(19)日本国特許庁(JP)　(12)公表特許公報(A)　(11)公表番号
特表2025-505487
(P2025-505487A)
(43)公表日　令和7年2月28日(2025.2.28)

(51)国際特許分類			FI			テーマコード（参考）
Ｂ０１Ｊ	*23/34*	*(2006.01)*	Ｂ０１Ｊ	23/34	Ａ	４Ｄ１４８
Ｂ０１Ｊ	*35/53*	*(2024.01)*	Ｂ０１Ｊ	35/53	ＺＡＢ	４Ｇ１６９
Ｂ０１Ｊ	*37/04*	*(2006.01)*	Ｂ０１Ｊ	37/04	１０２	
Ｂ０１Ｊ	*37/08*	*(2006.01)*	Ｂ０１Ｊ	37/08		
Ｂ０１Ｊ	*37/00*	*(2006.01)*	Ｂ０１Ｊ	37/00	Ｆ	

審査請求　未請求　予備審査請求　未請求　（全43頁）　最終頁に続く

(21)出願番号　特願2024-531554(P2024-531554)
(86)(22)出願日　令和5年1月24日(2023.1.24)
(85)翻訳文提出日　令和6年5月27日(2024.5.27)
(86)国際出願番号　PCT/GB2023/050151
(87)国際公開番号　WO2023/148473
(87)国際公開日　令和5年8月10日(2023.8.10)
(31)優先権主張番号　63/267,523
(32)優先日　令和4年2月3日(2022.2.3)
(33)優先権主張国・地域又は機関
米国(US)
(81)指定国・地域　AP(BW,CV,GH,GM,KE,LR,LS,MW,MZ,NA,RW,SD,SL,ST,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,RU,TJ,TM),EP(AL,AT,BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR,GB,GR,HR,HU,IE,IS,IT,LT,LU,LV
最終頁に続く

(71)出願人　590004718
ジョンソン、マッセイ、パブリック、リミテッド、カンパニー
ＪＯＨＮＳＯＮ　ＭＡＴＴＨＥＹ　ＰＵＢＬＩＣ　ＬＩＭＩＴＥＤ　ＣＯＭＰＡＮＹ
イギリス国ロンドン、ファリドン、ストリート、２５、フィフス、フロア
(74)代理人　100145403
弁理士　山尾 憲人
(74)代理人　100221501
弁理士　式見 真行
(74)代理人　110002848
弁理士法人ＮＩＰ＆ＳＢＰＪ国際特許事務所
(72)発明者　フィッシャー、ジャネット
最終頁に続く

(54)【発明の名称】　ガソリン排気ガス用途のための表面改質セリアージルコニア混合酸化物化合物

(57)【要約】
セリアージルコニア混合酸化物を含む組成物が提供され、セリアージルコニア混合酸化物は、式（Ｉ）のペロブスカイト型化合物で表面改質されており、式（Ｉ）は、$A_{x-y}A'_yB_{1-z}B'_zO_3$によって定義され、式中、Ａは、Ｌｉ、Ｎａ、Ｋ、Ｃｓ、Ｍｇ、Ｓｒ、Ｂａ、Ｃａ、Ｙ、Ｌａ、Ｃｅ、Ｐｒ、Ｎｄ、及びＧｄからなる群から選択される金属のイオンであり、Ａ’は、Ｌｉ、Ｎａ、Ｋ、Ｃｓ、Ｍｇ、Ｓｒ、Ｂａ、Ｃａ、Ｙ、Ｌａ、Ｃｅ、Ｐｒ、Ｎｄ、及びＧｄからなる群から選択される金属のイオンであり、Ｂは、Ｃｕ、Ｍｎ、Ｍｏ、Ｃｏ、Ｆｅ、Ｎｉ、Ｃｒ、Ｔｉ、Ｚｒ、Ａｌ、Ｇａ、Ｓｃ、Ｎｂ、Ｖ、Ｗ、Ｂｉ、Ｚｎ、Ｓｎ、Ｐｔ、Ｒｈ、Ｐｄ、Ｒｕ、Ａｕ、Ａｇ、及びＩｒからなる群から選択される金属のイオンであり、Ｂ’は、Ｃｕ、Ｍｎ、Ｍｏ、Ｃｏ、Ｆｅ、Ｎｉ、Ｃｒ、Ｔｉ、Ｚｒ、Ａｌ、Ｇａ、Ｓｃ、Ｎｂ、Ｖ、Ｗ、Ｂｉ、Ｚｎ、Ｓｎ、Ｐｔ、Ｒｈ、Ｐｄ、Ｒｕ、Ａｕ、Ａｇ、及びＩｒからなる群から選択される金属のイオンであり、ｘは、０．７～１であり、ｙは、０～０．５であり、ｚは、０～０．５である。

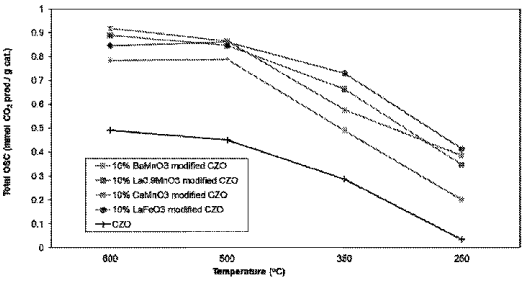


FIG. 3

【特許請求の範囲】
【請求項１】
セリア－ジルコニア混合酸化物を含む組成物であって、前記セリア－ジルコニア混合酸化物は、式（Ｉ）のペロブスカイト型化合物で表面改質されており、
式（Ｉ）は、$A_{x-y}A'_yB_{1-z}B'_zO_3$によって定義され、式中、
Ａは、Ｌｉ、Ｎａ、Ｋ、Ｃｓ、Ｍｇ、Ｓｒ、Ｂａ、Ｃａ、Ｙ、Ｌａ、Ｃｅ、Ｐｒ、Ｎｄ、及びＧｄからなる群から選択される金属のイオンであり、
Ａ’は、Ｌｉ、Ｎａ、Ｋ、Ｃｓ、Ｍｇ、Ｓｒ、Ｂａ、Ｃａ、Ｙ、Ｌａ、Ｃｅ、Ｐｒ、Ｎｄ、及びＧｄからなる群から選択される金属のイオンであり、
Ｂは、Ｃｕ、Ｍｎ、Ｍｏ、Ｃｏ、Ｆｅ、Ｎｉ、Ｃｒ、Ｔｉ、Ｚｒ、Ａｌ、Ｇａ、Ｓｃ、Ｎｂ、Ｖ、Ｗ、Ｂｉ、Ｚｎ、Ｓｎ、Ｐｔ、Ｒｈ、Ｐｄ、Ｒｕ、Ａｕ、Ａｇ、及びＩｒからなる群から選択される金属のイオンであり、
Ｂ’は、Ｃｕ、Ｍｎ、Ｍｏ、Ｃｏ、Ｆｅ、Ｎｉ、Ｃｒ、Ｔｉ、Ｚｒ、Ａｌ、Ｇａ、Ｓｃ、Ｎｂ、Ｖ、Ｗ、Ｂｉ、Ｚｎ、Ｓｎ、Ｐｔ、Ｒｈ、Ｐｄ、Ｒｕ、Ａｕ、Ａｇ、及びＩｒからなる群から選択される金属のイオンであり、
ｘは、０．７～１であり、
ｙは、０～０．５であり、
ｚは、０～０．５である、組成物。
【請求項２】
Ａ及び／又はＡ’は、Ｃａ、Ｍｇ、Ｂａ、Ｃａ、Ｙ、Ｌａ、Ｓｒ、Ｎｄ、Ｃｅ及びＧｄからなる群から選択される金属のイオンである、請求項１に記載の組成物。
【請求項３】
Ａ及び／又はＡ’は、Ｃａ、Ｂａ、Ｌａ及びＳｒからなる群から選択される金属のイオンである、請求項２に記載の組成物。
【請求項４】
Ｂ及び／又はＢ’は、Ｍｎ、Ｃｏ、Ｆｅ、Ｚｒ及びＮｉからなる群から選択される金属のイオンである、請求項１～３のいずれか一項に記載の組成物。
【請求項５】
Ｂ及び／又はＢ’は、Ｍｎ、Ｚｒ、及びＦｅからなる群から選択される金属のイオンである、請求項１～４のいずれか一項に記載の組成物。
【請求項６】
ｘは、０．８～１である、請求項１～５のいずれか一項に記載の組成物。
【請求項７】
ｙは、０～０．３である、請求項１～６のいずれか一項に記載の組成物。
【請求項８】
ｚは、０～０．４である、請求項１～７のいずれか一項に記載の組成物。
【請求項９】
ｙ＞０である、請求項１～８のいずれか一項に記載の組成物。
【請求項１０】
ｚ＞０である、請求項１～９のいずれか一項に記載の組成物。
【請求項１１】
ｚは、０である、請求項１～９のいずれか一項に記載の組成物。
【請求項１２】
ｙは、０である、請求項１～８、１０及び１１のいずれか一項に記載の組成物。
【請求項１３】
ｙ＝ｚ＝０である、請求項１～８のいずれか一項に記載の組成物。
【請求項１４】
Ａは、Ｌａであり、Ｂは、Ｍｎである、請求項１３に記載の組成物。
【請求項１５】
Ａは、Ｃａであり、Ｂは、Ｍｎである、請求項１３に記載の組成物。

【請求項１６】
Ａは、Ｌａであり、Ｂは、Ｆｅである、請求項１３に記載の組成物。
【請求項１７】
Ａは、Ｂａであり、Ｂは、Ｍｎである、請求項１３に記載の組成物。
【請求項１８】
Ａは、Ｓｒであり、Ｂは、Ｍｎである、請求項１３に記載の組成物。
【請求項１９】
Ａは、Ｂａであり、Ｂは、Ｆｅである、請求項１３に記載の組成物。
【請求項２０】
Ａは、Ｃａであり、Ｂは、Ｆｅである、請求項１３に記載の組成物。
【請求項２１】
Ａは、Ｓｒであり、Ｂは、Ｆｅである、請求項１３に記載の組成物。
【請求項２２】
ｘは、１である、請求項１～２１のいずれか一項に記載の組成物。
【請求項２３】
前記セリア－ジルコニア混合酸化物は、ドープされている、請求項１～２２のいずれか一項に記載の組成物。
【請求項２４】
前記セリア－ジルコニア混合酸化物は、Ｌａ、Ｂａ、Ｓｒ、Ｍｇ、Ｍｎ、Ｙ、Ｎｄ、Ｐｒ、Ｔｉ、Ｆｅ、Ｃｕ、Ｃｏ、Ｚｎ、Ｓｉ、Ａｌ及びＮｉ、好ましくはＬａ、Ｙ、Ｎｄ及びＰｒのうちの１つ以上の酸化物でドープされている、請求項２３に記載の組成物。
【請求項２５】
前記組成物は、前記ペロブスカイト型化合物及び前記セリア－ジルコニア混合酸化物の総重量に基づいて、１～５０重量％、好ましくは５～３０重量％の前記ペロブスカイト型化合物を含む、請求項１～２４のいずれか一項に記載の組成物。
【請求項２６】
前記セリア－ジルコニア混合酸化物は、式（Ｉ）の混合酸化物複合材料で更に表面改質されている、請求項１～２５のいずれか一項に記載の組成物。
【請求項２７】
セリア－ジルコニア混合酸化物を含む組成物を製造する方法であって、前記セリア－ジルコニア混合酸化物は、式（Ｉ）のペロブスカイト型化合物で表面改質されており、
式（Ｉ）は、$A_{x-y}A'_yB_{1-z}B'_zO_3$によって定義され、式中、
Ａは、Ｌｉ、Ｎａ、Ｋ、Ｃｓ、Ｍｇ、Ｓｒ、Ｂａ、Ｃａ、Ｙ、Ｌａ、Ｃｅ、Ｐｒ、Ｎｄ、及びＧｄからなる群から選択される金属のイオンであり、
Ａ’は、Ｌｉ、Ｎａ、Ｋ、Ｃｓ、Ｍｇ、Ｓｒ、Ｂａ、Ｃａ、Ｙ、Ｌａ、Ｃｅ、Ｐｒ、Ｎｄ、及びＧｄからなる群から選択される金属のイオンであり、
Ｂは、Ｃｕ、Ｍｎ、Ｍｏ、Ｃｏ、Ｆｅ、Ｎｉ、Ｃｒ、Ｔｉ、Ｚｒ、Ａｌ、Ｇａ、Ｓｃ、Ｎｂ、Ｖ、Ｗ、Ｂｉ、Ｚｎ、Ｓｎ、Ｐｔ、Ｒｈ、Ｐｄ、Ｒｕ、Ａｕ、Ａｇ、及びＩｒからなる群から選択される金属のイオンであり、
Ｂ’は、Ｃｕ、Ｍｎ、Ｍｏ、Ｃｏ、Ｆｅ、Ｎｉ、Ｃｒ、Ｔｉ、Ｚｒ、Ａｌ、Ｇａ、Ｓｃ、Ｎｂ、Ｖ、Ｗ、Ｂｉ、Ｚｎ、Ｓｎ、Ｐｔ、Ｒｈ、Ｐｄ、Ｒｕ、Ａｕ、Ａｇ、及びＩｒからなる群から選択される金属のイオンであり、
ｘは、０．７～１であり、
ｙは、０～０．５であり、
ｚは、０～０．５であり、前記方法は、
有機酸、水、Ａの１つ以上の塩、Ｂの１つ以上の塩、並びに任意選択的にＡ’の１つ以上の塩及び／又はＢ’の１つ以上の塩を含む溶液を提供することと、
前記溶液をセリア－ジルコニア混合酸化物と接触させてスラリーを形成することと、
前記スラリーを加熱することと、を含む、方法。
【請求項２８】

前記溶液は、有機溶媒、好ましくはエチレングリコールを更に含む、請求項２７に記載の方法。
【請求項２９】
前記スラリーを加熱することは、前記スラリーを１５０～３５０℃の温度に加熱してゲルを形成する第１の工程を含む、請求項２７又は２８に記載の方法。
【請求項３０】
前記スラリーを加熱することは、好ましくは請求項２９に記載の加熱工程の後にか焼を含む、請求項２７～２９のいずれか一項に記載の方法。
【請求項３１】
前記か焼は、３００～５００℃の温度で１～１０時間、好ましくは３～６時間加熱することを含む、請求項３０に記載の方法。
【請求項３２】
前記か焼は、６００～１０００℃の温度で１～８時間、好ましくは２～５時間加熱することを含む、請求項３０に記載の方法。
【請求項３３】
前記か焼は、３００～５００℃の温度で１～１０時間、好ましくは３～６時間加熱することを含む第１のか焼工程を含み、前記第１のか焼工程の後、６００～１０００℃の温度で１～８時間、好ましくは２～５時間加熱することを含む第２のか焼工程が続く、請求項３０に記載の方法。
【請求項３４】
前記有機酸は、クエン酸を含む、請求項２７～３３のいずれか一項に記載の方法。
【請求項３５】
前記組成物は、請求項１～２６のいずれか一項に記載されている、請求項２７～３４のいずれか一項に記載の方法。
【請求項３６】
請求項２７～３５のいずれか一項に記載の方法によって得られる又は得ることができる、組成物。
【請求項３７】
セリア－ジルコニア混合酸化物を含む組成物を製造する方法であって、前記セリア－ジルコニア混合酸化物は、式（Ｉ）のペロブスカイト型化合物で表面改質されており、
式（Ｉ）は、$A_{x-y}A'_yB_{1-z}B'_zO_3$によって定義され、式中、
Ａは、Ｌｉ、Ｎａ、Ｋ、Ｃｓ、Ｍｇ、Ｓｒ、Ｂａ、Ｃａ、Ｙ、Ｌａ、Ｃｅ、Ｐｒ、Ｎｄ、及びＧｄからなる群から選択される金属のイオンであり、
Ａ’は、Ｌｉ、Ｎａ、Ｋ、Ｃｓ、Ｍｇ、Ｓｒ、Ｂａ、Ｃａ、Ｙ、Ｌａ、Ｃｅ、Ｐｒ、Ｎｄ、及びＧｄからなる群から選択される金属のイオンであり、
Ｂは、Ｃｕ、Ｍｎ、Ｍｏ、Ｃｏ、Ｆｅ、Ｎｉ、Ｃｒ、Ｔｉ、Ｚｒ、Ａｌ、Ｇａ、Ｓｃ、Ｎｂ、Ｖ、Ｗ、Ｂｉ、Ｚｎ、Ｓｎ、Ｐｔ、Ｒｈ、Ｐｄ、Ｒｕ、Ａｕ、Ａｇ、及びＩｒからなる群から選択される金属のイオンであり、
Ｂ’は、Ｃｕ、Ｍｎ、Ｍｏ、Ｃｏ、Ｆｅ、Ｎｉ、Ｃｒ、Ｔｉ、Ｚｒ、Ａｌ、Ｇａ、Ｓｃ、Ｎｂ、Ｖ、Ｗ、Ｂｉ、Ｚｎ、Ｓｎ、Ｐｔ、Ｒｈ、Ｐｄ、Ｒｕ、Ａｕ、Ａｇ、及びＩｒからなる群から選択される金属のイオンであり、
ｘは、０．７～１であり、
ｙは、０～０．５であり、
ｚは、０～０．５であり、前記方法は、
Ａの１つ以上の塩、Ｂの１つ以上の塩、並びに任意選択的にＡ’の１つ以上の塩及び／又はＢ’の１つ以上の塩を使用して、セリア－ジルコニア混合酸化物をＡ、Ｂ、並びに任意選択的にＡ’及び／又はＢ’と初期湿潤含浸によって接触させて、含浸セリア－ジルコニア混合酸化物を形成することと、
前記含浸セリア－ジルコニア混合酸化物を加熱することと、を含む、方法。
【請求項３８】

前記含浸セリア－ジルコニア混合酸化物を加熱することは、前記含浸セリア－ジルコニア混合酸化物を５０～１５０℃の温度で１時間～２４時間、好ましくは６時間～１２時間乾燥させる第１の工程を含む、請求項３７に記載の方法。

【請求項３９】

前記含浸セリア－ジルコニア混合酸化物を加熱することは、好ましくは請求項３８に記載の加熱工程の後にか焼を含む、請求項３７又は請求項３８に記載の方法。

【請求項４０】

前記か焼は、３００～５００℃の温度で１～１０時間、好ましくは３～６時間加熱することを含む、請求項３９に記載の方法。

【請求項４１】

前記か焼は、６００～１０００℃の温度で１～８時間、好ましくは２～５時間加熱することを含む、請求項３９に記載の方法。

【請求項４２】

前記か焼は、３００～５００℃の温度で１～１０時間、好ましくは３～６時間加熱することを含む第１のか焼工程を含み、前記第１のか焼工程の後、６００～１０００℃の温度で１～８時間、好ましくは２～５時間加熱することを含む第２のか焼工程が続く、請求項３９に記載の方法。

【請求項４３】

前記組成物は、請求項１～２６のいずれか一項に記載されている、請求項３７～４２のいずれか一項に記載の方法。

【請求項４４】

請求項３７～４３のいずれか一項に記載の方法によって得られる又は得ることができる、組成物。

【請求項４５】

セリア－ジルコニア混合酸化物を含む組成物を製造する方法であって、前記セリア－ジルコニア混合酸化物は、式（Ｉ）のペロブスカイト型化合物で表面改質されており、

式（Ｉ）は、$A_{x-y}A'_yB_{1-z}B'_zO_3$によって定義され、式中、

Ａは、Ｌｉ、Ｎａ、Ｋ、Ｃｓ、Ｍｇ、Ｓｒ、Ｂａ、Ｃａ、Ｙ、Ｌａ、Ｃｅ、Ｐｒ、Ｎｄ、及びＧｄからなる群から選択される金属のイオンであり、

Ａ’は、Ｌｉ、Ｎａ、Ｋ、Ｃｓ、Ｍｇ、Ｓｒ、Ｂａ、Ｃａ、Ｙ、Ｌａ、Ｃｅ、Ｐｒ、Ｎｄ、及びＧｄからなる群から選択される金属のイオンであり、

Ｂは、Ｃｕ、Ｍｎ、Ｍｏ、Ｃｏ、Ｆｅ、Ｎｉ、Ｃｒ、Ｔｉ、Ｚｒ、Ａｌ、Ｇａ、Ｓｃ、Ｎｂ、Ｖ、Ｗ、Ｂｉ、Ｚｎ、Ｓｎ、Ｐｔ、Ｒｈ、Ｐｄ、Ｒｕ、Ａｕ、Ａｇ、及びＩｒからなる群から選択される金属のイオンであり、

Ｂ’は、Ｃｕ、Ｍｎ、Ｍｏ、Ｃｏ、Ｆｅ、Ｎｉ、Ｃｒ、Ｔｉ、Ｚｒ、Ａｌ、Ｇａ、Ｓｃ、Ｎｂ、Ｖ、Ｗ、Ｂｉ、Ｚｎ、Ｓｎ、Ｐｔ、Ｒｈ、Ｐｄ、Ｒｕ、Ａｕ、Ａｇ、及びＩｒからなる群から選択される金属のイオンであり、

