

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4648089号  
(P4648089)

(45) 発行日 平成23年3月9日(2011.3.9)

(24) 登録日 平成22年12月17日(2010.12.17)

(51) Int.Cl.

F 1

<b>B01J 23/63</b>	<b>(2006.01)</b>	B01J 23/56	301A
<b>B01D 53/94</b>	<b>(2006.01)</b>	B01D 53/36	104A
<b>F01N 3/28</b>	<b>(2006.01)</b>	B01D 53/36	102A
		F01N 3/28	ZABQ

請求項の数 5 (全 12 頁)

(21) 出願番号

特願2005-155780 (P2005-155780)

(22) 出願日

平成17年5月27日 (2005.5.27)

(65) 公開番号

特開2006-326527 (P2006-326527A)

(43) 公開日

平成18年12月7日 (2006.12.7)

審査請求日

平成20年3月24日 (2008.3.24)

(73) 特許権者 000104607

株式会社キャタラー

静岡県掛川市千浜7800

(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

(74) 代理人 100084618

弁理士 村松 貞男

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】

担体基材と、

前記担体基材上に形成され、第1の希土類元素とジルコニウムとの第1の複合酸化物と、第1のアルミナと、前記第1のアルミナに担持されたパラジウムとを含んだ前記第1の層と、

前記第1の層上に形成され、第2の希土類元素とジルコニウムとの第2の複合酸化物と、第2のアルミナと、前記第2の複合酸化物に担持されたロジウムとを含み、且つ、触媒金属として実質的に前記ロジウムのみを含んでいる前記第2の層と  
を含み、

前記第1の複合酸化物および前記第2の複合酸化物として、希土類元素に対するジルコニウムの原子比が0.8以上の希土類元素とジルコニウムとの複合酸化物のみを含み、かつ前記原子比が0.8未満の希土類元素とジルコニウムとの複合酸化物を含まないことを特徴とする排ガス浄化用触媒。

## 【請求項 2】

担体基材と、

前記担体基材上に形成され、第1の希土類元素とジルコニウムとの第1の複合酸化物と、第1のアルミナと、前記第1のアルミナに担持されたパラジウムとを含んだ第1の層と、

前記第1の層上に形成され、実質的に、第2の希土類元素とジルコニウムとの第2の複

10

20

合酸化物、第2のアルミナ、及び前記第2の複合酸化物に担持されたロジウムのみからなる第2の層と  
を含み、

前記第1の複合酸化物および前記第2の複合酸化物として、希土類元素に対するジルコニウムの原子比が0.8以上の希土類元素とジルコニウムとの複合酸化物のみを含み、かつ前記原子比が0.8未満の希土類元素とジルコニウムとの複合酸化物を含まないことを特徴とする排ガス浄化用触媒。

#### 【請求項3】

担体基材と、

第1の希土類元素とジルコニウムとの第1の複合酸化物と、パラジウムが担持された第1のアルミナとを含んだ第1のスラリーを前記担体基材上にコートすることを含んだ方法により得られる第1の層と、

第2の希土類元素とジルコニウムとの第2の複合酸化物であって、ロジウムが担持された前記第2の複合酸化物と、第2のアルミナとを含み、且つ触媒金属として実質的に前記ロジウムのみを含んだ第2のスラリーを前記第1の層上にコートすることを含んだ方法により得られる第2の層と

を含み、

前記第1の複合酸化物および前記第2の複合酸化物として、希土類元素に対するジルコニウムの原子比が0.8以上の希土類元素とジルコニウムとの複合酸化物のみを含み、かつ前記原子比が0.8未満の希土類元素とジルコニウムとの複合酸化物を含まないことを特徴とする排ガス浄化用触媒。

#### 【請求項4】

前記第1の希土類元素及び前記第2の希土類元素が、La、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、ScおよびYからなる群より選択される少なくとも1種であることを特徴とする請求項1ないし3のいずれか1項記載の排ガス浄化用触媒。

#### 【請求項5】

前記第1の複合酸化物に対する前記第1のアルミナの重量比及び前記第2の複合酸化物に対する前記第2のアルミナの重量比が、1/200ないし200/1の範囲にあることを特徴とする請求項1ないし4のいずれか1項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】

