

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2012年1月12日 (12.01.2012)(10) 国際公開番号
WO 2012/005235 A1

- (51) 国際特許分類 : B01J 23/58 (2006.01) B01D 53/94 (2006.01)
- (21) 国際出願番号 : PCT/JP201 1/06533 1 (81)
- (22) 国際出願日 : 2011年7月5日 (05.07.2011)
- (25) 国際出願の言語 : 日本語
- (26) 国際公開の言語 : 日本語
- (30) 優先権データ :
特願 2010-156149 2010年7月8日 (08.07.2010) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 三井金属鉱業株式会社 (MITSUI MINING & SMELTING CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1418584 東京都品川区大崎一丁目11番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者 ; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 中原 祐之輔 (NAKAHARA, Yuuiosuke) [JP/JP]; 〒3620025 埼玉県上尾市上尾下1013-1 三井金属鉱業株式会社 触媒事業部内 Saitama (JP). 法 師 人 史 記 (HOUSHITO, Ohki) [JP/JP]; 〒3620025 埼玉県上尾市上尾下1013-1 三井金属鉱業株式会社 触媒事業部内 Saitama (JP).
- (74) 代理人: 栗原浩之, 外 (KURIHARA, Hiroyuki et al); 〒1500012 東京都渋谷区広尾1丁目3番1
- 5号 岩崎ビル6階 栗原国際特許事務所 Tokyo (JP).
- 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類 :
— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: EXHAUST GAS PURIFYING CATALYST AND PRODUCTION METHOD FOR SAME

(54) 発明の名称 排気ガス浄化用触媒及びその製造方法

(57) Abstract: Disclosed are: an exhaust gas purifying catalyst that includes barium hexaaluminate that supports palladium and barium, and wherein the amount of palladium supported is 0.2-3.5% by mass when converted to Pd metal mass and the amount of barium supported is 1-20% by mass when converted to BaO mass, based on the barium hexaaluminate mass, and the molar ratio between amount of barium supported and the amount of palladium supported is Ba/Pd = 0.5-10/1; an exhaust purifying catalyst structure formed by a catalyst support body made from a ceramic or metal material and a layer supported by said catalyst support body and with the exhaust gas purifying catalyst as the main component thereof; and a production method for same.

(57) 要約: バリウム及びバリウムを担持したバリウムヘキサアルミネートを含み、バリウムヘキサアルミネートの質量を基準にしてバリウムの担持量がPdメタルの質量に換算して0.2~3.5質量%であり、バリウムの担持量がBaOの質量に換算して1~20質量%であり、バリウムの担持量とバリウムの担持量とのモル比がBa/Pd = 0.5~10/1である排気ガス浄化用触媒、セラミックス又は金属材料からなる触媒支持体と、該触媒支持体上に担持されている上記排気ガス浄化用触媒を主成分とする層とからなる排気ガス浄化用触媒構成体、及びその製造方法。



2012/005235 A1

明 細 書

発明の名称 : 排気ガス浄化用触媒及びその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は排気ガス浄化用触媒及びその製造方法に関し、より詳しくは、Pdの分散度に優れ、高温耐久後の排気ガス浄化性能に優れた排気ガス浄化用触媒、例えば、自動車等の内燃機関から排出される排気ガスに含まれる有害成分を浄化する触媒及びその製造方法に関する。

背景技術

[0002] 自動車等の内燃機関から排出される排気ガス中には、炭化水素 (HC)、一酸化炭素 (CO)、窒素酸化物 (NO_x) 等の有害成分が含まれている。それで、従来から、これらの有害成分を浄化して無害化する三元触媒が用いられている。

[0003] このような三元触媒においては、触媒活性成分としてPt、Pd、Rh等の貴金属が用いられており、担体としてアルミナ、セリア、ジルコニアや酸素吸蔵能力を持つセリア—ジルコニア複合酸化物等が用いられており、触媒支持体としてセラミックス又は金属材料からなるハニカム、板、ペレット等の形状のものが用いられている。自動車排気ガスの規制強化に伴い、内燃機関排気ガス浄化用触媒の主要触媒活性成分である貴金属のPt及びRhの価格が高騰したことを受け、比較的安価なPdを触媒活性成分として利用することにより排気ガス浄化用触媒のコストを削減することが検討され、種々の手段が提案されている (例えば、特許文献1、2、3参照)。また、Pd自体の排気ガス浄化性能を向上させるために、担体として用いられているAl₂O₃、CeO₂、ZrO₂等の金属酸化物の機能性の研究も盛んに行われている。しかし、今後の使用量の増大による市場での相場変動や自動車メーカーからのコスト削減要求に対処するために、少ない使用量で有効な排気ガス浄化性能を示す触媒の開発が必要となる。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1 :特開平06—099069号公報

