

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5870981号  
(P5870981)

(45) 発行日 平成28年3月1日(2016.3.1)

(24) 登録日 平成28年1月22日(2016.1.22)

(51) Int.Cl.	F I
<b>B O 1 J 23/58 (2006.01)</b>	B O 1 J 23/58 Z A B A
<b>B O 1 J 35/04 (2006.01)</b>	B O 1 J 35/04 3 O 1 L
<b>B O 1 J 37/02 (2006.01)</b>	B O 1 J 37/02 3 O 1 L
<b>B O 1 D 53/94 (2006.01)</b>	B O 1 D 53/94 2 2 2
<b>F O 1 N 3/10 (2006.01)</b>	B O 1 D 53/94 2 4 1
請求項の数 1 (全 12 頁) 最終頁に続く	

(21) 出願番号	特願2013-211785 (P2013-211785)	(73) 特許権者	000003207
(22) 出願日	平成25年10月9日 (2013.10.9)		トヨタ自動車株式会社
(65) 公開番号	特開2015-73943 (P2015-73943A)		愛知県豊田市トヨタ町1番地
(43) 公開日	平成27年4月20日 (2015.4.20)	(74) 代理人	100091096
審査請求日	平成27年2月4日 (2015.2.4)		弁理士 平木 祐輔
		(74) 代理人	100105463
			弁理士 関谷 三男
		(74) 代理人	100129861
			弁理士 石川 滝治
		(72) 発明者	青木 悠生
			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	増山 淳子
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 触媒コンバーター

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

排ガスが流通するセル構造の基材と、基材のセル壁面に形成されている触媒層とからなる触媒コンバーターであって、

前記触媒層は、基材の表面において該基材の全長に亘って下触媒層を有し、下触媒層の表面において排ガスの流れ方向の上流側に第1の上触媒層を有し、排ガスの流れ方向の下流側に第2の上触媒層を有しており、

下触媒層は担体と該担体に担持されたパラジウムとから形成されており、

第1の上触媒層は、セリアを含まないジルコニア系複合酸化物からなる担体と該担体に担持されたロジウムとから形成され、かつ該第1の上触媒層中にセリアを含んでおらず、

第2の上触媒層は、セリアを含むジルコニア系複合酸化物からなる担体と該担体に担持されたロジウムとから形成されており、

第1の上触媒層は、基材の前記上流側の端部を起点として基材の全長のX%(30～70%)の範囲に形成されており、

第2の上触媒層は、基材の前記下流側の端部を起点として基材の全長の100-X%の範囲に形成されており、

第1の上触媒層におけるロジウム担持密度SD1と第2の上触媒層におけるロジウム担持密度SD2の比：SD1/SD2が1以上3以下である触媒コンバーター。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

10

20

## 【 0 0 0 1 】

本発明は、排ガスの排気系統を構成する配管内に収容固定される触媒コンバーターに関するものである。

## 【 背景技術 】

## 【 0 0 0 2 】

各種産業界においては、環境影響負荷低減に向けた様々な取り組みが世界規模でおこなわれており、中でも、自動車産業においては、燃費性能に優れたガソリンエンジン車は勿論のこと、ハイブリッド車や電気自動車等のいわゆるエコカーの普及とそのさらなる性能向上に向けた開発が日々進められている。このようなエコカーの開発に加えて、エンジンから排出される排ガスを浄化する排ガス浄化触媒に関する研究も盛んに行われている。この排ガス浄化触媒には、酸化触媒や三元触媒、NO<sub>x</sub>吸蔵還元触媒などが含まれており、この排ガス浄化触媒において触媒活性を発現するのは、白金 (Pt) やパラジウム (Pd)、ロジウム (Rh) などの貴金属触媒であり、貴金属触媒はアルミナ (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) などの多孔質酸化物からなる担体に担持された状態で一般に用いられている。

10

## 【 0 0 0 3 】

車両エンジンとマフラーを繋ぐ排ガスの排気系統には、排ガスを浄化するための触媒コンバーターが一般に配設されている。エンジンはCOやNO<sub>x</sub>、未燃焼のHCやVOCなど、環境に有害な物質を排出することがあり、こうした有害物質を許容可能な物質に変換するべく、RhやPd、Ptのような貴金属触媒が担体に担持された触媒層が基材のセル壁面に配設される触媒コンバーターに排ガスを通すことにより、COはCO<sub>2</sub>に転化され、NO<sub>x</sub>はN<sub>2</sub>とO<sub>2</sub>に転化され、VOCは燃焼してCO<sub>2</sub>とH<sub>2</sub>Oが生成されることになる。

