

(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2020-11174
(P2020-11174A)

(43) 公開日 令和2年1月23日(2020.1.23)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
BO1J 23/63 (2006.01)	BO1J 23/63 ZABA	4D148
BO1J 37/02 (2006.01)	BO1J 37/02 IO1Z	4G169
BO1D 53/94 (2006.01)	BO1D 53/94 222	
	BO1D 53/94 245	
	BO1D 53/94 280	

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 16 頁)

(21) 出願番号 特願2018-133548 (P2018-133548)
(22) 出願日 平成30年7月13日 (2018. 7. 13)

(71) 出願人 000003207
トヨタ自動車株式会社
愛知県豊田市トヨタ町1番地
(71) 出願人 504139662
国立大学法人名古屋大学
愛知県名古屋市千種区不老町1番
(74) 代理人 100099759
弁理士 青木 篤
(74) 代理人 100123582
弁理士 三橋 真二
(74) 代理人 100092624
弁理士 鶴田 準一
(74) 代理人 100147555
弁理士 伊藤 公一

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 排ガス浄化触媒の製造方法

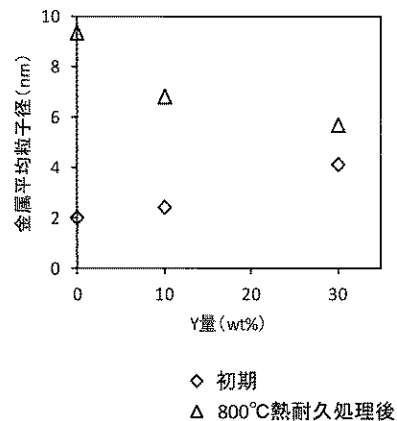
(57) 【要約】

【課題】 熱耐久下において触媒担体表面の貴金属がシントリングすることを、より抑制することができる排ガス浄化触媒を製造する方法を提供する。

【解決手段】 排ガス浄化触媒を製造する本開示の方法は、Pt、Rh、又はこれらの組み合わせである貴金属の塩と、Nd、Y、又はこれらの組み合わせである希土類の塩とが溶解しており、かつ担体粒子が分散している、原料スラリーを提供すること、及び原料スラリーを乾燥させることを含んでいる。製造される排ガス浄化触媒中の貴金属の量は、排ガス浄化触媒中の貴金属、希土類、及び担体粒子の合計に対して、0.2~1.0質量%である。また、製造される排ガス浄化触媒中の希土類の量が、排ガス浄化触媒中の貴金属、希土類、及び担体粒子の合計に対して、10~30質量%である。

【選択図】 図1

図1



【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

排ガス浄化触媒の製造方法であって、

Pt、Rh、又はこれらの組み合わせである貴金属の塩と、Nd、Y、又はこれらの組み合わせである希土類の塩とが溶解しており、かつ担体粒子が分散している、原料スラリーを提供すること、及び

前記原料スラリーを乾燥させること

を含んでおり、

前記排ガス浄化触媒中の貴金属の量が、前記排ガス浄化触媒中の前記貴金属、前記希土類、及び前記担体粒子の合計に対して、0.2～1.0質量%であり、かつ

前記排ガス浄化触媒中の前記希土類の量が、前記排ガス浄化触媒中の前記貴金属、前記希土類、及び前記担体粒子の合計に対して、10～30質量%である、
排ガス浄化触媒の製造方法。

10

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本開示は、排ガス浄化触媒の製造方法に関する。

【背景技術】**【0002】**

自動車等のための内燃機関、例えば、ガソリンエンジン又はディーゼルエンジン等の内燃機関から排出される排ガス中には、一酸化炭素(CO)、炭化水素(HC)、及び窒素酸化物(NO_x)等の成分が含まれている。このため、通常は、内燃機関を有する車両には、これらの成分を浄化するための排ガス浄化用触媒装置が設けられており、この排ガス浄化用触媒装置内に取り付けられた排ガス浄化触媒によって、これらの成分が実質的に分解されている。

20

【0003】

排ガス浄化触媒としては、Pt、Rh、及びPd等の貴金属粒子が、アルミナ等の担体粒子に担持された構成を有するものが知られている。このような排ガス浄化触媒は、熱耐久に伴い、貴金属粒子がシンタリングすることにより、触媒活性が低下する場合がある。

【0004】

貴金属粒子のシンタリングを抑制する手段として、特許文献1は、ジルコニア系金属酸化物粒子の表面に希土類酸化物が富化した領域が点在する触媒担体上に、Rhが担持されている排ガス浄化触媒を開示している。同文献によると、このような排ガス浄化触媒は、希土類酸化物を使用することにより、触媒担体表面におけるロジウムの移動及びシンタリングを抑制しつつ、触媒担体表面においてロジウムを適度に分散させることができる。

30

【0005】

また、特許文献1は、希土類水酸化物又は酸化物のコロイド粒子を含有しているコロイド溶液を提供すること、コロイド溶液に、ジルコニア系金属酸化物粒子を加えて、ジルコニア系金属酸化物粒子の表面にコロイド粒子を吸着担持させること、並びにコロイド粒子を吸着担持させたジルコニア系金属酸化物粒子を、乾燥及び焼成することにより、このような排ガス浄化触媒を製造することができる旨、開示している。

40

【先行技術文献】**【特許文献】****【0006】**

【特許文献1】特開2008-18323号公報

【発明の概要】**【発明が解決しようとする課題】****【0007】**

熱耐久下において触媒担体表面の貴金属がシンタリングすることを、より抑制することができる排ガス浄化触媒を製造することが求められている。

50

【課題を解決するための手段】

【0008】

本開示者は、以下の手段により上記課題を達成することができるを見出した：

排ガス浄化触媒の製造方法であって、

Pt、Rh、又はこれらの組み合わせである貴金属の塩と、Nd、Y、又はこれらの組み合わせである希土類の塩とが溶解しており、かつ担体粒子が分散している、原料スラリーを提供すること、及び

前記原料スラリーを乾燥させること

を含んでおり、

前記排ガス浄化触媒中の貴金属の量が、前記排ガス浄化触媒中の前記貴金属、前記希土類、及び前記担体粒子の合計に対して、0.2～1.0質量%であり、かつ

前記排ガス浄化触媒中の前記希土類の量が、前記排ガス浄化触媒中の前記貴金属、前記希土類、及び前記担体粒子の合計に対して、10～30質量%である、

排ガス浄化触媒の製造方法。

【発明の効果】

【0009】

本開示によれば、熱耐久下において触媒担体表面の貴金属がシタリングすることを、より抑制することができる排ガス浄化触媒を製造する方法を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0010】

