開示される排ガス浄化用触媒の好ましい一態様では、前記前段下層は、前記基材の排ガス入口側の端部から排ガス出口側に向かって前記基材の長さの少なくとも30%に当たる部分に形成されている。また前記後段下層は、前記基材の排ガス出口側の端部から排ガス入口側に向かって前記基材の長さの少なくとも30%に当たる部分に形成されている。このような前段下層および後段下層の長さの範囲内であると、Hot NO_x浄化性能の向上とCold HC浄化性能の向上とをより高いレベルで達成することができる。

[0016] ここに開示される排ガス浄化用触媒の好ましい一態様では、前記上層におけるCe含有酸化物のCe量が、前記基材の体積1L当たりCeO₂換算で10g/L~20g/Lである。このような上層に含まれるCe量の範囲内であると、上述した効果がより良く発揮され得る。

[0017] ここに開示される排ガス浄化用触媒の好ましい一態様では、前記Ce含有酸化物は、セリア-ジルコニア複合酸化物である。セリア-ジルコニア複合酸化物は高い酸素吸蔵放出能（雰囲気緩和能）を有するため、本発明の目的に適したCe含有酸化物として好適に使用し得る。

図面の簡単な説明

[0018] [図1]図1は、本発明の一実施形態に係る排ガス浄化用触媒の概略構成説明図

である。

[図2]図2は、本発明の一実施形態に係る排ガス浄化用触媒におけるリブ壁部分の構成を模式的に示す図である。

発明を実施するための形態

[0019] 以下、本発明の好適な実施形態を図面に基づいて説明する。なお、本明細書において特に言及している事項（例えば多孔質担体の組成など）以外の事柄であって本発明の実施に必要な事柄（例えば排ガス浄化用触媒の配置に関する一般的な事項）は、当該分野における従来技術に基づく当業者の設計事項として把握され得る。本発明は、本明細書に開示されている内容と当該分野における技術常識とに基づいて実施することができる。なお、以下の説明において、空燃比がリーン、ストイキおよびリッチの排ガスとは、それぞれリーン、ストイキおよびリッチの混合ガスを内燃機関にて燃焼させた際に、該内燃機関から排出される排ガスの空燃比と同等の空燃比を有する排ガスもしくは該排ガスに炭化水素を後供給した排ガスを指すものである。

[0020] ここで開示される排ガス浄化用触媒は、基材と、該基材の表面に形成された触媒コート層とからなり、触媒コート層は積層構造に形成されている。

[0021] 図1は排ガス浄化用触媒の一典型例の模式図である。本実施形態に係る排ガス浄化用触媒100は、複数の規則的に配列されたセル12と、該セル12を構成するリブ壁14を有するハニカム基材10を備える。

[0022] ここで開示される排ガス浄化用触媒100を構成する上記基材10としては、従来のこの種の用途に用いられる種々の素材及び形態のものが使用可能である。例えば、コーゼライト、炭化ケイ素（SiC）等のセラミックスまたは合金（ステンレス等）から形成されたハニカム構造を備えるハニカム基材などを好適に採用することができる。一例として外形が円筒形状であるハニカム基材であって、その筒軸方向に排ガス通路としての貫通孔（セル）が設けられ、各セルを仕切る隔壁（リブ壁）に排ガスが接触可能となっているものが挙げられる。基材の形状はハニカム形状の他にフォーム形状、ペレット形状などとすることができる。また基材全体の外形については、円筒形

に代えて、楕円筒形、多角筒形を採用してもよい。なお、本明細書において、基材10の体積（容積）とは、基材の純容積に加えて内部の空隙（セル）容積を含む（即ち当該空隙（セル）内に形成された触媒コート層を含む）嵩容積をいう。

[0023] <触媒コート層>

図2は、図1のハニカム基材10におけるリブ壁14の表面部分の構成を模式的に示す図である。リブ壁14は、基材10と、その表面に形成された二層構造の触媒コート層30を備えている。かかる二層構造の触媒コート層30は、基材10の表面に近い方を下層34とし相対的に遠い方を上層32とする少なくとも2つの層を有する積層構造に形成されている。ここに開示される技術では、上層32は、貴金属触媒としてRh（ロジウム）および／またはPt（白金）を含んでいる。また、下層34は、貴金属触媒としてPd（パラジウム）を含んでいる。そして、下層34は、排ガスの流通方向（図2の矢印参照）において、上流側に位置する前段下層34aと、下流側に位置する後段下層34bとを備えている。

[0024] <前段下層>

ここで開示される下層34の前段部分（上流側部分）を構成する前段下層34aは、貴金属触媒としてPdと、該Pdを担持する担体とを含んでいる。この前段下層34aは、Ce含有酸化物（セリウムを含む酸化物）を含まないCeレス層である。このようにPdを配置した下層34の前段部分にCe含有酸化物を含まないCeレス層34aを設けることにより、触媒の暖気性能が効果的に向上する。そのため、エンジン始動直後の低温状態においても高い触媒活性が発現し、排ガス中のCold HCを良好に浄化することができる。

[0025] ここで開示される前段下層34aのPdを担持する担体は、Ce含有酸化物以外の金属酸化物（以下、非Ce含有酸化物ともいう。）であり得る。かかる非Ce含有酸化物としては、多孔質であって、かつ、耐熱性に優れた金属酸化物が好ましく用いられる。例えば、酸化アルミニウム（アルミナ：A

Al_2O_3 ）、酸化ジルコニウム（ジルコニア： ZrO_2 ）、これらの固溶体等が挙げられる。中でも Al_2O_3 の使用が好ましい。 Al_2O_3 は表面積が大きく、かつ耐久性（特に耐熱性）が高い。そのため、 Al_2O_3 にPdを担持させることにより、熱安定性が向上するとともに、適量のPdを担持させることができる。前段下層34aにおける担体の含有量は特に制限されないが、例えば、基材の体積1リットル当たり、40g～200g（例えば40g～100g、好ましくは50g～100g、典型的には60g～80g）であることが好ましい。

[0026] ここで開示される前段下層34aのPdを担持する担体には、バリウム（Ba）が添加されていてもよい。前段下層34aの担体にBaを添加することにより、前段下層34a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（特に低温活性）の向上が図られる。また、担体に対するPdの分散性が向上し、高温におけるPdの粒成長にともなうシンタリングがより良く抑えられる。ここで開示される担体としては、上記Baの添加量が、硫酸バリウムに換算して、担体100質量部に対して10質量部～50質量部を満足するものが好ましく、15質量部～40質量部を満足するものがより好ましく、25質量部～35質量部を満足するものがさらに好ましい。Baの含有量を上記範囲内とすることにより、エンジン始動直後も高い触媒活性を発揮することができる。前段下層34aにおけるバリウムの含有量は特に制限されないが、例えば、基材の体積1リットル当たり、5g～50g（好ましくは10g～30g、典型的には15g～25g）であることが好ましい。