ｘは、０．７～１であり、

ｙは、０～０．５であり、

ｚは、０～０．５であり、前記方法は、

Ａの１つ以上の塩、Ｂの１つ以上の塩、並びに任意選択的にＡ’の１つ以上の塩及び／又はＢ’の１つ以上の塩を含む溶液を提供することと、

前記溶液をセリア－ジルコニア混合酸化物と接触させてスラリーを形成することと、

前記スラリーを噴霧乾燥して噴霧乾燥された粉末を形成することと、

前記噴霧乾燥された粉末を加熱することと、を含む、方法。

【請求項４６】

前記溶液は、水溶液である、請求項４５に記載の方法。

【請求項４７】

前記噴霧乾燥された粉末を加熱することは、か焼を含む、請求項４５又は請求項４６に記載の方法。

【請求項４８】
前記か焼は、３００～５００℃の温度で１～１０時間、好ましくは３～６時間加熱することを含む、請求項４７に記載の方法。
【請求項４９】
前記か焼は、６００～１０００℃の温度で１～８時間、好ましくは２～５時間加熱することを含む、請求項４７に記載の方法。
【請求項５０】
前記か焼は、３００～５００℃の温度で１～１０時間、好ましくは３～６時間加熱することを含む第１のか焼工程を含み、前記第１のか焼工程の後、６００～１０００℃の温度で１～８時間、好ましくは２～５時間加熱することを含む第２のか焼工程が続く、請求項４７に記載の方法。
【請求項５１】
前記噴霧乾燥の入口温度は、１００～３００℃である、請求項４５～５０のいずれか一項に記載の方法。
【請求項５２】
前記組成物は、請求項１～２６のいずれか一項に記載されている、請求項４５～５１のいずれか一項に記載の方法。
【請求項５３】
請求項４５～５２のいずれか一項に記載の方法によって得られる又は得ることができる、組成物。
【請求項５４】
セリア－ジルコニア混合酸化物を含む組成物を製造する方法であって、前記セリア－ジルコニア混合酸化物は、式（Ｉ）のペロブスカイト型化合物で表面改質されており、
式（Ｉ）は、$A_{x-y}A'_yB_{1-z}B'_zO_3$によって定義され、式中、
Ａは、Ｌｉ、Ｎａ、Ｋ、Ｃｓ、Ｍｇ、Ｓｒ、Ｂａ、Ｃａ、Ｙ、Ｌａ、Ｃｅ、Ｐｒ、Ｎｄ、及びＧｄからなる群から選択される金属のイオンであり、
Ａ’は、Ｌｉ、Ｎａ、Ｋ、Ｃｓ、Ｍｇ、Ｓｒ、Ｂａ、Ｃａ、Ｙ、Ｌａ、Ｃｅ、Ｐｒ、Ｎｄ、及びＧｄからなる群から選択される金属のイオンであり、
Ｂは、Ｃｕ、Ｍｎ、Ｍｏ、Ｃｏ、Ｆｅ、Ｎｉ、Ｃｒ、Ｔｉ、Ｚｒ、Ａｌ、Ｇａ、Ｓｃ、Ｎｂ、Ｖ、Ｗ、Ｂｉ、Ｚｎ、Ｓｎ、Ｐｔ、Ｒｈ、Ｐｄ、Ｒｕ、Ａｕ、Ａｇ、及びＩｒからなる群から選択される金属のイオンであり、
Ｂ’は、Ｃｕ、Ｍｎ、Ｍｏ、Ｃｏ、Ｆｅ、Ｎｉ、Ｃｒ、Ｔｉ、Ｚｒ、Ａｌ、Ｇａ、Ｓｃ、Ｎｂ、Ｖ、Ｗ、Ｂｉ、Ｚｎ、Ｓｎ、Ｐｔ、Ｒｈ、Ｐｄ、Ｒｕ、Ａｕ、Ａｇ、及びＩｒからなる群から選択される金属のイオンであり、
ｘは、０．７～１であり、
ｙは、０～０．５であり、
ｚは、０～０．５であり、前記方法は、
Ａの１つ以上の塩、Ｂの１つ以上の塩、並びに任意選択的にＡ’の１つ以上の塩及び／又はＢ’の１つ以上の塩を含む水溶液を提供することと、
前記溶液をセリア－ジルコニア混合酸化物と接触させてスラリーを形成することと、
前記スラリーを塩基と接触させることと、
前記スラリーから固体残留物を回収することと、
前記固体残留物を加熱することと、を含む、方法。
【請求項５５】
前記スラリーを塩基と接触させることは、前記スラリーを、前記塩基を含む溶液と接触させることを含む、請求項５４に記載の方法。
【請求項５６】
前記固体残留物を加熱することは、前記固体残留物を５０～１５０℃の温度で１時間～２４時間、好ましくは６時間～１２時間乾燥させる第１の工程を含む、請求項５４又は５５に記載の方法。

【請求項５７】
前記固体残留物を加熱することは、好ましくは請求項５６に記載の加熱工程の後にか焼を含む、請求項５４～５６のいずれか一項に記載の方法。
【請求項５８】
前記か焼は、３００～５００℃の温度で１～１０時間、好ましくは３～６時間加熱することを含む、請求項５７に記載の方法。
【請求項５９】
前記か焼は、６００～１０００℃の温度で１～８時間、好ましくは２～５時間加熱することを含む、請求項５７に記載の方法。
【請求項６０】
前記か焼は、３００～５００℃の温度で１～１０時間、好ましくは３～６時間加熱することを含む第１のか焼工程を含み、前記第１のか焼工程の後、６００～１０００℃の温度で１～８時間、好ましくは２～５時間加熱することを含む第２のか焼工程が続く、請求項５７に記載の方法。
【請求項６１】
前記塩基は、水酸化アンモニウムを含む、請求項５４～６０のいずれか一項に記載の方法。
【請求項６２】
前記スラリーから固体残留物を回収することは、前記スラリーを濾過して固体残留物を得ることと、前記固体残留物を水、好ましくは過剰の水で洗浄することと、を含む、請求項５４～６１のいずれか一項に記載の方法。
【請求項６３】
前記組成物は、請求項１～２６のいずれか一項に記載されている、請求項５４～６２のいずれか一項に記載の方法。
【請求項６４】
請求項５４～６３のいずれか一項に記載の方法によって得られる又は得ることができる、組成物。
【請求項６５】
基材を含む触媒物品であって、前記基材は、その上に配置された請求項１～２６、３６、４４、５３又は６４のいずれか一項に記載の組成物を有する、触媒物品。
【請求項６６】
前記触媒物品は、排気ガスを処理するためのものである、請求項６５に記載の触媒物品。
【請求項６７】
前記触媒物品は、三元触媒（ＴＷＣ）を含み、好ましくは、前記触媒物品は、ＴＷＣである、請求項６５又は６６に記載の触媒物品。
【請求項６８】
前記組成物上に白金族金属（ＰＧＭ）が担持されている、請求項６５～６７のいずれか一項に記載の触媒物品。
【請求項６９】
前記ＰＧＭは、Ｐｔ、Ｐｄ、Ｒｈ、又はそれらの混合物若しくは合金を含む、請求項６８に記載の触媒物品。
【請求項７０】
排出処理システムで使用するための、請求項６５～６９のいずれか一項に記載の触媒物品。
【請求項７１】
三元触媒用の、請求項６５～７０のいずれか一項に記載の触媒物品。
【請求項７２】
１ｇ／ｉｎ^3～３ｇ／ｉｎ^{3}のウォッシュコート担持量を有する、請求項６５～７１のいずれか一項に記載の触媒物品。

【請求項７３】
前記基材は、ウォールフローフィルタ基材を含む、請求項６５～７２のいずれか一項に記載の触媒物品。
【請求項７４】
前記基材は、フロースルー基材を含む、請求項６５～７２のいずれか一項に記載の触媒物品。
【請求項７５】
ロジウムを上に有する担体材料の最下層と、パラジウムを上に有する担体材料の最上層と、を含む、請求項６５～７４のいずれか一項に記載の触媒物品。
【請求項７６】
パラジウムを上に有する担体材料の最下層と、ロジウムを上に有する担体材料の最上層と、を含む、請求項６５～７４のいずれか一項に記載の触媒物品。
【請求項７７】
前記担体材料は、請求項１～２６、３６、４４、５３又は６４のいずれか一項に記載の組成物を含む、請求項７５又は７６に記載の触媒物品。
【請求項７８】
２ｇ／ｆｔ^3～１５ｇ／ｆｔ^{3}のロジウム、好ましくは３ｇ／ｆｔ^3～１０ｇ／ｆｔ^{3}のロジウムを含む、請求項６５～７７のいずれか一項に記載の触媒物品。
【請求項７９】
２０ｇ／ｆｔ^3～２００ｇ／ｆｔ^{3}のパラジウム、好ましくは３０ｇ／ｆｔ^3～１５０ｇ／ｆｔ^{3}のパラジウムを含む、請求項６５～７８のいずれか一項に記載の触媒物品。
【請求項８０】
２ｇ／ｆｔ^3～２００ｇ／ｆｔ^{3}の白金、好ましくは１０ｇ／ｆｔ^3～１００ｇ／ｆｔ^{3}の白金を含む、請求項６５～７９のいずれか一項に記載の触媒物品。
【請求項８１】
請求項６５～８０のいずれか一項に記載の触媒物品を含む、排出処理システム。
【請求項８２】
ガソリンエンジンを対象とする、請求項８１に記載の排出処理システム。
【請求項８３】
前記ガソリンエンジンは、化学量論的条件下で動作する、請求項８２に記載の排出処理システム。
【請求項８４】
排気ガスを処理する方法であって、前記方法は、
請求項６５～８０のいずれか一項に記載の触媒物品を提供することと、
前記触媒物品を排気ガスと接触させることと、を含む、方法。
【請求項８５】
前記排気ガスは、ガソリンエンジンに由来する、請求項８４に記載の方法。
【請求項８６】
前記ガソリンエンジンは、化学量論的条件下で動作する、請求項８５に記載の方法。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、ペロブスカイト型化合物で表面改質されたセリア－ジルコニア混合酸化物を含む組成物、そのような組成物を製造する方法、そのような方法によって得られる又は得ることができる組成物、触媒物品、排出処理システム及び排気ガスを処理する方法に関する。
【背景技術】
【０００２】
三元触媒（three-way catalyst、ＴＷＣ）は、化学量論的空燃比において、ガソリンエンジンの排気からのＣＯ、ＨＣ、及びNO_xを無害な化合物へと同時に転化（約９８

％）することを可能にする。具体的には、ＣＯ及びＨＣのＣＯ$_2$及び水蒸気（Ｈ$_2$Ｏ）への酸化は、主にＰｄによって触媒され、一方、ＮＯ$_x$のＮ$_2$への還元は、主にＲｈによって触媒される。最新のＴＷＣは、単層、二層、又は多層状担体上に堆積された担持白金族金属（以下、「ＰＧＭ（platinum group metal）」）触媒（Ｐｄ、Ｒｈ、Ｐｔなど）を使用し、担体材料は、高比表面積を有する金属酸化物、主に安定化アルミナ、及びセリア含有酸素貯蔵材料からなる。担持触媒は、セラミックモノリス基材上にウォッシュコートされる。

【０００３】

Ｃｅ$^{4+}$／Ｃｅ$^{3+}$レドックス対の機能によるその高い酸素貯蔵容量（oxygen storage capacity、ＯＳＣ）が周知である酸化セリウム（Ｃｅ$_x$Ｏ$_y$）は、ＴＷＣ性能において重要な役割を果たす。Ｃｅ$_x$Ｏ$_y$はまた、ＰＧＭ金属分散のための高表面積を提供することに加えて、燃料リーン／リッチパータベーション中に酸素を取り込む又は供与することによって、化学量論的条件のフィードバック制御を支援することもできる。Ｃｅ$_x$Ｏ$_y$蛍石構造に酸化ジルコニウム（ＺｒＯ$_2$）を更に組み込む（ＣＺＯと表記する）と、Ｃｅ$_x$Ｏ$_y$の熱安定性が向上し、酸素空孔の形成により格子酸素の移動度が向上する。他の独自の元素（Ｙ、Ｎｄ、Ｌａ、Ｐｒなど）もまたＯＳＣ配合物に添加されて、ＴＷＣ性能を更に高める。

【０００４】

ＡＢＯ$_{3-\delta}$ペロブスカイト型材料は、当該技術分野で知られており、気相酸素との反応を通して酸素非化学量論δの顕著な変動を示し得る。改良された組成を有するペロブスカイトはまた、ＯＳＣ容量及び固有のＴＷＣ活性を示す。一般に、ペロブスカイト酸化物のＯＳＣ及び触媒活性は、Ｂサイトカチオンの性質に大きく依存するが、Ａサイトカチオンは、空孔密度及び電荷－原子価バランスに影響を及ぼすことによってペロブスカイト構造形成において重要であることが見出されている。酸素の取り込み及び放出は、構造欠陥の存在及びＢサイトカチオンの酸化状態の変化に関連付けられている。６００℃未満の温度では、表面上酸素種（α）が酸化物表面に吸着され、一方、より高温では、界面酸素（β）と呼ばれる格子からのバルク酸素が活性化され、それらはＭａｒｓ－ｖａｎ－Ｋｒｅｖｅｌｅｎ機構による触媒反応に関与する。更に、ＰＧＭ金属のペロブスカイト構造への組み込みは、「インテリジェント触媒」（レドックス条件でのバルクと表面との間のＰＧＭ移動）をもたらすことが報告されており、これは、厳しい自動車条件での金属焼結の潜在的な軽減をもたらす。

【０００５】

しかしながら、排出削減のためにペロブスカイトを使用することの主な制限は、大きな表面積を発達させるそれらの能力の低下（すなわち、それらは低い表面積対体積比を有する）から生じた。更に、それらは６００℃を超えると劇的に焼結し、レドックス条件下で相転移／相分離を伴うこともある。

【発明の概要】

【０００６】

本開示の一態様は、セリア－ジルコニア混合酸化物を含む組成物に関し、セリア－ジルコニア混合酸化物は、式（Ｉ）のペロブスカイト型化合物で表面改質されており、式（Ｉ）は、Ａ$_{x-y}$Ａ’$_y$Ｂ$_{1-z}$Ｂ’$_z$Ｏ$_3$によって定義され、式中、Ａは、Ｌｉ、Ｎａ、Ｋ、Ｃｓ、Ｍｇ、Ｓｒ、Ｂａ、Ｃａ、Ｙ、Ｌａ、Ｃｅ、Ｐｒ、Ｎｄ、及びＧｄからなる群から選択される金属のイオンであり、Ａ’は、Ｌｉ、Ｎａ、Ｋ、Ｃｓ、Ｍｇ、Ｓｒ、Ｂａ、Ｃａ、Ｙ、Ｌａ、Ｃｅ、Ｐｒ、Ｎｄ、及びＧｄからなる群から選択される金属のイオンであり、Ｂは、Ｃｕ、Ｍｎ、Ｍｏ、Ｃｏ、Ｆｅ、Ｎｉ、Ｃｒ、Ｔｉ、Ｚｒ、Ａｌ、Ｇａ、Ｓｃ、Ｎｂ、Ｖ、Ｗ、Ｂｉ、Ｚｎ、Ｓｎ、Ｐｔ、Ｒｈ、Ｐｄ、Ｒｕ、Ａｕ、Ａｇ、及びＩｒからなる群から選択される金属のイオンであり、Ｂ’は、Ｃｕ、Ｍｎ、Ｍｏ、Ｃｏ、Ｆｅ、Ｎｉ、Ｃｒ、Ｔｉ、Ｚｒ、Ａｌ、Ｇａ、Ｓｃ、Ｎｂ、Ｖ、Ｗ、Ｂｉ、Ｚｎ、Ｓｎ、Ｐｔ、Ｒｈ、Ｐｄ、Ｒｕ、Ａｕ、Ａｇ、及びＩｒからなる群から選択される金属のイオンであり、ｘは、０．７～１であり、ｙは、０～０．５であり、ｚは、０～０．５である。

【０００７】
本開示の別の態様は、セリア－ジルコニア混合酸化物を含む組成物を製造する方法に関し、セリア－ジルコニア混合酸化物は、式（Ｉ）のペロブスカイト型化合物で表面改質されており、式（Ｉ）は、$A_{x-y}A'_yB_{1-z}B'_zO_3$によって定義され、式中、Ａは、Ｌｉ、Ｎａ、Ｋ、Ｃｓ、Ｍｇ、Ｓｒ、Ｂａ、Ｃａ、Ｙ、Ｌａ、Ｃｅ、Ｐｒ、Ｎｄ、及びＧｄからなる群から選択される金属のイオンであり、Ａ’は、Ｌｉ、Ｎａ、Ｋ、Ｃｓ、Ｍｇ、Ｓｒ、Ｂａ、Ｃａ、Ｙ、Ｌａ、Ｃｅ、Ｐｒ、Ｎｄ、及びＧｄからなる群から選択される金属のイオンであり、Ｂは、Ｃｕ、Ｍｎ、Ｍｏ、Ｃｏ、Ｆｅ、Ｎｉ、Ｃｒ、Ｔｉ、Ｚｒ、Ａｌ、Ｇａ、Ｓｃ、Ｎｂ、Ｖ、Ｗ、Ｂｉ、Ｚｎ、Ｓｎ、Ｐｔ、Ｒｈ、Ｐｄ、Ｒｕ、Ａｕ、Ａｇ、及びＩｒからなる群から選択される金属のイオンであり、Ｂ’は、Ｃｕ、Ｍｎ、Ｍｏ、Ｃｏ、Ｆｅ、Ｎｉ、Ｃｒ、Ｔｉ、Ｚｒ、Ａｌ、Ｇａ、Ｓｃ、Ｎｂ、Ｖ、Ｗ、Ｂｉ、Ｚｎ、Ｓｎ、Ｐｔ、Ｒｈ、Ｐｄ、Ｒｕ、Ａｕ、Ａｇ、及びＩｒからなる群から選択される金属のイオンであり、ｘは、０．７～１であり、ｙは、０～０．５であり、ｚは、０～０．５であり、方法は、有機酸、水、Ａの１つ以上の塩、Ｂの１つ以上の塩、並びに任意選択的にＡ’の１つ以上の塩及び／又はＢ’の１つ以上の塩を含む溶液を提供することと、溶液をセリア－ジルコニア混合酸化物と接触させてスラリーを形成することと、スラリーを加熱することと、を含む。

【０００８】
本開示の別の態様は、上記態様の方法によって得られる又は得ることができる組成物に関する。

【０００９】
本開示の別の態様は、セリア－ジルコニア混合酸化物を含む組成物を製造する方法に関し、セリア－ジルコニア混合酸化物は、式（Ｉ）のペロブスカイト型化合物で表面改質されており、式（Ｉ）は、$A_{x-y}A'_yB_{1-z}B'_zO_3$によって定義され、式中、Ａは、Ｌｉ、Ｎａ、Ｋ、Ｃｓ、Ｍｇ、Ｓｒ、Ｂａ、Ｃａ、Ｙ、Ｌａ、Ｃｅ、Ｐｒ、Ｎｄ、及びＧｄからなる群から選択される金属のイオンであり、Ａ’は、Ｌｉ、Ｎａ、Ｋ、Ｃｓ、Ｍｇ、Ｓｒ、Ｂａ、Ｃａ、Ｙ、Ｌａ、Ｃｅ、Ｐｒ、Ｎｄ、及びＧｄからなる群から選択される金属のイオンであり、Ｂは、Ｃｕ、Ｍｎ、Ｍｏ、Ｃｏ、Ｆｅ、Ｎｉ、Ｃｒ、Ｔｉ、Ｚｒ、Ａｌ、Ｇａ、Ｓｃ、Ｎｂ、Ｖ、Ｗ、Ｂｉ、Ｚｎ、Ｓｎ、Ｐｔ、Ｒｈ、Ｐｄ、Ｒｕ、Ａｕ、Ａｇ、及びＩｒからなる群から選択される金属のイオンであり、Ｂ’は、Ｃｕ、Ｍｎ、Ｍｏ、Ｃｏ、Ｆｅ、Ｎｉ、Ｃｒ、Ｔｉ、Ｚｒ、Ａｌ、Ｇａ、Ｓｃ、Ｎｂ、Ｖ、Ｗ、Ｂｉ、Ｚｎ、Ｓｎ、Ｐｔ、Ｒｈ、Ｐｄ、Ｒｕ、Ａｕ、Ａｇ、及びＩｒからなる群から選択される金属のイオンであり、ｘは、０．７～１であり、ｙは、０～０．５であり、ｚは、０～０．５であり、方法は、Ａの１つ以上の塩、Ｂの１つ以上の塩、並びに任意選択的にＡ’の１つ以上の塩及び／又はＢ’の１つ以上の塩を使用して、セリア－ジルコニア混合酸化物をＡ、Ｂ、並びに任意選択的にＡ’及び／又はＢ’と初期湿潤含浸によって接触させて、含浸セリア－ジルコニア混合酸化物を形成することと、含浸セリア－ジルコニア混合酸化物を加熱することと、を含む。