【図1】図1は、熱耐久処理前後における、実施例1-1、実施例1-2、及び比較例1の排ガス浄化触媒のPt粒子の平均粒子径の変化を示すグラフである。

【図2】図2は、実施例1-1、実施例1-2、及び比較例1の排ガス浄化触媒の熱耐久処理1後のNO_x浄化性能を示すグラフである。

【図3A】図3Aは、実施例2-1、実施例2-2、比較例2-1、及び比較例2-2の排ガス浄化触媒の熱耐久処理前のNO_x浄化率を示すグラフである。

【図3B】図3Bは、実施例2-1、実施例2-2、比較例2-1、及び比較例2-2の排ガス浄化触媒の熱耐久処理前のCO浄化率を示すグラフである。

【図3C】図3Cは、実施例2-1、実施例2-2、比較例2-1、及び比較例2-2の排ガス浄化触媒の熱耐久処理前のC₃H₆浄化率を示すグラフである。

【図4A】図4Aは、実施例2-1、実施例2-2、比較例2-1、及び比較例2-2の排ガス浄化触媒の熱耐久処理1後のNO_x浄化率を示すグラフである。

【図4B】図4Bは、実施例2-1、実施例2-2、比較例2-1、及び比較例2-2の排ガス浄化触媒の熱耐久処理1後のCO浄化率を示すグラフである。

【図4C】図4Cは、実施例2-1、実施例2-2、比較例2-1、及び比較例2-2の排ガス浄化触媒の熱耐久処理1後のC₃H₆浄化率を示すグラフである。

【図5A】図5Aは、実施例2-1、実施例2-2、比較例2-1、及び比較例2-2の排ガス浄化触媒の熱耐久処理2後のNO_x浄化率を示すグラフである。

【図5B】図5Bは、実施例2-1、実施例2-2、比較例2-1、及び比較例2-2の排ガス浄化触媒の熱耐久処理2後のCO浄化率を示すグラフである。

【図5C】図5Cは、実施例2-1、実施例2-2、比較例2-1、及び比較例2-2の排ガス浄化触媒の熱耐久処理2後のC₃H₆浄化率を示すグラフである。

【図6A】図6Aは、実施例3-1、実施例3-2、及び比較例3の排ガス浄化触媒の、熱耐久処理前のNO_x浄化性能を示すグラフである。

【図6B】図6Bは、実施例3-1、実施例3-2、及び比較例3の排ガス浄化触媒の、熱耐久処理1後のNO_x浄化性能を示すグラフである。

【図6C】図6Cは、実施例3-1、実施例3-2、及び比較例3の排ガス浄化触媒の、熱耐久処理2後のNO_x浄化性能を示すグラフである。

【図7A】図7Aは、熱耐久処理前の実施例4-1、実施例4-2、及び比較例4の排ガス浄化触媒のNO_x浄化率を示すグラフである。

10

20

30

40

50

【図7B】図7Bは、熱耐久処理2後の実施例4-1、実施例4-2、及び比較例4の排ガス浄化触媒のNO_x浄化率を示すグラフである。

【発明を実施するための形態】

【0011】

以下、本開示の実施の形態について詳述する。なお、本開示は、以下の実施の形態に限定されるのではなく、開示の本旨の範囲内で種々変形して実施できる。

【0012】

《排ガス浄化触媒の製造方法》

排ガス浄化触媒を製造する本開示の方法は、Pt、Rh、又はこれらの組み合わせである貴金属の塩と、Nd、Y、又はこれらの組み合わせである希土類の塩とが溶解しており、かつ担体粒子が分散している、原料スラリーを提供すること、及び原料スラリーを乾燥させることを含んでいる。製造される排ガス浄化触媒中の貴金属の量は、排ガス浄化触媒中の貴金属、希土類、及び担体粒子の合計に対して、0.2～1.0質量%である。また、製造される排ガス浄化触媒中の希土類の量が、排ガス浄化触媒中の貴金属、希土類、及び担体粒子の合計に対して、10～30質量%である。

10

【0013】

原理によって限定されるものではないが、本開示の作用原理は以下のとおりであると考えられる。

【0014】

希土類が添加されている担体に貴金属粒子を担持させた排ガス浄化触媒では、希土類による貴金属粒子のアンカー効果、すなわち、担体粒子に担持されている貴金属粒子の担体粒子の表面における移動を抑制する効果によって、貴金属粒子のシタリングが抑制されると考えられる。

20

【0015】

これに関して、本開示者は、担体粒子とあわせて所定量の貴金属の塩及び希土類の塩を含有する原料スラリーを乾燥させて貴金属と希土類とを担体粒子上に担持することにより、アンカー効果を最適化することができ、それによって、貴金属のシタリングをより抑制することができることを見出した。

【0016】

原料スラリー

本開示の方法において提供される原料スラリーは、Pt、Rh、又はこれらの組み合わせである貴金属の塩と、Nd、Y、又はこれらの組み合わせである希土類の塩とが溶解しており、かつ担体粒子が分散している。

30

【0017】

原料スラリー中の貴金属の塩、希土類の塩、及び担体粒子の組成比は、以下に示す、本開示の方法により製造される排ガス浄化触媒の組成に合わせて調整される。

【0018】

原料スラリーは、例えば、Pt、Rh、又はこれらの組み合わせである貴金属の塩と、Nd、Y、又はこれらの組み合わせである希土類の塩とが溶解している水溶液に、担体粒子を分散させて得ることができる。また、原料スラリーは、例えば、担体粒子が分散しているスラリーに、Pt、Rh、又はこれらの組み合わせである貴金属の塩と、Nd、Y、又はこれらの組み合わせである希土類の塩とを溶解させることにより得ることもできる。

40

【0019】

(貴金属の塩)

Pt、Rh、又はこれらの組み合わせである貴金属の塩は、原料スラリーの分散媒に溶解させることができる任意の塩を用いることができる。このような塩としては、例えばPt、Rh、又はこれらの組み合わせである貴金属の塩化物、硝酸塩、硫酸塩、スルホン酸塩、リン酸塩、及びこれらの水和物、並びにこれらの組み合わせを挙げることができる。