特許文献2 :特開平07—171392号公報

特許文献3 :特開平08—281071号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 三元触媒の貴金属種は高温に曝されるとその貴金属酸化物から酸素が解離して金属に変態することでシンタリングが加速されると言われている。中でもPdは酸素解離温度が低いことからシンタリングしやすく、性能劣化の主要因であると考えられる。一般的に耐熱性が高いとされているランタン安定化アルミナ (La_2O_3) をPdの担体として使用しても、加速耐久処理においてPdは急激にシンタリングし、大幅な性能低下につながってしまう。三元触媒におけるPdの担体として耐熱性のより高い材料を用いることはPdのシンタリングを抑制する一つの方策であるとされ、様々な高耐熱性材料が検討されている。

[0006] 本発明の目的は、Pdの分散度に優れ、高温耐久後の排気ガス浄化性能に優れた排気ガス浄化用触媒及びその製造方法を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明者らは上記目的を達成するために鋭意検討した結果、担体としてバリウムヘキサアルミネートを用い、パラジウム及びバリウムを特定の量比で担持させることにより、Pdの分散度に優れ、高温耐久後の排気ガス浄化性能に優れた排気ガス浄化用触媒が得られることを見出し、本発明を完成した。

[0008] 即ち、本発明の排気ガス浄化用触媒は、パラジウム及びバリウムを担持したバリウムヘキサアルミネートを含み、バリウムヘキサアルミネートの質量を基準にしてパラジウムの担持量がPdメタルの質量に換算して0.2～3.5質量%であり、バリウムの担持量がBaOの質量に換算して1～20質

量 % であり、バリウムの担持量とパラジウムの担持量とのモル比が $Ba/Pd = 0.5 \sim 10/1$ であることを特徴とする。

[0009] 本発明の排気ガス浄化用触媒は、好ましくは、パラジウム及びバリウムを担持したバリウムヘキサアルミネートを含み、バリウムヘキサアルミネートの質量を基準にしてパラジウムの担持量が Pd メタルの質量に換算して $1 \sim 3.5$ 質量 % であり、バリウムの担持量が BaO の質量に換算して $2 \sim 15$ 質量 % であり、バリウムの担持量とパラジウムの担持量とのモル比が $Ba/Pd = 2 \sim 4.5/1$ であることを特徴とする。

[0010] また、本発明の排気ガス浄化用触媒構成体は、セラミックス又は金属材料からなる触媒支持体と、該触媒支持体上に担持されている上記の排気ガス浄化用触媒を主成分とする層とからなることを特徴とする。

[0011] 本発明の排気ガス浄化用触媒構成体の製造方法は、湿式粉碎処理したバリウムヘキサアルミネートスラリーを、水溶性パラジウム化合物及び水溶性バリウム化合物を含有する水溶液中に分散させてスラリーとし、得られたスラリーをセラミックスまたは金属材料からなる触媒支持体に塗布し、乾燥させ、焼成することを特徴とする。

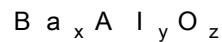
発明の効果

[0012] 本発明の排気ガス浄化用触媒及び本発明の排気ガス浄化用触媒構成体は Pd の分散度に優れ、高温耐久後の排気ガス浄化性能に優れており、本発明の製造方法は本発明の排気ガス浄化用触媒を製造するのに好適なものである。

発明を実施するための形態

[0013] 本発明において担体として用いるバリウムヘキサアルミネートは公知化合物であり、種々の製造方法で製造することができる。例えば、特開平 6—239613 号公報、特開平 7—187664 号公報、特開平 7—187665 号公報、特開平 10—287419 号公報等に記載の製造方法で製造することができる。

[0014] 本発明において担体として用いるバリウムヘキサアルミネートについては一般式



(式中、 x は $0.75 \sim 1$ であり、 y は $10.9 \sim 12$ であり、 z は $17.14 \sim 19$ である)