【００１０】
本開示の別の態様は、上記態様の方法によって得られる又は得ることができる組成物に関する。

【００１１】
本開示の別の態様は、セリア－ジルコニア混合酸化物を含む組成物を製造する方法に関し、セリア－ジルコニア混合酸化物は、式（Ｉ）のペロブスカイト型化合物で表面改質されており、式（Ｉ）は、$A_{x-y}A'_yB_{1-z}B'_zO_3$によって定義され、式中、Ａは、Ｌｉ、Ｎａ、Ｋ、Ｃｓ、Ｍｇ、Ｓｒ、Ｂａ、Ｃａ、Ｙ、Ｌａ、Ｃｅ、Ｐｒ、Ｎｄ、及びＧｄからなる群から選択される金属のイオンであり、Ａ’は、Ｌｉ、Ｎａ、Ｋ、Ｃｓ、Ｍｇ、Ｓｒ、Ｂａ、Ｃａ、Ｙ、Ｌａ、Ｃｅ、Ｐｒ、Ｎｄ、及びＧｄからなる群から選択される金属のイオンであり、Ｂは、Ｃｕ、Ｍｎ、Ｍｏ、Ｃｏ、Ｆｅ、Ｎｉ、Ｃｒ、Ｔｉ、Ｚｒ、Ａｌ、Ｇａ、Ｓｃ、Ｎｂ、Ｖ、Ｗ、Ｂｉ、Ｚｎ、Ｓｎ、Ｐｔ、Ｒｈ、Ｐｄ、Ｒｕ、Ａｕ、

Ａｇ、及びＩｒからなる群から選択される金属のイオンであり、Ｂ’は、Ｃｕ、Ｍｎ、Ｍｏ、Ｃｏ、Ｆｅ、Ｎｉ、Ｃｒ、Ｔｉ、Ｚｒ、Ａｌ、Ｇａ、Ｓｃ、Ｎｂ、Ｖ、Ｗ、Ｂｉ、Ｚｎ、Ｓｎ、Ｐｔ、Ｒｈ、Ｐｄ、Ｒｕ、Ａｕ、Ａｇ、及びＩｒからなる群から選択される金属のイオンであり、ｘは、０．７～１であり、ｙは、０～０．５であり、ｚは、０～０．５であり、方法は、Ａの１つ以上の塩、Ｂの１つ以上の塩、並びに任意選択的にＡ’の１つ以上の塩及び／又はＢ’の１つ以上の塩を含む溶液を提供することと、溶液をセリア－ジルコニア混合酸化物と接触させてスラリーを形成することと、スラリーを噴霧乾燥して噴霧乾燥された粉末を形成することと、噴霧乾燥された粉末を加熱することと、を含む。

【００１２】

本開示の別の態様は、上記態様の方法によって得られる又は得ることができる組成物に関する。

【００１３】

本発明の別の態様は、セリア－ジルコニア混合酸化物を含む組成物を製造する方法に関し、セリア－ジルコニア混合酸化物は、式（Ｉ）のペロブスカイト型化合物で表面改質されており、式（Ｉ）は、$A_{x-y}A'_yB_{1-z}B'_zO_3$によって定義され、式中、Ａは、Ｌｉ、Ｎａ、Ｋ、Ｃｓ、Ｍｇ、Ｓｒ、Ｂａ、Ｃａ、Ｙ、Ｌａ、Ｃｅ、Ｐｒ、Ｎｄ、及びＧｄからなる群から選択される金属のイオンであり、Ａ’は、Ｌｉ、Ｎａ、Ｋ、Ｃｓ、Ｍｇ、Ｓｒ、Ｂａ、Ｃａ、Ｙ、Ｌａ、Ｃｅ、Ｐｒ、Ｎｄ、及びＧｄからなる群から選択される金属のイオンであり、Ｂは、Ｃｕ、Ｍｎ、Ｍｏ、Ｃｏ、Ｆｅ、Ｎｉ、Ｃｒ、Ｔｉ、Ｚｒ、Ａｌ、Ｇａ、Ｓｃ、Ｎｂ、Ｖ、Ｗ、Ｂｉ、Ｚｎ、Ｓｎ、Ｐｔ、Ｒｈ、Ｐｄ、Ｒｕ、Ａｕ、Ａｇ、及びＩｒからなる群から選択される金属のイオンであり、Ｂ’は、Ｃｕ、Ｍｎ、Ｍｏ、Ｃｏ、Ｆｅ、Ｎｉ、Ｃｒ、Ｔｉ、Ｚｒ、Ａｌ、Ｇａ、Ｓｃ、Ｎｂ、Ｖ、Ｗ、Ｂｉ、Ｚｎ、Ｓｎ、Ｐｔ、Ｒｈ、Ｐｄ、Ｒｕ、Ａｕ、Ａｇ、及びＩｒからなる群から選択される金属のイオンであり、ｘは、０．７～１であり、ｙは、０～０．５であり、ｚは、０～０．５であり、方法は、Ａの１つ以上の塩、Ｂの１つ以上の塩、並びに任意選択的にＡ’の１つ以上の塩及び／又はＢ’の１つ以上の塩を含む水溶液を提供することと、溶液をセリア－ジルコニア混合酸化物と接触させてスラリーを形成することと、スラリーを塩基と接触させることと、スラリーから固体残留物を回収することと、固体残留物を加熱することと、を含む。

【００１４】

本開示の別の態様は、上記態様の方法によって得られる又は得ることができる組成物に関する。

【００１５】

本開示の別の態様は、基材を含む触媒物品に関し、基材は、その上に配置された本発明の組成物を有する。

【００１６】

本発明はまた、本明細書に記載の触媒物品を含む排出処理システム及び排気ガスを処理する方法を包含し、方法は、本明細書に記載の触媒物品を提供することと、触媒物品を排気ガスと接触させることと、を含む。

【図面の簡単な説明】

【００１７】

【図１】実施例Ａ１による１０％$BaMnO_3$改質ＣＺＯの粉末ＸＲＤパターンである。

【図２】実施例Ａ６による１０％$La_{0.9}MnO_3$改質ＣＺＯの粉末ＸＲＤパターンである。

【図３】従来のＣＺＯ、（Ａ３）１０％$BaMnO_3$改質ＣＺＯ、（Ａ８）１０％$La_{0.9}MnO_3$改質ＣＺＯ、（Ａ１０）１０％$CaMnO_3$改質ＣＺＯ、及び（Ａ１２）１０％$LaFeO_3$改質ＣＺＯのＯＳＣを示す図である。

【図４ａ】ウォッシュコートされた（Ｂ１）単一ＣＺＯ担体上の（エージングされた）参照Ｐｄ触媒、及び（Ｂ２）$BaMnO_3$型ペロブスカイト改質ＣＺＯ担体上の（エージングされた）Ｐｄ触媒のNO_x転化率に対するパータベーションエージングされたＴＷＣラ

イトオフ性能を示す図である。
【図４ｂ】ウォッシュコートされた（Ｂ１）単一ＣＺＯ担体上の（エージングされた）参照Ｐｄ触媒、及び（Ｂ２）$BaMnO_3$型ペロブスカイト改質ＣＺＯ担体上の（エージングされた）Ｐｄ触媒のＣＯ転化率に対するパータベーションエージングされたＴＷＣライトオフ性能を示す図である。
【図４ｃ】ウォッシュコートされた（Ｂ１）単一ＣＺＯ担体上の（エージングされた）参照Ｐｄ触媒、及び（Ｂ２）$BaMnO_3$型ペロブスカイト改質ＣＺＯ担体上の（エージングされた）Ｐｄ触媒のＴＨＣ転化率に対するパータベーションエージングされたＴＷＣライトオフ性能を示す図である。
【図５ａ】ウォッシュコートされた（Ｂ３）単一ＣＺＯ担体上の（エージングされた）参照Ｒｈ触媒、（Ｂ４）$La_{0.9}MnO_3$型ペロブスカイト改質ＣＺＯ担体上の（エージングされた）Ｒｈ触媒、及び（Ｂ５）$LaFeO_3$型ペロブスカイト改質ＣＺＯ担体上の（エージングされた）Ｒｈ触媒のNO_x転化率に対するパータベーションエージングされたＴＷＣライトオフ性能を示す図である。
【図５ｂ】ウォッシュコートされた（Ｂ３）単一ＣＺＯ担体上の（エージングされた）参照Ｒｈ触媒、（Ｂ４）$La_{0.9}MnO_3$型ペロブスカイト改質ＣＺＯ担体上の（エージングされた）Ｒｈ触媒、及び（Ｂ５）$LaFeO_3$型ペロブスカイト改質ＣＺＯ担体上の（エージングされた）Ｒｈ触媒のＣＯ転化率に対するパータベーションエージングされたＴＷＣライトオフ性能を示す図である。
【図５ｃ】ウォッシュコートされた（Ｂ３）単一ＣＺＯ担体上の（エージングされた）参照Ｒｈ触媒、（Ｂ４）$La_{0.9}MnO_3$型ペロブスカイト改質ＣＺＯ担体上の（エージングされた）Ｒｈ触媒、及び（Ｂ５）$LaFeO_3$型ペロブスカイト改質ＣＺＯ担体上の（エージングされた）Ｒｈ触媒のＴＨＣ転化率に対するパータベーションエージングされたＴＷＣライトオフ性能を示す図である。
【図６ａ】ウォッシュコートされた（Ｂ６）（エージングされた）参照Ｐｄ完全配合触媒、（Ｂ７）１０％$BaMnO_3$改質ＣＺＯ型ペロブスカイト改質ＣＺＯ担体を有する（エージングされた）Ｐｄ触媒、及び（Ｂ８）１０％$LaFeO_3$改質ＣＺＯ型ペロブスカイト改質ＣＺＯ担体を有する（エージングされた）Ｐｄ触媒のNO_x転化率に対するパータベーションエージングされたＴＷＣライトオフ性能を示す図である。
【図６ｂ】ウォッシュコートされた（Ｂ６）（エージングされた）参照Ｐｄ完全配合触媒、（Ｂ７）１０％$BaMnO_3$改質ＣＺＯ型ペロブスカイト改質ＣＺＯ担体を有する（エージングされた）Ｐｄ触媒、及び（Ｂ８）１０％$LaFeO_3$改質ＣＺＯ型ペロブスカイト改質ＣＺＯ担体を有する（エージングされた）Ｐｄ触媒のＣＯ転化率に対するパータベーションエージングされたＴＷＣライトオフ性能を示す図である。
【図６ｃ】ウォッシュコートされた（Ｂ６）（エージングされた）参照Ｐｄ完全配合触媒、（Ｂ７）１０％$BaMnO_3$改質ＣＺＯ型ペロブスカイト改質ＣＺＯ担体を有する（エージングされた）Ｐｄ触媒、及び（Ｂ８）１０％$LaFeO_3$改質ＣＺＯ型ペロブスカイト改質ＣＺＯ担体を有する（エージングされた）Ｐｄ触媒のＴＨＣ転化率に対するパータベーションエージングされたＴＷＣライトオフ性能を示す図である。
【図７ａ】ウォッシュコートされた（Ｂ９）（エージングされた）参照Ｐｔ完全配合触媒、及び（Ｂ１０）２０％$CaMnO_3$改質ＣＺＯ担体を有する（エージングされた）Ｐｔ触媒のNO_x転化率に対するパータベーションエージングされたＴＷＣライトオフ性能を示す図である。
【図７ｂ】ウォッシュコートされた（Ｂ９）（エージングされた）参照Ｐｔ完全配合触媒、及び（Ｂ１０）２０％$CaMnO_3$改質ＣＺＯ担体を有する（エージングされた）Ｐｔ触媒のＣＯ転化率に対するパータベーションエージングされたＴＷＣライトオフ性能を示す図である。
【図７ｃ】ウォッシュコートされた（Ｂ９）（エージングされた）参照Ｐｔ完全配合触媒、及び（Ｂ１０）２０％$CaMnO_3$改質ＣＺＯ担体を有する（エージングされた）Ｐｔ触媒のＴＨＣ転化率に対するパータベーションエージングされたＴＷＣライトオフ性能を

示す図である。
【図８ａ】ウォッシュコートされた（Ｂ１１）（エージングされた）参照ＲｈＰｔ完全配合触媒、（Ｂ１２）１０％$BaMnO_3$改質ＣＺＯ担体を有する（エージングされた）ＲｈＰｔ触媒、（Ｂ１３）１０％$La_{0.9}MnO_3$改質ＣＺＯ担体を有する（エージングされた）ＲｈＰｔ触媒、及び（Ｂ１４）１０％$CaMnO_3$改質ＣＺＯ担体を有する（エージングされた）ＲｈＰｔ触媒のNO_x転化率に対するパータベーションエージングされたＴＷＣライトオフ性能を示す図である。
【図８ｂ】ウォッシュコートされた（Ｂ１１）（エージングされた）参照ＲｈＰｔ完全配合触媒、（Ｂ１２）１０％$BaMnO_3$改質ＣＺＯ担体を有する（エージングされた）ＲｈＰｔ触媒、（Ｂ１３）１０％$La_{0.9}MnO_3$改質ＣＺＯ担体を有する（エージングされた）ＲｈＰｔ触媒、及び（Ｂ１４）１０％$CaMnO_3$改質ＣＺＯ担体を有する（エージングされた）ＲｈＰｔ触媒のＣＯ転化率に対するパータベーションエージングされたＴＷＣライトオフ性能を示す図である。
【図８ｃ】ウォッシュコートされた（Ｂ１１）（エージングされた）参照ＲｈＰｔ完全配合触媒、（Ｂ１２）１０％$BaMnO_3$改質ＣＺＯ担体を有する（エージングされた）ＲｈＰｔ触媒、（Ｂ１３）１０％$La_{0.9}MnO_3$改質ＣＺＯ担体を有する（エージングされた）ＲｈＰｔ触媒、及び（Ｂ１４）１０％$CaMnO_3$改質ＣＺＯ担体を有する（エージングされた）ＲｈＰｔ触媒のＴＨＣ転化率に対するパータベーションエージングされたＴＷＣライトオフ性能を示す図である。
【発明を実施するための形態】
【００１８】
本発明は、先行技術に関連する問題の少なくともいくつかに取り組むこと、又は少なくとも商業的に許容可能な代替解決策を提供することを目的とする。
【００１９】
第１の態様において、本発明は、セリア－ジルコニア混合酸化物を含む組成物を提供し、セリア－ジルコニア混合酸化物は、式（Ｉ）のペロブスカイト型化合物で表面改質されており、
式（Ｉ）は、$A_{x-y}A'_yB_{1-z}B'_zO_3$によって定義され、式中、
Ａは、Ｌｉ、Ｎａ、Ｋ、Ｃｓ、Ｍｇ、Ｓｒ、Ｂａ、Ｃａ、Ｙ、Ｌａ、Ｃｅ、Ｐｒ、Ｎｄ、及びＧｄからなる群から選択される金属のイオンであり、
Ａ’は、Ｌｉ、Ｎａ、Ｋ、Ｃｓ、Ｍｇ、Ｓｒ、Ｂａ、Ｃａ、Ｙ、Ｌａ、Ｃｅ、Ｐｒ、Ｎｄ、及びＧｄからなる群から選択される金属のイオンであり、
Ｂは、Ｃｕ、Ｍｎ、Ｍｏ、Ｃｏ、Ｆｅ、Ｎｉ、Ｃｒ、Ｔｉ、Ｚｒ、Ａｌ、Ｇａ、Ｓｃ、Ｎｂ、Ｖ、Ｗ、Ｂｉ、Ｚｎ、Ｓｎ、Ｐｔ、Ｒｈ、Ｐｄ、Ｒｕ、Ａｕ、Ａｇ、及びＩｒからなる群から選択される金属のイオンであり、
Ｂ’は、Ｃｕ、Ｍｎ、Ｍｏ、Ｃｏ、Ｆｅ、Ｎｉ、Ｃｒ、Ｔｉ、Ｚｒ、Ａｌ、Ｇａ、Ｓｃ、Ｎｂ、Ｖ、Ｗ、Ｂｉ、Ｚｎ、Ｓｎ、Ｐｔ、Ｒｈ、Ｐｄ、Ｒｕ、Ａｕ、Ａｇ、及びＩｒからなる群から選択される金属のイオンであり、
ｘは、０．７～１であり、
ｙは、０～０．５であり、
ｚは、０～０．５である。
【００２０】
本明細書において定義される各態様又は実施形態は、別途明確に示されていない限り、任意の他の態様又は実施形態と組み合わされ得る。具体的には、好ましい又は有利であると示された任意の特徴は、好ましい又は有利であると示された任意の他の特徴と組み合わせ得る。
【００２１】
セリア－ジルコニア混合酸化物は、ＴＷＣなどの排出処理触媒において使用される典型的な担体材料である。セリア－ジルコニア混合酸化物は、活性ＰＧＭ金属及び促進剤種に対して高い表面積を提供することが知られている。本明細書では、セリア－ジルコニア混

合酸化物を「ＣＺＯ」と呼ぶことがある。混合酸化物中のＣｅ：Ｚｒの相対比は、本発明の目的のために特に限定されず、すなわち、０重量％セリア～１００重量％セリアであってもよい。

【００２２】

驚くべきことに、本発明の発明者らは、そのようなセリア－ジルコニア混合酸化物担体をペロブスカイト型化合物で表面改質することにより、セリア－ジルコニア混合酸化物に更なる又は強化されたＯＳＣ特性を付与することができる一方で、熱エージング条件においてその表面積の大部分を依然として保持することができることを見出した。これはまた、有利には、改善されたＴＷＣ転化率を得るために、存在する場合、改質担体（本発明の組成物）上に担持された担持ＰＧＭ種の改善された促進を容易にし得る。セリア－ジルコニア混合酸化物は、それらの高い表面積及び最も使用されるカチオン、例えば、Ｌａ、Ｂａ、Ｓｒ、Ｃｏ、Ｍｎ又はＦｅのいずれかと共にペロブスカイト格子に入ることができないため、ペロブスカイト型化合物のための有望な担体である。

【００２３】

本明細書で使用される「表面改質された」という用語は、例えば、ペロブスカイト型化合物がセリア－ジルコニア混合酸化物上に担持されているか又はコーティングされていることを包含してもよい。すなわち、ペロブスカイト型化合物は、セリア－ジルコニア混合酸化物の表面に、物理的かつ／又は化学的に、好ましくは（高度に）分散した形態で付着されているか又は担持されている。「表面改質された」という用語は、バルクペロブスカイト型化合物とセリア－ジルコニア混合酸化物との単なる物理的ブレンド又は混合物を包含しない。この意味で、ペロブスカイト型化合物は、バルク形態ではない。本明細書で使用される「表面改質された」という用語はまた、ペロブスカイト型化合物がセリア－ジルコニア混合酸化物よりも小さい粒径を有することを包含してもよい。本明細書で使用される「表面改質された」という用語はまた、セリア－ジルコニア混合酸化物がバルク形態であり、ペロブスカイト型化合物がバルクセリア－ジルコニア混合酸化物の表面上及び／又は細孔内に分散されていることを包含してもよい。

【００２４】

理論に束縛されるものではないが、セリア－ジルコニア混合酸化物が式（Ｉ）のペロブスカイト型化合物で表面改質されている、そのような表面改質セリア－ジルコニア混合酸化物を提供することにより、ペロブスカイト化合物は、セリア－ジルコニア混合酸化物によって安定化され得ると考えられる。したがって、セリア－ジルコニア混合酸化物担体にそれらの有利なＯＳＣ特性を付与しながら、それらの低い表面積対体積比及び排気ガス触媒作動温度でのそれらの安定性の欠如などのバルクペロブスカイト型化合物の欠点を軽減することができる。すなわち、セリア－ジルコニア混合酸化物相は、大きな表面積を提供するための担体として、及び熱エージング条件でペロブスカイトナノ結晶相を（例えば、焼結から）安定化させるための担体としての両方の役割を果たし得る。分散されたペロブスカイトと担持種（例えば、ＰＧＭ及び促進剤）との間の相乗的相互作用も起こり得、これは、向上したＴＷＣ性能をもたらし得る。促進効果に加えて、ペロブスカイト自体はまた、ＰＧＭ性能を促進するＴＷＣ反応のための固有活性を示してもよく、これはＰＧＭ担持量の潜在的な低減を可能にし得る。当該技術分野では、とりわけコストのために、ＰＧＭ担持量を低減することが望まれている。

【００２５】

そのような利点は、排気ガスを処理するための触媒、特にＴＷＣ触媒におけるバルク相ペロブスカイト型化合物の使用によっては実現され得ない。

【００２６】

したがって、有利なことに、本発明の組成物は、セリア－ジルコニア混合酸化物が既知の触媒物品において担体材料として使用される場合など、既存の担体材料の代わりに使用されて、触媒にＯＳＣ特性を提供してもよいか、又はセリア－ジルコニア担体材料などの既存のＯＳＣ担体材料を置き換えてもよく、これは、更なるかつ／又は改善されたＯＳＣ特性をもたらし得る。例えば、従来の担体材料を本発明の組成物で置き換えることにより

、ＮＯｘ、ＣＯ及び／又はＴＨＣ（全炭化水素）低減のための転化率のＴ５０（５０％転化率に達する温度）を有意に低下させることができることが示されている。

【００２７】

要約すると、本発明者らは、驚くべきことに、排出処理触媒における使用のためにペロブスカイト型化合物のＯＳＣの利点を利用することができ、一方で、触媒、例えば、ＴＷＣの動作温度におけるバルク形態のそのような化合物の欠点及び不安定性を少なくとも部分的に軽減した。