【0020】

原料スラリー中の貴金属の塩の含有量は、本開示の方法により製造される排ガス浄化触

50

媒が含有する貴金属の量が、排ガス浄化触媒中の貴金属、希土類、及び担体粒子との合計に対して、0.2～1.0質量%となる量である。

【0021】

この貴金属の塩の含有量は、本開示の方法により製造される排ガス浄化触媒が含有する貴金属の量が、排ガス浄化触媒中の貴金属、希土類、及び担体粒子との合計に対して、0.2質量%以上、0.3質量%以上、0.4質量%以上、又は0.5質量%以上となる量であってよく、1.0質量%以下、0.9質量%以下、0.8質量%以下、0.7質量%以下、又は0.6質量%以下となる量であってよい。

【0022】

(希土類の塩)

Nd、Y、又はこれらの組み合わせである希土類の塩は、原料スラリーの分散媒に溶解させることができる任意の塩を用いることができる。このような塩としては、例えばNd、Y、又はこれらの組み合わせである希土類の塩化物、硝酸塩、硫酸塩、及びこれらの水和物、並びにこれらの組み合わせを挙げることができる。

10

【0023】

原料スラリー中の希土類の塩の含有量は、本開示の方法により製造される排ガス浄化触媒が含有する希土類の量が、排ガス浄化触媒中の貴金属、希土類、及び担体粒子との合計に対して、10～30質量%となる量である。

【0024】

この希土類の塩の含有量は、本開示の方法により製造される排ガス浄化触媒が含有する希土類の量が、排ガス浄化触媒中の貴金属、希土類、及び担体粒子との合計に対して、10質量%以上、15質量%以上、又は20質量%以上となる量であってよく、30質量%以下、25質量%以下、又は20質量%以下となる量であってよい。

20

【0025】

(担体粒子)

担体粒子は、排ガス浄化触媒に用いる貴金属の触媒活性を失わせないものであれば、特に限定されない。担体粒子の例として、シリカ(SiO_2)、ジルコニア(ZrO_2)、セリア(CeO_2)、アルミナ(Al_2O_3)、チタニア(TiO_2)、及びこれらの固溶体、並びにこれらの組み合わせ等を挙げることができる。担体粒子は、例えば、 CeO_2 - ZrO_2 複合酸化物、 Al_2O_3 - CeO_2 - ZrO_2 複合酸化物、又はアルミナ-ジルコニア-チタニアの複合酸化物等を挙げることができる。

30

【0026】

(原料スラリーの分散媒)

原料スラリーの分散媒は、Pt、Rh、又はこれらの組み合わせである貴金属の塩、及びNd、Y、又はこれらの組み合わせである希土類の塩を溶解することができるものであれば特に限定されない。分散媒としては、例えば水を用いることができる。

【0027】

乾燥工程

本開示の方法は、原料スラリーを乾燥することを含んでいる。乾燥の温度、時間、及び雰囲気は、特に限定されない。例えば、80～120の範囲の温度、1～10時間の範囲の時間、及び大気雰囲気でありよい。

40

【0028】

乾燥の温度は、80以上、90以上、又は100以上であってよく、120以下、110以下、又は100以下であってよい。

【0029】

乾燥の時間は、1時間以上、3時間以上、又は5時間以上であってよく、10時間以下、9時間以下、又は7時間以下であってよい。

【0030】

本開示の方法は、乾燥工程の後に、さらに焼成工程を含んでいてよい。

50

【0031】

焼成の温度、時間、及び雰囲気は、特に限定されない。例えば、400 ~ 1000 の範囲の温度、2 ~ 4時間の範囲の時間、及び大気雰囲気でよい。

【0032】

焼成の温度は、400 以上、500 以上、又は600 以上であってよく、1000 以下、900 以下、又は700 以下であってよい。

【0033】

焼成の時間は、2時間以上、2時間30分以上、又は3時間以上であってよく、4時間以下、3時間30分以下、又は3時間以下であってよい。

【実施例】

10

【0034】

《実施例1-1、実施例1-2、及び比較例1》

以下に記載のとおりにして、Pt、Y、及び担体としてのアルミナを有する実施例1-1及び実施例1-2の排ガス浄化触媒、並びにPt及び担体としてのアルミナを有する比較例1の排ガス浄化触媒を得た。また、得られた各排ガス浄化触媒に対して、以下に記載のとおり熱耐久処理1及び熱耐久処理2を行った。そして、熱耐久処理前、熱耐久処理1後、及び熱耐久処理2後の各排ガス浄化触媒のPt粒子の平均粒子径、及びNO_x浄化率を、それぞれ測定した。

【0035】

実施例1-1

20

500mlビーカーに蒸留水を秤量後、一部を共洗い用として、50mlビーカーに移した。その後、CeO₂-ZrO₂を秤量して、500mlビーカーに加えた。ビーカーに回転子を入れてホットプレート付きスターラーで攪拌した。上記において50mlビーカーに移した共洗い用の蒸留水で、秤量用容器の容器壁に付着したCeO₂-ZrO₂を洗い流した。これにより、溶液Aを作製した。

【0036】

蒸留水を100mlビーカーに秤量した。Pt塩溶液(Pt濃度8.6質量%)及び硝酸イットリウム六水和物をそれぞれ秤量して100mlビーカーに加えた。これにより、溶液Bを作製した。

【0037】

30

送液ポンプを用いて、送液速度30ml/分でB液をA液に加え、その後、蒸発乾固させ、さらに乾燥炉で、120 で一晩乾燥させた。

【0038】

以上により、実施例1-1の排ガス浄化触媒を得た。なお、実施例1-1の排ガス浄化触媒の狙い組成等は、表1に記載のとおりである。

【0039】

実施例1-2及び比較例1

排ガス浄化触媒の狙い組成等が表1に記載のとおりになるように、各試料の分量等を変えたことを除いて、実施例1と同様にして、実施例1-2及び比較例1の排ガス浄化触媒を得た。なお、表1において、排ガス浄化触媒のPt及びYの含有率は、狙い値である。

40

【0040】

熱耐久処理

(熱耐久処理1)

実施例1-1、実施例1-2、及び比較例1の排ガス浄化触媒を、窒素雰囲気下で800 まで昇温後、5時間にわたって熱耐久処理した。熱耐久処理中に、リッチ雰囲気(CO: 2%、H₂O: 10%、N₂: バランス)及びリーン雰囲気(O₂: 5%、H₂O: 10%、N₂: バランス)を5分間隔で交互に流通させた。