従来から、自動車等の自動推進車両の排ガスを浄化するために種々の三元触媒が使用されている。例えば、特許文献1には、支持体上に少なくとも2層の触媒成分含有層を有し、内側の触媒成分含有層は、触媒成分として白金族元素の少なくとも一種、活性アルミナ及び酸化セリウムを含み、外側の触媒成分含有層は、触媒成分として白金族元素の少なくとも一種及び活性アルミナを含み、内側の触媒成分含有層と外側の触媒成分含有層の少なくとも一方が、さらにセリウム安定化ジルコニウム共沈酸化物を含む排気ガス浄化用触媒が開示されている。

##### 【0003】

特許文献2には、無機耐火性触媒担体に、白金、パラジウム及びロジウムからなる群から選ばれる一種以上の触媒成分を含有するアルミナコート層が形成された触媒において、前記触媒成分に加えて該アルミナコート層に、該アルミナコート層全体の10~40重量%の複合酸化物、および、2~20重量%の酸化ランタンを含有させた排気ガス浄化用触媒が開示されている。前述した複合酸化物としては、結晶粒子径50~300の酸化セリウム中に酸化ジルコニウムを5~15重量%固溶させたものが用いられている。

10

20

30

40

50

**【0004】**

特許文献3には、セリウム-ジルコニウム複合酸化物の層がモノリス基材にコートされてなる触媒担体構造体であって、前記層が少なくとも2層からなり、上層のセリウム-ジルコニウム複合酸化物のCe/Zrのモル比が、1/1以上でありかつ下層のセリウム-ジルコニウム複合酸化物のCe/Zrのモル比よりも高い触媒担体構造体が開示されている。

**【0005】**

ところで、近年、世界的に排ガス規制が強化されており、自動車等には、炭化水素(HC)、一酸化炭素(CO)、窒素酸化物(NO<sub>x</sub>)などのエミッションをさらに低減することが求められている。特許文献1~3の排ガス浄化用触媒は、コールドトランジエントフェイズ(CT期)では十分な性能を発揮する。しかしながら、これら触媒は、ホットトランジエントフェイズ(HT期)では必ずしも十分な性能を発揮しない。エミッション低減には、HT期における排ガス浄化性能を向上させることが必要である。  
10

【特許文献1】国際公開第90/14887号パンフレット

【特許文献2】特許第3330154号明細書

【特許文献3】特開2003-299967号公報

**【発明の開示】****【発明が解決しようとする課題】****【0006】**

本発明は、HT期で十分な性能を発揮する排ガス浄化用触媒を提供することを目的とする。  
20

**【課題を解決するための手段】****【0007】**

本発明の第1の側面に係る排ガス浄化用触媒は、担体基材と、前記担体基材上に形成され、第1の希土類元素とジルコニウムとの第1の複合酸化物と、第1のアルミナと、前記第1のアルミナに担持されたパラジウムとを含んだ前記第1の層と、前記第1の層上に形成され、第2の希土類元素とジルコニウムとの第2の複合酸化物と、第2のアルミナと、前記第2の複合酸化物に担持されたロジウムとを含み、且つ、触媒金属として実質的に前記ロジウムのみを含んでいる前記第2の層とを含み、前記第1の複合酸化物および前記第2の複合酸化物として、希土類元素に対するジルコニウムの原子比が0.8以上の希土類元素とジルコニウムとの複合酸化物のみを含み、かつ前記原子比が0.8未満の希土類元素とジルコニウムとの複合酸化物を含まないことを特徴とする。  
30

**【0008】**

本発明の第2の側面に係る排ガス浄化用触媒は、担体基材と、前記担体基材上に形成され、第1の希土類元素とジルコニウムとの第1の複合酸化物と、第1のアルミナと、前記第1のアルミナに担持されたパラジウムとを含んだ第1の層と、前記第1の層上に形成され、実質的に、第2の希土類元素とジルコニウムとの第2の複合酸化物、第2のアルミナ、及び前記第2の複合酸化物に担持されたロジウムのみからなる第2の層とを含み、前記第1の複合酸化物および前記第2の複合酸化物として、希土類元素に対するジルコニウムの原子比が0.8以上の希土類元素とジルコニウムとの複合酸化物のみを含み、かつ前記原子比が0.8未満の希土類元素とジルコニウムとの複合酸化物を含まないことを特徴とする。  
40