20

## 【 0 0 0 4 】

貴金属触媒を担持する担体として、CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>固溶体 (CZ材、酸化セリウム (セリア) - ジルコニア系複合酸化物などと称される) を挙げることができ、これは助触媒とも称され、排ガス中の有害成分であるCOやNO<sub>x</sub>、HCを同時除去する上記三元触媒に必須の成分であり、この助触媒に必須の成分としてCeO<sub>2</sub>が挙げられる。このCeO<sub>2</sub>はその曝される排ガス中の酸素分圧に依拠してCe<sup>3+</sup>、Ce<sup>4+</sup>とその酸化数が変化し、電荷の過不足を補償するために酸素を吸放出する機能や酸素を貯蔵する機能 (酸素吸放出能 (OSC: Oxygen Storage Capacity)) を有する。そして、この三元触媒の浄化ウィンドウを保持するべく、排ガスの雰囲気変動を吸収・緩和し、理論空燃比付近に保つことを可能としている。

30

## 【 0 0 0 5 】

ところで、レアメタル等の材料リスクの低減やコスト競争力の観点から、上記する三元触媒における貴金属触媒の使用量を如何にして低減するかが重要な要素となっている。しかしながら、三元触媒における貴金属触媒を大幅に低減すると触媒活性も大幅に低下し、上記するOSC能や低温活性、高温環境下におけるNO<sub>x</sub>浄化性能等が著しく低下してしまう。これは、貴金属触媒の大幅な低減によって活性点数も大幅に減少し、触媒反応サイトが大幅に減少することで浄化性能の低下が顕著になるというものである。

## 【 0 0 0 6 】

三元触媒で特に用いられるPtやPd、Rhといった貴金属触媒のうち、中でもRhはNO<sub>x</sub>浄化性能が最も優れている一方で単位重量当たりの市場価格が最も高くなっている。また、Rhが酸化セリウム (セリア) を含む担体上に担持されることで高いOSC能を発現することが分っているが、担体中の酸化セリウムが多くなるほどRhの特徴であるNO<sub>x</sub>浄化性能が逆に低下してしまうといった相反関係が存在することも分っている。したがって、三元触媒において貴金属触媒としてRhを使用するに当たり、OSC能とNO<sub>x</sub>浄化性能の双方の性能がともに最適なものとなる三元触媒製作上の設計指針が必要である。

40

## 【 0 0 0 7 】

最適な三元触媒の製作に関し、多様な触媒貴金属や担体が各成分によって性能が異なることに鑑み、各成分の性質を効果的に発揮できるように基材の上流側と下流側とで別個の成分を配置したゾーンコート触媒が鋭意研究されている。

## 【 0 0 0 8 】

50

このゾーンコート触媒に関し、特許文献 1 には、排ガスが流通するガス流路を形成する基材と、基材上に形成された触媒層とからなる排ガス浄化用触媒が開示されている。より具体的には、ここで適用される触媒層が、基材の表面に形成された下触媒層と、下触媒層の表面であってガス流れ方向の上流側を被覆する前段上触媒層と、下触媒層の表面であって前段上触媒層よりもガス流れ方向の下流側を被覆する後段上触媒層とから構成されており、下触媒層がPd及びPtの少なくとも一種を担持し、後段上触媒層がRhを担持し、前段上触媒層がPdを担持しており、前段上触媒層のPdを担持する担体が $Y_2O_3$ を含む $ZrO_2$ 複合酸化物となっている。この構成により、触媒貴金属の浄化特性を十分に発揮することができ、触媒の低温浄化性能を高めることができるとしている。また、低比熱で耐熱性に優れた、 $Y_2O_3$ を添加した $ZrO_2$ 複合材料を前段上触媒層の担体材料として使用することにより、触媒昇温性を向上させつつ耐熱性も確保することができ、耐久性を有する触媒暖機性を得ることができるとしている。

10

#### 【0009】

一方、特許文献 2 には、基材と、基材上に形成されてPd及びPtの少なくとも一種を含む下触媒層と、下触媒層上に形成されてRhを含む上触媒層を有する排ガス浄化用触媒であり、排ガス浄化用触媒の排ガス上流側に上触媒層を含まない領域が設けられ、下触媒層が排ガス上流側の前段下触媒層と排ガス下流側の後段下触媒層からなり、前段下触媒層が酸素吸放出材を含む排ガス浄化用触媒が開示されている。この構成により、各触媒層、特に排ガス下流側の後段下触媒層と上触媒層に担持された各触媒金属の粒成長を顕著に抑制することができ、さらには、排ガス上流側に上触媒層を含まない領域を設けることで、前段下触媒層内部へのHCの拡散性を高めることができ、前段下触媒層におけるHCの浄化が促進されて十分な触媒暖機性能を達成することができるとしている。

