

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公表特許公報(A)

(11)公表番号

特表2025-519992

(P2025-519992A)

(43)公表日 令和7年7月1日(2025.7.1)

(51)国際特許分類	F I	テーマコード(参考)
B 0 1 J 23/63 (2006.01)	B 0 1 J 23/63	A 4 D 1 4 8
B 0 1 J 37/03 (2006.01)	B 0 1 J 37/03	B 4 G 1 6 9
B 0 1 J 37/08 (2006.01)	B 0 1 J 37/08	
B 0 1 J 37/06 (2006.01)	B 0 1 J 37/06	
B 0 1 J 37/02 (2006.01)	B 0 1 J 37/02	1 0 1 Z

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全28頁) 最終頁に続く

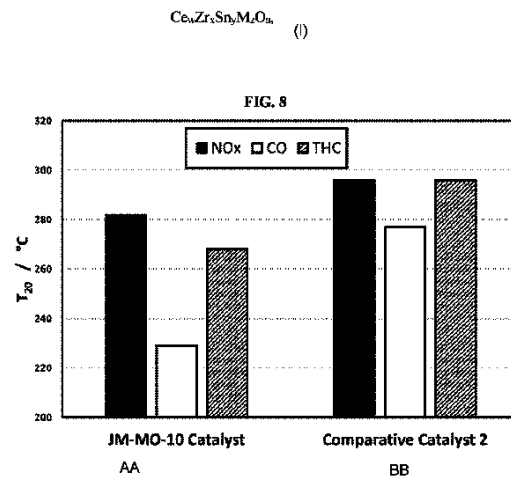
(21)出願番号	特願2024-544979(P2024-544979)	(71)出願人	590004718
(86)(22)出願日	令和5年5月9日(2023.5.9)		ジョンソン、マッセイ、パブリック、リミテッド、カンパニー
(85)翻訳文提出日	令和6年7月29日(2024.7.29)		JOHNSON MATTHEY PUBLIC LIMITED COMPANY
(86)国際出願番号	PCT/GB2023/051211		英国イーシー2ブイ・7エイディー、ロンドン、グresham・ストリート2、フィフス・フロア
(87)国際公開番号	WO2023/222993	(74)代理人	100145403
(87)国際公開日	令和5年11月23日(2023.11.23)		弁理士 山尾 憲人
(31)優先権主張番号	63/364,987	(74)代理人	100221501
(32)優先日	令和4年5月19日(2022.5.19)		弁理士 式見 真行
(33)優先権主張国・地域又は機関	米国(US)	(72)発明者	ギャラガー、オースティン グレゴリー
(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)		アメリカ合衆国 ジョージア州 31408, サバンナ, イーライ ウィットニー

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 三元触媒作用で使用するためのスズ共ドープ混合酸化物

(57)【要約】

本開示は、混合酸化物担体材料と、混合酸化物担体材料上に担持された白金族金属と、を含む触媒組成物であって、混合酸化物担体材料は、式  $Ce_wZr_xSn_yM_zO_a$  を有する固溶体混合酸化物を含む、触媒組成物を提供し、式中、 $0.05 \leq w \leq 0.90$  であり、 $0.05 \leq x \leq 0.90$  であり、 $0.001 \leq y \leq 0.25$  であり、 $0.001 \leq z \leq 0.60$  であり、 $w + x + y + z = 1.00$  であり、 $1.0 \leq a \leq 2.0$  であり、Mは、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、スカンジウム、イットリウム、チタン、ハフニウム、バナジウム、ニオブ、タンタル、クロム、モリブデン、タングステン、マンガン、テクネチウム、レニウム、鉄、ルテニウム、オスミウム、コバルト、ロジウム、イリジウム、ニッケル、パラジウム、白金、銅、銀、金、亜鉛、アルミニウム、ガリウム、タリウム、ケイ素、ゲルマニウム、鉛、ビスマス、ランタン、プラセオジウム、ネオジウム、サマリウム、ユーロピウム、ガドリニウム、テルビウム、エルビウム、ルテチウム、ジスプロシウム、ホル