**【0009】**

本発明の第3の側面に係る排ガス浄化用触媒は、担体基材と、第1の希土類元素とジルコニウムとの第1の複合酸化物と、パラジウムが担持された第1のアルミナとを含んだ第1のスラリーを前記担体基材上にコートすることを含んだ方法により得られる第1の層と、第2の希土類元素とジルコニウムとの第2の複合酸化物であって、ロジウムが担持された前記第2の複合酸化物と、第2のアルミナとを含み、且つ触媒金属として実質的に前記ロジウムのみを含んだ第2のスラリーを前記第1の層上にコートすることを含んだ方法により得られる第2の層とを含み、前記第1の複合酸化物および前記第2の複合酸化物とし  
50

て、希土類元素に対するジルコニウムの原子比が0.8以上の希土類元素とジルコニウムとの複合酸化物のみを含み、かつ前記原子比が0.8未満の希土類元素とジルコニウムとの複合酸化物を含まないことを特徴とする。

**【発明の効果】**

**【0010】**

本発明によれば、HT期で十分な性能を發揮する排ガス浄化用触媒を提供することができる。

**【発明を実施するための最良の形態】**

**【0011】**

以下、本発明の実施形態を説明する。

10

**【0012】**

図1は、本発明の一実施形態に係る排ガス浄化用触媒を概略的に示す図であり、図2は、図1の排ガス浄化用触媒を概略的に示す断面図である。この排ガス浄化用触媒10は、モノリス触媒である。このモノリス触媒10は、蜂の巣(ハニカム)状に多数の微細孔が貫通した円筒形の担体基材1を含んでいる。担体基材1は、直方体にすることもできる。この担体基材1は、典型的には、セラミックス製であり、セラミックスとしては、例えばコーディエライトを挙げることができる。また、この担体基材1は、金属製とすることもできる。

**【0013】**

図2に示すように、この担体基材1の隔壁上には第1の触媒担体層(内層)2が形成されており、この内層2上には第2の触媒担体層(外層)3が形成されている。これら内層2と外層3について、図3,4を参照しながら説明する。

20

**【0014】**

図3は、図1の触媒の内層を概略的に示す図であり、図4は、図1の触媒の外層を概略的に示す図である。内層2は、希土類元素とジルコニウムとの複合酸化物21とアルミナ22とを含んでおり、第1の触媒金属23を担持している。また、外層3は、希土類元素とジルコニウムとの複合酸化物31とアルミナ32とを含んでおり、第2の触媒金属33を担持している。一例として、図3では、第1の触媒金属23を主にアルミナ22に担持させており、図4では、第2の触媒金属33を主に複合酸化物31に担持させている。

**【0015】**

30

触媒担体である複合酸化物21,31およびアルミナ22,32は、触媒金属の比表面積を増大させると共に、触媒反応による発熱を消散させて触媒金属のシントリングを抑制する役割を担っている。複合酸化物21,31のそれぞれにおいて、希土類元素に対するジルコニウムの原子比Rは0.8以上である。

**【0016】**

触媒金属23,33は、種類が異なる貴金属である。触媒金属23,33としては、例えばロジウム(Rh)、白金(Pt)、パラジウム(Pd)およびそれらの混合物などを挙げることができる。これら触媒金属23,33は、NO<sub>x</sub>の還元反応、並びに、COおよびHCの酸化反応を促進する役割を担っている。典型的には、触媒金属23をPtあるいはPdとし、触媒金属33をRhとする。

40

**【0017】**

このモノリス触媒10は、希土類元素を含んだ酸化物として、希土類元素に対するジルコニウムの原子比Rが0.8以上の希土類元素とジルコニウムとの複合酸化物21,31のみを含んでいる。モノリス触媒10が、これら複合酸化物21,31を含み、かつ、原子比Rが0.8未満の複合酸化物や金属元素として希土類元素のみを含んだ酸化物を含有していない場合、このモノリス触媒は、HT期で十分な排ガス浄化性能を發揮する。

**【0018】**

原子比Rは、典型的には、1~2.0の範囲内とする。原子比Rが小さいと、HT期における排ガス浄化性能が不十分となることがある。原子比Rが大きいと、CT期における排ガス浄化性能が不十分となることがある。

50

## 【0019】

なお、通常、触媒担体層2，3に含まれるジルコニウムの一部は、酸化ジルコニウムとして存在している。典型的には、ジルコニウムの90質量%以上が希土類元素との複合酸化物として存在する。

## 【0020】

希土類元素は、例えば、La、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、ScおよびYである。希土類元素は1種のみを使用することもできるし、2種以上を組合せて用いることもできる。