[0027] 前段下層34aには、副成分として他の材料（典型的には無機酸化物）が添加されていてもよい。該触媒層に添加し得る物質としては、例えば、ランタン（La）、イットリウム（Y）等の希土類元素、カルシウムなどのアルカリ土類元素、その他遷移金属元素などが挙げられる。上記の中でも、ランタン、イットリウム等の希土類元素は、触媒機能を阻害せずに高温における比表面積を向上できるため、安定化剤として好適に用いられる。また、これ

ら副成分の含有割合は、非Ce含有酸化物100質量部に対して20質量部以下（好ましくは10質量部以下）に設定することが好ましい。

[0028] ここに開示される前段下層34aに含有されるPdは、上述した非Ce含有酸化物からなる担体に担持されている。Pdの担持量は特に制限されないが、前段下層34aに含まれる担体100質量部に対して0.1質量部～10質量部の範囲（例えば0.5質量部～5質量部、好ましくは1質量部～3質量部）とすることが適当である。これより少ないと十分な触媒活性が得られず、これより多く担持させても効果が飽和するとともにコスト面で不利である。前段下層34aにおけるPdの含有量は特に制限されないが、例えば、基材の体積1リットル当たり、0.1g～10g（好ましくは0.5g～5g、典型的には1g～3g）であることが好ましい。前段下層34aの担体にPdを担持させる方法としては特に制限されない。例えば、非Ce含有酸化物の粉末を、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た後、乾燥させ、焼成することにより調製することができる。

[0029] ここで開示される前段下層34aは、Pdの性能を損なわない程度に他の貴金属触媒を含んでいてもよい。Pd以外の貴金属触媒として、例えば、ルテニウム（Ru）、イリジウム（Ir）、オスミウム（Os）等が挙げられる。

[0030] 前段下層34aの成形量（コート量）は特に制限されないが、例えば、基材の体積1リットル当たり、40g～200g（典型的には60g～100g）程度であることが好ましい。前段下層34aの成形量が少なすぎる場合は、触媒コート層としての機能が弱くなる虞がある。また、前段下層34aの成形量が多すぎると、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招く虞がある。

[0031] 好ましい一態様では、前段下層34aは、基材10の排ガス入口側の端部（上流端）10aから排ガス出口側（下流側）に向かって基材10の長さ（全長）Lの少なくとも30%（多くとも70%以内、すなわち $L_a = 0.3$

L \sim 0.7L) に当たる部分に形成されている。図示した例では、前段下層34aは、基材10の排ガス流入側の端部10aから排ガス出口側に向かって基材10の全長Lの50%に当たる部分(L_a = 1/2L)に形成されている。基材10の排ガス入口側の端部10aから排ガス出口側に向かって基材10の全長Lの少なくとも30%に当たる部分を前段下層(すなわちCeレス層)34aとすることにより、触媒の暖気性能が効果的に向上し、エンジン始動直後において高いCold HC浄化性能をより確実に発揮できる。

[0032] <後段下層>

ここで開示される下層34の後段部分(下流側部分)を構成する後段下層34bは、パイロクロア型構造のCe含有酸化物を含むCe含有層であって、かつ、貴金属触媒としてPdを含んでいる。このように下層34の後段部分にパイロクロア型構造Ce含有酸化物を含むCe含有層34bを設けることにより、Cold HC浄化性能とHot NO_x浄化性能との両立が高いレベルで実現され得る。このような効果が得られる理由としては、特に限定的に解釈されるものではないが、例えば以下のように考えられる。すなわち、前述のように下層34の前段部分にCeレス層34aを設けると、Cold HC浄化性能が高まる一方で、その背反として酸素吸蔵放出能(雰囲気緩和能)が不十分となり、Hot NO_x浄化性能が低下傾向になり得る。これに対して、下層34の後段部分に酸素吸蔵放出能が高いパイロクロア型構造Ce含有酸化物を含有させることにより、高負荷運転時や再始動時(例えばフューエルカット(F/C)直後)においても酸素吸蔵放出能を適切に発揮し得、Hot NO_x浄化性能の低下を効果的に抑制することができる。したがって、本態様によると、Hot NO_xのエミッションを抑制しつつ、Cold HC浄化性能がより良く向上した、最適な排ガス浄化用触媒を実現することができる。

[0033] パイロクロア型構造Ce含有酸化物としては、パイロクロア型構造を有するCeO₂(セリア)含有複合酸化物などが挙げられる。中でも、パイロクロア型構造を有するセリア-ジルコニア複合酸化物(CeO₂-ZrO₂複合酸

化物)の使用が好ましい。ここで、パイロクロア型構造とは、Bを遷移金属元素とした場合に $A_2B_2O_7$ で示されるものであり、 A^{3+}/B^{4+} または A^{2+}/B^{5+} の組み合わせからなる結晶構造の一種であり、かかる構成の結晶構造においてAのイオン半径が比較的小さいときに生じるものである。上記Ce含有酸化物としてセリアージルコニア複合酸化物を用いる場合、パイロクロア型構造を有するセリアージルコニア複合酸化物の化学式は、 $Ce_2Zr_2O_7$ で表され、CeとZrが酸素を挟んで交互に規則配列している。かかるパイロクロア型構造を有するCe含有酸化物は、他の結晶構造を有するCe含有酸化物に比べて、高い酸素吸蔵放出能(雰囲気緩和能)を有するため、前述した効果を適切に発揮することができる。後段下層34bにおけるパイロクロア型構造Ce含有酸化物のCe量は特に制限されないが、Hot NO_xのエミッションを抑制する等の観点から、例えば、基材の体積1リットル当たり、CeO₂換算で5g/L~25g/L、好ましくは10g/L~20g/L、より好ましくは12g/L~18g/Lである。ここに開示される技術は、後段下層34bにおけるパイロクロア型構造Ce含有酸化物の上記Ce量が10g/L~20g/Lである態様で好ましく実施され得る。