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

混合酸化物担体材料と、前記混合酸化物担体材料上に担持された白金族金属と、を含む触媒組成物であって、前記混合酸化物担体材料は、式  $C e_w Z r_x S n_y M_z O_a$  を有する固溶体混合酸化物を含み、式中、

$0.05 \leq w \leq 0.90$  であり、

$0.05 \leq x \leq 0.90$  であり、

$0.001 \leq y \leq 0.25$  であり、

$0.001 \leq z \leq 0.60$  であり、

$w + x + y + z = 1.00$  であり、

$1.0 \leq a \leq 2.0$  であり、

10

M は、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、スカンジウム、イットリウム、チタン、ハフニウム、バナジウム、ニオブ、タンタル、クロム、モリブデン、タングステン、マンガン、テクネチウム、レニウム、鉄、ルテニウム、オスミウム、コバルト、ロジウム、イリジウム、ニッケル、パラジウム、白金、銅、銀、金、亜鉛、アルミニウム、ガリウム、タリウム、ケイ素、ゲルマニウム、鉛、ビスマス、ランタン、プラセオジウム、ネオジウム、サマリウム、ユーロピウム、ガドリニウム、テルビウム、エルビウム、ルテチウム、ジスプロシウム、ホルミウム、トリウム及びイッテルビウムのうちの 1 つ以上から選択される元素である、触媒組成物。

20

## 【請求項 2】

前記触媒組成物は、三元触媒作用のためのものである、請求項 1 に記載の触媒組成物。

## 【請求項 3】

前記固溶体混合酸化物は、少なくとも 95% 相純粋である、請求項 1 又は請求項 2 に記載の触媒組成物。

## 【請求項 4】

$y + z$  が 0.15 未満、好ましくは 0.10 以下である、請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載の触媒組成物。

## 【請求項 5】

$0.05 \leq y \leq 0.15$  である、請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載の触媒組成物。

30

## 【請求項 6】

$w + x$  が 0.80 以上、好ましくは 0.85 以上、より好ましくは 0.90 以上である、請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載の触媒組成物。

## 【請求項 7】

$w + y$  が 0.5 超、好ましくは 0.55 以上である、請求項 1 ~ 6 のいずれか一項に記載の触媒組成物。

## 【請求項 8】

$0.07 \leq y \leq 0.11$  である、請求項 1 ~ 7 のいずれか一項に記載の触媒組成物。

## 【請求項 9】

$0.20 \leq w \leq 0.80$ 、好ましくは  $0.30 \leq w \leq 0.70$  である、請求項 1 ~ 8 のいずれか一項に記載の触媒組成物。

40

## 【請求項 10】

M が 2 つ以上の異なる元素を含む、請求項 1 ~ 9 のいずれか一項に記載の触媒物品。

## 【請求項 11】

$0.15 \leq w, x \leq 0.25$  かつ  $0.30 \leq y + z \leq 0.70$  である、請求項 1 ~ 3 又は請求項 10 のいずれか一項に記載の触媒組成物。

## 【請求項 12】

$M_z$  が  $M'_{z1} M'_{z2}$  であり、式中

$0.15 \leq z1 \leq 0.25$  であり、

$0.15 \leq z2 \leq 0.25$  であり、

50

M' は、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、スカンジウム、イットリウム、ハフニウム、ランタン、プラセオジウム、ネオジウム、サマリウム、ユーロピウム、又はガドリニウムのうちの1つから選択される元素であり、

M'' は、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、スカンジウム、イットリウム、チタン、ハフニウム、バナジウム、ニオブ、タンタル、クロム、モリブデン、タングステン、マンガン、テクネチウム、レニウム、鉄、ルテニウム、オスミウム、コバルト、ロジウム、イリジウム、ニッケル、パラジウム、白金、銅、銀、金、亜鉛、アルミニウム、ガリウム、タリウム、ケイ素、ゲルマニウム、鉛、ビスマス、ランタン、プラセオジウム、ネオジウム、サマリウム、ユーロピウム、ガドリニウム、テルビウム、エルビウム、ルテチウム、ジスプロシウム、ホルミウム、ツリウム及びイッテルビウムのうちの1つ以上から選択される元素であり、