【００２８】

本明細書で使用される「ペロブスカイト」という用語は、当外技術分野におけるその通常の意味を有し、すなわち、ペロブスカイト型化合物は、ＣａＴｉＯ$_3$と同様の又は歪んだ型の結晶構造を有する化合物のクラスを指してもよい。

【００２９】

組成物及び／又は式（Ｉ）のペロブスカイト型化合物は、典型的には１重量％未満、好ましくは０．５重量％未満、より好ましくは０．１重量％未満の不可避的不純物を含み得る。

【００３０】

好ましくは、組成物は、セリア－ジルコニア混合酸化物からなり、セリア－ジルコニア混合酸化物は、式（Ｉ）のペロブスカイト型化合物で表面改質されている。

【００３１】

好ましくは、Ａ及び／又はＡ’は、Ｃａ、Ｍｇ、Ｂａ、Ｃａ、Ｙ、Ｌａ、Ｓｒ、Ｎｄ、Ｃｅ及びＧｄからなる群から選択される金属のイオンであり、より好ましくは、Ａ及び／又はＡ’は、Ｃａ、Ｂａ、Ｌａ及びＳｒからなる群から選択される金属のイオンである。好ましくは、Ｂ及び／又はＢ’は、Ｍｎ、Ｃｏ、Ｆｅ、Ｚｒ及びＮｉからなる群から選択される金属のイオンであり、より好ましくは、Ｂ及び／又はＢ’は、Ｍｎ、Ｚｒ及びＦｅからなる群から選択される金属のイオンである。好ましくは、Ｂ及び／又はＢ’は、Ｐｔ、Ｐｄ及びＲｈのうちの１つ以上を含むＰＧＭ元素でドープされている、すなわち、Ｂ及び／又はＢ’は、上記で列挙された好ましい金属に加えて、Ｐｔ、Ｐｄ及びＲｈからなる群から選択される金属のイオンを更に含み得る。そのような組成物は、本明細書に記載される用途、例えば、ＴＷＣにおける使用に特に好適であり得る。

【００３２】

好ましくは、ｘは、０．８～１、より好ましくは０．９～１であるか、又は代替的に、しかし更に好ましくは、０．７～０．９、より好ましくは０．８～０．９である。好ましくは、ｙは、０～０．３、より好ましくは０～０．２、より好ましくは０より大きく０．２までである。好ましくは、ｚは、０～０．４、より好ましくは０～０．３、更により好ましくは０より大きく０．２までである。そのような組成物は、本明細書に記載される用途、例えば、ＴＷＣにおける使用に特に好適であり得る。

【００３３】

好ましくは、ｙ＞０である。好ましくは、ｚ＞０である。そのような組成物は、本明細書に記載される用途、例えば、ＴＷＣにおける使用に特に好適であり得る。

【００３４】

代替的な好ましい実施形態において、ｚは、０である。代替的な好ましい実施形態において、ｙは、０である。好ましくは、ｙ＝ｚ＝０である。しかしながら、ｙ＞０のとき、ｚは、０であり得、ｚ＞０のとき、ｙは、０であり得る。

【００３５】

好ましくは、ｙ＝ｚ＝０のとき、Ａは、Ｌａであり、Ｂは、Ｍｎである。代替的な好ましい実施形態において、ｙ＝ｚ＝０のとき、Ａは、Ｃａであり、Ｂは、Ｍｎである。代替的な好ましい実施形態において、ｙ＝ｚ＝０のとき、Ａは、Ｌａであり、Ｂは、Ｆｅである。代替的な好ましい実施形態において、ｙ＝ｚ＝０のとき、Ａは、Ｂａであり、Ｂは、Ｍｎである。代替的な好ましい実施形態において、ｙ＝ｚ＝０のとき、Ａは、Ｓｒであり、Ｂは、Ｍｎである。代替的な好ましい実施形態において、ｙ＝ｚ＝０のとき、Ａは、Ｂ

ａであり、Ｂは、Ｆｅである。代替的な好ましい実施形態において、ｙ＝ｚ＝０のとき、Ａは、Ｃａであり、Ｂは、Ｆｅである。代替的な好ましい実施形態において、ｙ＝ｚ＝０のとき、Ａは、Ｓｒであり、Ｂは、Ｆｅである。そのような組成物は、本明細書に記載される用途、例えば、ＴＷＣにおける使用に特に好適であり得る。

【００３６】

好ましくは、ｘは、１である。そのような組成物は、本明細書に記載される用途、例えば、ＴＷＣにおける使用に特に好適であり得る。

【００３７】

好ましくは、セリア－ジルコニア混合酸化物は、ドープされている。好適なドーパントは、当該技術分野において既知である。例えば、好ましくは、セリア－ジルコニア混合酸化物は、Ｌａ、Ｂａ、Ｓｒ、Ｍｇ、Ｍｎ、Ｙ、Ｎｄ、Ｐｒ、Ｔｉ、Ｆｅ、Ｃｕ、Ｃｏ、Ｚｎ、Ｓｉ、Ａｌ、及びＮｉ、より好ましくはＬａ、Ｙ、Ｎｄ、及びＰｒのうちの１つ以上の酸化物でドープされている。そのようなドープされたセリア－ジルコニア混合酸化物は、担体材料として特に有効であり得る。好ましくは、ドーパントは、セリア－ジルコニア混合酸化物中に、セリア－ジルコニア混合酸化物の総重量に基づいて、０．００１重量％～２０重量％、より好ましくは０．５重量％～１０重量％の量で存在する。

【００３８】

好ましくは、組成物は、ペロブスカイト型化合物及びセリア－ジルコニア混合酸化物の総重量に基づいて、１～５０重量％、好ましくは５～３０重量％、より好ましくは５～２５重量％、更により好ましくは１０～２０重量％のペロブスカイト型化合物を含む。ペロブスカイト型化合物は、例えば、セリア－ジルコニア混合酸化物上に高度に分散されてもよい。ペロブスカイト型化合物のそのような比率は、改善されたＯＳＣ特性を有する特に安定した組成物を提供し得る。

【００３９】

好ましくは、セリア－ジルコニア混合酸化物は、式（Ｉ）の混合酸化物複合材料で更に表面改質される。これは、例えば、合成中のペロブスカイト相の不完全な形成などに起因して、式（Ｉ）のペロブスカイト相以外の相が存在する場合に起こり得る。

【００４０】

更なる態様において、本発明は、セリア－ジルコニア混合酸化物を含む組成物を製造する方法を提供し、セリア－ジルコニア混合酸化物は、式（Ｉ）のペロブスカイト型化合物で表面改質されており、

式（Ｉ）は、$A_{x-y}A'_yB_{1-z}B'_zO_3$によって定義され、式中、

Ａは、Ｌｉ、Ｎａ、Ｋ、Ｃｓ、Ｍｇ、Ｓｒ、Ｂａ、Ｃａ、Ｙ、Ｌａ、Ｃｅ、Ｐｒ、Ｎｄ、及びＧｄからなる群から選択される金属のイオンであり、

Ａ’は、Ｌｉ、Ｎａ、Ｋ、Ｃｓ、Ｍｇ、Ｓｒ、Ｂａ、Ｃａ、Ｙ、Ｌａ、Ｃｅ、Ｐｒ、Ｎｄ、及びＧｄからなる群から選択される金属のイオンであり、

Ｂは、Ｃｕ、Ｍｎ、Ｍｏ、Ｃｏ、Ｆｅ、Ｎｉ、Ｃｒ、Ｔｉ、Ｚｒ、Ａｌ、Ｇａ、Ｓｃ、Ｎｂ、Ｖ、Ｗ、Ｂｉ、Ｚｎ、Ｓｎ、Ｐｔ、Ｒｈ、Ｐｄ、Ｒｕ、Ａｕ、Ａｇ、及びＩｒからなる群から選択される金属のイオンであり、

Ｂ’は、Ｃｕ、Ｍｎ、Ｍｏ、Ｃｏ、Ｆｅ、Ｎｉ、Ｃｒ、Ｔｉ、Ｚｒ、Ａｌ、Ｇａ、Ｓｃ、Ｎｂ、Ｖ、Ｗ、Ｂｉ、Ｚｎ、Ｓｎ、Ｐｔ、Ｒｈ、Ｐｄ、Ｒｕ、Ａｕ、Ａｇ、及びＩｒからなる群から選択される金属のイオンであり、

ｘは、０．７～１であり、

ｙは、０～０．５であり、

ｚは、０～０．５であり、方法は、

有機酸、水、Ａの１つ以上の塩、Ｂの１つ以上の塩、並びに任意選択的にＡ’の１つ以上の塩及び／又はＢ’の１つ以上の塩を含む溶液を提供することと、

溶液をセリア－ジルコニア混合酸化物と接触させてスラリーを形成することと、

スラリーを加熱することと、を含む。

【００４１】

そのような方法は、（修正）Ｐｅｃｈｉｎｉ法と見なされ得る。

【００４２】

本明細書で使用される「スラリー」という用語は、不溶性材料、例えば、不溶性粒子を含む液体を包含し得る。スラリーは、典型的には撹拌され、より典型的には少なくとも１０分間、より典型的には少なくとも３０分間、更により典型的には少なくとも１時間撹拌される。接触時間及び／又は撹拌時間の増加は、セリア－ジルコニア混合酸化物上のペロブスカイト型化合物の分散を増加させ得る。

【００４３】

溶液をセリア－ジルコニア混合酸化物と接触させることは、典型的には、例えば、粉末形態のセリア－ジルコニア混合酸化物を溶液に添加することを含んでもよい。しかしながら、溶液をセリア－ジルコニア混合酸化物と接触させることは、溶液を、セリア－ジルコニア混合酸化物、例えば、水中のセリア－ジルコニア混合酸化物粉末を含むスラリーと混ぜ合わせることを含んでもよい。接触工程は、この点において特に限定されない。

【００４４】

いくつかの好ましい実施形態では、溶液は、有機溶媒、好ましくはエチレングリコールを更に含む。しかしながら、より好ましくは、溶液は無機溶媒を含まない、すなわち、溶液は、好ましくは水溶液である。

【００４５】

１つ以上の塩は、好ましくは酢酸塩、硝酸塩、オキシ硝酸塩、塩化物、硝酸アンモニウム、水酸化物、シュウ酸塩及び／又はクエン酸塩、より好ましくは酢酸塩、硝酸塩及び／又はオキシ硝酸塩を含む。

【００４６】

好ましくは、スラリーの加熱は、スラリーを１５０～３５０℃の温度に加熱してゲルを形成する第１の工程を含む。本明細書で使用される「ゲル」という用語は、例えば、ゾル又は濃厚な粘性スラリーよりも固体形態のコロイドを包含し得る。理論に束縛されるものではないが、この比較的低温の加熱は、スラリー中の水の少なくとも一部の蒸発を促進して、スラリーを増粘させ得る、かつ／又はセリア－ジルコニア混合酸化物上のペロブスカイト型化合物の形成を促進し得る。より好ましくは、スラリーの加熱は、スラリーを２５０～３００℃などの２００～３００℃の温度に加熱してゲルを形成する第１の工程を含む。

【００４７】

好ましくは、スラリーを加熱することは、好ましくは上述の加熱工程（すなわち、スラリーを１５０～３５０℃の温度に加熱してゲルを形成する第１の工程を含む）の後にか焼を含む。本明細書で使用される「か焼」という用語は、熱分解又は熱的変化を引き起こす空気又は酸素の非存在下又は限定された供給下での熱処理プロセスを包含し得る。しかしながら、典型的には、本文脈におけるか焼は、オーブン内での空気中での加熱を伴う。好ましくは、か焼は、３００～５００℃、好ましくは３５０～４５０℃の温度で１～１０時間、好ましくは３～６時間加熱することを含む。代替的又は追加の好ましい実施形態では、か焼は、６００～１０００℃、好ましくは７００～９００℃の温度で１～８時間、好ましくは２～５時間加熱することを含む。より好ましくは、か焼は、３００～５００℃、好ましくは３５０～４５０℃の温度で１～１０時間、好ましくは３～６時間加熱することを含む第１のか焼工程を含み、その第１のか焼工程の後、６００～１０００℃、好ましくは７００～９００℃の温度で１～８時間、好ましくは２～５時間加熱することを含む第２のか焼工程が続く。理論に束縛されるものではないが、第１の低温か焼工程は、ペロブスカイト－前駆体金属の混合酸化物の形成、すなわち前駆体塩からの混合酸化物の形成を促進し得、次いで第２の高温か焼工程は、セリア－ジルコニア混合酸化物上に担持された緻密なペロブスカイト構造（すなわち表面改質セリア－ジルコニア混合酸化物）の形成を促進し得ると考えられる。ペロブスカイト型化合物は、バルク形態ではなく、セリア－ジルコニア混合酸化物の表面上に担持されていることを強調しておく。

【００４８】

好ましくは、有機酸は、カルボン酸、より好ましくはジカルボン酸又はトリカルボン酸を含む。有機酸は、好ましくは、クエン酸、タンニン酸、フミン酸、コハク酸、ＥＤＴＡ、ＤＴＰＡ及び／又は他のキレート剤、より好ましくはクエン酸、タンニン酸、フミン酸、コハク酸、ＥＤＴＡ及び／又はＤＴＰＡ、更により好ましくはクエン酸を含むか、又は更にそれらからなる。

【００４９】

好ましくは、この態様の方法によって製造される組成物は、本明細書に記載される第１の態様の組成物である。

【００５０】

更なる態様において、本発明は、上記の態様の方法によって得られる又は得ることができる組成物を提供する。

【００５１】

驚くべきことに、本発明の発明者らは、そのようなセリア－ジルコニア混合酸化物担体をペロブスカイト型化合物で表面改質することにより、セリア－ジルコニア混合酸化物に更なる又は強化されたＯＳＣ特性を付与することができる一方で、熱エージング条件においてその表面積の大部分を依然として保持することができることを見出した。これはまた、有利には、改善されたＴＷＣ転化率を得るために、存在する場合、改質担体（本発明の組成物）上に担持された担持ＰＧＭ種の改善された促進を容易にし得る。セリア－ジルコニア混合酸化物は、それらの高い表面積及び最も使用されるカチオン、例えば、Ｌａ、Ｂａ、Ｓｒ、Ｃｏ、Ｍｎ又はＦｅのいずれかと共にペロブスカイト格子に入ることができないため、ペロブスカイト型化合物のための有望な担体である。

【００５２】

理論に束縛されるものではないが、セリア－ジルコニア混合酸化物が式（Ｉ）のペロブスカイト型化合物で表面改質されている、そのような表面改質セリア－ジルコニア混合酸化物を提供することにより、ペロブスカイト化合物は、セリア－ジルコニア混合酸化物によって安定化され得ると考えられる。したがって、セリア－ジルコニア混合酸化物担体にそれらの有利なＯＳＣ特性を付与しながら、それらの低い表面積対体積比及び排気ガス触媒作動温度でのそれらの安定性の欠如などのバルクペロブスカイト型化合物の欠点を軽減することができる。すなわち、セリア－ジルコニア混合酸化物相は、大きな表面積を提供するための担体として、及び熱エージング条件でペロブスカイトナノ結晶相を（例えば、焼結から）安定化させるための担体としての両方の役割を果たし得る。分散されたペロブスカイトと担持種（例えば、ＰＧＭ及び促進剤）との間の相乗的相互作用も起こり得、これは、向上したＴＷＣ性能をもたらし得る。促進効果に加えて、ペロブスカイト自体はまた、ＰＧＭ性能を促進するＴＷＣ反応のための固有活性を示してもよく、これはＰＧＭ担持量の潜在的な低減を可能にし得る。当該技術分野では、とりわけコストのために、ＰＧＭ担持量を低減することが望まれている。

【００５３】

そのような利点は、排気ガスを処理するための触媒、特にＴＷＣ触媒におけるバルク相ペロブスカイト型化合物の使用によっては実現され得ない。

【００５４】

したがって、有利なことに、本発明の組成物は、セリア－ジルコニア混合酸化物が既知の触媒物品において担体材料として使用される場合など、既存の担体材料の代わりに使用されて、触媒にＯＳＣ特性を提供してもよいか、又はセリア－ジルコニア担体材料などの既存のＯＳＣ担体材料を置き換えてもよく、これは、更なるかつ／又は改善されたＯＳＣ特性をもたらし得る。例えば、従来の担体材料を本発明の組成物で置き換えることにより、NO_x、ＣＯ及び／又はＴＨＣ（全炭化水素）低減のための転化率のＴ５０（５０％転化率に達する温度）を有意に低下させることができることが示されている。

【００５５】

要約すると、本発明者らは、驚くべきことに、排出処理触媒における使用のためにペロブスカイト型化合物のＯＳＣの利点を利用することができ、一方で、触媒、例えば、ＴＷ

Ｃの動作温度におけるバルク形態のそのような化合物の欠点及び不安定性を少なくとも部分的に軽減した。言い換えれば、第１の態様の組成物と同じ利点が、この態様の組成物に当てはまる。

【００５６】

更なる態様において、本発明は、セリア－ジルコニア混合酸化物を含む組成物を製造する方法を提供し、セリア－ジルコニア混合酸化物は、式（Ｉ）のペロブスカイト型化合物で表面改質されており、

式（Ｉ）は、$A_{x-y}A'_yB_{1-z}B'_zO_3$によって定義され、式中、

Ａは、Ｌｉ、Ｎａ、Ｋ、Ｃｓ、Ｍｇ、Ｓｒ、Ｂａ、Ｃａ、Ｙ、Ｌａ、Ｃｅ、Ｐｒ、Ｎｄ、及びＧｄからなる群から選択される金属のイオンであり、

Ａ’は、Ｌｉ、Ｎａ、Ｋ、Ｃｓ、Ｍｇ、Ｓｒ、Ｂａ、Ｃａ、Ｙ、Ｌａ、Ｃｅ、Ｐｒ、Ｎｄ、及びＧｄからなる群から選択される金属のイオンであり、

Ｂは、Ｃｕ、Ｍｎ、Ｍｏ、Ｃｏ、Ｆｅ、Ｎｉ、Ｃｒ、Ｔｉ、Ｚｒ、Ａｌ、Ｇａ、Ｓｃ、Ｎｂ、Ｖ、Ｗ、Ｂｉ、Ｚｎ、Ｓｎ、Ｐｔ、Ｒｈ、Ｐｄ、Ｒｕ、Ａｕ、Ａｇ、及びＩｒからなる群から選択される金属のイオンであり、

Ｂ’は、Ｃｕ、Ｍｎ、Ｍｏ、Ｃｏ、Ｆｅ、Ｎｉ、Ｃｒ、Ｔｉ、Ｚｒ、Ａｌ、Ｇａ、Ｓｃ、Ｎｂ、Ｖ、Ｗ、Ｂｉ、Ｚｎ、Ｓｎ、Ｐｔ、Ｒｈ、Ｐｄ、Ｒｕ、Ａｕ、Ａｇ、及びＩｒからなる群から選択される金属のイオンであり、

ｘは、０．７～１であり、

ｙは、０～０．５であり、

ｚは、０～０．５であり、方法は、

Ａの１つ以上の塩、Ｂの１つ以上の塩、並びに任意選択的にＡ’の１つ以上の塩及び／又はＢ’の１つ以上の塩を使用して、セリア－ジルコニア混合酸化物をＡ、Ｂ、並びに任意選択的にＡ’及び／又はＢ’と初期湿潤含浸によって接触させて、含浸セリア－ジルコニア混合酸化物を形成することと、

含浸セリア－ジルコニア混合酸化物を加熱することと、を含む。

【００５７】

初期湿潤含浸（incipient wetness impregnation、ＩＷ又はＩＷＩ）は、当該技術分野において周知の技術である。当業者は、更なる指示なしに適切な初期湿潤含浸法を行うことができるであろう。

【００５８】

Ａの１つ以上の塩、Ｂの１つ以上の塩、並びに任意選択的にＡ’の１つ以上の塩及び／又はＢ’の１つ以上の塩を使用して、初期湿潤含浸によって、セリア－ジルコニア混合酸化物をＡ、Ｂ、並びに任意選択的にＡ’及び／又はＢ’と接触させることは、例えば、初期湿潤含浸によって、Ａの１つ以上の塩、Ｂの１つ以上の塩、並びに任意選択的にＡ’の１つ以上の塩及び／又はＢ’の１つ以上の塩を使用して、セリア－ジルコニア混合酸化物をＡ、Ｂ、並びに任意選択的にＡ’及び／又はＢ’と含浸させることを含んでもよい。

【００５９】

１つ以上の塩は、好ましくは酢酸塩、硝酸塩、オキシ硝酸塩、塩化物、硝酸アンモニウム、水酸化物、シュウ酸塩及び／又はクエン酸塩、より好ましくは酢酸塩、硝酸塩及び／又はオキシ硝酸塩を含む。

【００６０】

好ましくは、含浸セリア－ジルコニア混合酸化物を加熱することは、５０～１５０℃、好ましくは５０～１００℃の温度で１時間～２４時間、好ましくは６時間～１２時間、含浸セリア－ジルコニア混合酸化物を乾燥させる第１の工程を含む。