で表わされるものが製造できる。例えば $\text{BaAl}_{12}\text{O}_{19}$ 、 $\text{Ba}_{0.75}\text{Al}_{11}\text{O}_{17.25}$ 、 $\text{Ba}_{0.79}\text{Al}_{10.9}\text{O}_{17.14}$ 等で表わされるものがある。

[001 5] 本発明の排気ガス浄化用触媒は、パラジウム及びバリウムを担持したバリウムヘキサアルミネートを含み、バリウムヘキサアルミネートの質量を基準にしてパラジウムの担持量がPdメタルの質量に換算して $0.2 \sim 3.5$ 質量%、好ましくは $1 \sim 3.5$ 質量%であり、バリウムの担持量がBaOの質量に換算して $1 \sim 20$ 質量%、好ましくは $2 \sim 15$ 質量%であり、バリウムの担持量とパラジウムの担持量とのモル比が $\text{Ba}/\text{Pd} = 0.5 \sim 10/1$ 、好ましくは $\text{Ba}/\text{Pd} = 2 \sim 4.5/1$ であるものである。パラジウムの担持量、バリウムの担持量、及びバリウムの担持量とパラジウムの担持量とのモル比の何れかが上記の範囲から外れると、排気ガス浄化用触媒の高温耐久後の排気ガス浄化性能の改善が不十分となる。

[001 6] 本発明の排気ガス浄化用触媒においては、担体としてバリウムヘキサアルミネートを用いているので、高温耐久後のPdの分散度劣化率が抑えられ、高温耐久後のPdシンタリングの抑制が図られる。

[001 7] また、本発明の排気ガス浄化用触媒はバリウムヘキサアルミネートにPd及びBaを担持させたものであり、Pd及びBaを担持させることによりPdの酸素解離温度を高温化することができ、Pdの触媒作用を高めることができる。

[001 8] 本発明の排気ガス浄化用触媒は、例えば、次の方法によって製造することができる。湿式粉碎処理したD50が $3 \sim 15 \mu\text{m}$ の範囲内にあり、かつD90が $7 \sim 40 \mu\text{m}$ の範囲内にあるバリウムヘキサアルミネートのスラリーを水溶性パラジウム化合物（例えば、硝酸パラジウム、塩化パラジウム、硫酸パラジウム）及び水溶性バリウム化合物（例えば、酸化バリウム、硝酸バリウム、酢酸バリウム、シユウ酸バリウム、水酸化バリウム、炭酸バリウム）を

含有する水溶液中に分散させ、その分散液を攪拌してスラリーとする。この際、バリウムヘキサアルミネートの量とパラジウム化合物の量とバリウム化合物の量との比については、Pdの量がPdメタルの質量に換算してバリウムヘキサアルミネートの質量を基準にして0.2～3.5質量%、好ましくは1～3.5質量%となるようにし、Ba化合物の量がBaO量に換算してバリウムヘキサアルミネートの質量を基準にして1～20質量%、好ましくは2～15質量%となるようにし、Ba量とPd量とのモル比がBa/Pd = 0.5～10/1、好ましくはBa/Pd = 2～4.5/1となるようにする。次いでそのスラリーを蒸発乾固させ、焼成することにより本発明の排気ガス浄化用触媒が得られる。

[0019] 本発明の排気ガス浄化用触媒構成体は、セラミックス又は金属材料からなる触媒支持体上に上記の本発明の排気ガス浄化用触媒からなる層を形成させ、担持させたものである。このような排気ガス浄化用触媒構成体においては、セラミックス又は金属材料からなる触媒支持体の形状は、特に限定されるものではないが、一般的にはハニカム、板、ペレット等の形状である。ハニカム形状の場合、排気ガス浄化用触媒の担持量は好ましくは30～200g/し、より好ましくは50～150g/Lである。また、このような触媒支持体の材質としては、例えば、アルミナ (Al_2O_3)、ムライト ($3Al_2O_3-2SiO_2$)、コージェライト ($2MgO-2Al_2O_3-5SiO_2$) 等のセラミックスや、ステンレス等の金属材料を挙げることができる。