【0041】

(熱耐久処理2)

熱耐久温度を1100 としたことを除いて、熱耐久処理1と同様にして熱耐久処理を

50

行った。

【 0 0 4 2 】

P t 粒子の粒子径の測定

(測定方法)

C Oパルス法により、実施例 1 - 1、実施例 1 - 2、及び比較例 1 の排ガス浄化触媒のそれぞれの C O吸着量を測定し、P t 粒子の平均粒子径を測定した。

【 0 0 4 3 】

具体的には、マイクロトラック・ベル(株)製の B E L C A T - A を使用して、1 0 /分まで 4 0 0 まで昇温後、酸素雰囲気下で 1 5 分加熱し、続いて水素雰囲気下で 1 5 分加熱し、0 まで冷却後に C O をパルス状に導入し、C O 吸着量を測定した。そして、C O 吸着量から、P t 粒子の平均粒子径を測定した。

10

【 0 0 4 4 】

(測定結果)

結果を表 1 及び図 1 に示す。なお、表 1 において、排ガス浄化触媒の P t 及び Y の含有率は、狙い値である。

【 0 0 4 5 】

【表 1】

表 1

例	排ガス浄化触媒			結果	
	P t (質量%)	Y (質量%)	担体粒子	熱耐久処理前の P t 粒子の平均 粒子径 (nm)	熱耐久処理 1 後の P 粒子 t の平均 粒子径 (nm)
比較例 1	1. 0	0	C e O ₂ - Z r O ₂	2. 0	9. 3
実施例 1 - 1	1. 0	1 0	C e O ₂ - Z r O ₂	2. 4	6. 8
実施例 1 - 2	1. 0	3 0	C e O ₂ - Z r O ₂	4. 1	5. 7

【 0 0 4 6 】

図 1 は、熱耐久処理 1 前後における、実施例 1 - 1、実施例 1 - 2、及び比較例 1 の排ガス浄化触媒の P t 粒子の平均粒子径の変化を示すグラフである。図 1 において、「 \square 」は、熱耐久処理 1 前の排ガス浄化触媒の P t 粒子の平均粒子径を示しており、「 \circ 」は、熱耐久処理 1 後の排ガス浄化触媒の P t 粒子の平均粒子径を示している。表 1 及び図 1 に示すように、Y を有しない比較例 1 では、P t 粒子の平均粒子径は、熱耐久処理 1 を行うと、非常に大きくなった(熱耐久処理 1 前: 2. 0 nm、熱耐久処理 1 後: 9. 3 nm)。これに対して、Y を有する実施例 1 - 1 及び 1 - 2 では、熱耐久処理 1 前後における P t 粒子の平均粒子径の大きさの変化は、比較例 1 よりも少なかった。そして、Y の量がより多い実施例 1 - 2 (熱耐久処理 1 前: 4. 1 nm、熱耐久処理 1 後: 5. 7 nm) では、実施例 1 - 1 (熱耐久処理 1 前: 2. 4 nm、熱耐久処理 1 後: 6. 8 nm) よりも熱耐久処理 1 前後における P t 粒子の平均粒子径の大きさの変化は少なかった。

40

【 0 0 4 7 】

排ガス浄化率の測定

(測定方法)

実施例 1 - 1、実施例 1 - 2、及び比較例 1 の排ガス浄化触媒について、5 0 /分、1 0 0 から 6 0 0 まで昇温させ、以下の表 2 の組成及び流量のガスを流通させることで、熱耐久処理前、熱耐久処理 1 後、及び熱耐久処理 2 後の N O 浄化率を、それぞれ測定した。

50

【 0 0 4 8 】

【 表 2 】

表 2

ガス組成	O ₂ : 0. 53%、NO : 0. 33%、CO : 0. 52%、 C ₃ H ₆ : 3000 ppmC、H ₂ O : 3%、CO ₂ : 14%、 N ₂ : バランス
ガス流量 (l / 分)	15

【 0 0 4 9 】

(測定結果)

図 2 は、実施例 1 - 1、実施例 1 - 2、及び比較例 1 の排ガス浄化触媒の熱耐久処理 1 後の NO_x 浄化性能を示すグラフである。

10

【 0 0 5 0 】

図 2 のように、熱耐久処理 1 後において、実施例 1 - 1 及び実施例 1 - 2 の排ガス浄化触媒は、比較例 1 の排ガス浄化触媒よりも高い NO_x 浄化性能を有していた。

【 0 0 5 1 】

《 実施例 2 - 1、実施例 2 - 2、比較例 2 - 1、及び比較例 2 - 2 》

下の表 3 の組成等になるように、Pt 及び Y の組成を変え、かつ担体をアルミナに変えたことを除いて、実施例 1 - 1 と同様にして、実施例 2 - 1、実施例 2 - 2、比較例 2 - 1、及び比較例 2 - 2 の排ガス浄化触媒を得た。

20

【 0 0 5 2 】

【 表 3 】

表 3

例	Pt (質量%)	Y (質量%)	担体粒子
比較例 2 - 1	1. 3	0	アルミナ
比較例 2 - 2	0. 2	0	アルミナ
実施例 2 - 1	0. 2	2. 0	アルミナ
実施例 2 - 2	0. 2	6. 0	アルミナ

【 0 0 5 3 】

得られた各排ガス浄化触媒に対して、実施例 1 - 1 の排ガス浄化触媒に対して行ったものと同様の熱耐久処理 1 及び熱耐久処理 2 を行った。

【 0 0 5 4 】

そして、熱耐久処理前、熱耐久処理 1 後、及び熱耐久処理 2 後の各排ガス浄化触媒の Pt 粒子の平均粒子径、並びに NO_x 浄化率、CO 浄化率、及び C₃H₆ 浄化率を、それぞれ測定した。なお、NO_x 浄化率は、実施例 1 - 1 の排ガス浄化触媒に対して行ったものと同様の方法により測定した。CO 浄化率、及び C₃H₆ 浄化率は、NO_x 浄化率の測定方法と同様にして測定した。

40

【 0 0 5 5 】

NO_x 浄化率、CO 浄化率、及び C₃H₆ 浄化率の測定結果

測定結果は、図 3 A ~ C、図 4 A ~ C、及び図 5 A ~ C に示すとおりである。

【 0 0 5 6 】

図 3 A ~ C は、それぞれ実施例 2 - 1、実施例 2 - 2、比較例 2 - 1、及び比較例 2 - 2 の排ガス浄化触媒の熱耐久処理前 (初期) の NO_x 浄化率 (図 3 A)、CO 浄化率 (図 3 B)、及び C₃H₆ 浄化率 (図 3 C) を示すグラフである。