10

M' は M'' とは異なる、請求項 1 1 に記載の触媒組成物。

【請求項 1 3】

M' がイットリウムである、請求項 1 2 に記載の触媒組成物。

【請求項 1 4】

M'' は 1 つの元素のみを含む、請求項 1 2 又は請求項 1 3 に記載の触媒組成物。

【請求項 1 5】

前記固溶体混合酸化物中の Ce、Zr、Sn 及び M の平均カチオン半径が 90 ~ 106 pm である、請求項 1 1 ~ 1 4 のいずれか一項に記載の触媒組成物。

【請求項 1 6】

20

M が、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、スカンジウム、イットリウム、ハフニウム、ランタン、プラセオジウム、ネオジウム、サマリウム、ユーロピウム及びガドリニウムのうちの1つ以上から選択される元素である、請求項 1 ~ 1 5 のいずれか一項に記載の触媒組成物。

【請求項 1 7】

M が、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、イットリウム、ランタン、ネオジウム及びガドリニウムのうちの1つ以上から選択される元素である、請求項 1 6 に記載の触媒組成物。

【請求項 1 8】

M が 1 つの元素のみを含む、請求項 1 ~ 9、1 1、1 6 又は 1 7 のいずれか一項に記載の触媒物品。

30

【請求項 1 9】

前記白金族金属が、白金、パラジウム及びロジウムのうちの1つ以上を含み、好ましくは、前記白金族金属が白金を含む、請求項 1 ~ 1 8 のいずれか一項に記載の触媒組成物。

【請求項 2 0】

基材と、請求項 1 ~ 1 9 のいずれか一項に記載の触媒組成物と、を含む、触媒物品であって、前記触媒組成物が前記基材上に配置されている、触媒物品。

【請求項 2 1】

前記触媒物品が、三元触媒である、請求項 2 0 に記載の触媒物品。

【請求項 2 2】

40

1 g / i n<sup>3</sup> ~ 3 g / i n<sup>3</sup> のウォッシュコート担持量を有する、請求項 2 0 又は 2 1 に記載の触媒物品。

【請求項 2 3】

前記基材は、ウォールフローフィルタ基材を含む、請求項 2 0 ~ 2 2 のいずれか一項に記載の触媒物品。

【請求項 2 4】

前記基材は、フロースルー基材を含む、請求項 2 0 ~ 2 2 のいずれか一項に記載の触媒物品。

【請求項 2 5】

前記基材上に配置された 2 つ以上の触媒領域を含み、前記触媒組成物が前記触媒領域の

50

うちの1つ以上に存在する、請求項20～24のいずれか一項に記載の触媒物品。

【請求項26】

2 g / f t <sup>3</sup> ~ 15 g / f t <sup>3</sup> のロジウム、好ましくは、3 g / f t <sup>3</sup> ~ 10 g / f t <sup>3</sup> のロジウムを含む、請求項20～25のいずれか一項に記載の触媒物品。

【請求項27】

20 g / f t <sup>3</sup> ~ 200 g / f t <sup>3</sup> のパラジウム、好ましくは30 g / f t <sup>3</sup> ~ 150 g / f t <sup>3</sup> のパラジウムを含む、請求項20～26のいずれか一項に記載の触媒物品。

【請求項28】

2 g / f t <sup>3</sup> ~ 200 g / f t <sup>3</sup> の白金、好ましくは10 g / f t <sup>3</sup> ~ 100 g / f t <sup>3</sup> の白金を含む、請求項20～27のいずれか一項に記載の触媒物品。

10

【請求項29】

請求項20～28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30】

ガソリンエンジンのための、請求項29に記載の排出処理システム。

【請求項31】

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30に記載の排出処理システム。

【請求項32】

請求項20～31のいずれか一項に記載の排出処理システムを備える、車両。

【請求項33】

20

排気ガスを処理する方法であって、前記方法は、  
請求項20～28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34】

前記排気ガスは、ガソリンエンジンに由来する、請求項33に記載の方法。

【請求項35】

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34に記載の方法。

【請求項36】

式  $Ce_w Zr_x Sn_y M_z O_a$  を有する固溶体混合酸化物であって、式中、  
0.05  $w$  0.90 であり、  
0.05  $x$  0.90 であり、  
0.001  $y$  0.25 であり、  
0.001  $z$  0.60 であり、  
 $w + x + y + z = 1.00$  であり、  
1.0  $a$  2.0 であり、