[0020] 本発明の排気ガス浄化用触媒構成体は、例えば、次の方法によって製造することができる。湿式粉碎処理したバリウムヘキサアルミネートスラリーを、水溶性パラジウム化合物（例えば、硝酸パラジウム、塩化パラジウム、硫酸パラジウム）及び水溶性バリウム化合物（例えば、酸化バリウム、硝酸バリウム、酢酸バリウム、シユウ酸バリウム、水酸化バリウム、炭酸バリウム）を含有する水溶液中に分散させ、その分散液を攪拌してスラリーとする。この際、三元触媒において普通に使用されているアルミナ等のバインダーや酸素貯蔵能力（OSC）を有する CeO_2-ZrO_2 等の担体を共存させるこ

ともでき、共存させることが好ましい。また、バリウムヘキサアルミネートの量とパラジウム化合物の量とバリウム化合物の量と共存させる場合のアルミナ等のバインダーの量との比については、Pdの量がPd金属の質量に換算してバリウムヘキサアルミネートの質量を基準にして好ましくは0.2～3.5質量%、より好ましくは1～3.5質量%となるようにし、Ba化合物の量がBaO量に換算してバリウムヘキサアルミネートの質量を基準にして好ましくは1～20質量%、より好ましくは2～15質量%となるようにし、Ba量とPd量とのモル比が好ましくはBa/Pd = 0.5～10/1、より好ましくはBa/Pd = 2～4.5/1となるようにし、バリウムヘキサアルミネートの質量に対するアルミナの質量の比が0～0.33質量%となるようにする。

[0021] 次いで、得られたスラリーを、周知の方法に従って、セラミックス又は金属材料からなる触媒支持体、好ましくはハニカム形状の触媒支持体に塗布する。その後、Pd化合物及びBa化合物の両方が担体の表面にほぼ均一に付着するようにして90～150℃で一晩（約15時間）蒸発乾固させ、次いで空气中450～750℃で1～5時間焼成する。これによつて、バリウムヘキサアルミネートにPd及びBaの両方が担持されている本発明の排気ガス浄化用触媒構成体を得られる。

[0022] 以下に、実施例及び比較例に基づいて本発明を具体的に説明する。

[0023] 実施例1～4及び比較例1～2

湿式粉碎処理して粒径を制御したバリウムヘキサアルミネート（BHA）スラリーを硝酸パラジウムと硝酸バリウムとの混合水溶液に分散させ、その分散液に攪拌しながらランタン安定化アルミナを添加してスラリーとした。この際のBHAの量、硝酸パラジウムの量、硝酸バリウムの量及びランタン安定化アルミナの量は第1表に示す相対量の関係を満たす量とした。第1表において、Pd/BHA質量%はBHAの質量を基準にしてパラジウムの量をPd金属の質量に換算して算出した値であり、Ba/BHA質量%はBHAの質量を基準にしてバリウムの量をBaOの質量に換算して算出した値

であり、Ba/Pdモル比は硝酸パラジウムのモル数に対する硝酸バリウムのモル数の比であり、アルミナ/BHA質量%はBHAの質量に対するランタン安定化アルミナの質量を%で表わしたものである。

[0024] 得られたスラリーをコージエライト製ハニカム（触媒支持体）に100g/Lとなる量で塗布し、その後、Pd化合物及びBa化合物の両方がコージエライト製ハニカムの表面にほぼ均一に付着するようにして120℃で一晩（約15時間）蒸発乾固させ、次いで空气中600℃で3時間焼成した。これによって、バリウムヘキサアルミネートにPd及びBaの両方又はPdが担持されている排気ガス浄化用触媒構成体を製造した。

[0025] 実施例1～4及び比較例1～2で得られた各々の排気ガス浄化用触媒構成体を1,000℃に保持した電気炉にセットし、 C_3H_6 :5,000ppm、 O_2 :0.75%及び残余量の N_2 から成る完全燃焼を想定した模擬排気ガス（50s）及び空気（50s）を周期させながら流通させて25時間処理した。この模擬排気ガス耐久後の排気ガス浄化用触媒構成体の触媒活性を以下のようにして評価した。上記と同一組成の完全燃焼を想定した模擬排気ガスを全流量25L/min、 $SV = 100,000\text{ h}^{-1}$ となるように上記の耐久後の実施例1～4、比較例1～2の排気ガス浄化用触媒構成体に流通させ、100～500℃における出口ガス成分をCO/HC/NO分析計（堀場製作所製 MOTOR EXHAUST GAS ANALYZER MEXA9100）を用いて測定して、ライトオフ性能を求めた。得られたライトオフ性能評価の結果より、CO/HC/NOそれぞれの50%浄化率に到達する温度（T50）及び400℃における浄化率（77.400）を求めた。それらの結果は第1表に示す通りであった。