【 0 0 5 7 】

図 3 A ~ C のとおり、熱耐久処理前において、実施例 2 - 1 及び実施例 2 - 2 は、比較

50

例 2 - 2 (実施例 2 - 1 及び 2 - 2 と同じ Pt 量を含むが、Y 成分を含まない例) とほぼ同様の排ガス浄化性能を示した。

【 0 0 5 8 】

図 4 A ~ C は、それぞれ実施例 2 - 1、実施例 2 - 2、比較例 2 - 1、及び比較例 2 - 2 の排ガス浄化触媒の熱耐久処理 1 後の NO_x 浄化率 (図 4 A)、CO 浄化率 (図 4 B)、及び C₃H₆ 浄化率 (図 4 C) を示すグラフである。また、図 5 A ~ C は、それぞれ実施例 2 - 1、実施例 2 - 2、比較例 2 - 1、及び比較例 2 - 2 の排ガス浄化触媒の熱耐久処理 2 後の NO_x 浄化率 (図 5 A)、CO 浄化率 (図 5 B)、及び C₃H₆ 浄化率 (図 5 C) を示すグラフである。

【 0 0 5 9 】

図 4 A ~ C 及び図 5 A ~ C に示すように、比較例 2 - 1 及び比較例 2 - 2 の排ガス浄化触媒 (Y を含まない例) は、熱耐久処理 1 及び 2 後において、排ガス浄化性能が大きく低下した。これに対して、実施例 2 - 1 及び実施例 2 - 2 (Y を含む例) の排ガス浄化触媒は、熱耐久処理 1 及び 2 後においても、排ガス浄化性能の大きな低下は見られなかった。特に、熱耐久処理 2 後において、実施例 2 - 1 及び 2 - 2 (Y を含む例) は、Pt の含有量が約 6 倍である比較例 2 - 1 と同等の排ガス浄化性能を示した。

【 0 0 6 0 】

《実施例 3 - 1、実施例 3 - 2、及び比較例 3》

下の表 4 の組成等になるように、Pt の量を変え、かつ Y を Nd に、担体粉末を CeO₂ - ZrO₂ に変えたことを除いて、実施例 1 - 1 と同様にして、実施例 3 - 1、実施例 3 - 2、及び比較例 3 の排ガス浄化触媒を得た。また、得られた各排ガス浄化触媒に対して、実施例 1 - 1 の排ガス浄化触媒に対して行ったものと同様の熱耐久処理 1 及び熱耐久処理 2 を行った。そして、実施例 2 - 1 の排ガス浄化触媒に対して行ったものと同様にして、熱耐久処理前、熱耐久処理 1 後、及び熱耐久処理 2 後の各排ガス浄化触媒の Pt 粒子の平均粒子径を測定した。さらに、実施例 1 - 1 の排ガス浄化触媒に対して行ったものと同様にして、各排ガス浄化触媒の NO_x 浄化率を測定した。

【 0 0 6 1 】

Pt 粒子の平均粒子径の測定結果

熱耐久処理前において、実施例 3 - 1 及び 3 - 2 の排ガス浄化触媒の Pt 粒子の平均粒子径 (実施例 3 - 1 : 2 . 2 nm、実施例 3 - 2 : 4 . 3 nm) は、比較例 3 のもの (2 . 0 nm) よりも大きかった。しかしながら、熱耐久処理 1 後では、実施例 3 - 1 及び 3 - 2 の排ガス浄化触媒の Pt 粒子の平均粒子径 (実施例 3 - 1 : 7 . 2 nm、実施例 3 - 2 : 8 . 6 nm) は、比較例 3 のもの (9 . 3 nm) よりも小さかった。また、熱耐久処理 2 後では、実施例 3 - 2 の排ガス浄化触媒の Pt 粒子の平均粒子径 (1 0 1 . 4 nm) は、比較例 3 のもの (1 4 7 . 0 nm) よりも小さかった。

【 0 0 6 2 】

NO_x 浄化率の測定結果

実施例 3 - 1、実施例 3 - 2、及び比較例 3 の排ガス浄化触媒の NO_x 浄化性能を測定した結果を、図 6 A ~ C に示した。

【 0 0 6 3 】

図 6 A ~ C は、それぞれ実施例 3 - 1、実施例 3 - 2、及び比較例 3 の排ガス浄化触媒の、熱耐久処理前 (図 6 A)、熱耐久処理 1 後 (図 6 B)、及び熱耐久処理 2 後 (図 6 C) の NO_x 浄化性能を示すグラフである。

【 0 0 6 4 】

図 6 A のように、熱耐久処理 1 後では、実施例 3 - 1、及び実施例 3 - 2 の排ガス浄化触媒の NO_x 浄化性能は、比較例 3 のものよりも低かった。しかしながら、図 6 B 及び図 6 C に示すように、熱耐久処理 1 後及び熱耐久処理 2 後では、実施例 3 - 1、及び実施例 3 - 2 の排ガス浄化触媒の NO_x 浄化性能は、比較例 3 のものに近づき、特に、実施例 3 - 2 の排ガス浄化触媒の NO_x 浄化性能は、比較例 3 のものよりも高くなった。

【 0 0 6 5 】

10

20

30

40

50

《実施例 4 - 1、実施例 4 - 2、及び比較例 4》

下の表 4 の組成等になるように、R h の量を変え、かつ Y を N d に変えたことを除いて、実施例 1 - 1 と同様にして、実施例 4 - 1、実施例 4 - 2、及び比較例 4 の排ガス浄化触媒を得た。また、得られた各排ガス浄化触媒に対して、実施例 1 - 1 の排ガス浄化触媒に対して行ったものと同様にして、熱耐久処理 1 及び熱耐久処理 2 を行った。そして、実施例 1 - 1 の排ガス浄化触媒に対して行ったものと同様にして、熱耐久処理 2 後の各排ガス浄化触媒の NO_x 浄化率を測定した。なお、表 4 において、排ガス浄化触媒の R h 及び N d の含有率は、狙い値である。

【 0 0 6 6 】

【表 4】

表 4

例	R h (質量%)	N d (質量%)	担体粒子
比較例 4	1. 0	0	アルミナ
実施例 4 - 1	1. 0	1 0	アルミナ
実施例 4 - 2	1. 0	3 0	アルミナ

