

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7600910号
(P7600910)

(45)発行日 令和6年12月17日(2024.12.17)

(24)登録日 令和6年12月9日(2024.12.9)

(51)国際特許分類		F I	
B 0 1 J	35/57 (2024.01)	B 0 1 J	35/57 L
B 0 1 J	23/63 (2006.01)	B 0 1 J	23/63 A Z A B
B 0 1 D	53/94 (2006.01)	B 0 1 D	53/94 2 2 2
F 0 1 N	3/10 (2006.01)	B 0 1 D	53/94 2 4 5
B 0 1 J	35/70 (2024.01)	B 0 1 D	53/94 2 8 0
請求項の数 4 (全14頁) 最終頁に続く			
(21)出願番号	特願2021-112149(P2021-112149)	(73)特許権者	000003207
(22)出願日	令和3年7月6日(2021.7.6)		トヨタ自動車株式会社
(65)公開番号	特開2023-8520(P2023-8520A)		愛知県豊田市トヨタ町1番地
(43)公開日	令和5年1月19日(2023.1.19)	(74)代理人	110002572
審査請求日	令和5年10月11日(2023.10.11)		弁理士法人平木国際特許事務所
		(72)発明者	鎮西 勇夫
			愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式社内
		(72)発明者	西尾 昂大
			愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式社内
		(72)発明者	東條 巧
			愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式社内
		(72)発明者	矢澤 義輝
			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】

基材と、該基材上に形成された少なくとも1層の触媒層を有する排ガス浄化用触媒であって、

最上層の触媒層が、触媒金属と、パイロクロア構造を有する第1のOSC材と、蛍石型構造を有する、前記第1のOSC材よりも酸素吸放出速度が速い第2のOSC材を含み、且つ、排ガスの流れ方向の上流側に形成された上流側触媒層と、排ガスの流れ方向の下流側に形成された下流側触媒層からなり、

前記上流側触媒層において、前記第1のOSC材及び前記第2のOSC材の合計質量に対する前記第2のOSC材の質量割合が0.55～0.73であり、

前記下流側触媒層において、前記第1のOSC材及び前記第2のOSC材の合計質量に対する前記第2のOSC材の質量割合が0.27～0.55であり、

前記触媒金属がRhである、

排ガス浄化用触媒。

【請求項2】

前記第1のOSC材及び前記第2のOSC材がセリア－ジルコニア系複合酸化物である、請求項1に記載の排ガス浄化用触媒。

【請求項3】

前記触媒層が1層からなる、請求項1又は2に記載の排ガス浄化用触媒。

【請求項4】

前記上流側触媒層が、上流側の端部から基材全長の40%～80%までの範囲に形成されており、前記下流側触媒層が、下流側の端部から基材全長の40%～80%までの範囲に形成されている、請求項1～3のいずれか1項に記載の排ガス浄化用触媒。

【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関する。

【背景技術】

【0002】

自動車等の内燃機関から排出される排ガスには、一酸化炭素(CO)、炭化水素(HC)、窒素酸化物(NO_x)等の有害成分が含まれており、これらの有害成分は排ガス浄化用触媒によって浄化されてから大気中に放出されている。従来、この排ガス浄化用触媒には、CO、HCの酸化とNO_xの還元とを同時に行う三元触媒が用いられており、白金(Pt)、パラジウム(Pd)、ロジウム(Rh)等の貴金属を触媒金属として含むものが広く用いられている。

【0003】

このような三元触媒を用いて効率的に排ガス中の有害成分を浄化するためには、内燃機関に供給される混合気の、空気と燃料の比率である空燃比(A/F)が理論空燃比(ストイキ)近傍でなければならない。しかし、実際の空燃比は、自動車の走行条件等によって、ストイキを中心に、リッチ(燃料過剰: A/F < 14.7)又はリーン(酸素過剰: A/F > 14.7)になり、これに対応して排ガスもリッチ又はリーンになる。

【0004】

近年では、排ガス中の酸素濃度の変動に対して三元触媒の排ガス浄化性能を高めるために、酸素吸蔵能(OSC: Oxygen Storage Capacity)を有する無機材料であるOSC材が排ガス浄化用触媒の触媒層に用いられている。OSC材は、前記混合気がリーンであり、排ガス中の酸素濃度が高い場合(リーン排ガス)には酸素を吸蔵することで排ガス中のNO_xを還元されやすくし、前記混合気がリッチであり、排ガス中の酸素濃度が低い場合には酸素を放出して排ガス中のCO及びHCを酸化されやすくする。

【0005】

OSC材としては、セリアージルコニア系複合酸化物が広く用いられている。また、OSC材として、酸素吸放出速度が異なる2種のOSC材を併用することで、OSC性能と排ガス浄化性能を調節できることが知られている。

【0006】

このような例として、特許文献1には、触媒コート層の最上層において、パイロクロア構造を有するOSC材と、パイロクロア構造を有するOSC材よりも酸素吸放出速度が速いOSC材を所定の含有量で併用した排ガス浄化用触媒が記載されている。