[0034] パイロクロア型構造Ce含有酸化物がセリアージルコニア複合酸化物の場合、セリアージルコニア複合酸化物におけるCeO₂とZrO₂との混合割合は、CeO₂:ZrO₂=40:60~80:20、好ましくは50:50~60:40であるとよい。CeO₂の混合割合が上記範囲内であると、Pdを含む後段下層34bにおいて高い触媒活性とOSC(酸素吸蔵放出能)を実現することができる。後段下層34bにおけるパイロクロア型構造セリアージルコニア複合酸化物の量は特に制限されないが、Hot NO_xのエミッションを抑制する等の観点から、例えば、基材の体積1リットル当たり、5g~50g、好ましくは10g~40g、より好ましくは20g~30gである。

[0035] 後段下層34bは、さらに非パイロクロア型構造のCe含有酸化物を含んでいてもよい。

すなわち、パイロクロア型構造を有するCe含有酸化物と、パイロクロア型構造以外の結晶構造を有するCe含有酸化物とが併存していてもよい。非パイロクロア型構造Ce含有酸化物としては、例えば蛍石型構造を有するCeO₂（セリア）含有複合酸化物などが挙げられる。中でも、蛍石型構造を有するセリアージルコニア複合酸化物（CeO₂-ZrO₂複合酸化物）の使用が好ましい。好ましい一態様では、後段下層34bにおいて併存するパイロクロア型構造Ce含有酸化物と非パイロクロア型構造Ce含有酸化物との双方が、同じ複合酸化物（好ましくはセリアージルコニア複合酸化物）で構成されており、かつ、結晶構造のみが異なっている。非パイロクロア型構造Ce含有酸化物は、パイロクロア型構造Ce含有酸化物に比べて酸素吸蔵速度が比較的速い。そのため、酸素吸蔵速度が比較的速い非パイロクロア型構造Ce含有酸化物を含有させることにより、高負荷運転時において適切な速度の酸素吸蔵放出能（雰囲気緩和能）を発揮し得、Hot NO_xのエミッションを抑制することができる。後段下層34bにおける非パイロクロア型構造Ce含有酸化物のCe量は特に制限されないが、高負荷運転時のNO_x浄化能を高める観点から、例えば、基材の体積1リットル当たり、CeO₂換算で30g~80g、好ましくは40g~70g、より好ましくは45g~60gである。

[0036] 非パイロクロア型構造Ce含有酸化物がセリアージルコニア複合酸化物の場合、セリアージルコニア複合酸化物におけるCeO₂とZrO₂との混合割合は、CeO₂:ZrO₂=20:80~80:20、好ましくは40:60~75:25、より好ましくは55:45~70:30であるとよい。CeO₂の混合割合が上記範囲内であると、Pdを含む後段下層34bにおいて高い触媒活性とOSC（酸素吸蔵放出能）を実現することができる。後段下層34bにおける非パイロクロア型構造セリアージルコニア複合酸化物の量は特に制限されないが、Hot NO_xエミッション抑制等の観点から、例えば、基材の体積1リットル当たり、80g~180g、好ましくは100g~140g、より好ましくは110g~130gである。

[0037] パイロクロア型構造Ce含有酸化物と非パイロクロア型構造Ce含有酸化物とを併用することによる効果をより良く発揮させる観点から、後段下層におけるパイロクロア型構造Ce含有酸化物および非パイロクロア型構造Ce含有酸化物のCe量の合計を100質量%とした場合に、パイロクロア型構造Ce含有酸化物のCe量が、1質量%~40質量%であることが好ましい。酸素吸蔵速度が比較的速い非パイロクロア型構造Ce含有酸化物は、高負荷運転時におけるHot NOxの浄化に効果的に寄与する一方で、酸素吸蔵速度が比較的遅いパイロクロア型構造Ce含有酸化物は、再始動時におけるHot NOxの浄化に効果的に寄与する。上記構成によると、後段下層34bにおけるパイロクロア型構造Ce含有酸化物と非パイロクロア型構造Ce含有酸化物との比率が適切なバランスにあるので、高負荷運転時におけるHot NOx浄化性能と、再始動時におけるHot NOx浄化性能とを両立させることができ、上述した効果がより高いレベルで実現され得る。ここに開示される技術は、例えば、後段下層34bに含まれるCeの全量に対するパイロクロア型構造Ce含有酸化物のCeの割合が、10質量%~30質量%（例えば10質量%~25質量%、典型的には12質量%~20質量%）である態様で好ましく実施され得る。後段下層34bにおけるパイロクロア型構造Ce含有酸化物および非パイロクロア型構造Ce含有酸化物のCe量の合計は特に制限されないが、Hot NOx浄化能の観点から、例えば、基材の体積1リットル当たり、CeO₂換算で40g~80g、好ましくは50g~70g、より好ましくは60g~70gである。ここに開示される技術は、後段下層34bに含まれるCeの上記合計が60g/L~70g/Lである態様で好ましく実施され得る。

[0038] ここで開示される後段下層34bは、Ce含有酸化物以外の金属酸化物（非Ce含有酸化物）が混在するものであってもよい。そのような非Ce含有酸化物としては、酸化アルミニウム（アルミナ：Al₂O₃）、酸化ジルコニウム（ジルコニア：ZrO₂）、これらの固溶体等が挙げられる。中でもAl₂O₃の使用が好ましい。Al₂O₃とCe含有酸化物とは、質量混合比（Al₂

O₃ : Ce含有酸化物) が 5 : 95 ~ 50 : 50 (典型的には 10 : 90 ~ 20 : 80) の範囲内で混合することが好ましい。後段下層 34 b における Ce 含有酸化物の含有量は特に制限されないが、例えば、基材の体積 1 リットル当たり、5 g ~ 50 g (好ましくは 10 g ~ 40 g、典型的には 15 g ~ 30 g) であることが好ましい。

[0039] ここで開示される後段下層 34 b における Ce 含有酸化物および非 Ce 含有酸化物には、バリウム (Ba) が添加されていてもよい。上記 Ba の添加量が、硫酸バリウムに換算して、Ce 含有酸化物および非 Ce 含有酸化物の合計 100 質量部に対して 0.1 質量部 ~ 10 質量部を満足するものが好ましく、0.5 質量部 ~ 5 質量部を満足するものがより好ましく、1 質量部 ~ 3 質量部を満足するものがさらに好ましい。後段下層 34 b におけるバリウムの含有量は特に制限されないが、例えば、基材の体積 1 リットル当たり、0.1 g/L ~ 15 g/L (好ましくは 0.5 g/L ~ 5 g/L、典型的には 1 g/L ~ 3 g/L) であることが好ましい。