【００６１】

好ましくは、含浸セリア－ジルコニア混合酸化物を加熱することは、好ましくは上述の加熱工程（すなわち、含浸されたセリア－ジルコニア混合酸化物を５０～１５０℃、好ましくは５０～１００℃の温度で１時間～２４時間、好ましくは６時間～１２時間乾燥させる第１の工程を含む）の後にか焼を含む。好ましくは、か焼は、３００～５００℃、好ま

しくは３５０～４５０℃の温度で１～１０時間、好ましくは３～６時間加熱することを含む。代替的又は追加の好ましい実施形態では、か焼は、６００～１０００℃、好ましくは７００～９００℃の温度で１～８時間、好ましくは２～５時間加熱することを含む。より好ましくは、か焼は、３００～５００℃、好ましくは３５０～４５０℃の温度で１～１０時間、好ましくは３～６時間加熱することを含む第１のか焼工程を含み、その第１のか焼工程の後、６００～１０００℃、好ましくは７００～９００℃の温度で１～８時間、好ましくは２～５時間加熱することを含む第２のか焼工程が続く。理論に束縛されるものではないが、第１の低温か焼工程は、ペロブスカイト－前駆体金属の混合酸化物の形成、すなわち前駆体塩からの混合酸化物の形成を促進し得、次いで第２の高温か焼工程は、セリア－ジルコニア混合酸化物上に担持された緻密なペロブスカイト構造（すなわち表面改質セリア－ジルコニア混合酸化物）の形成を促進し得ると考えられる。ペロブスカイト型化合物は、バルク形態ではなく、分散状態でセリア－ジルコニア混合酸化物の表面上に担持されてもよいことを強調しておく。

【００６２】

好ましくは、この態様の方法によって製造される組成物は、本明細書に記載される第１の態様の組成物である。

【００６３】

更なる態様において、本発明は、上記の態様の方法によって得られる又は得ることができる組成物を提供する。

【００６４】

驚くべきことに、本発明の発明者らは、そのようなセリア－ジルコニア混合酸化物担体をペロブスカイト型化合物で表面改質することにより、セリア－ジルコニア混合酸化物に更なる又は強化されたＯＳＣ特性を付与することができる一方で、熱エージング条件においてその表面積の大部分を依然として保持することができることを見出した。これはまた、有利には、改善されたＴＷＣ転化率を得るために、存在する場合、改質担体（本発明の組成物）上に担持された担持ＰＧＭ種の改善された促進を容易にし得る。セリア－ジルコニア混合酸化物は、それらの高い表面積及び最も使用されるカチオン、例えば、Ｌａ、Ｂａ、Ｓｒ、Ｃｏ、Ｍｎ又はＦｅのいずれかと共にペロブスカイト格子に入ることができないため、ペロブスカイト型化合物のための有望な担体である。

【００６５】

理論に束縛されるものではないが、セリア－ジルコニア混合酸化物が式（Ｉ）のペロブスカイト型化合物で表面改質されている、そのような表面改質セリア－ジルコニア混合酸化物を提供することにより、ペロブスカイト化合物は、セリア－ジルコニア混合酸化物によって安定化され得ると考えられる。したがって、セリア－ジルコニア混合酸化物担体にそれらの有利なＯＳＣ特性を付与しながら、それらの低い表面積対体積比及び排気ガス触媒作動温度でのそれらの安定性の欠如などのバルクペロブスカイト型化合物の欠点を軽減することができる。すなわち、セリア－ジルコニア混合酸化物相は、大きな表面積を提供するための担体として、及び熱エージング条件でペロブスカイトナノ結晶相を（例えば、焼結から）安定化させるための担体としての両方の役割を果たし得る。分散されたペロブスカイトと担持種（例えば、ＰＧＭ及び促進剤）との間の相乗的相互作用も起こり得、これは、向上したＴＷＣ性能をもたらし得る。促進効果に加えて、ペロブスカイト自体はまた、ＰＧＭ性能を促進するＴＷＣ反応のための固有活性を示してもよく、これはＰＧＭ担持量の潜在的な低減を可能にし得る。当該技術分野では、とりわけコストのために、ＰＧＭ担持量を低減することが望まれている。

【００６６】

そのような利点は、排気ガスを処理するための触媒、特にＴＷＣ触媒におけるバルク相ペロブスカイト型化合物の使用によっては実現され得ない。

【００６７】

したがって、有利なことに、本発明の組成物は、セリア－ジルコニア混合酸化物が既知の触媒物品において担体材料として使用される場合など、既存の担体材料の代わりに使用

されて、触媒にＯＳＣ特性を提供してもよいか、又はセリア－ジルコニア担体材料などの既存のＯＳＣ担体材料を置き換えてもよく、これは、更なるかつ／又は改善されたＯＳＣ特性をもたらし得る。例えば、従来の担体材料を本発明の組成物で置き換えることにより、NO_x、ＣＯ及び／又はＴＨＣ（全炭化水素）低減のための転化率のＴ５０（５０％転化率に達する温度）を有意に低下させることができることが示されている。

【００６８】

要約すると、本発明者らは、驚くべきことに、排出処理触媒における使用のためにペロブスカイト型化合物のＯＳＣの利点を利用することができ、一方で、触媒、例えば、ＴＷＣの動作温度におけるバルク形態のそのような化合物の欠点及び不安定性を少なくとも部分的に軽減した。言い換えれば、第１の態様の組成物と同じ利点が、この態様の組成物に当てはまる。

【００６９】

更なる態様において、本発明は、セリア－ジルコニア混合酸化物を含む組成物を製造する方法を提供し、セリア－ジルコニア混合酸化物は、式（Ｉ）のペロブスカイト型化合物で表面改質されており、

式（Ｉ）は、$A_{x-y}A'_yB_{1-z}B'_zO_3$によって定義され、式中、

Ａは、Ｌｉ、Ｎａ、Ｋ、Ｃｓ、Ｍｇ、Ｓｒ、Ｂａ、Ｃａ、Ｙ、Ｌａ、Ｃｅ、Ｐｒ、Ｎｄ、及びＧｄからなる群から選択される金属のイオンであり、

Ａ’は、Ｌｉ、Ｎａ、Ｋ、Ｃｓ、Ｍｇ、Ｓｒ、Ｂａ、Ｃａ、Ｙ、Ｌａ、Ｃｅ、Ｐｒ、Ｎｄ、及びＧｄからなる群から選択される金属のイオンであり、

Ｂは、Ｃｕ、Ｍｎ、Ｍｏ、Ｃｏ、Ｆｅ、Ｎｉ、Ｃｒ、Ｔｉ、Ｚｒ、Ａｌ、Ｇａ、Ｓｃ、Ｎｂ、Ｖ、Ｗ、Ｂｉ、Ｚｎ、Ｓｎ、Ｐｔ、Ｒｈ、Ｐｄ、Ｒｕ、Ａｕ、Ａｇ、及びＩｒからなる群から選択される金属のイオンであり、

Ｂ’は、Ｃｕ、Ｍｎ、Ｍｏ、Ｃｏ、Ｆｅ、Ｎｉ、Ｃｒ、Ｔｉ、Ｚｒ、Ａｌ、Ｇａ、Ｓｃ、Ｎｂ、Ｖ、Ｗ、Ｂｉ、Ｚｎ、Ｓｎ、Ｐｔ、Ｒｈ、Ｐｄ、Ｒｕ、Ａｕ、Ａｇ、及びＩｒからなる群から選択される金属のイオンであり、

ｘは、０．７～１であり、

ｙは、０～０．５であり、

ｚは、０～０．５であり、方法は、

Ａの１つ以上の塩、Ｂの１つ以上の塩、並びに任意選択的にＡ’の１つ以上の塩及び／又はＢ’の１つ以上の塩を含む溶液を提供することと、

溶液をセリア－ジルコニア混合酸化物と接触させてスラリーを形成することと、

スラリーを噴霧乾燥して噴霧乾燥された粉末を形成することと、

噴霧乾燥された粉末を加熱することと、を含む。

【００７０】

噴霧乾燥は、当該分野において周知の技術である。当業者は、更なる指示なしに適切な噴霧乾燥法を行うことができるであろう。

【００７１】

溶液をセリア－ジルコニア混合酸化物と接触させることは、典型的には、例えば、粉末形態のセリア－ジルコニア混合酸化物を溶液に添加することを含んでもよい。しかしながら、溶液をセリア－ジルコニア混合酸化物と接触させることは、溶液を、セリア－ジルコニア混合酸化物、例えば、水中のセリア－ジルコニア混合酸化物粉末を含むスラリーと混ぜ合わせることを含んでもよい。接触工程は、この点において特に限定されない。

【００７２】

１つ以上の塩は、好ましくは酢酸塩、硝酸塩、オキシ硝酸塩、塩化物、硝酸アンモニウム、水酸化物、シュウ酸塩及び／又はクエン酸塩、より好ましくは酢酸塩、硝酸塩及び／又はオキシ硝酸塩を含む。

【００７３】

好ましくは、溶液は、水溶液である。

【００７４】

好ましくは、噴霧乾燥された粉末の加熱は、か焼を含む。好ましくは、か焼は、３００～５００℃、好ましくは３５０～４５０℃の温度で１～１０時間、好ましくは３～６時間加熱することを含む。代替的又は追加の好ましい実施形態では、か焼は、６００～１０００℃、好ましくは７００～９００℃の温度で１～８時間、好ましくは２～５時間加熱することを含む。より好ましくは、か焼は、３００～５００℃、好ましくは３５０～４５０℃の温度で１～１０時間、好ましくは３～６時間加熱することを含む第１のか焼工程を含み、その第１のか焼工程の後、６００～１０００℃、好ましくは７００～９００℃の温度で１～８時間、好ましくは２～５時間加熱することを含む第２のか焼工程が続く。理論に束縛されるものではないが、第１の低温か焼工程は、ペロブスカイト－前駆体金属の混合酸化物の形成、すなわち前駆体塩からの混合酸化物の形成を促進し得、次いで第２の高温か焼工程は、セリア－ジルコニア混合酸化物上に担持された緻密なペロブスカイト構造（すなわち表面改質セリア－ジルコニア混合酸化物）の形成を促進し得ると考えられる。ペロブスカイト型化合物は、バルク形態ではなく、セリア－ジルコニア混合酸化物の表面上に担持されていることを強調しておく。

【００７５】

好ましくは、噴霧乾燥の入口温度は、１００～３００℃、より好ましくは１５０～２５０℃である。入口温度は、噴霧乾燥の分野において周知の用語である。

【００７６】

好ましくは、この態様の方法によって製造される組成物は、本明細書に記載される第１の態様の組成物である。

【００７７】

更なる態様において、本発明は、上記の態様の方法によって得られる又は得ることができる組成物を提供する。

【００７８】

驚くべきことに、本発明の発明者らは、そのようなセリア－ジルコニア混合酸化物担体をペロブスカイト型化合物で表面改質することにより、セリア－ジルコニア混合酸化物に更なる又は強化されたＯＳＣ特性を付与することができる一方で、熱エージング条件においてその表面積の大部分を依然として保持することができることを見出した。これはまた、有利には、改善されたＴＷＣ転化率を得るために、存在する場合、改質担体（本発明の組成物）上に担持された担持ＰＧＭ種の改善された促進を容易にし得る。セリア－ジルコニア混合酸化物は、それらの高い表面積及び最も使用されるカチオン、例えば、Ｌａ、Ｂａ、Ｓｒ、Ｃｏ、Ｍｎ又はＦｅのいずれかと共にペロブスカイト格子に入ることができないため、ペロブスカイト型化合物のための有望な担体である。

【００７９】

理論に束縛されるものではないが、セリア－ジルコニア混合酸化物が式（Ｉ）のペロブスカイト型化合物で表面改質されている、そのような表面改質セリア－ジルコニア混合酸化物を提供することにより、ペロブスカイト化合物は、セリア－ジルコニア混合酸化物によって安定化され得ると考えられる。したがって、セリア－ジルコニア混合酸化物担体にそれらの有利なＯＳＣ特性を付与しながら、それらの低い表面積対体積比及び排気ガス触媒作動温度でのそれらの安定性の欠如などのバルクペロブスカイト型化合物の欠点を軽減することができる。すなわち、セリア－ジルコニア混合酸化物相は、大きな表面積を提供するための担体として、及び熱エージング条件でペロブスカイトナノ結晶相を（例えば、焼結から）安定化させるための担体としての両方の役割を果たし得る。分散されたペロブスカイトと担持種（例えば、ＰＧＭ及び促進剤）との間の相乗的相互作用も起こり得、これは、向上したＴＷＣ性能をもたらし得る。促進効果に加えて、ペロブスカイト自体はまた、ＰＧＭ性能を促進するＴＷＣ反応のための固有活性を示してもよく、これはＰＧＭ担持量の潜在的な低減を可能にし得る。当該技術分野では、とりわけコストのために、ＰＧＭ担持量を低減することが望まれている。

【００８０】

そのような利点は、排気ガスを処理するための触媒、特にＴＷＣ触媒におけるバルク相

ペロブスカイト型化合物の使用によっては実現され得ない。

【００８１】

したがって、有利なことに、本発明の組成物は、セリア－ジルコニア混合酸化物が既知の触媒物品において担体材料として使用される場合など、既存の担体材料の代わりに使用されて、触媒にＯＳＣ特性を提供してもよいか、又はセリア－ジルコニア担体材料などの既存のＯＳＣ担体材料を置き換えてもよく、これは、更なるかつ／又は改善されたＯＳＣ特性をもたらし得る。例えば、従来の担体材料を本発明の組成物で置き換えることにより、NO_x、ＣＯ及び／又はＴＨＣ（全炭化水素）低減のための転化率のT_{50}（５０％転化率に達する温度）を有意に低下させることができることが示されている。

【００８２】

要約すると、本発明者らは、驚くべきことに、排出処理触媒における使用のためにペロブスカイト型化合物のＯＳＣの利点を利用することができ、一方で、触媒、例えば、ＴＷＣの動作温度におけるバルク形態のそのような化合物の欠点及び不安定性を少なくとも部分的に軽減した。言い換えれば、第１の態様の組成物と同じ利点が、この態様の組成物に当てはまる。

【００８３】

更なる態様において、本発明は、セリア－ジルコニア混合酸化物を含む組成物を製造する方法を提供し、セリア－ジルコニア混合酸化物は、式（Ｉ）のペロブスカイト型化合物で表面改質されており、

式（Ｉ）は、$A_{x-y}A'_yB_{1-z}B'_zO_3$によって定義され、式中、

Ａは、Ｌｉ、Ｎａ、Ｋ、Ｃｓ、Ｍｇ、Ｓｒ、Ｂａ、Ｃａ、Ｙ、Ｌａ、Ｃｅ、Ｐｒ、Ｎｄ、及びＧｄからなる群から選択される金属のイオンであり、

Ａ’は、Ｌｉ、Ｎａ、Ｋ、Ｃｓ、Ｍｇ、Ｓｒ、Ｂａ、Ｃａ、Ｙ、Ｌａ、Ｃｅ、Ｐｒ、Ｎｄ、及びＧｄからなる群から選択される金属のイオンであり、

Ｂは、Ｃｕ、Ｍｎ、Ｍｏ、Ｃｏ、Ｆｅ、Ｎｉ、Ｃｒ、Ｔｉ、Ｚｒ、Ａｌ、Ｇａ、Ｓｃ、Ｎｂ、Ｖ、Ｗ、Ｂｉ、Ｚｎ、Ｓｎ、Ｐｔ、Ｒｈ、Ｐｄ、Ｒｕ、Ａｕ、Ａｇ、及びＩｒからなる群から選択される金属のイオンであり、

Ｂ’は、Ｃｕ、Ｍｎ、Ｍｏ、Ｃｏ、Ｆｅ、Ｎｉ、Ｃｒ、Ｔｉ、Ｚｒ、Ａｌ、Ｇａ、Ｓｃ、Ｎｂ、Ｖ、Ｗ、Ｂｉ、Ｚｎ、Ｓｎ、Ｐｔ、Ｒｈ、Ｐｄ、Ｒｕ、Ａｕ、Ａｇ、及びＩｒからなる群から選択される金属のイオンであり、

ｘは、０．７～１であり、

ｙは、０～０．５であり、

ｚは、０～０．５であり、方法は、

Ａの１つ以上の塩、Ｂの１つ以上の塩、並びに任意選択的にＡ’の１つ以上の塩及び／又はＢ’の１つ以上の塩を含む水溶液を提供することと、

溶液をセリア－ジルコニア混合酸化物と接触させてスラリーを形成することと、

スラリーを塩基と接触させることと、

スラリーから固体残留物を回収することと、

固体残留物を加熱することと、を含む。

【００８４】

溶液をセリア－ジルコニア混合酸化物と接触させることは、典型的には、例えば、粉末形態のセリア－ジルコニア混合酸化物を溶液に添加することを含んでもよい。しかしながら、溶液をセリア－ジルコニア混合酸化物と接触させることは、溶液を、セリア－ジルコニア混合酸化物、例えば、水中のセリア－ジルコニア混合酸化物粉末を含むスラリーと混ぜ合わせることを含んでもよい。接触工程は、この点において特に限定されない。

【００８５】

１つ以上の塩は、好ましくは酢酸塩、硝酸塩、オキシ硝酸塩、塩化物、硝酸アンモニウム、水酸化物、シュウ酸塩及び／又はクエン酸塩、より好ましくは酢酸塩、硝酸塩及び／又はオキシ硝酸塩を含む。

【００８６】

本方法は、スラリーを塩基と接触させることを含む。好ましくは、スラリーを塩基と接触させることは、スラリーを、塩基を含む溶液、好ましくは塩基を含む水溶液と接触させることを含む。そのような方法は、「共沈」法と呼んでもよい。理論に束縛されるものではないが、塩基の添加は、セリア－ジルコニア混合酸化物担体上のＡ、Ａ’、Ｂ及び／又はＢ’カチオンの沈殿をもたらし得ると考えられる。本方法は、塩基の添加後（すなわち、その上に沈殿した内容物を有する）及び固体残留物を加熱する前に、セリア－ジルコニア混合酸化物を濾過すること及び／又は洗浄することを更に含んでもよい。

【００８７】

スラリーから固体残留物を回収することは、スラリーを濾過して固体残留物を得ることを包含し得る。本明細書で使用される「固体残留物」という用語は、例えば、濾過ケーキを包含し得る。そのような濾過ケーキは、当該技術分野において周知である。

【００８８】

好ましくは、固体残留物を加熱することは、５０～１５０℃、好ましくは５０～１００℃の温度で１時間～２４時間、好ましくは６時間～１２時間、固体残留物を乾燥させる第１の工程を含む。

【００８９】

好ましくは、固体残留物を加熱することは、好ましくは上述の加熱工程（すなわち、５０～１５０℃、好ましくは５０～１００℃の温度で１時間～２４時間、好ましくは６時間～１２時間、固体残留物を乾燥させる第１の工程を含む）の後にか焼を含む。好ましくは、か焼は、３００～５００℃、好ましくは３５０～４５０℃の温度で１～１０時間、好ましくは３～６時間加熱することを含む。代替的又は追加の好ましい実施形態では、か焼は、６００～１０００℃、好ましくは７００～９００℃の温度で１～８時間、好ましくは２～５時間加熱することを含む。より好ましくは、か焼は、３００～５００℃、好ましくは３５０～４５０℃の温度で１～１０時間、好ましくは３～６時間加熱することを含む第１のか焼工程を含み、その第１のか焼工程の後、６００～１０００℃、好ましくは７００～９００℃の温度で１～８時間、好ましくは２～５時間加熱することを含む第２のか焼工程が続く。理論に束縛されるものではないが、第１の低温か焼工程は、ペロブスカイト－前駆体金属の混合酸化物の形成、すなわち前駆体塩からの混合酸化物の形成を促進し得、次いで第２の高温か焼工程は、セリア－ジルコニア混合酸化物上に担持された緻密なペロブスカイト構造（すなわち表面改質セリア－ジルコニア混合酸化物）の形成を促進し得ると考えられる。ペロブスカイト型化合物は、バルク形態ではなく、分散状態でセリア－ジルコニア混合酸化物の表面上に担持されてもよいことを強調しておく。

【００９０】

好ましくは、塩基は、水酸化アンモニウムを含む。

【００９１】

好ましくは、スラリーから固体残留物を回収することは、スラリーを濾過して固体残留物を得ることと、固体残留物を水、好ましくは過剰の水で洗浄することと、を含む。

【００９２】

好ましくは、この態様の方法によって製造される組成物は、本明細書に記載される第１の態様の組成物である。

【００９３】

更なる態様において、本発明は、上記の態様の方法によって得られる又は得ることができる組成物を提供する。

【００９４】

驚くべきことに、本発明の発明者らは、そのようなセリア－ジルコニア混合酸化物担体をペロブスカイト型化合物で表面改質することにより、セリア－ジルコニア混合酸化物に更なる又は強化されたＯＳＣ特性を付与することができる一方で、熱エージング条件においてその表面積の大部分を依然として保持することができることを見出した。これはまた、有利には、改善されたＴＷＣ転化率を得るために、存在する場合、改質担体（本発明の組成物）上に担持された担持ＰＧＭ種の改善された促進を容易にし得る。セリア－ジルコ