【0007】

ここで、例えばOSC材としてセリアージルコニア系複合酸化物を用いた場合、セリウムは、OSC性能を発現するものの、触媒金属の活性を低下させ、排ガス浄化性能の低下を引き起こし得る。このため、OSC性能を高くするためにOSC材を増量すると、排ガス浄化性能が低下してしまう。このように、OSC材を用いた排ガス浄化用触媒において、排ガス浄化性能を維持しつつOSC性能を向上させることは困難であった。特許文献1に記載される排ガス浄化用触媒は、優れた排ガス浄化性能、OSC性能及び圧力損失を有するが、排ガス浄化性能及びOSC性能の両立については改善の余地があった。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0008】

【文献】特開2019-84467号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

10

20

30

40

50

【0009】

前記のように、酸素吸放出速度が異なる2種のOSC材を併用した従来の排ガス浄化用触媒においては、排ガス浄化性能及びOSC性能の両立について改善の余地があった。従って、本発明は、排ガス浄化性能を維持しつつOSC性能が向上した排ガス浄化用触媒を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0010】

本発明者らは、前記課題を解決するための手段を種々検討した結果、最上層の触媒層を上流側触媒層と下流側触媒層から構成し、上流側触媒層及び下流側触媒層において、酸素吸放出速度が異なる2種のOSC材のバランスを最適化することにより、OSC性能を向上させることができることを見出し、本発明を完成した。

10

【0011】

すなわち、本発明の要旨は以下の通りである。

(1) 基材と、該基材上に形成された少なくとも1層の触媒層を有する排ガス浄化用触媒であって、

最上層の触媒層が、触媒金属と、パイロクロア構造を有する第1のOSC材と、前記第1のOSC材よりも酸素吸放出速度が速い第2のOSC材を含み、且つ、排ガスの流れ方向の上流側に形成された上流側触媒層と、排ガスの流れ方向の下流側に形成された下流側触媒層からなり、

前記上流側触媒層において、前記第1のOSC材及び前記第2のOSC材の合計質量に対する前記第2のOSC材の質量割合が0.55～0.73であり、

20

前記下流側触媒層において、前記第1のOSC材及び前記第2のOSC材の合計質量に対する前記第2のOSC材の質量割合が0.27～0.55である、排ガス浄化用触媒。

(2) 前記第1のOSC材及び前記第2のOSC材がセリアージルコニア系複合酸化物である、前記(1)に記載の排ガス浄化用触媒。

(3) 前記触媒金属がRhである、前記(1)又は(2)に記載の排ガス浄化用触媒。

(4) 前記触媒層が1層からなる、前記(1)～(3)のいずれかに記載の排ガス浄化用触媒。

(5) 前記上流側触媒層が、上流側の端部から基材全長の40%～80%までの範囲に形成されており、前記下流側触媒層が、下流側の端部から基材全長の40%～80%までの範囲に形成されている、前記(1)～(4)のいずれかに記載の排ガス浄化用触媒。

30

【発明の効果】

【0012】

本発明により、排ガス浄化性能を維持しつつOSC性能が向上した排ガス浄化用触媒を提供することが可能となる。

【図面の簡単な説明】

【0013】

【図1】本発明の排ガス浄化用触媒の一実施形態を示す断面模式図である。

【図2】本発明の排ガス浄化用触媒の一実施形態を示す断面模式図である。

40

【図3】実施例における、上流側触媒層のACZ比率とOSC性能の関係を示すグラフである。

【図4】実施例における、下流側触媒層のACZ比率とOSC性能の関係を示すグラフである。

【図5】実施例における、比較例と実施例の触媒のOSC性能を示すグラフである。

【発明を実施するための形態】

【0014】

以下、本発明の好ましい実施形態について詳細に説明する。

【0015】

本発明の排ガス浄化用触媒は、基材と、該基材上に形成された少なくとも1層の触媒層

50

を有する。

【0016】

基材としては、特に限定されずに、一般に排ガス浄化用触媒において用いられる任意の材料を使用することができる。具体的には、基材としては、多数のセルを有するハニカム形状の材料を使用することができ、例えば、コーゼライト ($2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$)、アルミナ、ジルコニア、炭化ケイ素等の耐熱性を有するセラミックス材料や、ステンレス鋼等の金属箔からなる金属材料を使用することができる。これらの中でも、コストの観点からコーゼライトが好ましい。

【0017】

触媒層は基材上に形成されている。排ガス浄化用触媒に供給された排ガスは、基材の流路を流動している間に触媒層に接触することによって有害成分が浄化される。例えば、排ガスに含まれるCOやHCは触媒層の触媒機能によって酸化されて水 (H_2O) や二酸化炭素 (CO_2) 等に変換され、 NO_x は触媒層の触媒機能によって還元されて窒素 (N_2) に変換される。

10

【0018】

触媒層の全長は、排ガス中の有害成分の適切な浄化、製造コスト及び機器設計上の自由度の観点から、特に限定されずに、例えば、2 cm～30 cm、好ましくは5 cm～15 cm、より好ましくは10 cm程度であることができる。