30

Mは、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、スカンジウム、イットリウム、チタン、ハフニウム、バナジウム、ニオブ、タンタル、クロム、モリブデン、タングステン、マンガン、テクネチウム、レニウム、鉄、ルテニウム、オスミウム、コバルト、ロジウム、イリジウム、ニッケル、パラジウム、白金、銅、銀、金、亜鉛、アルミニウム、ガリウム、タリウム、ケイ素、ゲルマニウム、鉛、ビスマス、ランタン、プラセオジウム、ネオジウム、サマリウム、ユーロピウム、ガドリニウム、テルビウム、エルビウム、ルテチウム、ジスプロシウム、ホルミウム、トリウム及びイッテルビウムのうちの1つ以上から選択される元素である、固溶体混合酸化物。

40

【請求項37】

請求項36に記載の固溶体混合酸化物を製造する方法であって、前記方法は、  
Ce、Zr、Sn及びMのそれぞれのカチオンを含む溶液を提供することと、  
前記溶液を塩基と接触させて、スラリーを提供することと、  
前記スラリーを20～200 の温度で加熱して混合酸化物前駆体を提供することと、  
前記混合酸化物前駆体を450 超の温度で加熱して、前記固溶体混合酸化物を提供す

50

ることと、を含む、方法。

【請求項 38】

請求項 1 ~ 19 のいずれか一項に記載の触媒組成物を製造する方法であって、前記方法は、

請求項 36 に記載の固溶体混合酸化物を提供することか、又は請求項 37 に記載の方法に従って固溶体混合酸化物を製造することと、

前記固溶体混合酸化物上に前記白金族金属を配置することと、を含む、方法。

【請求項 39】

前記溶液を塩基と接触させる前記工程の後、かつ、前記スラリーを加熱する前記工程の前に、前記方法は、

( i ) 前記スラリーを洗浄及び / 若しくは濾過し、得られた生成物を更なる塩基と接触させて更なるスラリーを形成すること、並びに / 又は、

( i i ) 塩基を使用して、前記スラリー又は更なるスラリーの pH を改変すること、を更に含む、請求項 37 又は請求項 38 に記載の方法。

【請求項 40】

前記混合酸化物前駆体を加熱する前に、前記混合酸化物前駆体を洗浄及び / 又は濾過することを更に含む、請求項 37 ~ 39 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 41】

排出処理システムにおける、請求項 1 ~ 19 のいずれか一項に記載の触媒組成物又は請求項 20 ~ 28 のいずれか一項に記載の触媒物品の使用。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、触媒組成物、触媒物品、排出処理システム、車両、排気ガスを処理する方法、並びに固溶体混合酸化物、固溶体混合酸化物を製造する方法、触媒組成物を製造する方法、及び触媒組成物又は触媒物品の使用に関する。

【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<sub>x</sub> 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<sub>2</sub> 及び水蒸気 ( H<sub>2</sub>O ) への酸化は、主に Pd によって触媒され、一方、NO<sub>x</sub> の N<sub>2</sub> 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<sup>4+</sup> / Ce<sup>3+</sup> レドックス対の機能によるその高い酸素貯蔵能 ( oxygen storage capacity、OSC ) が周知である酸化セリウム ( Ce<sub>x</sub>O<sub>y</sub> ) は、TWC 性能において重要な役割を果たす。Ce<sub>x</sub>O<sub>y</sub> は、PGM メタル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 / リッチパーティション中に酸素を取り込み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。更に、Ce<sub>x</sub>O<sub>y</sub> 蛍石構造に酸化ジルコニウム ( ZrO<sub>2</sub> ) を含有させる ( CZO ( すなわちセリア - ジルコニア混合酸化物 ) と表記する ) と、Ce<sub>x</sub>O<sub>y</sub> 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。

【0004】

セリア - ジルコニア混合酸化物などの混合酸化物にスズをドーブすると、混合酸化物の OSC 特性が改善され得ることが知られている。例えば、米国特許第 2021 / 0299647 ( A1 ) 号は、セリア - ジルコニア混合酸化物に酸化スズをドーブすることに関する