ニア混合酸化物は、それらの高い表面積及び最も使用されるカチオン、例えば、Ｌａ、Ｂａ、Ｓｒ、Ｃｏ、Ｍｎ又はＦｅのいずれかと共にペロブスカイト格子に入ることができないため、ペロブスカイト型化合物のための有望な担体である。

【００９５】

理論に束縛されるものではないが、セリア－ジルコニア混合酸化物が式（Ｉ）のペロブスカイト型化合物で表面改質されている、そのような表面改質セリア－ジルコニア混合酸化物を提供することにより、ペロブスカイト化合物は、セリア－ジルコニア混合酸化物によって安定化され得ると考えられる。したがって、セリア－ジルコニア混合酸化物担体にそれらの有利なＯＳＣ特性を付与しながら、それらの低い表面積対体積比及び排気ガス触媒作動温度でのそれらの安定性の欠如などのバルクペロブスカイト型化合物の欠点を軽減することができる。すなわち、セリア－ジルコニア混合酸化物相は、大きな表面積を提供するための担体として、及び熱エージング条件でペロブスカイトナノ結晶相を（例えば、焼結から）安定化させるための担体としての両方の役割を果たし得る。分散されたペロブスカイトと担持種（例えば、ＰＧＭ及び促進剤）との間の相乗的相互作用も起こり得、これは、向上したＴＷＣ性能をもたらし得る。促進効果に加えて、ペロブスカイト自体はまた、ＰＧＭ性能を促進するＴＷＣ反応のための固有活性を示してもよく、これはＰＧＭ担持量の潜在的な低減を可能にし得る。当該技術分野では、とりわけコストのために、ＰＧＭ担持量を低減することが望まれている。

【００９６】

そのような利点は、排気ガスを処理するための触媒、特にＴＷＣ触媒におけるバルク相ペロブスカイト型化合物の使用によっては実現され得ない。

【００９７】

したがって、有利なことに、本発明の組成物は、セリア－ジルコニア混合酸化物が既知の触媒物品において担体材料として使用される場合など、既存の担体材料の代わりに使用されて、触媒にＯＳＣ特性を提供してもよいか、又はセリア－ジルコニア担体材料などの既存のＯＳＣ担体材料を置き換えてもよく、これは、更なるかつ／又は改善されたＯＳＣ特性をもたらし得る。例えば、従来の担体材料を本発明の組成物で置き換えることにより、NO_x、ＣＯ及び／又はＴＨＣ（全炭化水素）低減のための転化率のＴ５０（５０％転化率に達する温度）を有意に低下させることができることが示されている。

【００９８】

要約すると、本発明者らは、驚くべきことに、排出処理触媒における使用のためにペロブスカイト型化合物のＯＳＣの利点を利用することができ、一方で、触媒、例えば、ＴＷＣの動作温度におけるバルク形態のそのような化合物の欠点及び不安定性を少なくとも部分的に軽減した。言い換えれば、第１の態様の組成物と同じ利点が、この態様の組成物に当てはまる。

【００９９】

更なる態様において、本発明は、基材を含む触媒物品を提供し、基材は、その上に配置された本明細書に記載の組成物を有する。

【０１００】

本明細書で使用される「触媒物品」という用語は、触媒がその上又はその中に担持されている物品を包含し得る。物品は、例えば、ハニカムモノリス、又はフィルタ、例えば、ウォールフローフィルタ又はフロースルーフィルタの形態をとり得る。

【０１０１】

本明細書で使用される「基材」という用語は、例えば、セラミックハニカム若しくは金属ハニカム、又はフィルタブロック、例えばウォールフローフィルタ若しくはフロースルーフィルタを包含し得る。基材は、セラミックモノリス基材を含み得る。基材は、その材料組成、サイズ及び構成、セルの形状及び密度、並びに壁厚の点で異なり得る。好適な基材は、当該技術分野において既知である。

【０１０２】

この態様の文脈における「その上に配置された」という用語は、基材上に直接配置され

た、すなわち介在材料を伴わない組成物を有すること、及び／又は基材上に間接的に配置された、すなわち介在材料を伴う組成物を有することの両方を包含し得る。基材が多孔質である場合、「その上に配置された」という用語はまた、その中に、例えば、基材の細孔内に配置された組成物を有すること、すなわち組成物がその上及び／又はその中に配置されることも包含し得る。言い換えれば、本明細書に記載の組成物は、基材上に任意の順序で配置された１つ以上のウォッシュコート領域、ゾーン又は層に組み込まれてもよい。そのような基材－ウォッシュコート処方は、一般に、当該技術分野において周知である。本明細書で使用される「ウォッシュコート」という用語は、当該技術分野において周知であり、通常、触媒の生成中に基材に適用される接着性コーティングを指す。

【０１０３】

好ましくは、触媒物品は、排気ガスを処理するためのものである。好ましくは、触媒物品は、三元触媒（ＴＷＣ）を含み、より好ましくは、触媒物品は、ＴＷＣである。

【０１０４】

好ましくは、白金族金属（ＰＧＭ）が組成物上に担持される。ＰＧＭは、セリア－ジルコニア混合酸化物の表面上及び／又は細孔内に担持されてもよい。ＰＧＭはまた、ペロブスカイト型化合物に担持されていてもよい。更に、ＰＧＭは、セリア－ジルコニア混合酸化物と、その上に担持されたペロブスカイト型化合物との境界に位置してもよい。理論に束縛されることを望むものではないが、ペロブスカイト型化合物の存在は、ＰＧＭの触媒活性を更に促進し、ＰＧＭナノ粒子の焼結に対する耐性を増加させ得ると考えられる。ＰＧＭ焼結は、ＰＧＭの触媒活性を低下させるおそれがある。これらの利点は、ペロブスカイト相とＰＧＭ相との間の電荷移動及び／又は酸素移動によって促進され、ＰＧＭ安定性の向上をもたらし得る。例えば、担持されたＰＧＭ粒子が小さい粒径を有する場合、極端な場合には、粒子は、酸化条件下でペロブスカイト骨格内／上でＰＧＭと相互作用／ＰＧＭを吸着し得、これは、ＰＧＭ焼結の可能性を低減し得ると考えられる。ペロブスカイトは、ＰＧＭ酸化物の形成を少なくとも促進してもよい。本明細書で使用されるＰＧＭという語句は、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、オスミウム、イリジウム、及び白金から選択される１つ以上の白金族金属を包含する。好ましくは、ＰＧＭは、Ｐｔ、Ｐｄ、Ｒｈ、又はそれらの混合物若しくは合金を含む。そのような金属は、三元触媒作用を行うのに特に適し得る。ＰＧＭは、合金の形態であり得る。

【０１０５】

好ましくは、触媒物品は、排出処理システムにおける使用のためのものである。好ましくは、触媒物品は、三元触媒作用のためのものである。

【０１０６】

好ましくは、触媒物品は、１ｇ／ｉｎ^3～３ｇ／ｉｎ^{3}のウォッシュコート担持量を有する。

【０１０７】

好ましくは、基材は、ウォールフローフィルタ基材を含む。代替的な好ましい実施形態では、基材は、フロースルー基材を含む。

【０１０８】

好ましくは、触媒物品は、ロジウムを上部に有する担体材料の最下層と、パラジウムを上部に有する担体材料の最上層と、を含む。代替的な好ましい実施形態では、触媒物品は、パラジウムを上部に有する担体材料の最下層と、ロジウムを上部に有する担体材料の最上層と、を含む。担体材料は、任意の好適な既知の担体材料を含んでもよい。しかしながら、好ましくは、担体材料は、本明細書に記載の組成物を含む。すなわち、最下層及び／又は最上層に存在する担体材料は、本明細書に記載される組成物を含んでもよい。

【０１０９】

存在する場合、触媒物品は、好ましくは２ｇ／ｆｔ^3～１５ｇ／ｆｔ^{3}のロジウム、より好ましくは３ｇ／ｆｔ^3～１０ｇ／ｆｔ^{3}のロジウムを含む。存在する場合、触媒物品は、好ましくは２０ｇ／ｆｔ^3～２００ｇ／ｆｔ^{3}のパラジウム、より好ましくは３０ｇ／ｆｔ^3～１５０ｇ／ｆｔ^{3}のパラジウムを含む。存在する場合、触媒物品は、好ましく

は２ｇ／ｆｔ^3～２００ｇ／ｆｔ^{3}の白金、より好ましくは１０ｇ／ｆｔ^3～１００ｇ／ｆｔ^{3}の白金を含む。

【０１１０】

更なる態様では、本発明は、本明細書に記載の触媒物品を含む排出処理システムを提供する。好ましくは、排出処理システムは、ガソリンエンジンのためのものである。好ましくは、ガソリンエンジンは、化学量論的条件下で動作する。

【０１１１】

更なる態様では、本発明は、排気ガスを処理する方法であって、方法が、本明細書に記載の触媒物品を提供することと、触媒物品を排気ガスと接触させることと、を含む、方法を提供する。排気ガスは、好ましくは、ガソリンエンジン由来である。好ましくは、ガソリンエンジンは、化学量論的条件下で動作する。

【０１１２】

これから、以下の非限定的な実施例に関連して、本発明を説明する。

【実施例】

【０１１３】

Ａ．合成実施例

実施例Ａ１：Ｐｅｃｈｉｎｉ法による１０重量％ＢａＭｎＯ$_3$改質ＣＺＯの合成

１．１０００ｍＬのビーカー中、ｎ（Ｍ$_{total}$）：ｎ（クエン酸）：ｎ（エチレングリコール）＝２：３：９０のモル比（式中、Ｍ$_{total}$は、ペロブスカイト式中の全金属カチオン（Ｂａ及びＭｎ）である）で、計算量のクエン酸及びエチレングリコールを溶解させた。

２．適量のＤＩ水を添加し、続いて連続的に撹拌して、透明な溶液を形成した。

３．計算量の酢酸バリウム（２０ｇ）及び酢酸マンガン四水和物（２０ｇ）を添加した。これを１時間連続撹拌した。

４．必要量のＣＺＯ粉末（１９２ｇ）を添加した。これを連続的に撹拌して１時間混合した。

５．得られたスラリーをゆっくりと２７５℃に加熱し、ゲルが形成されるまで連続的に撹拌した。

６．ゲルを室温に冷却した後、それを大きなるつぼに移し、アルミナ箔（カバー上に穴を有する）で覆った。

７．滞留空気中、低温か焼を４００℃で４時間行った（昇温速度１０℃／分）。

８．試料を冷却した後、より小さいるつぼに移し、高温か焼を８００℃で４時間行った（昇温速度１０℃／分）。

【０１１４】

実施例Ａ２：水性法による１０重量％ＢａＭｎＯ$_3$改質ＣＺＯの合成

１．１０００ｍＬビーカー中、ｎ（Ｍ$_{total}$）：ｎ（クエン酸）＝２：３のモル比（式中、Ｍ$_{total}$は、ペロブスカイト式中の全金属カチオン（Ｂａ及びＭｎ）である）で、５００ｍＬのＤＩ水に計算量のクエン酸を溶解させた。密なスラリーが形成されるまで、これを連続的に撹拌した。

２．計算量の酢酸バリウム（２０ｇ）及び酢酸マンガン四水和物（２０ｇ）を添加した。これを１時間連続撹拌した。

３．必要量のＣＺＯ粉末（１９２ｇ）を添加した。これを連続的に撹拌して１時間混合した。

４．得られたスラリーを２７５℃に加熱し、ゲルが形成されるまで連続的に撹拌した。

５．ゲルを室温に冷却した後、それを大きなるつぼに移し、アルミナ箔（カバー上に穴を有する）で覆った。

６．滞留空気中、低温か焼を４００℃で４時間行った（昇温速度１０℃／分）。

７．試料を冷却した後、より小さいるつぼに移し、高温か焼を８００℃で４時間行った（昇温速度１０℃／分）。

【０１１５】

実施例Ａ３：初期湿潤含浸法による１０重量％ＢａＭｎＯ$_3$改質ＣＺＯの合成

１．初期湿潤含浸を使用してＣＺＯ粉末（１９２ｇ）に、酢酸バリウム（２０ｇ）及び酢酸マンガン四水和物（２０ｇ）の混合溶液で１０重量％当量ＢａＭｎ（モル比１：１）を含浸させた。

２．得られた含浸ＣＺＯを８０℃で１時間乾燥させ、ウィッキングを防ぐために定期的に混合した。

３．滞留空気中、低温か焼を４００℃で４時間行い、続いて高温か焼を８００℃で４時間行った（昇温速度１０℃／分）。

【０１１６】

実施例Ａ４：噴霧乾燥法による１０重量％ＢａＭｎＯ$_3$改質ＣＺＯの合成

１．酢酸バリウム（１０７ｇ）及び酢酸マンガン四水和物（１０３ｇ）の溶液を調製し、Ｂａ／Ｍｎ前駆体が完全に溶解するまで１時間混合した。

２．ＣＺＯ粉末（１００９ｇ）を、少なくとも１時間機械的に混合しながら、３０％の目標固形分で上記の溶液に添加して、スラリーを作製した。

３．全噴霧乾燥プロセス中にスラリーの十分な混合を確実にしながら、スラリーを噴霧乾燥した。

４．噴霧乾燥された粉末を回収し、静的オーブン中で４００℃／４時間、続いて８００℃／４時間か焼した。

【０１１７】

実施例Ａ５～Ａ１３

実施例Ａ５～Ａ１３の合成手順は、実施例Ａ１～Ａ４と同様であり、主な前駆体量を以下の表１にまとめた。

【０１１８】

【表１】

表１．実施例Ａ５～Ａ１３の主な前駆体量。

実施例	CZO上の目標組成（重量%）	合成法	金属前駆体A(g)	金属前駆体B(g)	金属前駆体C(g)	CZO担体(g)
A5	20%$BaMnO_3$	IWI[III]	BaAcet[a](38g)	MnAcet[b](37g)	－	180
A6	10%$La_{0.9}MnO_3$	Pechini[I]	LaN[c](35g)	MnAcet[b](22g)	－	203
A7	10%$La_{0.9}MnO_3$	水性[II]	LaN[c](35g)	MnAcet[b](22g)	－	203
A8	10%$La_{0.9}MnO_3$	IWI[III]	LaN[c](35g)	MnAcet[b](22g)	－	203
A9	10%$La_{0.9}MnO_3$	SD[IV]	LaN[c](173g)	MnAcet[b](109g)	－	1013
A10	10%$CaMnO_3$	IWI[III]	CaN[d](50g)	MnAcet[b](52g)	－	300
A11	20%$CaMnO_3$	IWI[III]	CaN[d](99g)	MnAcet[b](103g)	－	300
A12	10%$LaFeO_3$	IWI[III]	LaN[c](35g)	FeN[e](32g)	－	194
A13	20%$LaFeO_3$	IWI[III]	LaN[c](74g)	FeN[e](69g)	－	206

注：

Ｉ．異なる量の金属前駆体及びＣＺＯを用いた、実施例Ａ１（Ｐｅｃｈｉｎｉ法）と同様の合成手順

ＩＩ．異なる量の金属前駆体及びＣＺＯを用いた、実施例Ａ２（水性法）と同様の合成手順。

ＩＩＩ．異なる量の金属前駆体及びＣＺＯを用いた、実施例Ａ３（初期湿潤含浸法、ＩＷＩ）と同様の合成手順。

ＩＶ．異なる量の金属前駆体及びＣＺＯを用いた、実施例Ａ４（噴霧乾燥法、ＳＤ）と同様の合成手順。

ａ．酢酸バリウム。
ｂ．酢酸マンガン四水和物。
ｃ．硝酸ランタン六水和物。
ｄ．硝酸カルシウム四水和物。
ｅ．硝酸鉄九水和物。

【０１１９】

Ｂ．触媒調製実施例

参照例Ｂ１：３重量％Ｐｄ／ＣＺＯウォッシュコート触媒

１．初期湿潤含浸を使用してＣＺＯ粉末に、３重量％のＰｄ（硝酸パラジウム溶液として）を含浸させた。

２．含浸ＣＺＯを８０℃で１時間乾燥させ、ウィッキングを防ぐために定期的に混合した後、静止空気中、５００℃で３０分間か焼した。

３．２２％の最終バッチ固形分のために、ＤＩ水、並びに適切な量の結合剤及び増粘剤を用いてスラリーを調製した。スラリーを均質になるまでＶＷＲボルテックスミキサーで激しく混合した。

４．入口端から１．２インチの添加を目指して、１×３インチのセラミック基材コアをコーティングしてから、空気硬化で乾燥させた。

５．レンガ状の塊を静的オーブン中、５００℃で３０分間か焼した。

【０１２０】

実施例Ｂ２：３重量％Ｐｄ／１０％ＢＭＯ改質ＣＺＯウォッシュコート触媒

１．初期湿潤含浸を用いて１０％$BaMnO_3$改質ＣＺＯ粉末（実施例Ａ１）に、３重量％のＰｄ（硝酸パラジウム溶液として）を含浸させた。

２．含浸ＣＺＯを８０℃で１時間乾燥させ、ウィッキングを防ぐために定期的に混合した後、静止空気中、５００℃で３０分間か焼した

３．２２％の最終バッチ固形分のために、ＤＩ水、並びに適切な量の結合剤及び増粘剤を用いてスラリーを調製した。スラリーを均質になるまでＶＷＲボルテックスミキサーで激しく混合した。

４．入口端から１．２インチの添加を目指して、１×３インチのセラミック基材コアをコーティングしてから、空気硬化で乾燥させた。

５．レンガ状の塊を静的オーブン中、５００℃で３０分間か焼した。

【０１２１】

実施例Ｂ３～Ｂ５

実施例Ｂ３～Ｂ５の触媒調製手順は、実施例Ｂ１及びＢ２と同様であり、主な前駆体量を以下の表２にまとめた。

【０１２２】

【表２】

表２．実施例Ｂ３～Ｂ５の主前駆体量

実施例	PGM及び担持量重量%	担体材料(改質CZO)
B3(参照)	0.3%Rh	安定化アルミナ
B4	0.3%Rh	(A8)10%$La_{0.9}MnO_3$改質CZO
B5	0.3%Rh	(A12)10%$LaFeO_3$改質CZO

【０１２３】

参照例Ｂ６：完全に配合された単層Ｐｄウォッシュコート

１．必要量の硝酸Ｐｄを用いて溶液を調製した（Ｐｄ担持量１００ｇ／ｆｔ^3）。

２．１ｇ／ｉｎ^{3}の安定化アルミナ粉末及び１ｇ／ｉｎ^{3}のＣＺＯ材料を添加した後、１時間混合した。

３．３００ｇ／ｆｔ^{3}の硫酸バリウムを添加した後、少なくとも１時間混合した。

４．適切な量の結合剤を添加した後、１時間混合した。

５．固形分を３０％に調整し、増粘剤を添加した後、一晩混合した。

６．１×３インチのセラミック基材コアの入口端から５０～５５％をコーティングし、空気硬化で乾燥させ、次いで出口端から５０～５５％の添加長さをコーティングした。
７．レンガ状の塊を静的オーブン中、５００℃で３０分間か焼した。

【０１２４】

実施例Ｂ７：１０％ＢＭＯ改質ＣＺＯを有する完全配合単層Ｐｄウォッシュコート
１．必要量の硝酸Ｐｄ（Ｐｄ担持量１００ｇ／ｆｔ^3）を用いて溶液を調製した。
２．１ｇ／ｉｎ^{3}の安定化アルミナ粉末及び１ｇ／ｉｎ^{3}の１０％$BaMnO_3$改質ＣＺＯ材料（実施例Ａ３）を添加した後に、１時間混合した。
３．３００ｇ／ｆｔ^{3}の硫酸バリウムを添加した後、少なくとも１時間混合した。
４．適切な量の結合剤を添加した後、１時間混合した。
５．固形分を３０％に調整し、増粘剤を添加した後、一晩混合した。
６．１×３インチのセラミック基材コアの入口端から５０～５５％をコーティングし、空気硬化で乾燥させ、次いで出口端から５０～５５％の添加長さをコーティングした。
７．レンガ状の塊を静的オーブン中、５００℃で３０分間か焼した。

【０１２５】

実施例Ｂ８：１０％ＬＦＯ改質ＣＺＯを有する完全配合単層Ｐｄウォッシュコート
１．必要量の硝酸Ｐｄ（Ｐｄ担持量１００ｇ／ｆｔ^3）を用いて溶液を調製した。
２．１ｇ／ｉｎ^{3}の安定化アルミナ粉末及び１ｇ／ｉｎ^{3}の１０％$LaFeO_3$改質ＣＺＯ材料（実施例Ａ１２）を添加した後に、１時間混合した。
３．３００ｇ／ｆｔ^{3}の硫酸バリウムを添加した後、少なくとも１時間混合した。
４．適切な量の結合剤を添加した後、１時間混合した。
５．固形分を３０％に調整し、増粘剤を添加した後、一晩混合した。
６．１×３インチのセラミック基材コアの入口端から５０～５５％をコーティングし、空気硬化で乾燥させ、次いで出口端から５０～５５％の添加長さをコーティングした。
７．レンガ状の塊を静的オーブン中、５００℃で３０分間か焼した。