20

#### 【0010】

さらに、特許文献 3 には、排ガス浄化用触媒を構成する触媒層が、基材の表面に形成された下触媒層と、下触媒層の表面であってガス流れ方向の上流側を被覆する前段上触媒層と、下触媒層の表面であって前段上触媒層よりもガス流れ方向の下流側を被覆する後段上触媒層とから構成されている排ガス浄化用触媒が開示されている。ここで、下触媒層はPdおよびPtの少なくとも一種を担持しており、前段上触媒層はPdを担持しており、後段上触媒層はRhを担持していて、前段上触媒層のPd担持密度が4.5~12質量%となっている。この構成により、触媒貴金属の浄化特性を十分に発揮でき、触媒の低温浄化性能を高めることができるとしている。

30

#### 【0011】

このように、ゾーンコート触媒に関する技術が多様に存在する中で、本発明者等はゾーンコート触媒の構成を見直し、OSC性能とNOx浄化性能に優れ、特に、エンジン高負荷時におけるNOx浄化性能に優れ、触媒暖機性能にも優れた触媒コンバーターの発案に至っている。

#### 【先行技術文献】

#### 【特許文献】

#### 【0012】

【特許文献 1】特開 2012 - 040547 号公報

40

【特許文献 2】特開 2012 - 152702 号公報

【特許文献 3】特開 2012 - 020276 号公報

#### 【発明の概要】

#### 【発明が解決しようとする課題】

#### 【0013】

本発明は上記する問題に鑑みてなされたものであり、OSC性能とエンジン高負荷時におけるNOx浄化性能に優れ、触媒暖機性能にも優れた触媒コンバーター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】

#### 【0014】

50

前記目的を達成すべく、本発明による触媒コンバーターは、排ガスが流通するセル構造の基材と、基材のセル壁面に形成されている触媒層とからなる触媒コンバーターであって、前記触媒層は、基材の表面において該基材の全長に亘って下触媒層を有し、下触媒層の表面において排ガスの流れ方向の上流側に第1の上触媒層を有し、排ガスの流れ方向の下流側に第2の上触媒層を有しており、下触媒層は担体と該担体に担持されたパラジウムとから形成されており、第1の上触媒層は、セリアを含まないジルコニア系複合酸化物からなる担体と該担体に担持されたロジウムとから形成されており、第2の上触媒層は、セリアを含むジルコニア系複合酸化物からなる担体と該担体に担持されたロジウムとから形成されており、第1の上触媒層は、基材の前記上流側の端部を起点として基材の全長のX%(30~70%)の範囲に形成されており、第2の上触媒層は、基材の前記下流側の端部を起点として基材の全長の100-X%の範囲に形成されており、第1の上触媒層におけるロジウム担持密度SD1と第2の上触媒層におけるロジウム担持密度SD2の比：SD1/SD2が1以上3以下である。

10

## 【0015】

本発明の触媒コンバーターは、セル構造の基材のセル壁に形成される触媒層としてゾーンコート触媒を適用するものにおいて、基材の表面には基材の全長に亘って下触媒層を有し、下触媒層の表面に上触媒層が積層された2層構造の触媒層を有するものであって、基材の排ガス流れ方向の上流側(Fr側)に第1の上触媒層、下流側(Rr側)に第2の上触媒層を有しており、したがって、2層構造の触媒層における上層の触媒層にゾーンコート触媒層を適用したものである。そして、第1の上触媒層がセリアを含まないジルコニア系複合酸化物からなる担体を有し、第2の上触媒層がセリアを含むジルコニア系複合酸化物からなる担体を有してともにロジウムを担持しており、第1の上触媒層が基材の全長のX%(30~70%)の範囲に形成され、さらに、第1の上触媒層におけるロジウム担持密度SD1と第2の上触媒層におけるロジウム担持密度SD2の比：SD1/SD2が1以上3以下であることにより、OSC性能とエンジン高負荷時におけるNOx浄化性能に優れ、触媒暖機性能にも優れた触媒コンバーターとなっている。

20

## 【0016】

ここで、セル構造の基材は、酸化マグネシウム、酸化アルミニウムおよび二酸化珪素の複合酸化物からなるコーゼライトや炭化ケイ素等のセラミックス素材からなるもののほか、メタル素材等のセラミックス素材以外の素材のものを使用してもよい。また、その構成は、四角形や六角形、八角形等の多数の格子輪郭のセルを具備するいわゆるハニカム構造体が適用できる。

30

## 【0017】

また、基材のセル壁面に形成される下触媒層は、担体としてセリア( $\text{CeO}_2$ )、ジルコニア( $\text{ZrO}_2$ )およびアルミナ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )のいずれか一種からなる酸化物や、二種以上からなる複合酸化物(いわゆるCZ材である $\text{CeO}_2$ - $\text{ZrO}_2$ 化合物、拡散障壁として $\text{Al}_2\text{O}_3$ が導入された $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{CeO}_2$ - $\text{ZrO}_2$ 三元系複合酸化物(ACZ材)など)を挙げることができる。