[0026]

[表 1]

第 1 表

	Pd/BHA 質量%	Ba/BHA 質量%	Ba/Pd モル比	アルミナ/BHA 質量%	T 5 0 (°C)			η 4 0 0 (%)		
					CO	HC	NO _x	CO	HC	NO _x
比較例 1	1.57	0.0	0.0	100	330	340	410	69.8	89.6	47.5
実施例 1	1.57	0.79	0.5	100	322	333	401	71.7	91.0	49.9
実施例 2	1.57	3.14	2.0	100	315	332	388	74.8	92.2	54.4
実施例 3	1.57	7.07	4.5	100	312	324	372	76.2	94.3	58.5
実施例 4	1.57	15.70	10.0	100	328	339	404	71.5	90.8	49.3
比較例 2	1.57	18.84	12.0	100	345	353	440	65.0	87.2	39.8

[0027] 第 1 表に示すデータから明らかなように、バリウムヘキサアルミネートに担持された Pd からなる排気ガス浄化用触媒に更に所定量の Ba を担持させることにより触媒活性は向上し、Ba / Pd のモル比が 4 . 5 である場合に最も良好な結果が得られた。しかし、Ba の量が多くなりすぎると Ba 無添加の場合よりも触媒活性が低下した。

[0028] 実施例 5 ~ 8 及び比較例 3

BHA の量、硝酸パラジウムの量、硝酸バリウムの量及びランタン安定化アルミナの量を第 2 表に示す相対量の関係を満たす量とした以外は実施例 1 と同様にして排気ガス浄化用触媒構成体を製造し、実施例 1 と同様にして触媒活性を求めた。それらの結果は第 2 表に示す通りであった。

[0029]

[表2]

第 2 表

	Pd/BHA 質量%	Ba/BHA 質量%	Ba/Pd モル比	アルミナ/BHA 質量%	T 5 0 (°C)			η 4 0 0 (%)		
					CO	HC	NO _x	CO	HC	NO _x
実施例 5	1.57	7.07	4.5	0	309	323	358	75.8	95.1	58.9
実施例 6	1.57	7.07	4.5	30	311	323	360	75.5	94.9	58.8
実施例 7	1.57	7.07	4.5	100	312	324	372	76.2	94.3	58.5
実施例 8	1.57	7.07	4.5	300	321	336	398	72.2	92.1	51.4
比較例 3	1.57	7.07	4.5	∞	330	344	416	68.1	91.8	46.1

(比較例 3 の段の Pd / BHA の欄は Pd / アルミナの値であり、Ba / BHA の欄は Ba / アルミナの値である)

[0030] 第 2 表に示すデータから明らかなように、添加するアルミナ量の増加に伴って触媒活性は低下していくが、バリウムヘキサアルミネートの質量に対するアルミナの添加量が 100 質量%以下、特に 30 質量%以下の場合には十分な触媒性能が得られている。

[0031] 実施例 9 ~ 13

BHA の量、硝酸パラジウムの量、硝酸バリウムの量及びランタン安定化アルミナの量を第 3 表に示す相対量の関係を満たす量とした以外は実施例 1 と同様にして排気ガス浄化用触媒構成体を製造し、実施例 1 と同様にして触媒活性を求めた。それらの結果は第 3 表に示す通りであった。

[0032]

ほ 3]

第 3 表

	Pd/BHA 質量%	Ba/BHA 質量%	Ba/Pd モル比	アルミ/BHA 質量%	T 5 0 (°C)			η 4 0 0 (%)		
					CO	HC	NO _x	CO	HC	NO _x
実施例 9	0.39	7.07	18.4	100	396	391	518	57.6	70.0	14.7
実施例 10	0.78	7.07	9.2	100	365	376	486	62.8	74.4	22.2
実施例 11	1.57	7.07	4.6	100	311	323	360	75.5	94.9	58.8
実施例 12	2.35	7.07	3.1	100	307	320	356	76.7	95.1	60.1
実施例 13	3.14	7.07	2.3	100	303	317	348	78.1	95.5	61.5

[0033] 第 3 表 に示すデータから明らかなように、PdZBHA の質量 % が 1.57 質量 % まで増加するにつれて触媒性能が向上するが、それよりも多くなつても触媒性能の向上はあまり認められなかった。