【０１２６】

参照例Ｂ９：完全配合単層Ｐｔウォッシュコート
１．必要量の硝酸Ｐｔ（Ｐｔ担持量２０ｇ／ｆｔ^3）を用いて溶液を調製した。
２．１ｇ／ｉｎ^{3}の安定化アルミナ粉末及び１ｇ／ｉｎ^{3}のＣＺＯ材料を添加した。
３．アンモニアでｐＨを５～７に調整した後、１時間混合した。
４．固形分を３０％に調整した。
５．適切な量の増粘剤を添加した後、一晩混合した。
６．入口端から１．２インチの添加を目指して、１×３インチのセラミック基材コアをコーティングしてから、空気硬化で乾燥させた。
７．レンガ状の塊を静的オーブン中、５００℃で３０分間か焼した。

【０１２７】

実施例Ｂ１０：２０％ＣＭＯ改質ＣＺＯを有する完全配合単層Ｐｔウォッシュコート
１．必要量の硝酸Ｐｔ（Ｐｔ担持量２０ｇ／ｆｔ^3）を用いて溶液を調製した。
２．１ｇ／ｉｎ^{3}の安定化アルミナ粉末及び１ｇ／ｉｎ^{3}の２０％$CaMnO_3$改質ＣＺＯ（Ａ１１）を添加した。
３．アンモニアでｐＨを５～７に調整した後、１時間混合した。
４．固形分を３０％に調整した。
５．適切な量の増粘剤を添加した後、一晩混合した。
６．入口端から１．２インチの添加を目指して、１×３インチのセラミック基材コアをコーティングしてから、空気硬化で乾燥させた。
７．レンガ状の塊を静的オーブン中、５００℃で３０分間か焼した。

【０１２８】

参考例Ｂ１１：完全配合単層ＲｈＰｔウォッシュコート
１．硝酸Ｒｈ（Ｒｈ担持量３．６ｇ／ｆｔ^3）をＣＺＯのスラリー（１．１ｇ／ｉｎ^3）に添加し、少なくとも１５分間混合した。

２．アンモニアでｐＨを＞６に調整した後、少なくとも１時間混合した。
３．アルミナスラリー（０．４ｇ／ｉｎ^3）及び硝酸白金（Ｐｔ担持量３．６ｇ／ｆｔ^3）を添加した後、少なくとも１５分間混合した。
４．アンモニアでｐＨを＞６に調整した後、少なくとも３０分間混合した。
５．適切な量の結合剤を添加した後、少なくとも３０分間混合した。
６．固形物を約２５％の目標に調整し、増粘剤を添加した後、一晩混合した。
７．１×３インチのセラミック基材コアの入口端から５０～５５％をコーティングし、空気硬化で乾燥させ、次いで出口端から５０～５５％の添加長さをコーティングした。
８．レンガ状の塊を静的オーブン中、５００℃で３０分間か焼した。

【０１２９】

実施例Ｂ１２：１０％ＢＭＯ改質ＣＺＯを有する完全配合単層ＲｈＰｔウォッシュコート

１．硝酸Ｒｈ（Ｒｈ担持量３．６ｇ／ｆｔ^3）を１０％$BaMnO_3$改質ＣＺＯのスラリー（Ａ３、１．１ｇ／ｉｎ^3）に添加し、少なくとも１５分間混合した。
２．アンモニアでｐＨを＞６に調整した後、少なくとも１時間混合した。
３．安定化アルミナスラリー（０．４ｇ／ｉｎ^3）及び硝酸白金（白金担持量３．６ｇ／ｆｔ^3）を添加した後、少なくとも１５分間混合する。
４．アンモニアでｐＨを＞６に調整した後、少なくとも３０分間混合した。
５．適切な量の結合剤を添加した後、少なくとも３０分間混合した。
６．固形物を約２５％の目標に調整し、増粘剤を添加した後、一晩混合した。
７．１×３インチのセラミック基材コアの入口端から５０～５５％をコーティングし、空気硬化で乾燥させ、次いで出口端から５０～５５％の添加長さをコーティングした。
８．レンガ状の塊を静的オーブン中、５００℃で３０分間か焼した。

【０１３０】

実施例Ｂ１３：１０％ＬＭＯ改質ＣＺＯを有する完全配合単層ＲｈＰｔウォッシュコート

１．硝酸Ｒｈ（Ｒｈ担持量３．６ｇ／ｆｔ^{3}を有するもの）を１０％$La_{0.9}MnO_3$改質ＣＺＯのスラリー（Ａ８、１．１ｇ／ｉｎ^3）に添加し、少なくとも１５分間混合した。
２．アンモニアでｐＨを＞６に調整した後、少なくとも１時間混合した。
３．安定化アルミナスラリー（０．４ｇ／ｉｎ^3）及び硝酸白金（白金担持量３．６ｇ／ｆｔ^3）を添加した後、少なくとも１５分間混合する。
４．アンモニアでｐＨを＞６に調整した後、少なくとも３０分間混合した。
５．適切な量の結合剤を添加した後、少なくとも３０分間混合した。
６．固形物を約２５％の目標に調整し、増粘剤を添加した後、一晩混合した。
７．１×３インチのセラミック基材コアの入口端から５０～５５％をコーティングし、空気硬化で乾燥させ、次いで出口端から５０～５５％の添加長さをコーティングした。
８．レンガ状の塊を静的オーブン中、５００℃で３０分間か焼した。

【０１３１】

実施例Ｂ１４：１０％ＣＭＯ改質ＣＺＯを有する完全配合単層ＲｈＰｔウォッシュコート

１．硝酸Ｒｈ（Ｒｈ担持量３．６ｇ／ｆｔ^3）を１０％$CaMnO_3$改質ＣＺＯのスラリー（Ａ１０、１．１ｇ／ｉｎ^3）に添加し、少なくとも１５分間混合した。
２．アンモニアでｐＨを＞６に調整した後、少なくとも１時間混合した。
３．安定化アルミナスラリー（０．４ｇ／ｉｎ^3）及び硝酸白金（白金担持量３．６ｇ／ｆｔ^3）を添加した後、少なくとも１５分間混合する。
４．アンモニアでｐＨを＞６に調整した後、少なくとも３０分間混合した。
５．適切な量の結合剤を添加した後、少なくとも３０分間混合した。
６．固形物を約２５％の目標に調整し、増粘剤を添加した後、一晩混合した。
７．１×３インチのセラミック基材コアの入口端から５０～５５％をコーティングし、

空気硬化で乾燥させ、次いで出口端から５０～５５％の添加長さをコーティングした。
８．レンガ状の塊を静的オーブン中、５００℃で３０分間か焼した。

【０１３２】

Ｃ．結果及び試験

図１は、実施例Ａ１による１０％$BaMnO_3$改質ＣＺＯの粉末ＸＲＤパターンを示す。

図２は、実施例Ａ６による１０％$La_{0.9}MnO_3$改質ＣＺＯの粉末ＸＲＤパターンを示す。両方のペロブスカイト相は、高度に分散しており、ＸＲＤによって検出された。

図３は、選択されたペロブスカイト改質ＣＺＯ試料のＯＳＣを示す。ペロブスカイト相による表面改質後、ＣＺＯ担体の総ＯＳＣは、著しく改善された。特に、従来のＣＺＯ、（Ａ３）１０％$BaMnO_3$改質ＣＺＯ、（Ａ８）１０％$La_{0.9}MnO_3$改質ＣＺＯ、（Ａ１０）１０％$CaMnO_3$改質ＣＺＯ、及び（Ａ１２）１０％$LaFeO_3$改質ＣＺＯを含む試料を試験した。ＯＳＣ測定中、粉末試料をそれぞれの温度で予備酸化し、続いてＣＯを試料中に流し、このときＣＯは、粉末試料から供与された酸素種によってCO_2に変換された。したがって、固体試料の総ＯＳＣは、試料１グラム当たりの生成CO_2の量に対応する。これらの改質ＣＺＯ試料の低温（≦３５０℃）ＯＳＣは、０．２５～０．８ｍｍｏｌ生成CO_2／ｇと高く、一方、これらの試料の高温（≧５００℃）ＯＳＣは、０．７５～０．９５ｍｍｏｌ生成CO_2／ｇと高かった。

【０１３３】

図４ａ、図４ｂ及び図４ｃは、それぞれ、単一ＣＺＯ担持Ｐｄ触媒対改質ＣＺＯ担持Ｐｄ触媒のＴＷＣライトオフ性能（NO_x転化率、ＣＯ転化率及びＴＨＣ転化率）を示す。特に、図は、ウォッシュコートされた（Ｂ１）単一ＣＺＯ担体上の（エージングされた）参照Ｐｄ触媒、及び（Ｂ２）$BaMnO_3$型ペロブスカイト改質ＣＺＯ担体上の（エージングされた）Ｐｄ触媒の（ａ）NO_x転化率、（ｂ）ＣＯ転化率、及び（ｃ）ＴＨＣ転化率に対するパータベーションエージングされたＴＷＣライトオフ性能を示す。反応条件：リッチ前処理あり、１５０～７００℃、λ＝０．９６～１．０４、ＧＨＳＶ＝２００，０００hr^{-1}。改質担体をＰｅｃｈｉｎｉ法により合成した。参照触媒と比較して、$BaMnO_3$ペロブスカイト改質担体では、特にNO_x転化率で、ＴＷＣ転化率の改善が示された。

【０１３４】

図５ａ、図５ｂ及び図５ｃは、それぞれ、単一ＣＺＯ担持Ｒｈ触媒対改質ＣＺＯ担持Ｒｈ触媒のＴＷＣライトオフ性能（NO_x転化率、ＣＯ転化率及びＴＨＣ転化率）を示す。特に、図は、ウォッシュコートされた（Ｂ３）単一ＣＺＯ担体上の（エージングされた）参照Ｒｈ触媒、（Ｂ４）$La_{0.9}MnO_3$型ペロブスカイト改質ＣＺＯ担体上の（エージングされた）Ｒｈ触媒、及び（Ｂ５）$LaFeO_3$型ペロブスカイト改質ＣＺＯ担体上の（エージングされた）Ｒｈ触媒の（ａ）NO_x転化率、（ｂ）ＣＯ転化率、及び（ｃ）ＴＨＣ転化率に対するパータベーションエージングされたＴＷＣライトオフ性能を示す。反応条件：リッチ前処理あり、１５０～７００℃、λ＝０．９６～１．０４、ＧＨＳＶ＝２００，０００hr^{-1}。改質担体は、初期湿潤含浸法によって合成した。参照触媒と比較して、ペロブスカイト改質担体ではＴＷＣ転化率の顕著な改善が示された。

【０１３５】

図６ａ、図６ｂ及び図６ｃは、それぞれ、ペロブスカイト改質担体を有する完全配合Ｐｄ触媒対参照Ｐｄ触媒のＴＷＣライトオフ性能（NO_x転化率、ＣＯ転化率及びＴＨＣ転化率）を示す。特に、図は、ウォッシュコートされた（Ｂ６）（エージングされた）参照Ｐｄ完全配合触媒、（Ｂ７）１０％$BaMnO_3$改質ＣＺＯ型ペロブスカイト改質ＣＺＯ担体を有する（エージングされた）Ｐｄ触媒、及び（Ｂ８）１０％$LaFeO_3$改質ＣＺＯ型ペロブスカイト改質ＣＺＯ担体を有する（エージングされた）Ｐｄ触媒の（ａ）NO_x転化率、（ｂ）ＣＯ転化率及び、（ｃ）ＴＨＣ転化率に対するパータベーションエージングされたＴＷＣライトオフ性能を示す。反応条件：リッチ前処理あり、１５０～７００℃、λ＝０．９６～１．０４、ＧＨＳＶ＝２００，０００hr^{-1}。参照Ｐｄ（１００ｇ

／ｆｔ^{3}のＰｄ担持量）と比較して、ペロブスカイト改質担体ではＴＷＣ転化率の顕著な改善が示された。全体的なＴＷＣ活性の順序は、１０％ＢａＭｎＯ$_{3}$－ＣＺＯを有するＰｄ触媒＞１０％ＬａＦｅＯ$_{3}$－ＣＺＯを有するＰｄ触媒＞参照Ｐｄ（１００ｇ／ｆｔ^{3}）の順序に従う。

【０１３６】

図７ａ、図７ｂ及び図７ｃは、それぞれ、ペロブスカイト改質担体を有する完全配合Ｐｔ触媒対参照Ｐｔ触媒のＴＷＣライトオフ性能（ＮＯ$_{x}$転化率、ＣＯ転化率及びＴＨＣ転化率）を示す。特に、図は、ウォッシュコートされた（Ｂ９）（エージングされた）参照Ｐｔ完全配合触媒、及び（Ｂ１０）２０％ＣａＭｎＯ$_{3}$改質ＣＺＯ担体を有する（エージングされた）Ｐｔ触媒の（ａ）ＮＯ$_{x}$転化率、（ｂ）ＣＯ転化率、及び（ｃ）ＴＨＣ転化率に対するパータベーションエージングされたＴＷＣライトオフ性能を示す。反応条件：リッチ前処理あり、１５０～７００℃、λ＝０．９６～１．０４、ＧＨＳＶ＝２００，０００ｈｒ$^{-1}$。参照Ｐｔ触媒と比較して、選択されたペロブスカイト改質担体ではＴＷＣ転化率の顕著な改善が示された。

【０１３７】

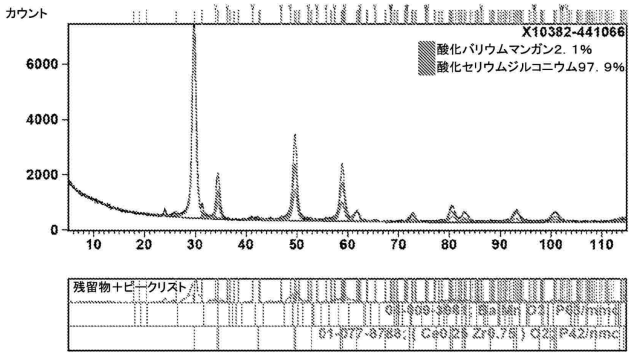
図８ａ、図８ｂ及び図８ｃは、それぞれ、ペロブスカイト改質担体を有する完全配合ＲｈＰｔバイメタル触媒対参照ＲｈＰｔ触媒のＴＷＣライトオフ性能（ＮＯ$_{x}$転化率、ＣＯ転化率及びＴＨＣ転化率）を示す。特に、図は、ウォッシュコートされた（Ｂ１１）（エージングされた）参照ＲｈＰｔ完全配合触媒、（Ｂ１２）１０％ＢａＭｎＯ$_{3}$改質ＣＺＯ担体を有する（エージングされた）ＲｈＰｔ触媒、（Ｂ１３）１０％Ｌａ$_{0.9}$ＭｎＯ$_{3}$改質ＣＺＯ担体を有する（エージングされた）ＲｈＰｔ触媒、及び（Ｂ１４）１０％ＣａＭｎＯ$_{3}$改質ＣＺＯ担体を有する（エージングされた）ＲｈＰｔ触媒の（ａ）ＮＯ$_{x}$転化率、（ｂ）ＣＯ転化率、及び（ｃ）ＴＨＣ転化率に対するパータベーションエージングされたＴＷＣライトオフ性能を示す。反応条件：リッチ前処理あり、１５０～７００℃、λ＝０．９６～１．０４、ＧＨＳＶ＝２００，０００ｈｒ$^{-1}$。参照ＲｈＰｔ触媒と比較して、選択されたペロブスカイト改質担体ではＴＷＣ転化率の著しい改善が示され、１０％ＣａＭｎＯ$_{3}$－ＣＺＯを有するＲｈＰｔ＞１０％Ｌａ$_{0.9}$ＭｎＯ$_{3}$－ＣＺＯを有するＲｈＰｔ＞１０％ＢａＭｎＯ$_{3}$－ＣＺＯを有するＲｈＰｔの順序であった。

【０１３８】

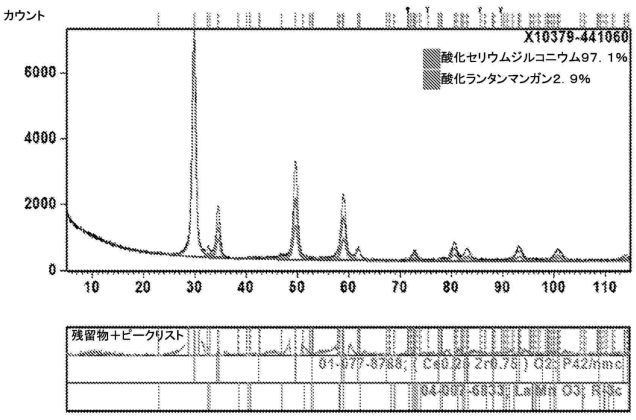
前述の詳細な説明は、説明及び例示の目的で提供されており、添付の特許請求の範囲を限定することを意図するものではない。本明細書に示される現時点で好ましい実施形態の多くの変形例は、当業者には明らかであり、添付の特許請求の範囲及びそれらの等価物の範囲内に留まる。