## 【0018】

一方、上触媒層のうち、下流側の第2の上触媒層に適用される担体として、少なくともセリア( $\text{CeO}_2$ )を含むジルコニア系複合酸化物である、いわゆるCZ材である $\text{CeO}_2$ - $\text{ZrO}_2$ 化合物や、拡散障壁として $\text{Al}_2\text{O}_3$ が導入された $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{CeO}_2$ - $\text{ZrO}_2$ 三元系複合酸化物(ACZ材)などを挙げることができる。対して、上流側の第1の上触媒層に適用される担体としては、セリア( $\text{CeO}_2$ )を含まないジルコニア系複合酸化物である、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{ZrO}_2$ 二元系複合酸化物(AZ材)などを挙げることができる。

40

## 【0019】

本発明者等の検証によれば、貴金属触媒としてロジウムが適用された担体としてセリアを含まない第1の上触媒層が基材の全長のX%(30~70%)の範囲に形成され、セリアを含む第2の上触媒層が残りの長さを有していることにより、相反関係にあるOSC性能とNOx浄化性能がともに良好な触媒が得られることが特定されている。

## 【0020】

50

さらに、第 1 の上触媒層におけるロジウム担持密度SD1と第 2 の上触媒層におけるロジウム担持密度SD2の比：SD1/SD2が1以上3以下に調整されていることにより、エンジン高負荷時におけるNOx浄化性能と触媒暖機性能はともに良好な触媒が得られることが特定されている。

#### 【0021】

本発明の触媒コンバーターは、好適には耐熱衝撃性に優れたコーージェライトハニカム担体を有するものであるが、それ以外にも電気加熱式の触媒コンバーター（EHC:Electrically Heated Converter）であってもよい。この電気加熱式の触媒コンバーターは、たとえばハニカム触媒に一对の電極を取り付け、電極を通電することでハニカム触媒を加熱し、ハニカム触媒の活性を高めてこれを通過する排ガスを無害化するものであり、車両エンジンとマフラーを繋ぐ排ガスの排気系統に適用することで、常温時の排ガスを浄化することに加えて、冷間時には電気加熱によって触媒を活性化させて排ガスを浄化することができる。

#### 【発明の効果】

#### 【0022】

以上の説明から理解できるように、本発明の触媒コンバーターによれば、基材の表面には基材の全長に亘って下触媒層を有し、下触媒層の表面に上触媒層が積層された2層構造の触媒層を有するものであって、基材の排ガス流れ方向の上流側に第1の上触媒層、下流側に第2の上触媒層を有しており、したがって、2層構造の触媒層における上層の触媒層にゾーンコート触媒層を適用したものにおいて、第1の上触媒層がセリアを含まないジルコニア系複合酸化物からなる担体を有し、第2の上触媒層がセリアを含むジルコニア系複合酸化物からなる担体を有してともにロジウムを担持しており、第1の上触媒層が基材の全長のX%(30~70%)の範囲に形成され、さらに第1の上触媒層におけるロジウム担持密度SD1と第2の上触媒層におけるロジウム担持密度SD2の比：SD1/SD2が1以上3以下であることにより、OSC性能とエンジン高負荷時におけるNOx浄化性能に優れ、触媒暖機性能にも優れた触媒コンバーターが提供できる。

#### 【図面の簡単な説明】

#### 【0023】

【図1】(a)は本発明の触媒コンバーターの模式図であり、(b)はセルの一部を拡大した図である。

【図2】(a)、(b)はともに、触媒層の実施の形態を説明した縦断面図である。

【図3】第1の上触媒層におけるロジウム担持密度SD1と第2の上触媒層におけるロジウム担持密度SD2の比：SD1/SD2と高負荷NOx浄化率の関係を特定する実験結果を示した図である。

【図4】第1の上触媒層におけるロジウム担持密度SD1と第2の上触媒層におけるロジウム担持密度SD2の比：SD1/SD2とHC50%浄化時間の関係を特定する実験結果を示した図である。

#### 【発明を実施するための形態】

#### 【0024】

以下、図面を参照して本発明の触媒コンバーターの実施の形態を説明する。

#### 【0025】

(排ガスの排気系統)

まず、本発明の触媒コンバーターが介在する排ガスの排気系統を概説する。本発明の触媒コンバーターが適用される排ガスの排気系統は、エンジン、触媒コンバーター、三元触媒コンバーター、サブマフラーおよびメインマフラーが配されて相互に系統管で繋がれ、エンジンで生成された排ガスが系統管を介して各部を流通し、排気されるようになっている。次に、以下、触媒コンバーターの実施の形態を説明する。