10

20

30

40

50

る。しかしながら、混合酸化物にスズをドーブすると、典型的には、特に高温において、混合酸化物（複数可）の相分離に対して特に安定でない場合がある結晶構造がもたらされる。

【0005】

改善されたOSC特性を提供するが、例えばガソリンエンジンからの排出物进行处理するために、特に使用中にTWCが経験する高温でより安定なままである、TWC用途で使用するためのスズドーブ混合酸化物を提供する必要性が依然として存在する。

【発明の概要】

【0006】

本開示の一態様は、混合酸化物担体材料と、混合酸化物担体材料上に担持された白金族金属と、を含む触媒組成物であって、混合酸化物担体材料は、式 $Ce_w Zr_x Sn_y M_z O_a$ を有する固溶体混合酸化物を含む、触媒組成物に関し、式中、 $0.05 < w < 0.90$ であり、 $0.05 < x < 0.90$ であり、 $0.001 < y < 0.25$ であり、 $0.001 < z < 0.60$ であり、 $w + x + y + z = 1.00$ であり、 $1.0 < a < 2.0$ であり、Mは、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、スカンジウム、イットリウム、チタン、ハフニウム、バナジウム、ニオブ、タンタル、クロム、モリブデン、タングステン、マンガン、テクネチウム、レニウム、鉄、ルテニウム、オスミウム、コバルト、ロジウム、イリジウム、ニッケル、パラジウム、白金、銅、銀、金、亜鉛、アルミニウム、ガリウム、タリウム、ケイ素、ゲルマニウム、鉛、ビスマス、ランタン、プラセオジウム、ネオジウム、サマリウム、ユーロピウム、ガドリニウム、テルビウム、エルビウム、ルテチウム、ジスプロシウム、ホルミウム、ツリウム及びイッテルビウムのうちの1つ以上から選択される元素である。

【0007】

本開示の別の態様は、基材と上述の態様の触媒組成物とを含む触媒物品であって、触媒組成物が基材上に配置されている、触媒物品に関する。

【0008】

本開示の別の態様は、上述の態様の触媒物品を含む排出処理システムに関する。

【0009】

本開示の別の態様は、上述の態様の排出処理システムを含む車両に関する。

【0010】

本開示の別の態様は、排気ガスを処理する方法に関し、この方法は、上述の態様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。

【0011】

本開示の別の態様は、式 $Ce_w Zr_x Sn_y M_z O_a$ を有する固溶体混合酸化物に関し、式中、 $0.05 < w < 0.90$ であり、 $0.05 < x < 0.90$ であり、 $0.001 < y < 0.25$ であり、 $0.001 < z < 0.60$ であり、 $w + x + y + z = 1.00$ であり、 $1.0 < a < 2.0$ であり、Mは、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、スカンジウム、イットリウム、チタン、ハフニウム、バナジウム、ニオブ、タンタル、クロム、モリブデン、タングステン、マンガン、テクネチウム、レニウム、鉄、ルテニウム、オスミウム、コバルト、ロジウム、イリジウム、ニッケル、パラジウム、白金、銅、銀、金、亜鉛、アルミニウム、ガリウム、タリウム、ケイ素、ゲルマニウム、鉛、ビスマス、ランタン、プラセオジウム、ネオジウム、サマリウム、ユーロピウム、ガドリニウム、テルビウム、エルビウム、ルテチウム、ジスプロシウム、ホルミウム、ツリウム及びイッテルビウムのうちの1つ以上から選択される元素である。

【0012】

本開示の別の態様は、上述の態様の固溶体混合酸化物を製造する方法であって、Ce、Zr、Sn及びMのそれぞれのカチオンを含む溶液を提供することと、溶液を塩基と接触させて、スラリーを提供することと、スラリーを20~200の温度で加熱して、混合酸化物前駆体を提供することと、混合酸化物前駆体を450超の温度で加熱して、固溶