[0034] Pd 分散度の評価

実施例 5 の排気ガス浄化用触媒構成体及び比較例 3 の排気ガス浄化用触媒構成体について、それらの耐久前の Pd 分散度、並びにそれらを 1,000 °C に保持した電気炉にセットし、C₃H₆ : 5, O₂ : 0.75 % 及び残余量の N₂ から成る完全燃焼を想定した模擬排気ガス (50 s) 及び空気 (50 s) を周期させながら流通させて 25 時間耐久処理した後の Pd 分散度を公知手段である CO パルス吸着法 (T. Takeguchi, S. Manabe, R. Kikuchi, K. Eguchi, T. Kanazawa, S. Matsumoto, Applied Catalysis A : 293 (2005) 91.) に基づいて測定した。この Pd 分散度は式

Pd 分散度 = CO 吸着量に相当する Pd 量 (モル) / 含まれている Pd の総量 (モル)

により計算される値である。それらの値から Pd 分散度劣化率を求めた。それらの結果は第 4 表に示す通りであった。

[0035]

[表 4]

第 4 表

	実施例 5 の触媒	比較例 3 の触媒
耐久処理前の P d 分散度	0. 7 2 2	0. 6 5 8
耐久処理後の P d 分散度	0. 6 4 2	0. 1 4 7
P d のシンタリング度合い	1 1. 1 %	7 7. 7 %

[0036] P d 分散度は排気ガスとの接触確率の高低を間接的に表しており、貴金属分散度が高い方が排気ガスとの接触効率が高いといえる。第 4 表に示すデータから明らかなように、ノクリウムヘキサアルミネートを P d の担体として用いることにより P d 分散度劣化率が抑えられており、高温耐久後の P d シンタリング抑制が図られている。

請求の範囲

- [請求項 1] パラジウム及びバリウムを担持したバリウムヘキサアルミネートを
含み、バリウムヘキサアルミネートの質量を基準にしてパラジウムの
担持量が Pd メタルの質量に換算して 0.2 ~ 3.5 質量%であり、
ノトリウムの担持量が BaO の質量に換算して 1 ~ 20 質量%であり、
バリウムの担持量とパラジウムの担持量とのモル比が Ba / Pd = 0
.5 ~ 10 / 1であることを特徴とする排気ガス浄化用触媒。
- [請求項 2] バリウムヘキサアルミネートの質量を基準にしてパラジウムの担持
量が Pd メタルの質量に換算して 1 ~ 3.5 質量%であり、バリウム
の担持量が BaO の質量に換算して 2 ~ 15 質量%であり、バリウム
の担持量とパラジウムの担持量とのモル比が Ba / Pd = 2 ~ 4.5
/ 1である請求項 1記載の排気ガス浄化用触媒。
- [請求項 3] バリウムヘキサアルミネートが一般式
$$\text{Ba}_x\text{Al}_y\text{O}_z$$

(式中、x は 0.75 ~ 1であり、y は 10.9 ~ 12であり、z は
17.14 ~ 19である)
で表わされるものである請求項 1又は 2記載の排気ガス浄化用触媒。
- [請求項 4] セラミックス又は金属材料からなる触媒支持体と、該触媒支持体上
に担持されている請求項 1、2又は 3に記載の排気ガス浄化用触媒を
主成分とする層とからなることを特徴とする排気ガス浄化用触媒構成
体。
- [請求項 5] 湿式粉碎処理したバリウムヘキサアルミネートスラリーを、水溶性
パラジウム化合物及び水溶性バリウム化合物を含有する水溶液中に分
散させてスラリーとし、得られたスラリーをセラミックスまたは金属
材料からなる触媒支持体に塗布し、乾燥させ、焼成することを特徴と
する排気ガス浄化用触媒構成体の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/065331

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B 01 J 23/58 (2006.01) i, B 01 D 53/94 (2006.01) i

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)

B 01 J 23 / 58 , B 01 D 53 / 94

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

Jitsuyo	Shinan	Koho	1922-1 996	Jitsuyo	Shinan	Toroku	Koho	1996-2011
Kokai	Jitsuyo	Shinan	1971-2011	Toroku	Jitsuyo	Shinan	Koho	1994-2011