#### 【0026】

(触媒コンバーターの実施の形態)

図1 aは本発明の触媒コンバーターの模式図であり、図1 bはセルの一部を拡大した図

10

20

30

40

50

である。また、図 2 a , b はともに触媒層の実施の形態を説明した縦断面図である。

【 0 0 2 7 】

図 1 で示す触媒コンバーター 1 0 は、多数のセルを有する筒状の基材 1 と、セルを構成するセル壁 2 の表面に形成された触媒層 3 とから大略構成されている。

【 0 0 2 8 】

ここで、基材 1 の素材としては、酸化マグネシウム、酸化アルミニウムおよび二酸化珪素の複合酸化物からなるコージェライトや炭化ケイ素等のセラミックス素材、メタル素材等のセラミックス素材以外の素材を挙げることができる。

【 0 0 2 9 】

基材 1 は、四角形や六角形、八角形等の多数の格子輪郭のセルを具備するハニカム構造体からなり、基材 1 において排ガスの流れ方向上流側 (Fr 側) の端部のセル内に流入した排ガスは、基材 1 の内部を流通し、この流通過程で浄化され、基材 1 において排ガスの流れ方向下流側 (Rr 側) の端部から浄化された排ガスが流出するようになっている (X 方向)。

【 0 0 3 0 】

次に、図 2 a , b を参照して、触媒層の実施の形態を説明する。

【 0 0 3 1 】

図 2 a で示す触媒層 3 は、基材 1 の表面に形成される下触媒層 4 と、下触媒層 4 の表面に形成される上触媒層 5 とから構成され、上触媒層 5 はさらに、排ガスの流れ方向の上流側の第 1 の上触媒層 6 と、排ガスの流れ方向の下流側の第 2 の上触媒層 7 とから構成され、したがって、上触媒層 5 がゾーンコート触媒層となっている。

【 0 0 3 2 】

下触媒層 4 は基材 1 の全長に亘る長さを有し、酸化物の担体に貴金属触媒であるパラジウムが担持されて形成されている。

【 0 0 3 3 】

ここで、下触媒層 4 を形成する酸化物の担体としては、セリア ( $\text{CeO}_2$ )、ジルコニア ( $\text{ZrO}_2$ ) およびアルミナ ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) のいずれか一種からなる酸化物、二種以上からなる複合酸化物 (いわゆる CZ 材である  $\text{CeO}_2$ - $\text{ZrO}_2$  化合物、拡散障壁として  $\text{Al}_2\text{O}_3$  が導入された  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{CeO}_2$ - $\text{ZrO}_2$  三元系複合酸化物 (ACZ 材) など) などが適用される。

【 0 0 3 4 】

一方、図 2 a で示す形態の上触媒層 5 を構成する第 1 の上触媒層 6 は、基材 1 の全長の 30% の長さを有しており、酸化物の担体に貴金属触媒であるロジウムが担持されて形成されている。また、第 2 の上触媒層 7 は、基材 1 の全長の 70% の長さを有しており、酸化物の担体に貴金属触媒であるロジウムが担持されて形成されている。

【 0 0 3 5 】

ここで、第 2 の上触媒層 7 を形成する酸化物の担体は、少なくともセリア ( $\text{CeO}_2$ ) を含むジルコニア系複合酸化物であり、いわゆる CZ 材である  $\text{CeO}_2$ - $\text{ZrO}_2$  化合物や、拡散障壁として  $\text{Al}_2\text{O}_3$  が導入された  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{CeO}_2$ - $\text{ZrO}_2$  三元系複合酸化物 (ACZ 材) などが適用される。

【 0 0 3 6 】

一方、第 1 の上触媒層 6 を形成する酸化物の担体は、セリアを含まないジルコニア系複合酸化物であり、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{ZrO}_2$  二元系複合酸化物 (AZ 材) などが適用される。

【 0 0 3 7 】

ロジウムがセリアを含む担体上に担持されることで高い OSC 能を発現する一方で、担体中のセリアが多くなるほどロジウムの特徴である  $\text{NO}_x$  浄化性能が逆に低下してしまうといった相反関係が存在する。このことに関し、図示する形態のようにセリアを含む触媒層と含まない触媒層でゾーンコートした構成を適用したことにより、OSC 能と  $\text{NO}_x$  浄化性能の双方の性能がともに良好な触媒層を形成することができる。

【 0 0 3 8 】

さらに、第 1 の上触媒層 6 におけるロジウム担持密度 SD1 と第 2 の上触媒層 7 におけるロジウム担持密度 SD2 に関し、それらの比: SD1/SD2 が 1 以上 3 以下に調整されている。