10

【 0 0 6 7 】

NO_x 浄化率の測定結果

図 7 A は、熱耐久処理前の実施例 4 - 1、実施例 4 - 2、及び比較例 4 の排ガス浄化触媒の NO_x 浄化率を示すグラフであり、図 7 B は、熱耐久処理 2 後の実施例 4 - 1、実施例 4 - 2、及び比較例 4 の排ガス浄化触媒の NO_x 浄化率を示すグラフである。

20

【 0 0 6 8 】

図 7 A のように、熱耐久処理前には、実施例 4 - 1、及び実施例 4 - 2 の排ガス浄化触媒の NO_x 浄化性能は、比較例 4 の排ガス浄化触媒よりも低かった。しかしながら、図 7 B のように、熱耐久処理 2 後において、実施例 4 - 1 及び実施例 4 - 2 の排ガス浄化触媒は、比較例 4 の排ガス浄化触媒よりも高い NO_x 浄化性能を有していた。

【 0 0 6 9 】

《参考例 1 及び 2》

実施例 1 - 1 の排ガス浄化触媒を得た方法を参考にして、P t のみが担持された排ガス浄化触媒（参考例 1）及び P t 及び N d₂O₃ が担持された排ガス浄化触媒（参考例 2）を得た。また、得られた各排ガス浄化触媒に対して、実施例 1 - 1 の排ガス浄化触媒に対して行ったものと同様の熱耐久処理 1 及び熱耐久処理 2 を行った。そして、参考例 2 及び 3 の排ガス浄化触媒中の P t 粒子の平均粒子径を測定した。P t 粒子の平均粒子径の測定には、実施例 2 - 1 の排ガス浄化触媒の P t 粒子の平均粒子径の測定と同様にして、CO パルス法により、CO 吸着量を測定し、P t 粒子の平均粒子径を測定した。

30

【 0 0 7 0 】

測定結果は、以下の表 5 に記載のとおりである。

【 0 0 7 1 】

【表 5】

表 5

例	構成	P t 粒子の平均粒子径 (nm)		
		熱耐久処理前	熱耐久処理 1 後	熱耐久処理 2 後
参考例 1	P t のみ	2. 0	9. 3	1 4 7. 0
参考例 2	P t 及び N d ₂ O ₃	1 6. 0	3 7. 7	—

40

【 0 0 7 2 】

参考例 1 の排ガス浄化触媒の P t 粒子の平均粒子径は、熱耐久処理前には 2 . 0 nm で

50

あったのに対して、熱耐久処理 1 後では、9.3 nm にまで増加し、熱耐久処理 2 後には、147 nm にまで増加した。

【0073】

他方、参考例 2 の排ガス浄化触媒の Pt 粒子の平均粒子径は、熱耐久処理前には 16 nm であったのに対して、熱耐久処理 1 後では、37.7 nm にまで増加した。熱耐久処理 2 後には、CO が吸着せず、平均粒子径を測定することができなかった。これは、熱耐久処理 2 後に Pt 粒子が大きくなりすぎたためと考えられる。

【0074】

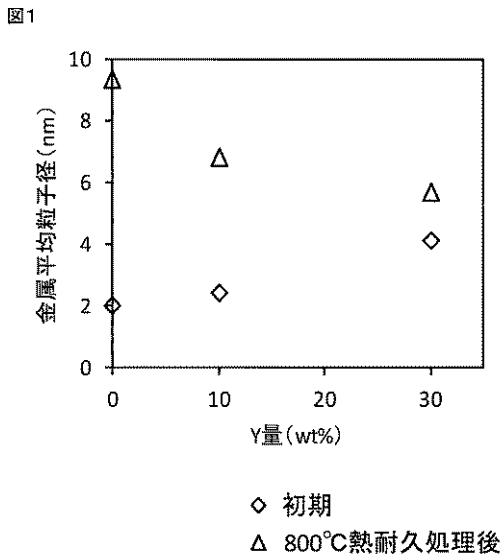
参考例 2 の排ガス浄化触媒の Pt 粒子の平均粒子径は、熱耐久処理前、熱耐久処理 1 後、及び熱耐久処理 2 後のいずれにおいても参考例 1 の排ガス浄化触媒の Pt 粒子の平均粒子径よりも大きかった。