体混合酸化物を提供することと、を含む、方法に関する。

【0013】

本開示の別の態様は、上述の態様の触媒組成物を製造する方法であって、上述の態様による固溶体混合酸化物を提供すること、又は上述の態様の方法による固溶体混合酸化物を製造することと、固溶体混合酸化物上に白金族金属を配置することと、を含む、方法に関する。

【0014】

本開示の別の態様は、排出処理システムにおける上述の態様の触媒組成物又は上述の態様の触媒物品の使用に関する。

【図面の簡単な説明】

【0015】

【図1】か焼後の本発明及び比較例1のドーブセリア試料のXRDパターンを示す。

【図2】加速エイジング後の本発明及び比較例1のドーブセリア試料のXRDパターンを示す。

【図3】加速エイジング後の本発明及び比較例1のドーブセリア試料の酸素貯蔵能(OSC)を示す。

【図4】か焼後の本発明のJM-MO-2触媒及び比較触媒1についてのTWCライトオフ試験中のNO転化率を示す。

【図5】か焼後の本発明のJM-MO-2触媒及び比較触媒1についてのTWCライトオフ試験中のCO転化率を示す。

【図6】か焼後の本発明のJM-MO-2触媒及び比較触媒1についてのTWCライトオフ試験中のTHC転化率を示す。

【図7】か焼後の本発明の固体酸化物試料の粉末のXRD結果を示す。

【図8】比較触媒2及び本発明のJM-MO-10触媒についてのNO、CO、及びTHC転化率のT<sub>20</sub>値を示す。

【発明を実施するための形態】

【0016】

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。

【0017】

第1の態様において、本発明は、混合酸化物担体材料と、混合酸化物担体材料上に担持された白金族金属と、を含む触媒組成物であって、混合酸化物担体材料は、式C<sub>w</sub>Z<sub>r</sub>xS<sub>n</sub>yM<sub>z</sub>O<sub>a</sub>を有する固溶体混合酸化物を含む、触媒組成物を提供し、式中、

0.05 ≤ w ≤ 0.90であり、

0.05 ≤ x ≤ 0.90であり、

0.001 ≤ y ≤ 0.25であり、

0.001 ≤ z ≤ 0.60であり、

w + x + y + z = 1.00であり、

1.0 ≤ a ≤ 2.0であり、

Mは、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、スカンジウム、イットリウム、チタン、ハフニウム、バナジウム、ニオブ、タンタル、クロム、モリブデン、タングステン、マンガン、テクネチウム、レニウム、鉄、ルテニウム、オスミウム、コバルト、ロジウム、イリジウム、ニッケル、パラジウム、白金、銅、銀、金、亜鉛、アルミニウム、ガリウム、タリウム、ケイ素、ゲルマニウム、鉛、ビスマス、ランタン、プラセオジウム、ネオジウム、サマリウム、ユーロピウム、ガドリニウム、テルビウム、エルビウム、ルテチウム、ジスプロシウム、ホルミウム、ツリウム及びイッテルビウムのうちの1つ以上から選択される元素である。

【0018】

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(複数可)又は実施形態(複数可)と組み合わせられ得る。具体的には、好

10

20

30

40

50

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。

【0019】

驚くべきことに、従来の触媒組成物、特にCZO担体材料を含むものと比較して、本発明の触媒組成物は、例えばTWCとして使用される場合に、改善されたOSC特性を示し得る一方で、相分離に対してより熱的に安定なままである。したがって、触媒組成物は、使用中により長くその高いOSC活性を維持することができる。

【0020】

理論に束縛されるものではないが、スズは、セリアと同様の機構によって、すなわち、 $Sn^{2+}/Sn^{4+}$ レドックス対の機能によって、改善されたOSC特性を提供し得ると考えられる。