## 【0021】

触媒担体層2，3中における複合酸化物21，31に対するアルミナ22，32の重量比は、典型的には、1/200ないし200/1の範囲とする。複合酸化物に対するアルミナの重量比が小さいと、触媒担体層が剥離する可能性がある。一方、複合酸化物に対するアルミナの重量比が大きいと、触媒のHT期での性能が劣化する傾向がある。触媒担体層中における複合酸化物に対するアルミナの重量比は、望ましくは、1/20ないし20/1の範囲とする。

## 【0022】

内層2と外層3とでは、複合酸化物に対するアルミナの重量比が互いに等しくてもよく、あるいは、異なっていてもよい。例えば、外層3における重量比は、内層2における重量比よりも大きくしてもよい。

## 【0023】

この排ガス浄化用触媒10は、例えば、以下に説明するように製造することができる。

## 【0024】

まず、希土類元素塩の水溶液とジルコニウム塩の水溶液とを、希土類元素に対するジルコニウムのモル比が0.8以上となるように混合する。ここでは、一例として、硝酸セリウム水溶液と硝酸ジルコニウム水溶液とを混合することとする。次に、この混合液に、アンモニア水溶液を添加して、セリウムとジルコニウムとの共沈物を得る。その後、この共沈物を焼成することにより、セリウムとジルコニウムとの複合酸化物21，31を得る。

## 【0025】

次に、複合酸化物21と、触媒金属塩を含む溶液と、アルミナ22とを混合して第1のスラリーを調製する。また、複合酸化物31と、触媒金属塩を含む溶液と、アルミナ32とを混合して第2のスラリーを調製する。触媒金属塩を含む溶液としては、触媒金属をPdとする場合には、硝酸パラジウム水溶液等を用いることができる。触媒金属をRhとする場合には、硝酸ロジウム水溶液等を用いることができる。触媒金属をPtとする場合には、ジニトロジアミノ白金水溶液等を用いることができる。

## 【0026】

続いて、担体基材1を第1のスラリー中に浸漬させることにより、その表面に塗膜を形成する。この塗膜を乾燥させた後、第2のスラリーを用いること以外は同様の方法により、担体基材1の表面に塗膜を形成する。この塗膜を乾燥させ、必要に応じて焼成を行う。以上のようにして排ガス浄化用触媒10を得る。

## 【0027】

排ガス浄化用触媒10の製造方法はこれに限られるものではなく、例えば、以下に説明するように製造することもできる。

## 【0028】

まず、アルミナ22と第1の触媒金属塩を含む溶液とを混合し、乾燥した後、焼成することにより触媒金属23を持ったアルミナ22を得る。同様に、前述したように得られる複合酸化物31と第2の触媒金属塩を含む溶液とを混合し、乾燥した後、焼成することにより触媒金属33を持った複合酸化物31を得る。第1の触媒金属塩を含む溶液は、例えば硝酸パラジウム水溶液あるいはジニトロジアミノ白金水溶液である。第2の触媒金属塩を含む溶液は、例えば硝酸ロジウム水溶液である。

## 【0029】

10

20

30

40

50

次に、前述したように得られる複合酸化物 2 1 と、触媒金属 2 3 を担持したアルミナ 2 2 と、水とを混合して第 1 のスラリーを調製する。また、触媒金属 3 3 を担持した複合酸化物 3 1 と、アルミナ 3 2 と、水とを混合して第 2 のスラリーを調製する。

#### 【 0 0 3 0 】

続いて、担体基材 1 を第 1 のスラリー中に浸漬させることにより、その表面に塗膜を形成する。この塗膜を乾燥させた後、第 2 のスラリーを用いること以外は同様の方法により、担体基材 1 の表面に塗膜を形成する。この塗膜を乾燥させ、必要に応じて焼成を行う。以上のようにして排ガス浄化用触媒 1 0 を得る。

#### 【 0 0 3 1 】

図 2 では、触媒担体層が 2 層である例を示したが、触媒担体層は 1 層であってもよいし、3 層以上であってもよい。10

#### 【 0 0 3 2 】

ここでは、本発明をモノリス触媒に適用した例を示したが、本発明は、他の触媒にも適用可能である。

#### 【 0 0 3 3 】

##### [ 実施例 ]

以下、本発明を実施例により説明する。

#### 【 0 0 3 4 】

##### < 排ガス浄化用触媒の製造 >

##### ( 実施例 1 )

20

先に説明した方法によりジルコニウムと希土類元素との複合酸化物 X を製造した。ここで製造した複合酸化物 X は、希土類元素として、セリウム ( Ce ) とランタン ( La ) とネオジム ( Nd ) とを含んでいる。また、Ce 原子数と La 原子数と Nd 原子数との合計に対するジルコニウム原子数の比率 R は、8 5 / 1 5 とした。