10

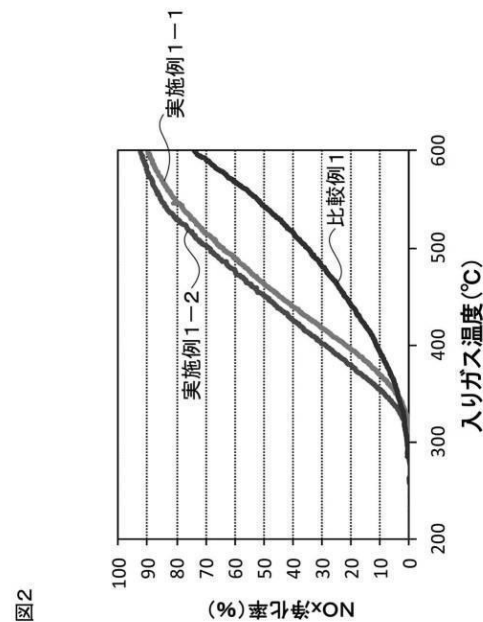
【0075】

したがって、希土類酸化物担体上に貴金属を担持しても、シタリング抑制効果が得られないと言える。

【図 1】

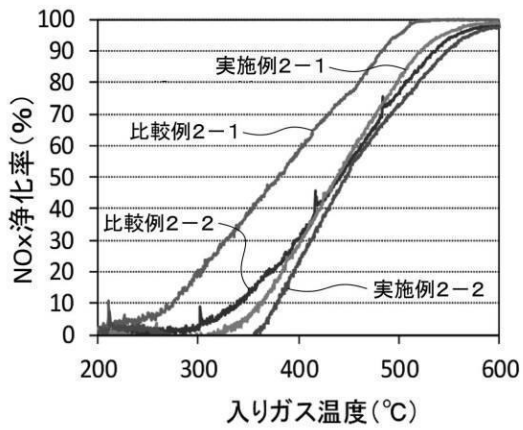


【図 2】



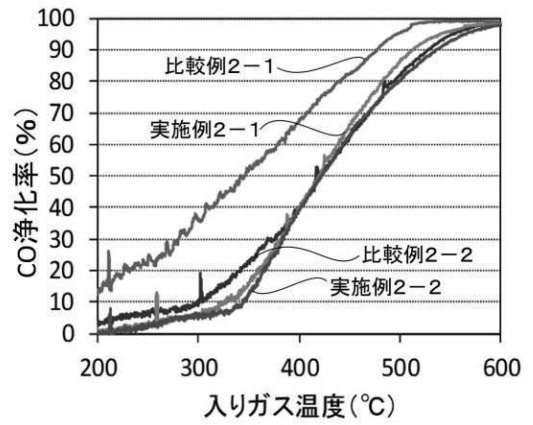
【 図 3 A 】

図3A



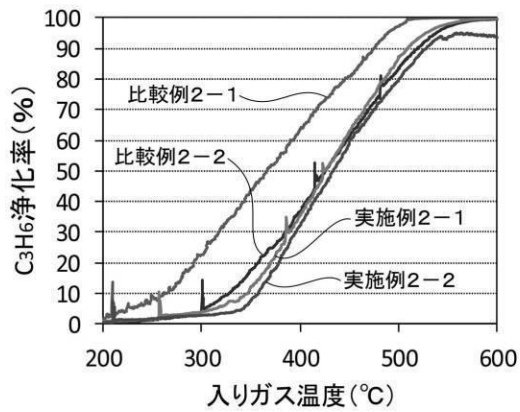
【 図 3 B 】

図3B



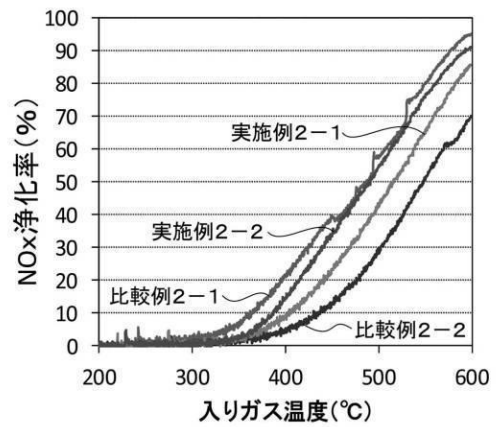
【 図 3 C 】

図3C



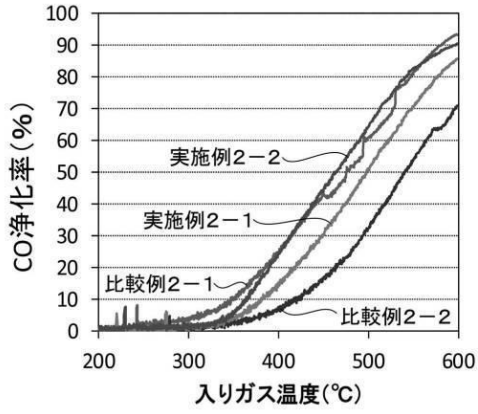
【 図 4 A 】

図4A



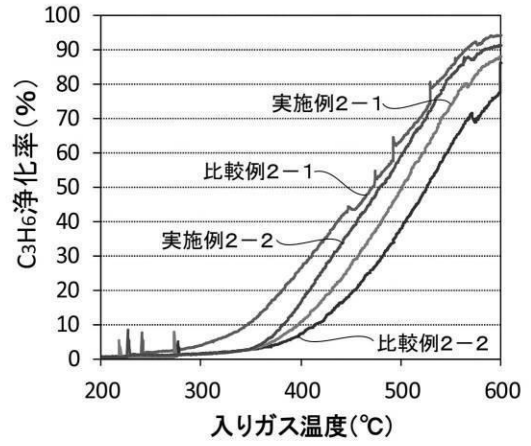
【 図 4 B 】

図4B



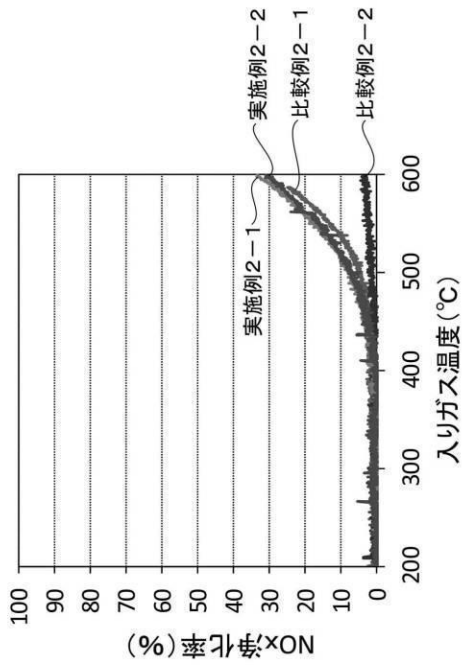
【 図 4 C 】

図4C



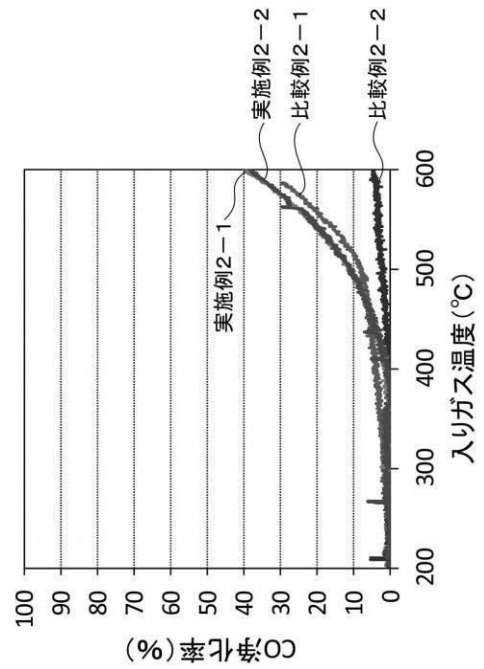
【 図 5 A 】

図5A



【 図 5 B 】

図5B



【 図 5 C 】

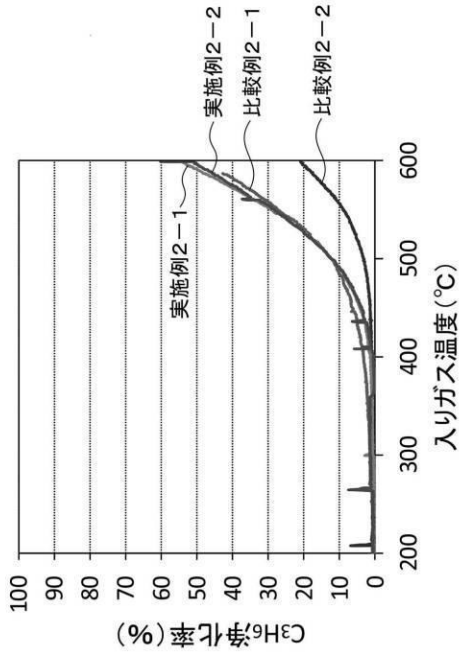
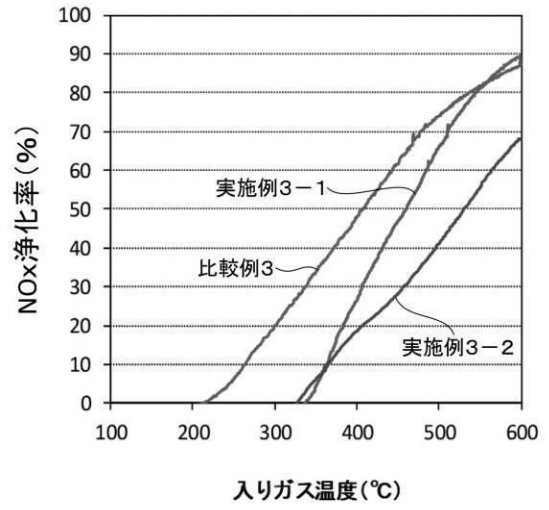


図5C

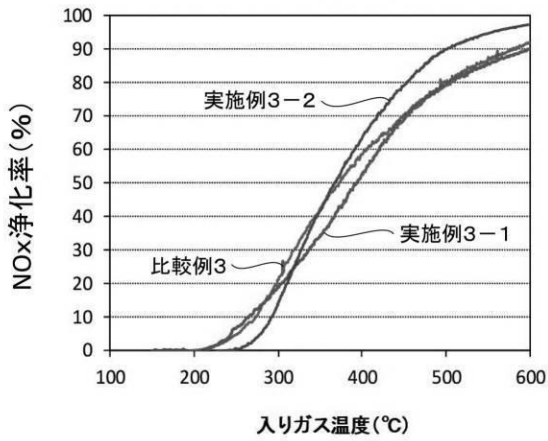