【0019】

触媒層は少なくとも1層からなる。触媒層は、例えば1層、2層、3層又は4層からなり、好ましくは1層又は2層からなり、より好ましくは1層からなる。例えば、触媒層が上層及び下層の2層からなる場合、下層の触媒層が基材上に形成されており、上層の触媒層が下層の触媒層上に形成されている。また、例えば、触媒層が3層以上からなる場合も、触媒層が2層からなる場合と同様に、最下層の触媒層が基材上に形成され、その上に他の触媒層が順に形成されている。なお、本発明において、最上層の触媒層は上流側触媒層及び下流側触媒層からなるが、本明細書においては、上流側触媒層及び下流側触媒層をまとめて1層の触媒層と呼ぶ。

20

【0020】

最上層の触媒層は、排ガスの流れ方向の上流側に形成された上流側触媒層と、排ガスの流れ方向の下流側に形成された下流側触媒層からなる。上流側触媒層と下流側触媒層は、その一部が重なっていてもよい。上流側触媒層と下流側触媒層の一部が重なっている場合、重複部分において上流側触媒層と下流側触媒層のどちらが上層であってもよい。上流側触媒層と下流側触媒層の一部が重なっている場合、好ましくは、重複部分において、上流側触媒層が下層であり、下流側触媒層が上層である。上流側触媒層は、上流側の端部から基材全長の通常40%～80%までの範囲、好ましくは50%～70%までの範囲に形成されている。下流側触媒層は、下流側の端部から基材全長の通常40%～80%までの範囲、好ましくは50%～70%までの範囲に形成されている。なお、本発明の排ガス浄化用触媒において、上流側触媒層と下流側触媒層の全部が重なることはない。

30

【0021】

図1に、触媒層が2層からなる本発明の排ガス浄化用触媒の一実施形態を示す。図1に示されるように、排ガス浄化用触媒10は、基材11と、基材11上に形成された2層からなる触媒層12を有する。触媒層12は、基材11上に形成された下層の触媒層13及び下層の触媒層13上に形成された上層（最上層）の触媒層14を有する。上層の触媒層14は、上流側触媒層15及び下流側触媒層16からなる。図1において、上流側触媒層15及び下流側触媒層16は、それぞれ排ガスの流れ方向の上流側及び下流側の端部から基材全長の約50%までの範囲に形成されている。図1において、矢印は排ガスの流れ方向を示す。

40

【0022】

図2に、触媒層が1層からなる本発明の排ガス浄化用触媒の一実施形態を示す。図2に示されるように、排ガス浄化用触媒20は、基材21と、基材21上に形成された1層か

50

らなる触媒層 22 を有する。触媒層 22 は、上流側触媒層 23 及び下流側触媒層 24 からなる。図 2 において、上流側触媒層 23 及び下流側触媒層 24 は、それぞれ排ガスの流れ方向の上流側及び下流側の端部から基材全長の約 60% までの範囲に形成されている。図 2 において、矢印は排ガスの流れ方向を示す。

【0023】

最上層の触媒層は、触媒金属と、パイロクロア構造を有する第 1 の OSC 材と、前記第 1 の OSC 材よりも酸素吸放出速度が速い第 2 の OSC 材を含む。

【0024】

触媒金属としては、排ガス浄化用触媒に用いられる従来公知の触媒金属を用いることができ、特に限定されずに、例えば、白金族に含まれるいずれかの金属、又は該白金族に含まれるいずれかの金属を主体とする合金等を好ましく用いることができる。前記白金族に含まれる金属としては、ロジウム (Rh)、白金 (Pt)、パラジウム (Pd)、ルテニウム (Ru)、イリジウム (Ir)、オスミウム (Os) 等が挙げられるが、Rh が好ましい。Rh は、OSC 材が例えばセリウム (Ce) を含む場合、OSC 材の増量に伴う触媒活性の低下幅が大きいため、OSC 材の効率的利用により得られる効果大きい。

【0025】

最上層の触媒層において、パイロクロア構造を有する第 1 の OSC 材と、前記第 1 の OSC 材よりも酸素吸放出速度が速い第 2 の OSC 材の 2 種の OSC 材が併用される。

【0026】

OSC 材は、酸素吸蔵能を有する無機材料であり、リーン排ガスが供給された際に酸素を吸蔵し、リッチ排ガスが供給された際に吸蔵した酸素を放出する。OSC 材としては、セリア (CeO_2) を含む複合酸化物が広く用いられている。前記の OSC 材の中でも、高い酸素吸蔵能を有しており、且つ、比較的安価であるため、セリア (CeO_2) - ジルコニア (ZrO_2) 系複合酸化物を用いることが好ましい。

【0027】

第 1 の OSC 材は、パイロクロア構造を有する OSC 材である。パイロクロア構造を有する OSC 材は、一般に、酸素吸放出速度は遅いが、酸素吸放出量 (以下、OSC 量とも記載する) は多いという特性を有する。

【0028】

パイロクロア構造とは、A、B の 2 種の金属元素を含み、B を遷移金属元素とした場合に $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$ で示されるものであり、 $\text{A}^{3+}/\text{B}^{4+}$ 又は $\text{A}^{2+}/\text{B}^{5+}$ 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。例えば、パイロクロア構造を有するセリア-ジルコニア複合酸化物の化学式は $\text{Ce}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 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。なお、パイロクロア構造において、A、B の金属元素の一部を追加の元素により置換してもよい。