10

【0021】

更に、理論に束縛されるものではないが、既知のスズドープ混合酸化物の相分離に対する安定性の欠如は、少なくとも部分的には、ジルコニウム（すなわち、 $Zr^{4+}$ ）及び/又はセリウム（すなわち、 $Ce^{3+}$ 又は $Ce^{4+}$ ）のカチオン半径と比較してスズ（すなわち、 $Sn^{2+}$ 又は $Sn^{4+}$ ）のカチオン半径が小さい結果であり得ると考えられる。このように、蛍石格子構造において、スズイオンと酸素イオンとの間の距離は、例えば、ジルコニウムイオンと酸素イオンとの間の距離と比較して、より大きくてもよい。したがって、これは、エンタルピー結合歪みを生じ得る。換言すれば、 $Sn-O$ 「結合」は、例えば、結晶格子内の $Zr-O$ 「結合」よりも弱くてもよい。したがって、結合歪みを引き起こす格子中のスズの存在に起因して、混合酸化物は、相分離に有利に移動する相分離反応のギブズ自由エネルギーのエンタルピー寄与及びエントロピー寄与のバランスに起因して、相分離する可能性がより高くなり得る。

20

【0022】

しかしながら、本発明の発明者らは、驚くべきことに、スズドープCZOにより大きなカチオン（すなわち、スズより大きく、典型的にはセリウム及び/又はジルコニウムより大きい）を更に共ドープすると、スズによって導入される改善されたOSC特性からも利益を得ながら、より安定な結晶格子を得ることができると見出した。したがって、固溶体混合酸化物が本発明におけるような触媒組成物中の担体材料として使用される場合、有利な触媒特性、特にTWC用途のための有利な触媒特性が驚くべきことに示され得る。

30

【0023】

理論に束縛されるものではないが、これらのより大きなカチオンの導入は、少なくとも以下の2つの利点を提供し得ると考えられる：(i)格子の結合歪みが、より大きなカチオンとより小さなカチオンとのバランスに起因して低減され得、スズのみが含まれるギブズ自由エネルギーへのエンタルピー寄与に及ぼす影響を低減し、(ii)1つ以上の更なるカチオンの包含は、混合酸化物格子における無秩序性を増加させ得、それによって、ギブズ自由エネルギーへのエントロピー寄与を相分離にあまり好ましくないものにし得る。したがって、驚くべきことに、改善されたOSC特性を依然として提供しながら、特に高温でより安定な混合酸化物を提供することが可能であり得る。これは、排出処理用途、特にTWC用途において有利である。

40

【0024】

したがって、有利なことに、本発明の固溶体混合酸化物は、CZOが既知の触媒組成物中の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して、使用中の相分離に対して比較的安定なまま、更なる及び/又は改善されたOSC特性を触媒に提供することができる。混合酸化物はまた、典型的な動作温度の全温度範囲にわたって高いOSCを提供し得る。

【0025】

本明細書で使用される「担体材料」という用語は、典型的には粉末形態で、本発明の分野においてPGMを担持するために使用され得る、任意の公知の担体材料を包含し得る。しかしながら、本発明の担体材料は、添付の「特許請求の範囲」による混合酸化物担体材

50

料である。

【0026】

本明細書で使用される「混合酸化物」という用語は、2つ以上の化学元素、例えば、この場合、少なくともCe、Zr、Sn及びMのカチオンを含有する酸化物を包含し得る。混合酸化物は、例えば単相であってもよい。

【0027】

本発明の $Ce_w Zr_x Sn_y M_z O_a$ は、典型的には結晶性である。好ましくは、混合酸化物は結晶性である。本明細書で使用される「結晶性」という用語は、当技術分野におけるその通常の意味の範囲内で使用され、長距離秩序、すなわち、固体内の原子又は分子の周期的な並進秩序を有する固体材料を包含し得る。

10

【0028】

本明細書で使用される場合、「白金族金属」又は「PGM」という用語は、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つ以上の元素を包含し得る。好ましくは、PGMは、白金、パラジウム、ロジウム、又はこ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好適であり得る。PGMは、合金の形態であり得る。

【0029】

本明細書で使用される「上に担持される」という用語は、PGMが、混合酸化物担体材料の表面上及び/又は細孔内のいずれかで、混合酸化物担体材料と直接接触し、その上に安定して配置されることを包含し得る。