[0040] 後段下層 34 b には、副成分として他の材料 (典型的には無機酸化物) が添加されていてもよい。該触媒層に添加し得る物質としては、例えば、ランタン (La)、イットリウム (Y) 等の希土類元素、カルシウムなどのアルカリ土類元素、その他遷移金属元素などが挙げられる。上記の中でも、ランタン、イットリウム等の希土類元素は、触媒機能を阻害せずに高温における比表面積を向上できるため、安定化剤として好適に用いられる。また、これら副成分の含有割合は、Ce 含有酸化物 100 質量部に対して 20 質量部以下 (好ましくは 10 質量部以下) に設定することが好ましい。

[0041] ここに開示される後段下層 34 b に含有される Pd は、上述した Ce 含有酸化物および非 Ce 含有酸化物の少なくとも一方に担持されている。Pd の担持量は特に制限されないが、後段下層 34 b に含まれる Ce 含有酸化物および非 Ce 含有酸化物の合計質量 100 質量部に対して 0.01 質量部 ~ 0.5 質量部の範囲 (例えば 0.03 質量部 ~ 0.3 質量部、好ましくは 0.05 質量部 ~ 0.1 質量部) とすることが適当である。後段下層 34 b にお

けるPdの含有量は特に制限されないが、例えば、基材の体積1リットル当たり、0.01g/L~1g/L（好ましくは0.05g/L~0.5g/L、典型的には0.1g/L~0.3g/L）であることが好ましい。

[0042] 好ましい一態様では、前段下層34aに配置されたPdに対する後段下層34bに配置されたPdの質量比（後段下層/前段下層）が、0.1以下（例えば0.001~0.1）である。Pdの質量比を上記範囲内とすることで、より高い触媒活性が発揮され得る。上記Pdの質量比は、好ましくは0.05以下、より好ましくは0.01以下（例えば0.001~0.01）である。ここで開示される技術は、例えば、前段下層34aに配置されたPdに対する後段下層34bに配置されたPdの質量比が0.003~0.008である態様で好ましく実施され得る。

[0043] ここで開示される後段下層34bは、Pdの性能を損なわない程度に他の貴金属触媒を含んでいてもよい。Pd以外の貴金属触媒として、例えば、ルテニウム（Ru）、イリジウム（Ir）、オスミウム（Os）等が挙げられる。

[0044] 後段下層34bの成形量（コート量）は特に制限されないが、例えば、基材の体積1リットル当たり、80g/L~300g/L（典型的には100g/L~250g/L、例えば120g/L~200g/L）程度であることが好ましい。後段下層34bの成形量が少なすぎる場合は、触媒コート層としての機能が弱くなる虞がある。また、後段下層34bの成形量が多すぎると、ハニカム基材10のセル内を排気ガスが通過する際の圧力損失の上昇を招く虞がある。

[0045] 好ましい一態様では、後段下層34bは、基材10の排ガス出口側の端部（下流端）10bから排ガス入口側（上流側）に向かって基材10の長さ（全長）Lの少なくとも30%（多くとも70%以内、すなわち $L_b = 0.3L \sim 0.7L$ ）に当たる部分に形成されている。図示した例では、後段下層34bは、基材10の排ガス出口側の端部10bから排ガス入口側に向かって基材10の全長Lの50%に当たる部分（ $L_b = 1/2L$ ）に形成されて

いる。基材10の排ガス出口側の端部10bから排ガス入口側に向かって基材10の全長Lの少なくとも30%に当たる部分を後段下層（すなわちCe含有層）34bとすることにより、酸素吸蔵放出能（雰囲気緩和能）を高めてHot NO_xのエミッションをより効果的に抑制することができる。

[0046] <上層>

ここで開示される触媒コート層を構成する上層32は、貴金属触媒としてRhおよびPtの少なくとも一方と、該貴金属触媒を担持する担体とを含んでいる。

[0047] ここで開示される上層32の貴金属触媒を担持する担体は、Ce含有酸化物であり得る。Ce含有酸化物としては、CeO₂（セリア）や該セリアを含むCeO₂含有複合酸化物などが挙げられる。中でも、セリア−ジルコニア複合酸化物（CeO₂−ZrO₂複合酸化物）の使用が好ましい。後段下層34bに加えて上層32にCe含有酸化物を含有させることにより、高負荷時に酸素吸蔵放出能（雰囲気緩和能）を適切に発揮し得、Hot NO_xのエミッションをより効果的に抑制することができる。上層32におけるCe含有酸化物のCe量は特に制限されないが、Hot NO_xエミッション抑制等の観点から、例えば、基材の体積1リットル当たり、CeO₂換算で概ね1g/L〜30g/L、好ましくは5g/L〜25g/L、より好ましくは10g/L〜20g/L、さらに好ましくは12g/L〜18g/Lである。ここに開示される技術は、上層32に含まれる上記Ce量が10g/L〜20g/Lである態様で好ましく実施され得る。

[0048] 上層32および後段下層34bの双方にCe含有酸化物を含有させることによる効果をより良く発揮させる観点から、上層32に含まれるCeに対する後段下層34bに含まれるCeの質量比（後段下層/上層）は、概ね2以上にすることが適当であり、好ましくは2.5以上、より好ましくは3以上である。上記Ceの質量比の下限は特に限定されないが、触媒としての機能をより良く発揮させる等の観点から、概ね10以下にすることが適当であり、好ましくは7以下、より好ましくは5以下（例えば4以下）である。この

ような質量比となるように上層および後段下層の双方にCe含有酸化物を含ませることにより、雰囲気緩和能を効果的に高めることができ、より高いHot NO_x浄化率を達成することができる。ここに開示される技術は、上層32に含まれるCeに対する後段下層34bに含まれるCeの質量比が2.5～5である態様で好ましく実施され得る。

[0049] Ce含有酸化物がセリアージルコニア複合酸化物の場合、セリアージルコニア複合酸化物におけるCeO₂とZrO₂との混合割合は、CeO₂:ZrO₂=5:95～80:20、好ましくは10:90～50:50、より好ましくは15:85～30:70であるとよい。CeO₂の混合割合が上記範囲内であると、Rhおよび/またはPtを含む上層32において高い触媒活性とOSC（酸素吸蔵放出能）を実現することができる。上層32におけるセリアージルコニア複合酸化物の量は特に制限されないが、Hot NO_xエミッション抑制等の観点から、例えば、基材の体積1リットル当たり、40g/L～120g/L、好ましくは60g/L～100g/L、より好ましくは70g/L～90g/Lである。