【 図 6 A 】

図6A



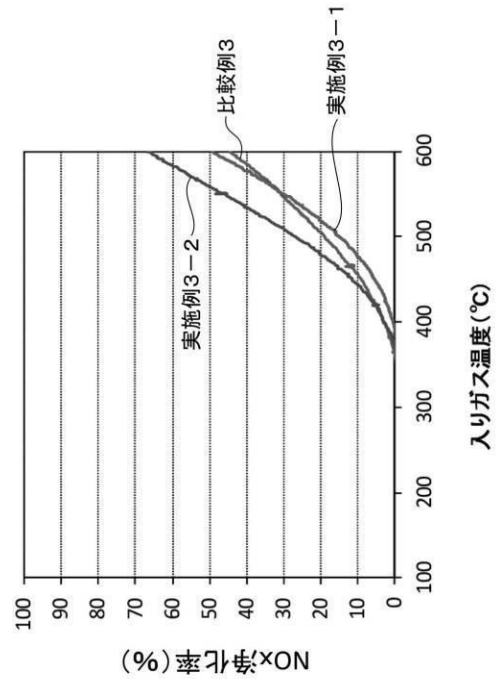
【 図 6 B 】

図6B



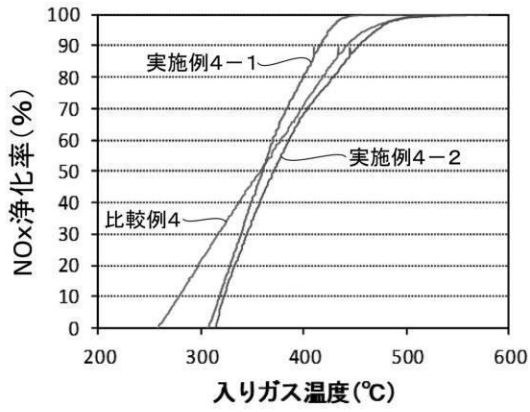
【 図 6 C 】

図6C



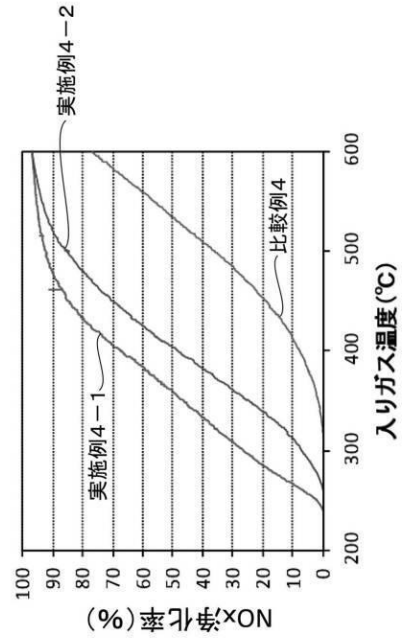
【 図 7 A 】

図7A



【 図 7 B 】

図7B



フロントページの続き

(74)代理人 100123593

弁理士 関根 宣夫

(72)発明者 兒玉 智己

愛知県豊田市トヨタ町 1 番地 トヨタ自動車株式会社内

(72)発明者 仲 智美

愛知県豊田市トヨタ町 1 番地 トヨタ自動車株式会社内

(72)発明者 鳥本 司

愛知県名古屋市千種区不老町 1 番 国立大学法人名古屋大学内

(72)発明者 柳 田 恵

愛知県名古屋市千種区不老町 1 番 国立大学法人名古屋大学内

F ターム(参考) 4D148 AA06 AA13 AA18 AB01 AB02 AB08 AB09 BA03X BA06Y BA07Y
BA08X BA18Y BA19X BA30X BA33Y BA41X BA42X BA50X DA03 DA11
4G169 AA03 AA08 BA01B BA05B BB02A BB02B BB04B BB06B BC40A BC40B
BC43B BC44B BC71A BC71B BC75A BC75B CA03 CA09 CD05 DA05
EA02X EB18Y FA02 FB14 FB20 FB57 FC08