10

20

30

40

50

## 【0039】

後述する実験結果からも明らかなように、本発明者等による検証の結果、SD1/SD2が1以上3以下に調整されていることにより、エンジン高負荷時におけるNOx浄化性能と触媒暖機性能がともに良好な触媒が得られることが特定されている。

## 【0040】

一方、図2bで示す触媒層3Aを構成する上触媒層5Aは、第1の上触媒層6Aと第2の上触媒層7Aの長さがそれぞれ、基材1の全長の70%、30%であり、図2aで示す形態と双方の長さが逆転したものである。

## 【0041】

後述するように、本発明者等の検証により、第1の上触媒層の長さが基材1の全長の30~70%の範囲（逆に第2の上触媒層の長さが70~30%の範囲）にある場合に、OSC能とNOx浄化性能の双方の性能がともに良好な触媒層が形成されることが特定されている。

## 【0042】

[第1の上触媒層におけるロジウム担持密度SD1と第2の上触媒層におけるロジウム担持密度SD2の比：SD1/SD2と高負荷NOx浄化率の関係を特定する実験、および、SD1/SD2とHC50%浄化時間の関係を特定する実験とそれらの結果]

本発明者等は、以下の方法で触媒スラリーおよび触媒コンバーターを製作し、耐久試験とエンジンベンチ評価をおこなって、触媒コンバーターの性能評価をおこなうとともに、第1の上触媒層におけるロジウム担持密度SD1と第2の上触媒層におけるロジウム担持密度SD2の比：SD1/SD2と高負荷NOx浄化率の関係を特定し、さらにSD1/SD2とHC50%浄化時間の関係を特定し、これらの結果からSD1/SD2の最適範囲を規定した。触媒層は以下の表1で示す実施例1~5、比較例1~7の12種作成し、各触媒層を備えた触媒コンバーターを製作して耐久試験を実施した。

## 【0043】

（触媒スラリーの作製方法について）

下触媒層（Pd触媒層）形成用のスラリーの作製に関し、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 複合酸化物65g/Lに硝酸Pd溶液を担体中に含浸させ、1.0質量%の担持粉末を作製した。次いで、 $\text{CeO}_2$ - $\text{ZrO}_2$ 複合酸化物( $\text{CeO}_2/\text{ZrO}_2/\text{La}_2\text{O}_3/\text{Y}_2\text{O}_3=30/60/5/5$ (質量%))を85g/Lと、酢酸Baを10g/L相当と水、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ バインダー、酢酸、増粘剤等を所定量混合し、Pd触媒スラリーを得た。

## 【0044】

一方、上触媒層（Rh触媒層）形成用のスラリーの作製に関し、 $\text{CeO}_2$ - $\text{ZrO}_2$ 複合酸化物( $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CeO}_2/\text{ZrO}_2/\text{La}_2\text{O}_3/\text{Y}_2\text{O}_3/\text{Nd}_2\text{O}_3=30/20/44/2/2/2$ (質量%))、ないしは $\text{ZrO}_2$ 複合酸化物( $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2/\text{La}_2\text{O}_3/\text{Nd}_2\text{O}_3=50/46/2/2$ (質量%))を65g/Lとなるように調合し、Rhはそれぞれの担体に以下の表1で示す量となるように担持した（触媒中のRh量は統一している）。さらに、La添加 $\text{Al}_2\text{O}_3$ を25g/Lと、酢酸Baを10g/L相当と水、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ バインダー、酢酸、増粘剤等を所定量混合し、Rh触媒スラリーを得た。なお、比較例3の触媒層に関しては、 $\text{CeO}_2$ - $\text{ZrO}_2$ 複合酸化物と $\text{ZrO}_2$ 複合酸化物を1:1で配合し、トータル量を一定とした。

## 【0045】

875ccのモノリス基材を用意し、上記する調整スラリーを吸引方式でコートした（Pd触媒層は基材長に対して100%、各Rh触媒層は以下の表1に示す通り）。

## 【0046】

[表1]

10

20

30

40

	上触媒層 長さ (Fr/Rr) (%)	第 1 の 上触媒層 の担体	第 2 の 上触媒層 の担体	上触媒層 の CeO <sub>2</sub> 量(g)	第 1 の 上触媒層 Rh 担持密度:SD1 (g/L)	第 2 の 上触媒層 Rh 担 持密度:SD2 (g/L)
比較例 1	100/0	AZLCNY		11.4	0.20	
比較例 2	100/0	AZLNY		0	0.20	
比較例 3	100/0	AZLNY + AZLCNY		5.7	0.20	
実施例 1	50/50	AZLNY	AZLCNY	5.7	0.20	0.20
比較例 4	50/50	AZLNY	AZLCNY	5.7	0	0.40
比較例 5	50/50	AZLNY	AZLCNY	5.7	0.10	0.30
比較例 6	50/50	AZLNY	AZLCNY	5.7	0.15	0.25
実施例 2	50/50	AZLNY	AZLCNY	5.7	0.25	0.15
実施例 3	50/50	AZLNY	AZLCNY	5.7	0.30	0.10
比較例 7	50/50	AZLNY	AZLCNY	5.7	0.40	0
実施例 4	30/70	AZLNY	AZLCNY	5.7	0.20	0.20
実施例 5	70/30	AZLNY	AZLCNY	5.7	0.20	0.20