[0050] ここで開示される上層32は、Ce含有酸化物以外の金属酸化物（非Ce含有酸化物）が混在するものであってもよい。そのような非Ce含有酸化物としては、酸化アルミニウム（アルミナ：Al₂O₃）、酸化ジルコニウム（ジルコニア：ZrO₂）、これらの固溶体等が挙げられる。中でもAl₂O₃の使用が好ましい。Al₂O₃とCe含有酸化物とは、質量混合比（Al₂O₃:Ce含有酸化物）が10:90～50:50（典型的には20:80～30:70）の範囲内で混合することが好ましい。上層32における非Ce含有酸化物の含有量は特に制限されないが、例えば、基材の体積1リットル当たり、5g/L～50g/L（好ましくは10g/L～40g/L、典型的には15g/L～30g/L）であることが好ましい。

[0051] 上層32には、副成分として他の材料（典型的には無機酸化物）が添加されていてもよい。該触媒層に添加し得る物質としては、例えば、ランタン（La）、イットリウム（Y）等の希土類元素、カルシウムなどのアルカリ土

類元素、その他遷移金属元素などが挙げられる。上記の中でも、ランタン、イットリウム等の希土類元素は、触媒機能を阻害せずに高温における比表面積を向上できるため、安定化剤として好適に用いられる。また、これら副成分の含有割合は、Ce含有酸化物100質量部に対して20質量部以下（好ましくは10質量部以下）に設定することが好ましい。

[0052] ここに開示される上層32に含有されるRhおよび／またはPtは、前述したCe含有酸化物に担持されている。Pdの担持量は特に制限されないが、後段下層34bに含まれるCe含有酸化物100質量部に対して0.05質量部～2質量部の範囲（例えば0.1質量部～1質量部、好ましくは0.2質量部～0.5質量部）とすることが適当である。後段下層34bにおけるPdの含有量は特に制限されないが、例えば、基材の体積1リットル当たり、0.01g/L～1g/L（好ましくは0.05g/L～0.5g/L、典型的には0.1g/L～0.3g/L）であることが好ましい。

[0053] 好ましい一態様では、上層32は、貴金属触媒としてRhを含有する。この場合、上層32に配置されたRhに対する下層34（すなわち前段下層34aおよび後段下層34b）に配置されたPdの質量比（Pd/Rh）が、10以上（例えば10～40）である。Pd/Rhの質量比を上記範囲内とすることで、排ガス中の有害ガスがより良く浄化され得る。上記Pd/Rhの質量比は、好ましくは15以上、より好ましくは20以上である。ここで開示される技術は、例えば、上層32に配置されたRhに対する下層34に配置されたPdの質量比が10～30（典型的には15～25）である態様で好ましく実施され得る。

[0054] ここで開示される上層32は、Rhおよび／またはPtの性能を損なわない程度に他の貴金属触媒を含んでいてもよい。Pd以外の貴金属触媒として、例えば、ルテニウム（Ru）、イリジウム（Ir）、オスミウム（Os）等が挙げられる。

[0055] 上層32の成形量（コート量）は特に制限されないが、例えば、基材の体積1リットル当たり、50g/L～180g/L（典型的には75g/L～

150 g/L、例えば90 g/L～120 g/L) 程度であることが好ましい。上層32の成形量が少なすぎる場合は、触媒コート層としての機能が弱くなる虞がある。また、上層32の成形量が多すぎると、ハニカム基材10のセル内を排気ガスが通過する際の圧力損失の上昇を招く虞がある。

[0056] <触媒コート層の形成方法>

触媒コート層30の下層34は、前段下層34aと、後段下層34bとで、異なるスラリーを基に形成するとよい。例えば、前段下層34aを形成するための前段下層用スラリーと、後段下層34bを形成するための後段下層用スラリーとを用意するとよい。前段下層用スラリーには、Pdを担持した非Ce含有酸化物と他の前段下層構成成分(例えばバリウム等)が含まれる。後段下層用スラリーには、Pdとパイロクロア型構造Ce含有酸化物と他の後段下層構成成分(例えば非パイロクロア型構造Ce含有酸化物、非Ce含有酸化物、バリウム等)が含まれる。前段下層用スラリーを基材10の前段下層34aが形成される部分にウォッシュコートすることにより、基材10の表面に下層34の一部を形成する。この一部分が下層34の前段下層34aとなる。また、後段下層用スラリーを基材10の長手方向の残りの部分にウォッシュコートすることにより、基材10の表面に下層34の残りの部分を形成する。この残りの部分が下層34の後段下層34bとなる。また、上層32を形成するための上層形成用スラリーを用意する。この上層形成用スラリーには、Rhおよび/またはPtと他の上層構成成分(例えばCe含有酸化物、非Ce含有酸化物等)が含まれる。下層34を形成した後、上層形成用スラリーを基材10の上層32が形成される部分(ここでは基材全体)にウォッシュコートすることにより、下層34の上に上層32を形成する。このようにして、上層32および下層34を備えた触媒コート層30が形成され得る。なお、触媒コート層30をウォッシュコートにより形成するプロセスにおいて、基材10の表面、あるいは下層34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もよい。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。基材10の表面にウォッシュコートされたスラリーの乾燥条件は基材または担体の形状及び寸法により左右されるが、典型的には80～300℃程度（例えば100～250℃）で1～10時間程度であり、焼成条件は約400～1000℃程度（例えば500～700℃）で約1～4時間程度である。

[0057] 以上、本発明の一実施形態に係る排ガス浄化用触媒100について説明したが、本発明は上記の実施形態に限定されない。

[0058] 例えば、上述した実施形態では、触媒コート層30の積層構造は、基材10表面に近い下層34として上述したようなPdを含む前段下層（Ceレス層）34aと後段下層（Ce含有層）34bとを備えた層があり、基材10表面から遠い上層32として上述したようなRhおよび／またはPtを含む層があるが、当該二つの層に加えて他の層（例えば下層34と上層32との間に形成された別の層）を有する3層以上であってもよい。この場合、Pdを含む前段下層（Ceレス層）34aと後段下層（Ce含有層）34bとを備えた層は、基材10表面に接している最下層を構成していることが望ましい。また、Rhおよび／またはPtを含む上層32をさらに2層に分けてもよい。例えば、基材10表面に接している最下層にPdを含む前段下層34aと後段下層34bとを備えた層を設け、その上に貴金属としてのPtを含む中間層を設け、その上に貴金属としてのRhを含む最上層を設けてもよい。さらに、触媒コート層30は、上層32と下層34とが基材（例えばハニカム基材）10の全域にわたって上下二層構造になっている必要はなく、上層32の一部と下層34の一部とが部分的に積層されたものであってもよい。