#### 【 0 0 3 5 】

アルミナを 5 0 g と、硝酸 P d 溶液 ( P d 含有量 1 g ) と、複合酸化物 X を 1 0 0 g とを混合してスラリー A を調製した。このスラリー A をモノリスハニカム担体 ( 容積 1 L ) にコートし、2 5 0 °で 1 時間乾燥させた。

#### 【 0 0 3 6 】

次に、アルミナを 9 0 g と、硝酸 R h 溶液 ( R h 含有量 0 . 2 g ) と、複合酸化物 X を 7 0 g とを混合してスラリー B を調製した。このスラリー B を、スラリー A を塗布したモノリスハニカム担体にコートし、2 5 0 °で 1 時間乾燥させた後、5 0 0 °で 1 時間焼成することにより実施例 1 の触媒を得た。得られた触媒の組成を以下に示す。30

#### 【 0 0 3 7 】

外層 : R h 0 . 2 g 、アルミナ 9 0 g 、複合酸化物 X ( R = 8 5 / 1 5 ) 7 0 g

内層 : P d 1 . 0 g 、アルミナ 5 0 g 、複合酸化物 X ( R = 8 5 / 1 5 ) 1 0 0 g

##### ( 実施例 2 )

アルミナを 5 0 g と、ジニトロジアミノ P t 溶液 ( P t 含有量 1 g ) と、複合酸化物 X を 1 0 0 g とを混合してスラリー C を調製した。このスラリー C をモノリスハニカム担体 ( 容積 1 L ) にコートし、2 5 0 °で 1 時間乾燥させた。40

#### 【 0 0 3 8 】

スラリー B を、スラリー C を塗布したモノリスハニカム担体にコートし、2 5 0 °で 1 時間乾燥させた後、5 0 0 °で 1 時間焼成することにより実施例 2 の触媒を得た。得られた触媒の組成を以下に示す。

#### 【 0 0 3 9 】

外層 : R h 0 . 2 g 、アルミナ 9 0 g 、複合酸化物 X ( R = 8 5 / 1 5 ) 7 0 g

内層 : P t 1 . 0 g 、アルミナ 5 0 g 、複合酸化物 X ( R = 8 5 / 1 5 ) 1 0 0 g

##### ( 実施例 3 )

希土類元素塩の配合量を変更したこと以外は、実施例 1 と同様にして、ジルコニウムと希土類元素との複合酸化物 Y を製造した。すなわち、本例では Ce 原子数と La 原子数と50

Nd原子数との合計に対するジルコニウム原子数の比率Rは、65/35とした。

**【0040】**

アルミナを50gと、硝酸Pd溶液(Pd含有量1g)と、複合酸化物Yを100gとを混合してスラリーDを調製した。このスラリーDをモノリスハニカム担体(容積1L)にコートし、250で1時間乾燥させた。

**【0041】**

スラリーBを、スラリーDを塗布したモノリスハニカム担体にコートし、250で1時間乾燥させた後、500で1時間焼成することにより実施例3の触媒を得た。得られた触媒の組成を以下に示す。

**【0042】**

外層：Rh0.2g、アルミナ90g、複合酸化物X( $R = 85/15$ )70g

内層：Pd1.0g、アルミナ50g、複合酸化物Y( $R = 65/35$ )100g

(実施例4)

アルミナを50gと、ジニトロジアミノPt溶液(Pt含有量1g)と、複合酸化物Yを100gとを混合してスラリーEを調製した。このスラリーEをモノリスハニカム担体(容積1L)にコートし、250で1時間乾燥させた。

**【0043】**

スラリーBを、スラリーEを塗布したモノリスハニカム担体にコートし、250で1時間乾燥させた後、500で1時間焼成することにより実施例4の触媒を得た。得られた触媒の組成を以下に示す。

**【0044】**

外層：Rh0.2g、アルミナ90g、複合酸化物X( $R = 85/15$ )70g

内層：Pt1.0g、アルミナ50g、複合酸化物Y( $R = 65/35$ )100g

(実施例5)