【0029】

パイロクロア構造を有する第 1 の OSC 材は、第 2 の OSC 材に比べて酸素吸放出速度が遅く、第 2 の OSC 材が酸素を放出し切った後でも、未だ酸素を放出することができる。すなわち、パイロクロア構造を有する第 1 の OSC 材は、第 2 の OSC 材による酸素吸放出のピークが過ぎた後でも、酸素吸放出能を発揮することができる。これは、パイロクロア構造を有する OSC 材は、結晶構造が複雑化しており、酸素を吸放出する際の通り道が入り組んでいるためと解される。より具体的には、第 1 の OSC 材は、酸素放出開始 10 秒後から 120 秒後までの総酸素放出量が、酸素放出開始直後 (0 秒後) から 120 秒後までの総酸素放出量 100% に対して、例えば 60% ~ 95% であり、好ましくは 70% ~ 90% であり、より好ましくは 75% ~ 85% である。

【0030】

第 1 の OSC 材としては、セリア-ジルコニア系複合酸化物を用いることが好ましい。セリア-ジルコニア系複合酸化物は、セリアとジルコニアからなるセリア-ジルコニア複合酸化物であってもよく、また、セリウム (Ce) 及びジルコニウム (Zr) 以外の追加

10

20

30

40

50

の元素を含んでいてもよい。追加の元素としては、特に限定されずに、例えば、セリウム以外の希土類元素やアルカリ土類金属が挙げられる。セリウム以外の希土類元素としては、プラセオジム（Pr）、スカンジウム（Sc）、イットリウム（Y）、ランタン（La）、ネオジム（Nd）、サマリウム（Sm）、ガドリニウム（Gd）、テルビウム（Tb）、ジスプロシウム（Dy）、イッテルビウム（Yb）、ルテチウム（Lu）等が挙げられ、耐熱性が高く、低温から十分な酸素吸放出能を発揮できるという観点から、Pr、La、Nd、Yが好ましく、特にPrが好ましい。また、アルカリ土類金属元素としては、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）、ラジウム（Ra）が挙げられ、中でもMg、Ca、Baが好ましい。第1のOSC材中の追加の元素の合計含有量は、酸化物として計算して、第1のOSC材の全質量に対して、通常10質量%以下であり、好ましくは5質量%以下である。セリアージルコニア系複合酸化物におけるセリアとジルコニアの質量比は、例えば10：1～1：10であり、好ましくは5：1～1：5であり、より好ましくは2：1～1：2である。

10

【0031】

一方、第2のOSC材は、第1のOSC材よりも酸素吸放出速度が速いOSC材である。第2のOSC材は、パイロクロア構造を有する第1のOSC材に比べて、酸素吸放出速度が速いが、酸素吸放出量は少ないという特性を有する。第2のOSC材は、例えば結晶構造が第1のOSC材とは異なり、第2のOSC材の結晶構造の具体例としては、蛍石型構造等が挙げられる。

【0032】

20

第2のOSC材としては、セリアージルコニア系複合酸化物を用いることが好ましい。セリアージルコニア系複合酸化物は、セリアとジルコニアからなるセリアージルコニア複合酸化物であってもよく、また、セリウム（Ce）及びジルコニウム（Zr）以外の追加の元素を含んでいてもよい。追加の元素としては、特に限定されずに、例えば、セリウム以外の希土類元素やアルカリ土類金属が挙げられる。セリウム以外の希土類元素としては、プラセオジム（Pr）、スカンジウム（Sc）、イットリウム（Y）、ランタン（La）、ネオジム（Nd）、サマリウム（Sm）、ガドリニウム（Gd）、テルビウム（Tb）、ジスプロシウム（Dy）、イッテルビウム（Yb）、ルテチウム（Lu）等が挙げられ、中でも、耐熱性が高く、低温から十分な酸素吸放出能を発揮できるという観点から、Pr、La、Nd、Yが好ましく、特にLa、Nd、Yが好ましい。また、アルカリ土類金属元素としては、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）、ラジウム（Ra）が挙げられ、中でもMg、Ca、Baが好ましい。また、セリアージルコニア系複合酸化物は、追加の元素としてアルミニウム（Al）を含んでいてもよい。一実施形態において、第2のOSC材は、セリア及びジルコニアに加えて、アルミナ（ Al_2O_3 ）、ランタナ（ La_2O_3 ）、ネオジミア（ Nd_2O_3 ）、イットリア（ Y_2O_3 ）を含むセリアージルコニア系複合酸化物である。第2のOSC材中の追加の元素の合計含有量は、酸化物として計算して、第2のOSC材の全質量に対して、通常50質量%以下であり、好ましくは40質量%以下である。アルミナ、ランタナ、ネオジミア及びイットリアを含むセリアージルコニア系複合酸化物においては、通常、20質量%～40質量%のアルミナと、1質量%～10質量%のランタナ、ネオジミア及びイットリアとを含む。セリアージルコニア系複合酸化物におけるセリアとジルコニアの質量比は、例えば10：1～1：10であり、好ましくは5：1～1：5であり、より好ましくは3：1～1：3である。