[0059] 以下、本発明に関する試験例を説明するが、本発明を以下の試験例に示すものに限定することを意図したものではない。

[0060] <実施例1>

アルミナ粉末20gと、硝酸Pd溶液（Pdで0.1g）と、非パイロク

ロア型構造の CeO_2-ZrO_2 複合酸化物125g (CeO_2 で50g)と、パイロクロア型構造の CeO_2-ZrO_2 複合酸化物25g (CeO_2 で15g)と、硫酸バリウム2gと、水とを混合して後段下層形成用スラリーAを得た。この後段下層形成用スラリーAを用いてモノリスハニカム基材(容積1L)の排ガス流出側の端部から上流側に向かって基材の長さLの50%に当たる部分にウォッシュコートをし、250℃で1時間乾燥、500℃で1時間焼成することによって、後段下層34bを形成した。また、2gのPdを担持したアルミナ粉末70gと、硫酸バリウム2gと、水とを混合して前段下層形成用スラリーBを得た。この前段下層形成用スラリーBを用いてハニカム基材(容積1L)の排ガス流入側の端部から下流側に向かって基材の長さLの50%に当たる部分にウォッシュコートをし、250℃で1時間乾燥、500℃で1時間焼成することによって、前段下層34aを形成した。また、0.2gのRhを担持した非パイロクロア型構造の CeO_2-ZrO_2 複合酸化物75g (CeO_2 で15g)と、アルミナ粉末25gと、水とを混合して上層形成用スラリーCを得た。この上層形成用スラリーCを用いてハニカム基材(容積1L)全体にウォッシュコートをし、250℃で1時間乾燥、500℃で1時間焼成することによって、上層32を形成した。このようにして、本例に係る排ガス浄化用触媒を得た。

[0061] <実施例2>

本例では、実施例1の後段下層形成用スラリーAにおける非パイロクロア型構造の CeO_2-ZrO_2 複合酸化物の使用量を113g (CeO_2 で45g)に変更したこと以外は実施例1と同じ手順に係る排ガス浄化用触媒を得た。

[0062] <実施例3>

本例では、実施例1の後段下層形成用スラリーAにおける非パイロクロア型構造の CeO_2-ZrO_2 複合酸化物の使用量を138g (CeO_2 で55g)に変更したこと以外は実施例1と同じ手順に係る排ガス浄化用触媒を得た。

[0063] <実施例 4 >

本例では、実施例 1 の前段下層形成用スラリー B におけるパイロクロア型構造の CeO_2-ZrO_2 複合酸化物の使用量を 17 g (CeO_2 で 10 g) に変更したこと以外は実施例 1 と同じ手順に係る排ガス浄化用触媒を得た。

[0064] <実施例 5 >

本例では、実施例 1 の前段下層形成用スラリー B におけるパイロクロア型構造の CeO_2-ZrO_2 複合酸化物の使用量を 33 g (CeO_2 で 20 g) に変更したこと以外は実施例 1 と同じ手順に係る排ガス浄化用触媒を得た。

[0065] <実施例 6 >

本例では、実施例 1 の上層形成用スラリー C における非パイロクロア型構造の CeO_2-ZrO_2 複合酸化物の使用量を 50 g (CeO_2 で 10 g) に変更したこと以外は実施例 1 と同じ手順に係る排ガス浄化用触媒を得た。

[0066] <実施例 7 >

本例では、実施例 1 の上層形成用スラリー C における非パイロクロア型構造の CeO_2-ZrO_2 複合酸化物の使用量を 100 g (CeO_2 で 20 g) に変更したこと以外は実施例 1 と同じ手順に係る排ガス浄化用触媒を得た。

[0067] <比較例 1 >

アルミナ粉末 60 g と、硝酸 Pd 溶液 (Pd で 2 g) と、非パイロクロア型構造の CeO_2-ZrO_2 複合酸化物 100 g (CeO_2 で 40 g) と、硫酸バリウム 20 g と、水とを混合して下層形成用スラリー D を得た。この下層形成用スラリー D を用いてモノリスハニカム基材 (容積 1 L) 全体にウォッシュコートをし、250°C で 1 時間乾燥、500°C で 1 時間焼成することによって、下層を形成した。また、0.2 g の Rh を担持した非パイロクロア型構造の CeO_2-ZrO_2 複合酸化物 75 g (CeO_2 で 15 g) と、アルミナ粉末 25 g と、水とを混合して上層形成用スラリー E を得た。この上層形成用スラリー E を用いてハニカム基材 (容積 1 L) 全体にウォッシュコートをし、250°C で 1 時間乾燥、500°C で 1 時間焼成することによって、上層を形成した。このようにして、本例に係る排ガス浄化用触媒を得た。

[0068] <比較例 2>

本例では、実施例 1 の前段下層形成用スラリー B に、さらに非パイロクロア型構造の CeO_2-ZrO_2 複合酸化物 40 g (CeO_2 で 16 g) を加えて前段下層を形成したこと以外は実施例 1 と同じ手順に係る排ガス浄化用触媒を得た。

[0069] <比較例 3>

本例では、実施例 1 の後段下層形成用スラリー A においてパイロクロア型構造の CeO_2-ZrO_2 複合酸化物の使用量を 0 g (すなわちパイロクロア型構造 CeO_2-ZrO_2 複合酸化物の添加なし) としたこと以外は実施例 1 と同じ手順に係る排ガス浄化用触媒を得た。

[0070] <比較例 4>

本例では、実施例 1 の後段下層形成用スラリー A においてパイロクロア型構造の CeO_2-ZrO_2 複合酸化物の使用量を 0 g (すなわちパイロクロア型構造 CeO_2-ZrO_2 複合酸化物の添加なし) とし、かつ、非パイロクロア型構造の CeO_2-ZrO_2 複合酸化物の使用量を 175 g (CeO_2 で 70 g) に変更したこと以外は実施例 1 と同じ手順に係る排ガス浄化用触媒を得た。