注)AZLNYはAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub>/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を意味し、AZLCNYはAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/CeO<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub>/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を意味している。

【 0 0 4 7 】

( 耐久試験について )

実機エンジン直下に作製した触媒コンバーターをセットし、A/Fはサイクリックに変化する複合パターン下で床温1000 で50時間の耐久試験を実施した。

【 0 0 4 8 】

( エンジンベンチ評価について )

別途の実機エンジンに耐久試験後の触媒コンバーターをセットし、触媒暖機性能を測定するべく、ストイキエンジン始動からHC濃度が50%以下となる時間を測定した。さらに、エンジン高負荷時のNOx浄化性能を測定するべく、車速160km/h相当の運転条件で走行した際のNOx浄化率を測定した。試験結果を以下の表 2 と図 3 , 4 に示す。

【 0 0 4 9 】

[ 表 2 ]

	高負荷 NO <sub>x</sub> 浄化率 (%)	HC50%浄化時間 (秒)
比較例 1	90.5	16.3
比較例 2	92.8	15.5
比較例 3	94.3	15.8
実施例 1	95.5	15.4
比較例 4	83.0	18.8
比較例 5	85.6	17.5
比較例 6	90.8	16.2
実施例 2	98.2	15.2
実施例 3	98.5	14.4
比較例 7	88.5	13.2
実施例 4	93.8	15.5
実施例 5	95.2	15.4

## 【 0 0 5 0 】

表 2 と図 3 より、エンジン高負荷時のNO<sub>x</sub>浄化性能に関し、比較例1～7に対して実施例1～5は、上流側と下流側の担体種を使い分け、さらに、下流側の上触媒層に比して上流側の上触媒層のRh担持密度を高めることにより、NO<sub>x</sub>浄化率が向上することが分かった。なお、下流側の上触媒層にRhが存在しない（比較例7）と急激に浄化性能が低下することが分かった。そして、本実験により上流側の上触媒層は、基材の上流側の端部を起点として基材の全長の30～70%(X%)形成され、下流側の上触媒層は、基材の下流側の端部を起点として基材の全長の(100-X)%の範囲に形成されること、および、上流側の上触媒層におけるロジウム担持密度SD1と下流側の上触媒層におけるロジウム担持密度SD2の比：SD1/SD2が1以上3以下の範囲にあるのがよいことが実証されている。

## 【 0 0 5 1 】

一方、表 2 と図 4 より、触媒の暖機性能に関し、比較例1～7に対して実施例1～5は、上流側と下流側の担体種を使い分け、さらに、下流側の上触媒層に比して上流側の上触媒層のRh担持密度を高めることにより、暖機性能が向上することが分かった。そして、各実施例の結果より、SD1/SD2が1以上の範囲にあるのがよいことが実証されており、このことは

、既述するエンジン高負荷時のNOx浄化性能に関する結果とも整合する。

【 0 0 5 2 】

そして、上記 2 種の実験結果より、SD1/SD2を1以上3以下の範囲に規定することとした。

【 0 0 5 3 】

以上、本発明の実施の形態を図面を用いて詳述してきたが、具体的な構成はこの実施形態に限定されるものではなく、本発明の要旨を逸脱しない範囲における設計変更等があっても、それらは本発明に含まれるものである。