30

40

【0033】

最上層の触媒層は、前記の触媒金属、第1のOSC材及び第2のOSC材の他に、任意の他の成分を含んでいてもよい。他の成分としては、特に限定されずに、例えば金属酸化物等が挙げられる。金属酸化物に含まれる金属としては、例えば、周期律表の3族、4族及び13族から選択される1種以上の金属やランタノイド系の金属が挙げられる。金属酸化物が2種以上の金属の酸化物から構成されるとき、2種以上の金属酸化物の混合物、2種以上の金属を含む複合酸化物、又は1種以上の金属酸化物と1種以上の複合酸化物との

50

混合物のいずれであってもよい。

【0034】

金属酸化物は、例えば、スカンジウム（Sc）、イットリウム（Y）、ランタン（La）、セリウム（Ce）、ネオジウム（Nd）、サマリウム（Sm）、ユウロピウム（Eu）、ルテチウム（Lu）、チタン（Ti）、ジルコニウム（Zr）及びアルミニウム（Al）から選択される1種以上の金属の酸化物であってよく、好ましくはY、La、Nd、Zr及びAlから選択される1種以上の金属の酸化物である。金属酸化物としては、アルミナ（ Al_2O_3 ）又はアルミナを含む複合酸化物を用いることが好ましい。アルミナを含む複合酸化物としては、アルミナと、ジルコニア、ランタナ、ネオジミニア及びイットリアから選択される少なくとも1種を含む複合酸化物が好ましく、アルミナ及びランタナの複合酸化物、並びにアルミナ、ジルコニア、ランタナ、ネオジミニア及びイットリアの複合酸化物がより好ましい。金属酸化物は、触媒金属又はOSC材を担持する担体として用いることもできる。

10

【0035】

本発明の排ガス浄化用触媒は、最上層の触媒層の上流側触媒層及び下流側触媒層において、特性の異なる2種のOSC材を最適化した比率で併用することにより、OSC材の利用効率を高めることができ、排ガス浄化性能を維持しつつOSC性能を向上させることができる。

【0036】

最上層の上流側触媒層は、触媒金属と、パイロクロア構造を有する第1のOSC材と、前記第1のOSC材よりも酸素吸放出速度が速い第2のOSC材を含み、場合によって金属酸化物等の他の成分を含む。触媒金属、第1のOSC材、第2のOSC材及び金属酸化物については、最上層の触媒層について前記の通りである。

20

【0037】

最上層の上流側触媒層において、触媒金属の含有量は、基材容量に対して、通常0.05 g/L～1.0 g/Lであり、好ましくは0.05 g/L～0.6 g/Lである。

【0038】

最上層の上流側触媒層において、第1のOSC材の含有量は、基材容量に対して、通常5 g/L～50 g/Lであり、好ましくは5 g/L～40 g/Lである。

【0039】

最上層の上流側触媒層において、第2のOSC材の含有量は、基材容量に対して、通常10 g/L～135 g/Lであり、好ましくは10 g/L～110 g/Lである。

30

【0040】

最上層の上流側触媒層において、第1のOSC材及び第2のOSC材の合計質量に対する第2のOSC材の質量割合は0.55～0.73であり、好ましくは0.65～0.73である。なお、本発明において、質量割合が例えば0.55～0.73であるとは、質量割合が0.55以上0.73以下であることを意味する。エンジンから排出された排ガスが直接流入する上流側触媒層では、排ガス濃度が高いため、反応が起こりやすい。上流側触媒層において、第2のOSC材の質量割合を0.55～0.73とすると、第2のOSC材の質量割合がこの範囲外である場合と比較して、OSC材を効率的に利用することができ、触媒が高いOSC性能を示すことができる。

40

【0041】

最上層の下流側触媒層は、触媒金属と、パイロクロア構造を有する第1のOSC材と、前記第1のOSC材よりも酸素吸放出速度が速い第2のOSC材を含み、場合によって金属酸化物等の他の成分を含む。触媒金属、第1のOSC材、第2のOSC材及び金属酸化物については、最上層の触媒層について前記の通りである。

【0042】

最上層の下流側触媒層において、触媒金属の含有量は、基材容量に対して、通常0.05 g/L～1.0 g/Lであり、好ましくは0.05 g/L～0.6 g/Lである。

【0043】

50

最上層の下流側触媒層において、第1のOSC材の含有量は、基材容量に対して、通常5 g/L～80 g/Lであり、好ましくは5 g/L～30 g/Lであり、より好ましくは5 g/L～20 g/Lである。

【0044】

最上層の下流側触媒層において、第2のOSC材の含有量は、基材容量に対して、通常3 g/L～60 g/Lであり、好ましくは3 g/L～35 g/Lであり、より好ましくは3 g/L～20 g/Lである。