[0071] 各例に係る排ガス浄化用触媒について、前段下層における非パイロクロア型構造 CeO_2-ZrO_2 複合酸化物の Ce 量、後段下層におけるパイロクロア型構造 CeO_2-ZrO_2 複合酸化物の CeO_2 量、パイロクロア型構造 CeO_2-ZrO_2 複合酸化物の CeO_2 量、パイロクロア型構造 CeO_2-ZrO_2 複合酸化物およびパイロクロア型構造 CeO_2-ZrO_2 複合酸化物の CeO_2 量の合計、上層における非パイロクロア型構造 CeO_2-ZrO_2 複合酸化物の CeO_2 量および触媒全体における非パイロクロア型構造 CeO_2-ZrO_2 複合酸化物およびパイロクロア型構造 CeO_2-ZrO_2 複合酸化物の CeO_2 量の合計を表 1 に纏めて示す。なお、表 1 において「下層 Fr」は「前段下層」、「下層 Rr」は「後段下層」、「パイロクロア材」は「パイロクロア型構造 CeO_2-ZrO_2 複合酸化物」、「CZ材」は「非パイロクロア型構

造 CeO_2-ZrO_2 複合酸化物」と同義である。

[0072] [表1]

表 1

	CeO ₂ 量[g/L]						エミッション[g/km]	
	下層Fr	下層Rr			上層	合計	Hot NOx	Cold HC
	CZ材	パイロクロア	CZ材	合計	CZ材			
実施例1	0	15	50	65	15	80	0.00846	0.03621
実施例2	0	15	45	60	15	75	0.00888	0.03741
実施例3	0	15	55	70	15	85	0.00876	0.03734
実施例4	0	10	50	60	15	75	0.00924	0.0361
実施例5	0	20	50	70	15	85	0.00913	0.03744
実施例6	0	15	50	65	10	75	0.00885	0.03721
実施例7	0	15	50	65	20	85	0.00929	0.03688
比較例1	40				15	55	0.00843	0.04539
比較例2	16	15	50	65	15	96	0.00848	0.04246
比較例3	0	0	50	50	15	65	0.00993	0.0379
比較例4	0	0	70	70	15	85	0.01128	0.0377

[0073] <耐久試験>

各例に係る排ガス浄化用触媒を排気量2000ccのガソリンエンジンに取り付け、平均エンジン回転数3000rpm、触媒入り口ガス排ガス温度1000℃で20時間の耐久試験を行った。

[0074] <浄化性能評価>

上記耐久試験後、各例に係る排ガス浄化用触媒の浄化性能を比較するため、各排ガス浄化用触媒を通過した後の排ガスに含まれるNMHC（ノンメタンヒドロカーボン）およびNOxの排出量（エミッション）を測定した。評価エンジンは排気量700ccのガソリンエンジン、測定モードはJC08モードとした。JC08モードでは、予めエンジンを暖気しておいた状態（ホットモード）と、完全に冷え切った状態（コールドモード）での両方で試験が行われる。結果を表1の該当欄に示す。ここでは、ホットモードにおいて採取した排ガス中におけるNOxの走行距離当たりの排出量（g/km）を「Hot NOx」欄に、コールドモードにおいて採取した排ガス中におけるNMHCの走行距離当たりの排出量（g/km）を「Cold HC」欄に示してある。

[0075] 表1に示すように、前段下層にCeO₂-ZrO₂複合酸化物を用いた比較

例1、2に係る排ガス浄化用触媒は、Cold HCが0.042g/kmを上回った。これに対し、前段下層にCeO₂-ZrO₂複合酸化物を用いなかった実施例1～7および比較例3、4に係る排ガス浄化用触媒は、Cold HCが0.038g/km以下となり、比較例1、2に比べて、Cold HC浄化性能が良好であった。また、実施例1～7と比較例3、4とを比較すると、後段下層にパイロクロア型構造CeO₂-ZrO₂複合酸化物を用いた実施例1～7の排ガス浄化用触媒は、Hot NO_xの排出量が0.093g/km以下となり、後段下層に非パイロクロア型構造CeO₂-ZrO₂複合酸化物のみを用いた比較例3、4に比べて、Hot NO_xのエミッションが抑えられていた。この結果から、後段下層にパイロクロア型構造CeO₂-ZrO₂複合酸化物を使用し、かつ、前段下層にCeO₂-ZrO₂複合酸化物を使用しない排ガス浄化用触媒によると、Hot NO_xのエミッションを抑えつつ、高いCold HC浄化性能を実現し得ることが確かめられた。

[0076] なお、後段下層におけるパイロクロア型構造CeO₂-ZrO₂複合酸化物のCe量を15g/Lとした実施例1は、実施例4、5に比べるとHot NO_xのエミッションがさらに抑えられていた。また、後段下層における非パイロクロア型構造CeO₂-ZrO₂複合酸化物のCe量を50g/Lとした実施例1は、実施例2、3に比べるとHot NO_xのエミッションがさらに抑えられていた。さらに、上層における非パイロクロア型構造CeO₂-ZrO₂複合酸化物のCe量を15g/Lとした実施例1は、実施例6、7に比べるとHot NO_xのエミッションがさらに抑えられていた。

[0077] 以上、本発明の具体例を詳細に説明したが、これらは例示にすぎず、請求の範囲を限定するものではない。請求の範囲に記載の技術には、以上に例示した具体例を様々に変形、変更したものが含まれる。

産業上の利用可能性

[0078] 本発明によれば、Hot NO_x浄化性能とCold HC浄化性能とを高度に両立し得る排ガス浄化用触媒を提供することができる。

請求の範囲

- [請求項1] 内燃機関の排気通路内に配置され、該内燃機関から排出される排ガスを浄化する排ガス浄化用触媒であって、
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、
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、
前記上層は、貴金属触媒としてR hおよび／またはP tと、セリウムを含むC e含有酸化物とを含み、
前記下層は、貴金属触媒としてP dを含み、
前記下層は、前記排ガスの流通方向において、上流側に位置する前段下層と、下流側に位置する後段下層とを備えており、
前記前段下層は、C e含有酸化物を含まないC eレス層であり、
前記後段下層は、パイロクロア型構造のC e含有酸化物を含むC e含有層である、排ガス浄化用触媒。
- [請求項2] 前記後段下層における前記パイロクロア型構造C e含有酸化物のC e量が、前記基材の体積1 L当たりC e O₂換算で10 g/L～20 g/Lである、請求項1に記載の排ガス浄化用触媒。
- [請求項3] 前記後段下層は、さらに非パイロクロア型構造のC e含有酸化物を含む、請求項1または2に記載の排ガス浄化用触媒。
- [請求項4] 前記後段下層における前記パイロクロア型構造C e含有酸化物および前記非パイロクロア型構造C e含有酸化物のC e量の合計を100質量%とした場合に、前記パイロクロア型構造C e含有酸化物のC e量が10質量%～30質量%である、請求項3に記載の排ガス浄化用触媒。
- [請求項5] 前記後段下層における前記パイロクロア型構造C e含有酸化物および前記非パイロクロア型構造C e含有酸化物のC e量の合計が、前記基材の体積1 L当たりC e O₂換算で60 g/L～70 g/Lである、請求項3または4に記載の排ガス浄化用触媒。