希土類元素塩の配合量を変更したこと以外は、実施例1と同様にして、ジルコニウムと希土類元素との複合酸化物Zを製造した。すなわち、本例ではCe原子数とLa原子数とNd原子数との合計に対するジルコニウム原子数の比率Rは、45/55とした。

**【0045】**

アルミナを50gと、硝酸Pd溶液(Pd含有量1g)と、複合酸化物Zを100gとを混合してスラリーFを調製した。このスラリーFをモノリスハニカム担体(容積1L)にコートし、250で1時間乾燥させた。

**【0046】**

スラリーBを、スラリーFを塗布したモノリスハニカム担体にコートし、250で1時間乾燥させた後、500で1時間焼成することにより実施例5の触媒を得た。得られた触媒の組成を以下に示す。

**【0047】**

外層：Rh0.2g、アルミナ90g、複合酸化物X( $R = 85/15$ )70g

内層：Pd1.0g、アルミナ50g、複合酸化物Z( $R = 45/55$ )100g

(実施例6)

アルミナを50gと、ジニトロジアミノPt溶液(Pt含有量1g)と、複合酸化物Zを100gとを混合してスラリーGを調製した。このスラリーGをモノリスハニカム担体(容積1L)にコートし、250で1時間乾燥させた。

**【0048】**

スラリーBを、スラリーGを塗布したモノリスハニカム担体にコートし、250で1時間乾燥させた後、500で1時間焼成することにより実施例6の触媒を得た。得られた触媒の組成を以下に示す。

**【0049】**

外層：Rh0.2g、アルミナ90g、複合酸化物X( $R = 85/15$ )70g

内層：Pt1.0g、アルミナ50g、複合酸化物Z( $R = 45/55$ )100g

(実施例7)

10

20

30

40

50

アルミナを50gと、硝酸Pd溶液（Pd含有量1g）とを混合した後、焼成してPd担持アルミナ粉末を得た。このPd担持アルミナ粉末と、複合酸化物Xを100gと、水とを混合してスラリーJを調製した。このスラリーJをモノリスハニカム担体（容積1L）にコートし、250で1時間乾燥させた。

#### 【0050】

複合酸化物Xを100gと、硝酸Rh水溶液（Rh含有量0.2g）とを混合した後、焼成してRh担持複合酸化物粉末を得た。このRh担持複合酸化物粉末と、アルミナを90gと、水とを混合してスラリーKを調製した。このスラリーKを、スラリーJを塗布したモノリスハニカム担体にコートし、250で1時間乾燥させた後、500で1時間焼成することにより実施例7の触媒を得た。得られた触媒の組成を以下に示す。 10

#### 【0051】

外層：Rh0.2g、アルミナ90g、複合酸化物X（R=85/15）70g  
内層：Pd1.0g、アルミナ50g、複合酸化物X（R=85/15）100g  
(比較例1)

希土類元素塩の配合量を変更したこと以外は、実施例1と同様にして、ジルコニウムと希土類元素との複合酸化物Wを製造した。すなわち、本例ではCe原子数とLa原子数とNd原子数との合計に対するジルコニウム原子数の比率Rは、25/75とした。

#### 【0052】

アルミナを50gと、硝酸Pd溶液（Pd含有量1g）と、複合酸化物Wを100gとを混合してスラリーHを調製した。このスラリーHをモノリスハニカム担体（容積1L）にコートし、250で1時間乾燥させた。 20

#### 【0053】

スラリーBを、スラリーHを塗布したモノリスハニカム担体にコートし、250で1時間乾燥させた後、500で1時間焼成することにより比較例1の触媒を得た。得られた触媒の組成を以下に示す。

#### 【0054】

外層：Rh0.2g、アルミナ90g、複合酸化物X（R=85/15）70g  
内層：Pd1.0g、アルミナ50g、複合酸化物W（R=25/75）100g  
(比較例2)

アルミナを50gと、ジニトロジアミノPt溶液（Pt含有量1g）と、複合酸化物Wを100gとを混合してスラリーIを調製した。このスラリーIをモノリスハニカム担体（容積1L）にコートし、250で1時間乾燥させた。 30

#### 【0055】

スラリーBを、スラリーIを塗布したモノリスハニカム担体にコートし、250で1時間乾燥させた後、500で1時間焼成することにより比較例2の触媒を得た。得られた触媒の組成を以下に示す。