【0045】

最上層の下流側触媒層において、第1のOSC材及び第2のOSC材の合計質量に対する第2のOSC材の質量割合は0.27～0.55であり、好ましくは0.27～0.45である。下流側触媒層では、排ガス濃度が薄く、反応が起こりづらい。下流側触媒層において、第2のOSC材の質量割合を0.27～0.55とすると、第2のOSC材の質量割合がこの範囲外である場合と比較して、OSC材を効率的に利用することができ、触媒が高いOSC性能を示すことができる。

【0046】

本発明の排ガス浄化用触媒において、触媒層が2層以上からなる場合、最上層以外の少なくとも1層の触媒層は、触媒金属を含んでいればよいが、触媒金属に加えて、例えば、OSC材及び金属酸化物等を含んでいてもよい。

【0047】

触媒金属としては、排ガス浄化用触媒に用いられる従来公知の触媒金属を用いることができ、特に限定されずに、例えば、白金族に含まれるいずれかの金属、又は該白金族に含まれるいずれかの金属を主体とする合金等を好ましく用いることができる。前記白金族に含まれる金属としては、ロジウム(Rh)、白金(Pt)、パラジウム(Pd)、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。

【0048】

OSC材としては、例えば、前記の第1のOSC材及び第2のOSC材等を用いることができる。

【0049】

金属酸化物に含まれる金属としては、例えば、周期律表の3族、4族及び13族から選択される1種以上の金属やランタノイド系の金属が挙げられる。金属酸化物は、例えば、スカンジウム(Sc)、イットリウム(Y)、ランタン(La)、セリウム(Ce)、ネオジム(Nd)、サマリウム(Sm)、ユウロピウム(Eu)、ルテチウム(Lu)、チタン(Ti)、ジルコニウム(Zr)及びアルミニウム(Al)から選択される1種以上の金属の酸化物であってよい。

【0050】

最上層以外の触媒層は、通常、基材全長にわたって形成されているが、最上層の触媒層と同様に、上流側触媒層及び下流側触媒層から構成されていてもよい。

【0051】

好ましい実施形態において、本発明の排ガス浄化用触媒は、基材と、該基材上に形成された1層からなる触媒層を有し、触媒層が、触媒金属と、パイロクロア構造を有する第1のOSC材(好ましくはセリアージルコニア系複合酸化物)と、前記第1のOSC材よりも酸素吸放出速度が速い第2のOSC材(好ましくはセリアージルコニア系複合酸化物)を含み、且つ、排ガスの流れ方向の上流側に形成された上流側触媒層と、排ガスの流れ方向の下流側に形成された下流側触媒層からなり、上流側触媒層において、前記第1のOSC材及び前記第2のOSC材の合計質量に対する前記第2のOSC材の質量割合が0.55～0.73であり、下流側触媒層において、前記第1のOSC材及び前記第2のOSC材の合計質量に対する前記第2のOSC材の質量割合が0.27～0.55である。

【0052】

本発明の排ガス浄化用触媒は、当業者に公知の方法によって作製することができ、例えば、各触媒層用の成分を含むスラリーを基材上にコートし、これを繰り返すことで所望の

10

20

30

40

50

数の触媒層が形成された触媒を作製することができる。

【実施例】

【0053】

以下、実施例を用いて本発明をさらに具体的に説明する。但し、本発明の技術的範囲はこれら実施例に限定されるものではない。

【0054】

<触媒の調製>

使用原料

材料1： Al_2O_3 ：1質量%－ La_2O_3 、99質量%－ Al_2O_3

材料2：パイロクロアOSC材（第1のOSC材）：51質量%－ CeO_2 、46質量%－ ZrO_2 、3質量%－ Pr_2O_3

10

材料3：ACZ（第2のOSC材）：30質量%－ Al_2O_3 、20質量%－ CeO_2 、44質量%－ ZrO_2 、2質量%－ La_2O_3 、2質量%－ Y_2O_3 、2質量%－ Nd_2O_3

材料4：AZ：30質量%－ Al_2O_3 、60質量%－ ZrO_2 、4質量%－ La_2O_3 、4質量%－ Y_2O_3 、2質量%－ Nd_2O_3

材料5：硝酸Rh：硝酸ロジウム

材料6：Rh／AZ：材料5のRhが材料4に担持された材料

基材：875cc（400セル四角 壁厚4mm）のコージェライトハニカム基材

【0055】

材料2（パイロクロアOSC材）の調製

20

パイロクロアOSC材は、特開2016-112489号公報の実施例の記載に従って、 CeO_2 51質量%、 ZrO_2 46質量%及び Pr_2O_3 3質量%の組成となるようにして調製した。

【0056】

材料6（Rh／AZ）の調製

材料5 0.45g／L（Rh量で）、材料4を順に、蒸留水に攪拌しながら投入した後、10分間攪拌し、その後、電気炉にて500℃で2時間焼成して材料6を得た。

【0057】

触媒の調製

蒸留水に、材料6、材料1、材料2、材料3及び Al_2O_3 系バインダーを投入し、約10分間攪拌して材料を懸濁させて、材料6及び材料1が一定量であり、OSC材である材料2及び材料3の量が異なるスラリーを調製した。