[請求項6] 前記前段下層は、前記基材の排ガス入口側の端部から排ガス出口側に向かって前記基材の長さの少なくとも30%に当たる部分に形成されており、

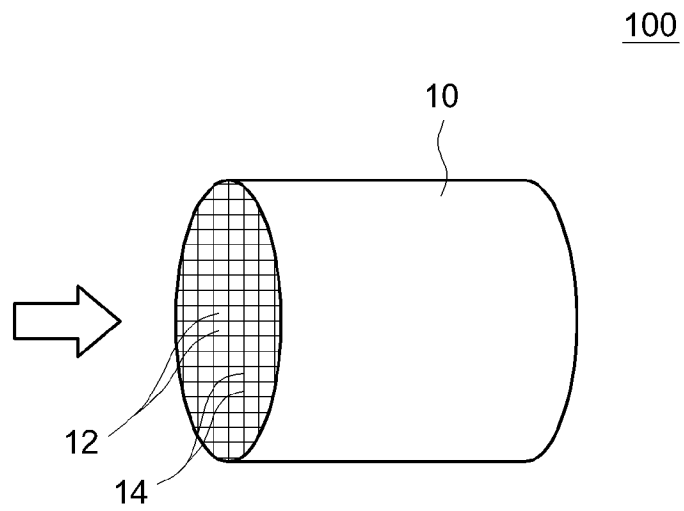
前記後段下層は、前記基材の排ガス出口側の端部から排ガス入口側に向かって前記基材の長さの少なくとも30%に当たる部分に形成されている、請求項1～5の何れか一つに記載の排ガス浄化用触媒。

[請求項7] 前記上層におけるCe含有酸化物のCe量が、前記基材の体積1L当たりCeO₂換算で10g/L～20g/Lである、請求項1～6の何れか一つに記載の排ガス浄化用触媒。

[請求項8] 前記Ce含有酸化物は、セリア-ジルコニア複合酸化物である、請求項1～7の何れか一つに記載の排ガス浄化用触媒。

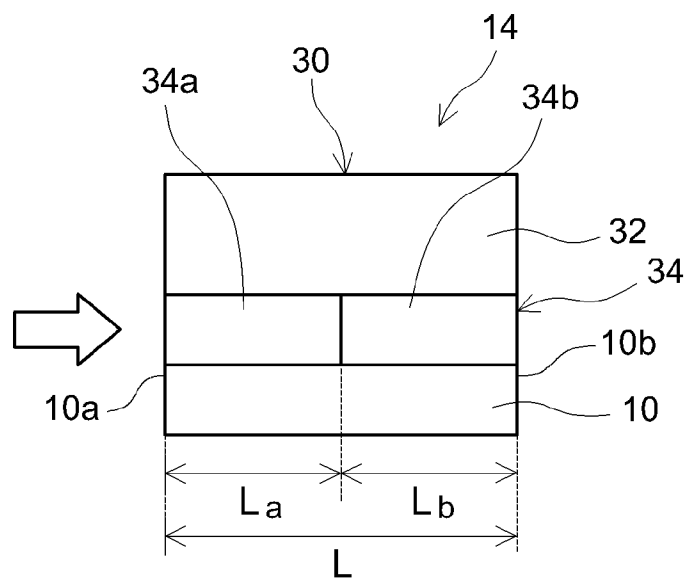
[図1]

FIG.1



[図2]

FIG.2



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2017/010012

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
B01J23/63(2006.01)i, B01D53/94(2006.01)i, F01N3/10(2006.01)i, F01N3/28(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
B01J23/63, B01D53/94, F01N3/10, F01N3/28

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

<i>Jitsuyo Shinan Koho</i>	<i>1922-1996</i>	<i>Jitsuyo Shinan Toroku Koho</i>	<i>1996-2017</i>
<i>Kokai Jitsuyo Shinan Koho</i>	<i>1971-2017</i>	<i>Toroku Jitsuyo Shinan Koho</i>	<i>1994-2017</i>

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<i>JP 2007-21456 A (Cataler Corp.), 01 February 2007 (01.02.2007), & US 2009/0124492 A1 & EP 1916031 A1</i>	1-8
A	<i>JP 2015-93267 A (Toyota Motor Corp.), 18 May 2015 (18.05.2015), & US 2016/0288096 A1</i>	1-8
A	<i>JP 2012-152702 A (Toyota Motor Corp.), 16 August 2012 (16.08.2012), & US 2013/0310248 A1 & EP 2667967 A1</i>	1-8
A	<i>WO 2010/064497 A1 (Daiichi Kigenso Kagaku Kogyo Co., Ltd.), 10 June 2010 (10.06.2010), & US 2011/0113754 A1 & EP 2357038 A1</i>	1-8

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 25 May 2017 (25.05.17)	Date of mailing of the international search report 06 June 2017 (06.06.17)
-------------------------------------------------------------------------------------	-------------------------------------------------------------------------------

Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Authorized officer Telephone No.
--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	-----------------------------------------

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. B01J23/63(2006.01)i, B01D53/94(2006.01)i, F01N3/10(2006.01)i, F01N3/28(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. B01J23/63, B01D53/94, F01N3/10, F01N3/28

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2017年
日本国実用新案登録公報	1996-2017年
日本国登録実用新案公報	1994-2017年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2007-21456 A (株式会社キャタラー) 2007.02.01, & US 2009/0124492 A1 & EP 1916031 A1	1-8
A	JP 2015-93267 A (トヨタ自動車株式会社) 2015.05.18, & US 2016/0288096 A1	1-8
A	JP 2012-152702 A (トヨタ自動車株式会社) 2012.08.16, & US 2013/0310248 A1 & EP 2667967 A1	1-8

☑ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

25.05.2017

国際調査報告の発送日

06.06.2017

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)
 郵便番号 100-8915
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

延平 修一

4G

4034

電話番号 03-3581-1101 内線 3416

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	WO 2010/064497 A1 (第一稀元素化学工業株式会社) 2010.06.10, & US 2011/0113754 A1 & EP 2357038 A1	1-8