#### 【0056】

外層：Rh0.2g、アルミナ90g、複合酸化物X（R=85/15）70g  
内層：Pt1.0g、アルミナ50g、複合酸化物W（R=25/75）100g  
(比較例3) 40

希土類元素塩の配合量を変更したこと以外は、実施例1と同様にして、ジルコニウムと希土類元素との複合酸化物Qを製造した。すなわち、本例ではCe原子数とLa原子数とNd原子数との合計に対するジルコニウム原子数の比率Rは、10/90とした。

#### 【0057】

アルミナを50gと、硝酸Pd溶液（Pd含有量1g）と、複合酸化物Qを100gとを混合してスラリーLを調製した。このスラリーLをモノリスハニカム担体（容積1L）にコートし、250で1時間乾燥させた。

#### 【0058】

スラリーBを、スラリーLを塗布したモノリスハニカム担体にコートし、250で1時間乾燥させた後、500で1時間焼成することにより比較例3の触媒を得た。得られ 50

た触媒の組成を以下に示す。

**【0059】**

外層：R h 0 . 2 g、アルミナ 9 0 g、複合酸化物 X ( R = 8 5 / 1 5 ) 7 0 g

内層：P d 1 . 0 g、アルミナ 5 0 g、複合酸化物 Q ( R = 1 0 / 9 0 ) 1 0 0 g

(比較例 4 )

アルミナを 5 0 g と、ジニトロジアミノ P t 溶液 ( P t 含有量 1 g ) と、複合酸化物 Q を 1 0 0 g とを混合してスラリー M を調製した。このスラリー M をモノリスハニカム担体 ( 容積 1 L ) にコートし、2 5 0 で 1 時間乾燥させた。

**【0060】**

スラリー B を、スラリー M を塗布したモノリスハニカム担体にコートし、2 5 0 で 1 時間乾燥させた後、5 0 0 で 1 時間焼成することにより比較例 4 の触媒を得た。得られた触媒の組成を以下に示す。

**【0061】**

外層：R h 0 . 2 g、アルミナ 9 0 g、複合酸化物 X ( R = 8 5 / 1 5 ) 7 0 g

内層：P t 1 . 0 g、アルミナ 5 0 g、複合酸化物 Q ( R = 1 0 / 9 0 ) 1 0 0 g

<試験>

実施例 1 ~ 7 および比較例 1 ~ 4 の排ガス浄化用触媒を、それぞれ排気量 2 . 2 L のエンジンを有する自動車へ搭載し、L A # 4 モード走行して H C , C O , N O<sub>x</sub> エミッショ n を測定した。このとき得られたメタンを除く炭化水素 ( N M H C ) のエミッショ n について、B a g 1 ~ 3 の結果を表 1 に示す。また、実施例 1 ~ 6 および比較例 1 ~ 4 の排ガス浄化用触媒で得られた結果を図 5 にまとめる。図 5 中、縦軸は、N M H C 排出量 ( m g / m i l e ) を示し、横軸は、複合酸化物中のジルコニウム含有量 ( 原子 % ) を示す。また、黒塗りの菱形印、四角印、三角印は、触媒金属として R h および P t を含む触媒の結果を示し、白抜きの菱形印、四角印、三角印は、触媒金属として R h および P d を含む触媒の結果を示す。

**【表 1】**

表 1

	複合酸化物 比率 R		触媒金属	NMHC排出量 (mg/mile)		
	外層	内層		bag1	bag2	bag3
実施例1	85/15	85/15	Rh, Pd	38	6	5
実施例2	85/15	85/15	Rh, Pt	39	4	4
実施例3	85/15	65/35	Rh, Pd	35	8	7
実施例4	85/15	65/35	Rh, Pt	37	7	6
実施例5	85/15	45/55	Rh, Pd	36	10	8
実施例6	85/15	45/55	Rh, Pt	35	9	7
実施例7	85/15	85/15	Rh, Pd	36	5	5
比較例1	85/15	25/75	Rh, Pd	35	15	13
比較例2	85/15	25/75	Rh, Pt	34	13	12
比較例3	85/15	10/90	Rh, Pd	34	17	16
比較例4	85/15	10/90	Rh, Pt	36	17	13

**【0062】**

ここで、「L A # 4 モード」とは、連邦テスト方法規則、F T P 7 5 に規定された米国におけるテストモードを示すものである。また、表 1 および図 5 の「B a g 1 」は、このテストのC T 期において採取した排ガスを示し、「B a g 2 」は、スタビライズドフェイ