30

【0058】

基材に対して、上流側の端部から基材全長の60%までの範囲に、所定量の材料2及び材料3を含有するスラリーを流し込み、ブローで不要分を吹き払い、基材壁面に材料をコーティングして、上流側触媒層を形成した。次に、上流側触媒層が形成された基材に対して、下流側の端部から基材全長の60%までの範囲に、所定量の材料2及び材料3を含有するスラリーを流し込み、ブローで不要分を吹き払い、基材壁面に材料をコーティングして、下流側触媒層を形成した。最後に、乾燥機にて120℃で2時間乾燥した後、電気炉にて500℃で2時間焼成して触媒No. 1～10を調製した。得られた触媒において、上流側触媒層及び下流側触媒層のコート長はそれぞれ基材全長の60%であり、上流側触媒層の一部の上に、下流側触媒層の一部が重なっている。

40

【0059】

表1に、触媒No. 1～10について、上流側触媒層及び下流側触媒層のOSC材の構成を示す。表1において、ACZ比率とは、ACZ及びパイロクロアOSC材の合計質量に対するACZの質量割合をいう。また、上流側触媒層及び下流側触媒層の各層は、材料1（ Al_2O_3 ）10g及び材料6（Rh／AZ）10gを含む。なお、表1において、触媒No. 3及び4は実施例の触媒であり、触媒No. 1～2及び5～10は比較例の触媒である。

【0060】

50

【表 1】

No.	上流側触媒層			下流側触媒層		
	ACZ(g)	パイロクロア OSC 材(g)	ACZ 比率	ACZ(g)	パイロクロア OSC 材(g)	ACZ 比率
1	40	15	0.73	50	5	0.91
2	40	15	0.73	40	15	0.73
3	40	15	0.73	30	25	0.55
4	40	15	0.73	15	40	0.27
5	40	15	0.73	5	50	0.09
6	50	5	0.91	40	15	0.73
7	30	25	0.55	40	15	0.73
8	15	40	0.27	40	15	0.73
9	5	50	0.09	40	15	0.73
10	50	5	0.91	50	5	0.91

10

【0061】

＜耐久試験＞

調製した各触媒について、実際のエンジンを用いて耐久試験を実施した。具体的には、耐久試験は、各触媒をV型8気筒エンジンの排気系にそれぞれ装着し、触媒床温900℃で50時間にわたり、ストイキ及びリーンの各雰囲気気の排ガスを一定時間（3：1の比率）ずつ繰り返して流すことにより行った。

20

【0062】

＜OSC性能評価＞

上記条件で耐久試験を行った各触媒について、実際のエンジンを用いてOSC性能評価を実施した。具体的には、各触媒をL型4気筒エンジンの排気系にそれぞれ装着し、ガス温度600℃、ガス量20g/sで空燃比（A/F）を15.1～14.1で切り替えて触媒に導入した。その際の触媒後のO₂センサ挙動よりOSC量を算出した。

【0063】

OSC性能評価の結果を図3及び図4に示す。図3は、下流側触媒層のACZ比率が一定（ACZ比率＝0.73）である場合の、上流側触媒層におけるACZ比率とOSC性能（図3中、OSC量として示す）の関係を示す。図3に示される触媒は、ACZ比率が低い方から順に、触媒No.9、No.8、No.7、No.2及びNo.6である。一方、図4は、上流側触媒層のACZ比率が一定（ACZ比率＝0.73）である場合の、下流側触媒層におけるACZ比率とOSC性能（図4中、OSC量として示す）の関係を示す。図4に示される触媒は、ACZ比率が低い方から順に、触媒No.5、No.4、No.3、No.2及びNo.1である。

30

【0064】

図3に示されるように、上流側触媒層のACZ比率には、高いOSC性能を示すための好ましい範囲があり、ACZ比率が0.55～0.73の範囲において高いOSC性能を示した。ここで、図3に示すOSC性能のデータは、下流側触媒層のACZ比率が0.73であり、本発明の特定の範囲外であるが、上流側触媒層にはエンジンから排出された排ガスが直接流入するため、上流側触媒層のOSC性能は下流側触媒層のOSC材の影響を受け難いと考えられる。よって、この上流側触媒層の好ましいACZ比率の範囲は、下流側触媒層の任意のACZ比率に対して好ましい範囲であるといえる。

40

【0065】

また、図4に示されるように、下流側触媒層のACZ比率には、高いOSC性能を示すための好ましい範囲があり、ACZ比率が0.27～0.55の範囲において高いOSC性能を示した。

【0066】

図3及び図4に示されるように、上流側触媒層のACZ比率が0.55～0.73の範

50

囲であり、下流側触媒層のＡＣＺ比率が０．２７～０．５５の範囲である触媒は高いＯＳＣ性能を示す。エンジンから排出された排ガスが直接流入する上流側触媒層では、排ガス濃度が高いため、反応が起こりやすい。また、下流側触媒層では、排ガス濃度が薄く、反応が起こりづらい。このように反応性の異なる上流側触媒層及び下流側触媒層において、酸素吸放出速度及び酸素吸放出量が異なる２種のＯＳＣ材を併用し、その比率を各層において最適化することにより、ＯＳＣ材を効率的に利用することができ、触媒が高いＯＳＣ性能を示すことができる。