【図面】

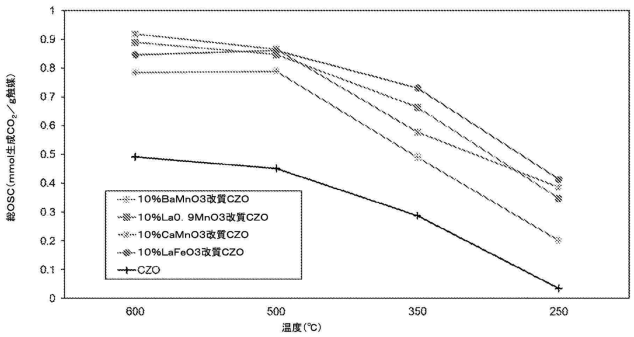
【図１】



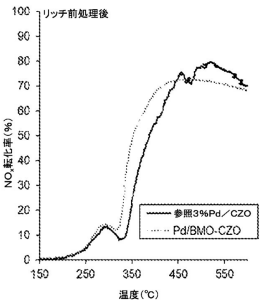
【図２】



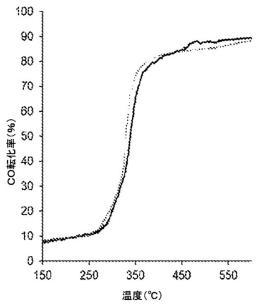
【図３】



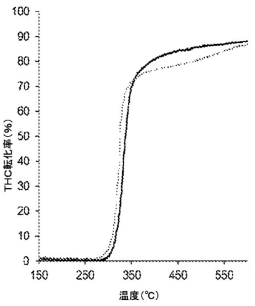
【図４ａ】



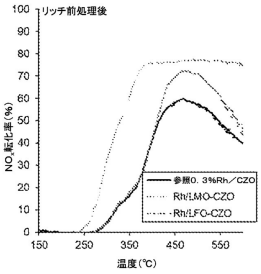
【図４ｂ】



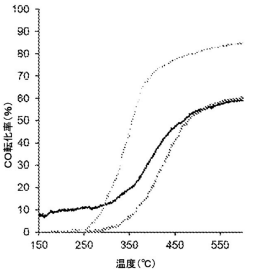
【図４ｃ】



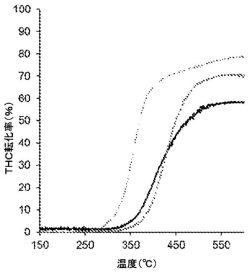
【図５ａ】



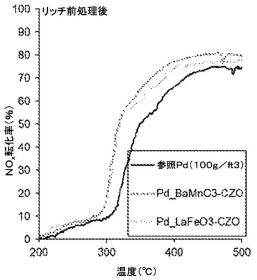
【図５ｂ】



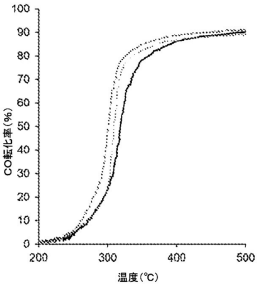
【図５ｃ】



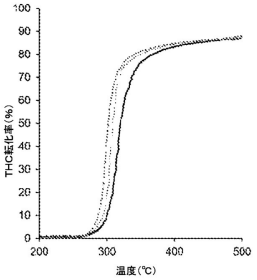
【図６ａ】



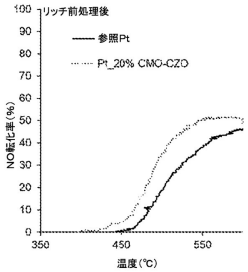
【図６ｂ】



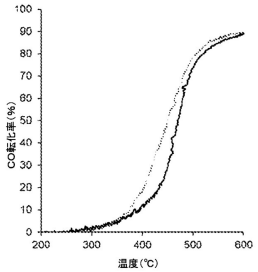
【図６ｃ】



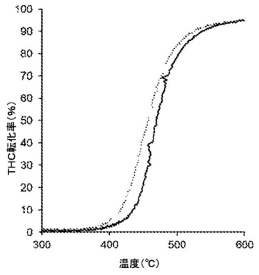
【図７ａ】



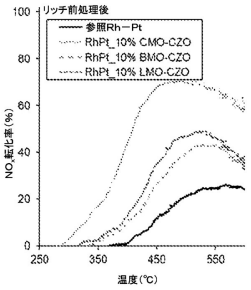
【図７ｂ】



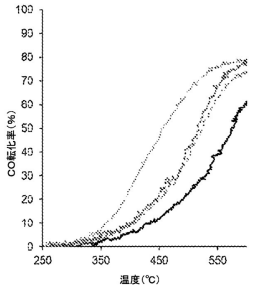
【図７ｃ】



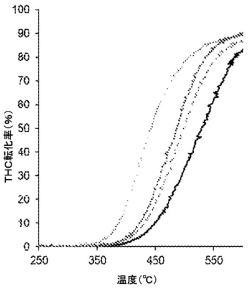
【図８ａ】



【図８ｂ】



【図８ｃ】



【手続補正書】
【提出日】令和6年8月6日(2024.8.6)
【手続補正１】
【補正対象書類名】特許請求の範囲
【補正対象項目名】全文
【補正方法】変更
【補正の内容】
【特許請求の範囲】
【請求項１】
セリア－ジルコニア混合酸化物を含む組成物であって、前記セリア－ジルコニア混合酸化物は、式（Ｉ）のペロブスカイト型化合物で表面改質されており、
式（Ｉ）は、$A_{x-y}A'_yB_{1-z}B'_zO_3$によって定義され、式中、
Ａは、Ｌｉ、Ｎａ、Ｋ、Ｃｓ、Ｍｇ、Ｓｒ、Ｂａ、Ｃａ、Ｙ、Ｌａ、Ｃｅ、Ｐｒ、Ｎｄ、及びＧｄからなる群から選択される金属のイオンであり、
Ａ’は、Ｌｉ、Ｎａ、Ｋ、Ｃｓ、Ｍｇ、Ｓｒ、Ｂａ、Ｃａ、Ｙ、Ｌａ、Ｃｅ、Ｐｒ、Ｎｄ、及びＧｄからなる群から選択される金属のイオンであり、
Ｂは、Ｃｕ、Ｍｎ、Ｍｏ、Ｃｏ、Ｆｅ、Ｎｉ、Ｃｒ、Ｔｉ、Ｚｒ、Ａｌ、Ｇａ、Ｓｃ、Ｎｂ、Ｖ、Ｗ、Ｂｉ、Ｚｎ、Ｓｎ、Ｐｔ、Ｒｈ、Ｐｄ、Ｒｕ、Ａｕ、Ａｇ、及びＩｒからなる群から選択される金属のイオンであり、
Ｂ’は、Ｃｕ、Ｍｎ、Ｍｏ、Ｃｏ、Ｆｅ、Ｎｉ、Ｃｒ、Ｔｉ、Ｚｒ、Ａｌ、Ｇａ、Ｓｃ、Ｎｂ、Ｖ、Ｗ、Ｂｉ、Ｚｎ、Ｓｎ、Ｐｔ、Ｒｈ、Ｐｄ、Ｒｕ、Ａｕ、Ａｇ、及びＩｒからなる群から選択される金属のイオンであり、
ｘは、０．７～１であり、
ｙは、０～０．５であり、
ｚは、０～０．５である、組成物。
【請求項２】
Ａ及び／又はＡ’は、Ｃａ、Ｍｇ、Ｂａ、Ｃａ、Ｙ、Ｌａ、Ｓｒ、Ｎｄ、Ｃｅ及びＧｄからなる群から選択される金属のイオンである、請求項１に記載の組成物。
【請求項３】
Ａ及び／又はＡ’は、Ｃａ、Ｂａ、Ｌａ及びＳｒからなる群から選択される金属のイオンである、請求項２に記載の組成物。
【請求項４】
Ｂ及び／又はＢ’は、Ｍｎ、Ｃｏ、Ｆｅ、Ｚｒ及びＮｉからなる群から選択される金属のイオンである、請求項１～３のいずれか一項に記載の組成物。
【請求項５】
Ｂ及び／又はＢ’は、Ｍｎ、Ｚｒ、及びＦｅからなる群から選択される金属のイオンである、請求項１～４のいずれか一項に記載の組成物。
【請求項６】
前記セリア－ジルコニア混合酸化物は、ドープされている、請求項１～５のいずれか一項に記載の組成物。
【請求項７】
前記セリア－ジルコニア混合酸化物は、Ｌａ、Ｂａ、Ｓｒ、Ｍｇ、Ｍｎ、Ｙ、Ｎｄ、Ｐｒ、Ｔｉ、Ｆｅ、Ｃｕ、Ｃｏ、Ｚｎ、Ｓｉ、Ａｌ及びＮｉ、好ましくはＬａ、Ｙ、Ｎｄ及びＰｒのうちの１つ以上の酸化物でドープされている、請求項６に記載の組成物。
【請求項８】
前記組成物は、前記ペロブスカイト型化合物及び前記セリア－ジルコニア混合酸化物の総重量に基づいて、１～５０重量％、好ましくは５～３０重量％の前記ペロブスカイト型化合物を含む、請求項１～７のいずれか一項に記載の組成物。
【請求項９】
セリア－ジルコニア混合酸化物を含む組成物を製造する方法であって、前記セリア－ジ

ルコニア混合酸化物は、式（Ｉ）のペロブスカイト型化合物で表面改質されており、
式（Ｉ）は、$A_{x-y}A'_yB_{1-z}B'_zO_3$によって定義され、式中、
Ａは、Ｌｉ、Ｎａ、Ｋ、Ｃｓ、Ｍｇ、Ｓｒ、Ｂａ、Ｃａ、Ｙ、Ｌａ、Ｃｅ、Ｐｒ、Ｎｄ、及びＧｄからなる群から選択される金属のイオンであり、
Ａ’は、Ｌｉ、Ｎａ、Ｋ、Ｃｓ、Ｍｇ、Ｓｒ、Ｂａ、Ｃａ、Ｙ、Ｌａ、Ｃｅ、Ｐｒ、Ｎｄ、及びＧｄからなる群から選択される金属のイオンであり、
Ｂは、Ｃｕ、Ｍｎ、Ｍｏ、Ｃｏ、Ｆｅ、Ｎｉ、Ｃｒ、Ｔｉ、Ｚｒ、Ａｌ、Ｇａ、Ｓｃ、Ｎｂ、Ｖ、Ｗ、Ｂｉ、Ｚｎ、Ｓｎ、Ｐｔ、Ｒｈ、Ｐｄ、Ｒｕ、Ａｕ、Ａｇ、及びＩｒからなる群から選択される金属のイオンであり、
Ｂ’は、Ｃｕ、Ｍｎ、Ｍｏ、Ｃｏ、Ｆｅ、Ｎｉ、Ｃｒ、Ｔｉ、Ｚｒ、Ａｌ、Ｇａ、Ｓｃ、Ｎｂ、Ｖ、Ｗ、Ｂｉ、Ｚｎ、Ｓｎ、Ｐｔ、Ｒｈ、Ｐｄ、Ｒｕ、Ａｕ、Ａｇ、及びＩｒからなる群から選択される金属のイオンであり、
ｘは、０．７～１であり、
ｙは、０～０．５であり、
ｚは、０～０．５であり、前記方法は、
有機酸、水、Ａの１つ以上の塩、Ｂの１つ以上の塩、並びに任意選択的にＡ’の１つ以上の塩及び／又はＢ’の１つ以上の塩を含む溶液を提供することと、
前記溶液をセリア－ジルコニア混合酸化物と接触させてスラリーを形成することと、
前記スラリーを加熱することと、を含む、方法。

【請求項１０】

セリア－ジルコニア混合酸化物を含む組成物を製造する方法であって、前記セリア－ジルコニア混合酸化物は、式（Ｉ）のペロブスカイト型化合物で表面改質されており、
式（Ｉ）は、$A_{x-y}A'_yB_{1-z}B'_zO_3$によって定義され、式中、
Ａは、Ｌｉ、Ｎａ、Ｋ、Ｃｓ、Ｍｇ、Ｓｒ、Ｂａ、Ｃａ、Ｙ、Ｌａ、Ｃｅ、Ｐｒ、Ｎｄ、及びＧｄからなる群から選択される金属のイオンであり、
Ａ’は、Ｌｉ、Ｎａ、Ｋ、Ｃｓ、Ｍｇ、Ｓｒ、Ｂａ、Ｃａ、Ｙ、Ｌａ、Ｃｅ、Ｐｒ、Ｎｄ、及びＧｄからなる群から選択される金属のイオンであり、
Ｂは、Ｃｕ、Ｍｎ、Ｍｏ、Ｃｏ、Ｆｅ、Ｎｉ、Ｃｒ、Ｔｉ、Ｚｒ、Ａｌ、Ｇａ、Ｓｃ、Ｎｂ、Ｖ、Ｗ、Ｂｉ、Ｚｎ、Ｓｎ、Ｐｔ、Ｒｈ、Ｐｄ、Ｒｕ、Ａｕ、Ａｇ、及びＩｒからなる群から選択される金属のイオンであり、
Ｂ’は、Ｃｕ、Ｍｎ、Ｍｏ、Ｃｏ、Ｆｅ、Ｎｉ、Ｃｒ、Ｔｉ、Ｚｒ、Ａｌ、Ｇａ、Ｓｃ、Ｎｂ、Ｖ、Ｗ、Ｂｉ、Ｚｎ、Ｓｎ、Ｐｔ、Ｒｈ、Ｐｄ、Ｒｕ、Ａｕ、Ａｇ、及びＩｒからなる群から選択される金属のイオンであり、
ｘは、０．７～１であり、
ｙは、０～０．５であり、
ｚは、０～０．５であり、前記方法は、
Ａの１つ以上の塩、Ｂの１つ以上の塩、並びに任意選択的にＡ’の１つ以上の塩及び／又はＢ’の１つ以上の塩を使用して、セリア－ジルコニア混合酸化物をＡ、Ｂ、並びに任意選択的にＡ’及び／又はＢ’と初期湿潤含浸によって接触させて、含浸セリア－ジルコニア混合酸化物を形成することと、
前記含浸セリア－ジルコニア混合酸化物を加熱することと、を含む、方法。

【請求項１１】

セリア－ジルコニア混合酸化物を含む組成物を製造する方法であって、前記セリア－ジルコニア混合酸化物は、式（Ｉ）のペロブスカイト型化合物で表面改質されており、
式（Ｉ）は、$A_{x-y}A'_yB_{1-z}B'_zO_3$によって定義され、式中、
Ａは、Ｌｉ、Ｎａ、Ｋ、Ｃｓ、Ｍｇ、Ｓｒ、Ｂａ、Ｃａ、Ｙ、Ｌａ、Ｃｅ、Ｐｒ、Ｎｄ、及びＧｄからなる群から選択される金属のイオンであり、
Ａ’は、Ｌｉ、Ｎａ、Ｋ、Ｃｓ、Ｍｇ、Ｓｒ、Ｂａ、Ｃａ、Ｙ、Ｌａ、Ｃｅ、Ｐｒ、Ｎｄ、及びＧｄからなる群から選択される金属のイオンであり、
Ｂは、Ｃｕ、Ｍｎ、Ｍｏ、Ｃｏ、Ｆｅ、Ｎｉ、Ｃｒ、Ｔｉ、Ｚｒ、Ａｌ、Ｇａ、Ｓｃ、

Ｎｂ、Ｖ、Ｗ、Ｂｉ、Ｚｎ、Ｓｎ、Ｐｔ、Ｒｈ、Ｐｄ、Ｒｕ、Ａｕ、Ａｇ、及びＩｒからなる群から選択される金属のイオンであり、
Ｂ’は、Ｃｕ、Ｍｎ、Ｍｏ、Ｃｏ、Ｆｅ、Ｎｉ、Ｃｒ、Ｔｉ、Ｚｒ、Ａｌ、Ｇａ、Ｓｃ、Ｎｂ、Ｖ、Ｗ、Ｂｉ、Ｚｎ、Ｓｎ、Ｐｔ、Ｒｈ、Ｐｄ、Ｒｕ、Ａｕ、Ａｇ、及びＩｒからなる群から選択される金属のイオンであり、
ｘは、０．７～１であり、
ｙは、０～０．５であり、
ｚは、０～０．５であり、前記方法は、
Ａの１つ以上の塩、Ｂの１つ以上の塩、並びに任意選択的にＡ’の１つ以上の塩及び／又はＢ’の１つ以上の塩を含む溶液を提供することと、
前記溶液をセリア－ジルコニア混合酸化物と接触させてスラリーを形成することと、
前記スラリーを噴霧乾燥して噴霧乾燥された粉末を形成することと、
前記噴霧乾燥された粉末を加熱することと、を含む、方法。

【請求項１２】

セリア－ジルコニア混合酸化物を含む組成物を製造する方法であって、前記セリア－ジルコニア混合酸化物は、式（Ｉ）のペロブスカイト型化合物で表面改質されており、
式（Ｉ）は、$A_{x-y}A'_yB_{1-z}B'_zO_3$によって定義され、式中、
Ａは、Ｌｉ、Ｎａ、Ｋ、Ｃｓ、Ｍｇ、Ｓｒ、Ｂａ、Ｃａ、Ｙ、Ｌａ、Ｃｅ、Ｐｒ、Ｎｄ、及びＧｄからなる群から選択される金属のイオンであり、
Ａ’は、Ｌｉ、Ｎａ、Ｋ、Ｃｓ、Ｍｇ、Ｓｒ、Ｂａ、Ｃａ、Ｙ、Ｌａ、Ｃｅ、Ｐｒ、Ｎｄ、及びＧｄからなる群から選択される金属のイオンであり、
Ｂは、Ｃｕ、Ｍｎ、Ｍｏ、Ｃｏ、Ｆｅ、Ｎｉ、Ｃｒ、Ｔｉ、Ｚｒ、Ａｌ、Ｇａ、Ｓｃ、Ｎｂ、Ｖ、Ｗ、Ｂｉ、Ｚｎ、Ｓｎ、Ｐｔ、Ｒｈ、Ｐｄ、Ｒｕ、Ａｕ、Ａｇ、及びＩｒからなる群から選択される金属のイオンであり、
Ｂ’は、Ｃｕ、Ｍｎ、Ｍｏ、Ｃｏ、Ｆｅ、Ｎｉ、Ｃｒ、Ｔｉ、Ｚｒ、Ａｌ、Ｇａ、Ｓｃ、Ｎｂ、Ｖ、Ｗ、Ｂｉ、Ｚｎ、Ｓｎ、Ｐｔ、Ｒｈ、Ｐｄ、Ｒｕ、Ａｕ、Ａｇ、及びＩｒからなる群から選択される金属のイオンであり、
ｘは、０．７～１であり、
ｙは、０～０．５であり、
ｚは、０～０．５であり、前記方法は、
Ａの１つ以上の塩、Ｂの１つ以上の塩、並びに任意選択的にＡ’の１つ以上の塩及び／又はＢ’の１つ以上の塩を含む水溶液を提供することと、
前記溶液をセリア－ジルコニア混合酸化物と接触させてスラリーを形成することと、
前記スラリーを塩基と接触させることと、
前記スラリーから固体残留物を回収することと、
前記固体残留物を加熱することと、を含む、方法。

【請求項１３】

基材を含む触媒物品であって、前記基材は、その上に配置された請求項１～８のいずれか一項に記載の組成物を有する、触媒物品。

【請求項１４】

前記触媒物品は、三元触媒（ＴＷＣ）を含み、好ましくは、前記触媒物品は、ＴＷＣである、請求項１３に記載の触媒物品。

【請求項１５】

前記組成物上に白金族金属（ＰＧＭ）が担持されている、請求項１３又は請求項１４に記載の触媒物品。

【請求項１６】

前記ＰＧＭは、Ｐｔ、Ｐｄ、Ｒｈ、又はそれらの混合物若しくは合金を含む、請求項１５に記載の触媒物品。

【請求項１７】

$1\ g/in^3$～$3\ g/in^3$のウォッシュコート担持量を有する、請求項１３～１６の

いずれか一項に記載の触媒物品。
【請求項１８】
前記基材は、ウォールフローフィルタ基材又はフロースルー基材を含む、請求項１３～１７のいずれか一項に記載の触媒物品。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/GB2023/050151

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. B01J23/00 B01D53/94
ADD.

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)
B01J B01D

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

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 6 531 425 B2 (CATALYTIC SOLUTIONS INC [US]) 11 March 2003 (2003-03-11) claims; examples -----	1-86
X	ALIFANTI ET AL: "Ceria-based oxides as supports for LaCoO"3 perovskite; catalysts for total oxidation of VOC", APPLIED CATALYSIS B. ENVIRONMENTAL, ELSEVIER, AMSTERDAM, NL, vol. 70, no. 1-4, 23 December 2006 (2006-12-23), pages 400-405, XP005734968, ISSN: 0926-3373, DOI: 10.1016/J.APCATB.2005.10.037 2. Experimental -----	1-80

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"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)

"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

"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

"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

"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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
22 February 2023	02/03/2023

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Schoofs, Bart

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (April 2005)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/GB2023/050151

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 6531425 B2	11-03-2003	AT 276034 T	15-10-2004
		AU 2449197 A	29-10-1997
		DE 69730749 T2	22-09-2005
		EP 1007205 A1	14-06-2000
		JP 3357073 B2	16-12-2002
		JP 2000515057 A	14-11-2000
		US 5977017 A	02-11-1999
		US 6352955 B1	05-03-2002
		US 6372686 B1	16-04-2002
		US 2002042341 A1	11-04-2002
		WO 9737760 A1	16-10-1997

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (April 2005)

フロントページの続き

(51)国際特許分類		FI			テーマコード（参考）
Ｂ０１Ｊ	*23/83 (2006.01)*	Ｂ０１Ｊ	23/83	Ａ	
Ｂ０１Ｊ	*23/656 (2006.01)*	Ｂ０１Ｊ	23/656	Ａ	
Ｂ０１Ｊ	*23/89 (2006.01)*	Ｂ０１Ｊ	23/89	Ａ	
Ｂ０１Ｄ	*53/94 (2006.01)*	Ｂ０１Ｄ	53/94	２２２	
		Ｂ０１Ｄ	53/94	２４５	
		Ｂ０１Ｄ	53/94	２８０	

,MC,ME,MK,MT,NL,NO,PL,PT,RO,RS,SE,SI,SK,SM,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,KM,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AO,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BH,BN,BR,BW,BY,BZ,CA,CH,CL,CN,CO,CR,CU,CV,CZ,DE,DJ,DK,DM,DO,DZ,EC,EE,EG,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,GT,HN,HR,HU,ID,IL,IN,IQ,IR,IS,IT,JM,JO,JP,KE,KG,KH,KN,KP,KR,KW,KZ,LA,LC,LK,LR,LS,LU,LY,MA,MD,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,ST,SV,SY,TH,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VC,VN,WS,ZA,ZM,ZW

イギリス国 レディング バークシャー アールジー４ ９エヌエイチ，ソニング コモン，ブランツ コート ロード，ジョンソン マッセイ

(72)発明者 ハワード、マイケル

アメリカ合衆国 ペンシルベニア州 １９０８７ ウェイン，デヴォン パーク ドライブ ４３６，ジョンソン マッセイ

(72)発明者 ルー、ジン

アメリカ合衆国 ペンシルベニア州 １９０８７ ウェイン，デヴォン パーク ドライブ ４３６，ジョンソン マッセイ

(72)発明者 パスクイ、アンドレア エヴァ

イギリス国 レディング バークシャー アールジー４ ９エヌエイチ，ソニング コモン，ブランツ コート ロード，ジョンソン マッセイ

(72)発明者 シマンス、ケリー

イギリス国 レディング バークシャー アールジー４ ９エヌエイチ，ソニング コモン，ブランツ コート ロード，ジョンソン マッセイ

(72)発明者 チェン、チンヘ

アメリカ合衆国 ペンシルベニア州 １９０８７ ウェイン，デヴォン パーク ドライブ ４３６，ジョンソン マッセイ

Ｆターム（参考） 4D148 AA06 AA13 AA18 AB01 AB02 AB09 BA01Y BA02X BA03X BA07Y BA08Y BA14Y BA15X BA17Y BA18X BA19Y BA21Y BA22Y BA23Y BA24Y BA25Y BA26Y BA27Y BA28X BA30X BA31X BA32Y BA33X BA34Y BA35Y BA36Y BA37Y BA38Y BA41X BA42X BB02 BB14 DA03 DA11

4G169 AA03 AA08 BA05A BA05B BA36A BB02A BB04A BB04B BB06A BB06B BC02A BC03A BC04A BC06A BC09A BC09B BC10A BC12A BC13A BC13B BC16A BC17A BC22A BC25A BC31A BC32A BC33A BC35A BC39A BC40A BC42A BC42B BC43A BC43B BC44A BC50A BC51A BC51B BC54A BC55A BC58A BC59A BC60A BC62A BC62B BC66A BC66B BC67A BC68A BC69A BC70A BC71A BC71B BC72A BC72B BC74A BC75A BC75B CA03 CA09 DA06 EA18 EA27 EC23 EC25 EE01 FB06 FB29 FB63 FC08 FC10