10

20

30

40

50

ズ（S期）において採取した排ガスを示し、「Bag 3」は、HT期において採取した排ガスを示している。

#### 【0063】

表1および図5から明らかなように、実施例1～7の触媒を用いることにより、HT期およびS期でのNMHC排出量を低減することができた。また、CO, NO<sub>x</sub>エミッショ nについても同様な結果が得られた。これらの結果から、実施例1～7の触媒は、HT期で十分な排ガス浄化性能を発揮することを確認できた。また、Rhを複合酸化物に担持させ、Pdをアルミナに担持させた実施例7の触媒は、CT期およびS期でのNMHC排出量の低減効果にも非常に優れていた。

#### 【0064】

これに対して、内層に、希土類元素に対するジルコニウムの原子比が0.8未満である複合酸化物を含む比較例1～4の触媒を用いた場合には、実施例1～7の触媒を用いた場合に比較してHT期でのNMHC排出量が多かった。

#### 【図面の簡単な説明】

#### 【0065】

【図1】本発明の一実施形態に係る排ガス浄化用触媒を概略的に示す図。

【図2】図1の排ガス浄化用触媒を概略的に示す断面図。

【図3】図1の触媒の内層を概略的に示す図。

【図4】図1の触媒の外層を概略的に示す図。

【図5】ジルコニウム含有量とNMHCエミッショ nとの関係を示す図。

#### 【符号の説明】

#### 【0066】

1…担体基材、2…第1の触媒担体層（内層）、3…第2の触媒担体層（外層）、10…排ガス浄化用触媒（モノリス触媒）、21, 31…希土類元素とジルコニウムとの複合酸化物、22, 32…アルミナ、23…第1の触媒金属、33…第2の触媒金属。

#### 【図1】

図1

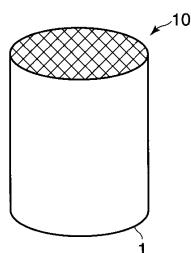
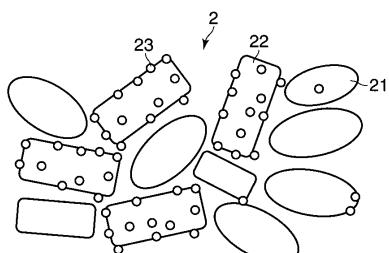
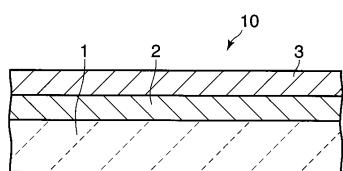


図3



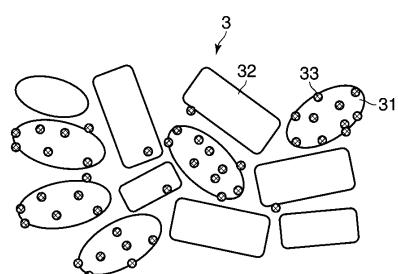
#### 【図2】

図2

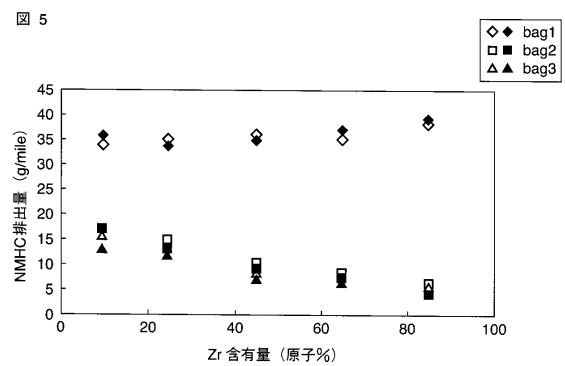


#### 【図4】

図4



【図5】



---

フロントページの続き

(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

(72)発明者 滝 健一  
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 鈴木 啓将  
静岡県掛川市千浜7800番地 株式会社キャタラー内

審査官 後藤 政博

(56)参考文献 特開2002-172325(JP,A)  
特開平04-334548(JP,A)  
特開平07-060117(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B 0 1 J	2 1 / 0 0	-	3 8 / 7 4
B 0 1 D	5 3 / 8 6		
B 0 1 D	5 3 / 8 8		
B 0 1 D	5 3 / 9 4		