【００６７】

また、図５に、比較例と実施例の触媒のＯＳＣ性能を示す。比較例として、従来品に相当する触媒Ｎｏ．１０を用い、実施例として触媒Ｎｏ．４を用いた。比較例の触媒は、上流側触媒層及び下流側触媒層の各層において、ＯＳＣ材の合計含有量は実施例の触媒と同じであるが、ＡＣＺ比率が異なる。図５に示されるように、上流側触媒層及び下流側触媒層の各層のＡＣＺ比率を最適化した実施例の触媒は、上流側触媒層及び下流側触媒層の各層のＡＣＺ比率が一定である比較例の触媒よりも高いＯＳＣ性能を示した。また、実施例と比較例の触媒は、触媒中のＯＳＣ材の合計含有量は同じであるため、排ガス浄化性能は同等であると考えられる。

【符号の説明】

【００６８】

- １０ 排ガス浄化用触媒
- １１ 基材
- １２ 触媒層
- １３ 下層の触媒層
- １４ 上層の触媒層
- １５ 上流側触媒層
- １６ 下流側触媒層
- ２０ 排ガス浄化用触媒
- ２１ 基材
- ２２ 触媒層
- ２３ 上流側触媒層
- ２４ 下流側触媒層

10

20

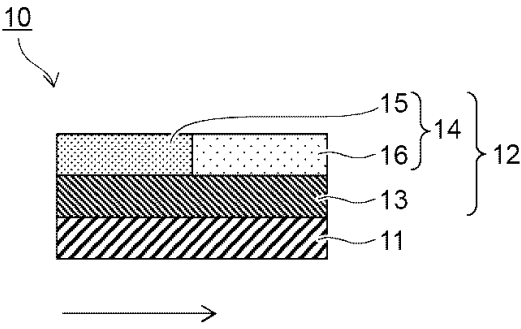
30

40

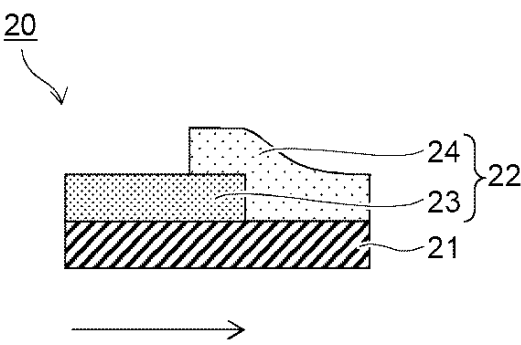
50

【図面】

【図 1】

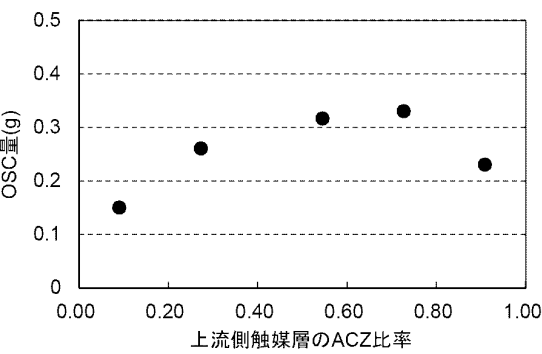


【図 2】

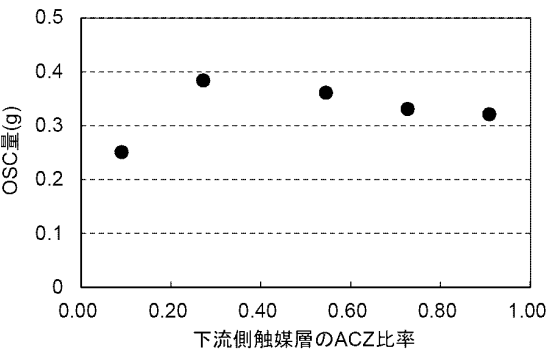


10

【図 3】



【図 4】



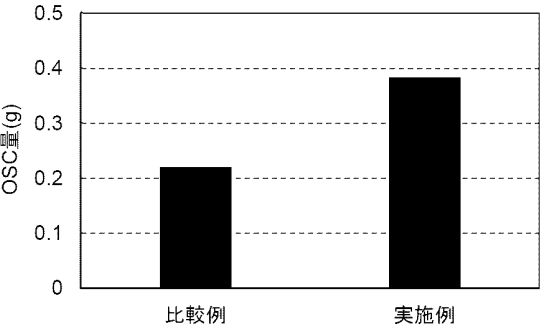
20

30

40

50

【図 5】



10

20

30

40

50

フロントページの続き

(51)国際特許分類

	F I		
	F 0 1 N	3/10	A
	B 0 1 J	35/70	

愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内

審査官 安齋 美佐子

(56)参考文献

特開2022-135562 (JP, A)

特開2013-130146 (JP, A)

特開2011-111922 (JP, A)

(58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)

B 0 1 J 21/00-38/74

B 0 1 D 53/86-53/90, 53/94-53/96

F 0 1 N 3/10