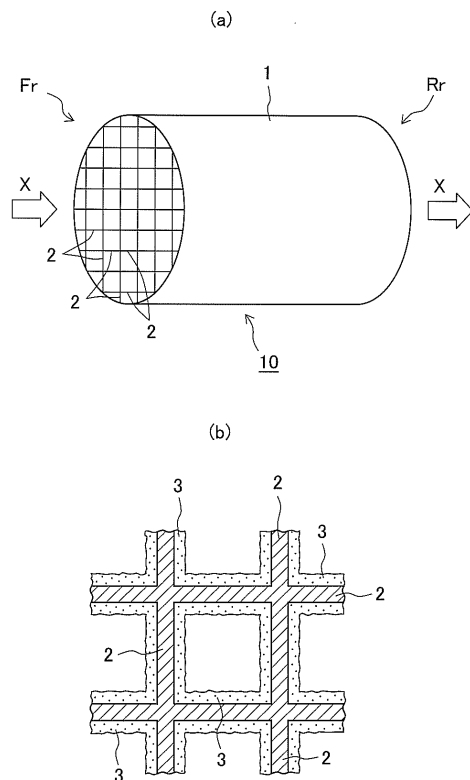
【符号の説明】

【 0 0 5 4 】

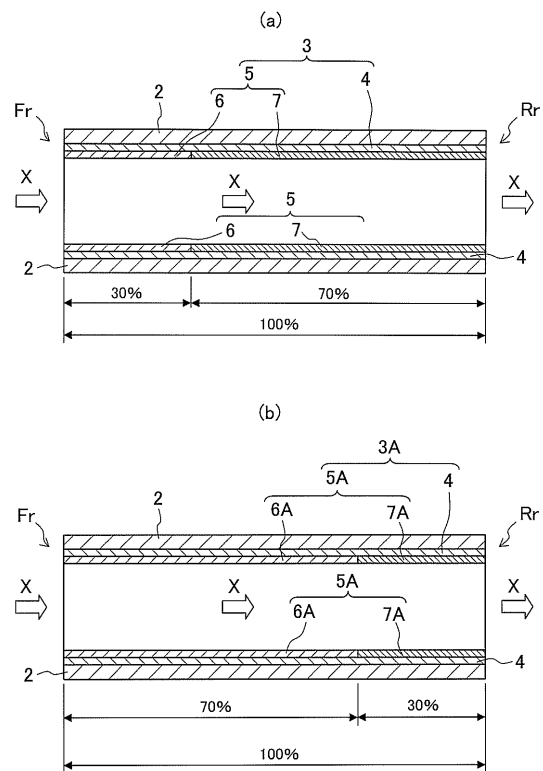
1 ... 基材、2 ... セル壁、3 , 3 A ... 触媒層、4 ... 下触媒層、5 , 5 A ... 上触媒層、6 , 6 A ... 第 1 の上触媒層、7 , 7 A ... 第 2 の上触媒層、1 0 ... 触媒コンバーター、F r ... 排ガスの流れ方向上流側、R r ... 排ガスの流れ方向下流側

10

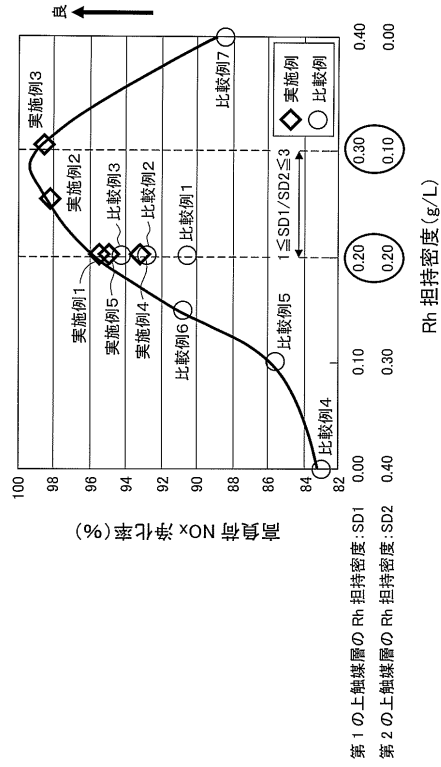
【 図 1 】



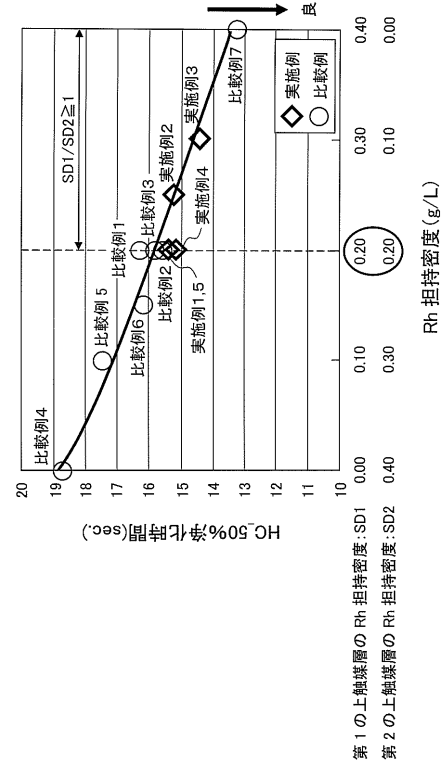
【 図 2 】



【図 3】



【図 4】



---

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I  
F 0 1 N 3/28 (2006.01) B 0 1 D 53/94 2 4 3  
F 0 1 N 3/10 A  
F 0 1 N 3/28 3 0 1 Q

(56)参考文献 特開 2 0 1 0 - 0 2 9 7 5 2 ( J P , A )  
米国特許出願公開第 2 0 0 9 / 0 0 4 1 6 4 3 ( U S , A 1 )

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