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 2004 / 0086440 A1 (LABARGE , W. J. et al.) , 06 May 2004 (06.05.2004) , abstract ; paragraph s [0004] , [0039] ; example 1) & US 7094730 B2	1 - 5
Y	JP 61-245844 A (Babcock - Hi tachi Kabushi ki Kai sha) , 01 November 1986 (01.11.1986) , claims 1 to 3 ; exampl es 1 to 10 & US 4711872 A	1 - 5
Y	JP 9-248462 A (Ni s san Motor Co . , Ltd .) , 22 Septembe r 1997 (22.09.1997) , paragraph s [0028] , [0031] , [0035] , [0039] , [0043] ; example s 1 , 2 ; table 1 (Fami ly : none)	1 - 5



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

"I" 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

05 October , 2011 (05.10.11)

Date of mailing of the international search report

18 October , 2011 (18.10.11)

Name and mailing address of the ISA/
Japan ese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/065331

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2006- 88058 A (Tokyo Institute of Technology), 06 April 2006 (06.04.2006), claim 2 ; example 4 (Family : none)	3, 4
A	JP 8- 323205 A (Nissan Motor Co., Ltd.), 10 December 1996 (10.12.1996), paragraphs [0054], [0055] ; examples & US 6069111 A	1-5
A	US 5348717 A (EXXON RESEARCH & ENGINEERING Co.), 20 September 1994 (20.09.1994), entire text & EP 624547 A1	1-5
A	JP 5- 262517 A (Johnson Matthey PLC.), 12 October 1993 (12.10.1993), entire text & EP 540228 A1	1-5
A	JP 2004- 122077 A (Mitsui Mining & Smelting Co., Ltd.), 22 April 2004 (22.04.2004), entire text (Family : none)	1-5
A	Koichi EGUCHI et al., "Koon Nensho Shokubai no Choseiho", Shokubai Chosei no Shinpo, 2000.03, pages 69 to 74	1-5

A . 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. B01J23/58 (2006. 01) i , B01D53/94 (2006. 01) i

B . 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. B01J23/58, B01D53/94

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 — 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 — 2 0 1 1 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 — 2 0 1 1 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 — 2 0 1 1 年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

WPI

C . 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー水	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	US 2004/0086440 AI (LABARGE, W. J. et al) 2004. 05. 06 , ABSTRACT, [0004] , [0039] , Example 1) & US 7094730 B2	1-5
Y	JP 61-245844 A (バブコック日立株式会社) 1986. 11. 01, 請求項 1 — 3 、実施例 1 — 1 0 & US 4711872 A	1-5
Y	JP 9-248462 A (日産自動車株式会社) 1997. 09. 22, 【0 0 2 8】、【0 0 3 1】、【0 0 3 5】、【0 0 3 9】、【0 0 4 3】、実施例 1, 2 、表 1 (ファミリーなし)	1-5

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

- IA 「特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの」
- IE 「国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの」
- IF 「優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)」
- IG 「口頭による開示、使用、展示等に言及する文献」
- IH 「国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

- FI 「国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの」
- FX 「特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの」
- IY 「特に関連のある文献であって、当該文献と他の 1 以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの」
- IZ 「同一パテントファミリー文献」

国際調査を完了した日

0 5 . 1 0 . 2 0 1 1

国際調査報告の発送日

1 8 . 1 0 . 2 0 1 1

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)

郵便番号 1 0 0 — 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目 4 番 3 号

特許庁審査官 (権限のある職員)

大城 公孝

電話番号 0 3 — 3 5 8 1 — 1 1 0 1 内線 3 4 1 6

4 G

4 4 8 8

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 2006-88058 A (国立大学法人東京工業大学) 2006. 04. 06, 請求項 2、実施例4 (フアミリーなし)	3, 4
A	JP 8-323205 A (日産自動車株式会社) 1996. 12. 10, 【0 0 5 4】、【0 0 5 5】、実施例 & US 6069111 A	1-5
A	US 5348717 A (EXXON RESEARCH & ENGINEERING Co.) 1994. 09. 20, 全 文 & EP 624547 A1	1-5
A	JP 5-262517 A (ジョンソン マッセイ パブリック リミテイド カンパニー) 1993. 10. 12, 全文 & EP 540228 A1	1-5
A	JP 2004-122077 A (三井金属鉱業株式会社) 2004. 04. 22, 全文 (フ アミリーなし)	1-5
A	江口浩一外, 高温燃焼触媒の調製法, 触媒調整の進歩, 2000. 03, p. 69-74	1-5