20

【0030】

本明細書で使用される「固溶体」という用語は、例えば、新たな結晶性固体又は結晶格子として共存する2つの結晶性固体の混合物を包含し得る。換言すれば、混合酸化物は、典型的には、異なる相の混合物ではなく、実質的に1つの相である。好ましくは、固溶体混合酸化物は、少なくとも95%相純粋、より好ましくは少なくとも97%相純粋、更により好ましくは少なくとも99%相純粋、なおより好ましくは完全に相純粋であり、不可避不純物の存在を許容する。本明細書で使用される「相純粋」という用語は、固溶体混合酸化物が1種類の結晶構造のみを含むことを包含する。相純度のレベルは、例えば、X線回折によって測定することができる。当業者は、例えば、X線粉末回折パターンのリートベルト法の使用による適切な技術を知っている。好ましくは、固溶体混合酸化物の主相は蛍石である。当業者は、蛍石のX線回折パターンを同定することができるであろう。

30

【0031】

本発明の触媒組成物において、 $1.0 < a < 2.0$ 、好ましくは $1.3 < a < 2.0$ 、より好ましくは $1.5 < a < 2.0$ 、より好ましくは $1.6 < a < 2.0$ であり、最も好ましくは「a」は約2である。「a」は典型的には約2であり得るが、固溶体混合酸化物中に存在する酸素の量は、例えばカチオンの酸化状態の変化に起因して、これらの量の間で変動し得る。本明細書に記載されるように、例えば、セリウムは $Ce^{III}$ 酸化状態と $Ce^{IV}$ 酸化状態との間で変化してもよく、スズは $Sn^{II}$ 酸化状態と $Sn^{IV}$ 酸化状態との間で変化してもよい。したがって、酸素の相対量は結果として変化し得る。理論に束縛されるものではないが、酸素及び酸化状態の変動は、混合酸化物の結晶構造に実質的に影響を与えるべきではないと考えられる。

40

【0032】

【数1】

$$a = 2 - \frac{1}{2}b - c - \frac{3}{2}d$$

【0033】

式中、bはOのモル寄与を除いた3+酸化状態のカチオンのモル分率であり、cはOのモル寄与を除いた2+酸化状態のカチオンのモル分率であり、dはOのモル寄与を除いた1+酸化状態のカチオンのモル分率である。

50

## 【 0 0 3 4 】

Mは、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、スカンジウム、イットリウム、チタン、ハフニウム、バナジウム、ニオブ、タンタル、クロム、モリブデン、タングステン、マンガン、テクネチウム、レニウム、鉄、ルテニウム、オスミウム、コバルト、ロジウム、イリジウム、ニッケル、パラジウム、白金、銅、銀、金、亜鉛、アルミニウム、ガリウム、タリウム、ケイ素、ゲルマニウム、鉛、ビスマス、ランタン、プラセオジウム、ネオジウム、サマリウム、ユーロピウム、ガドリニウム、テルビウム、エルビウム、ルテチウム、ジスプロシウム、ホルミウム、ツリウム及びイッテルビウムのうちの1つ以上から選択される元素である。Mが列挙された元素のうちの2つ以上である場合、Mの総量が「z」パラメータによって包含されることが理解されるべきである。換言すれば、例えば、 $M_z$ が $A_{z_1} B_{z_2} C_{z_3}$ であり、式中、A、B及びCがそれぞれ列挙された元素のうちの1つである場合、パラメータ「z」は $z_1 + z_2 + z_3$ を包含し、すなわち、この場合 $z = z_1 + z_2 + z_3$ である。列挙された元素の各々は、例えば、それらの大きなカチオンに起因して、上で仮定されたように、混合酸化物の安定化に寄与し得る。

10

## 【 0 0 3 5 】

好ましくは、触媒組成物は、三元触媒作用のためのものである。換言すれば、触媒組成物は、好ましくは、TWCの標的反応のうちの少なくとも1つを触媒することができる。好ましくは、触媒組成物はTWCである。

## 【 0 0 3 6 】

いくつかの好ましい実施形態において、 $y + z$ は、0.15未満、好ましくは0.13以下、より好ましくは0.11以下、更により好ましくは0.10以下、更により好ましくは約0.10である。混合酸化物の成分のこのようなバランスは、特に安定で優れたOSC特性を有する触媒組成物を提供することができる。

20

## 【 0 0 3 7 】

代替的な好ましい実施形態において、 $0.05 < y < 0.15$ 、より好ましくは $0.07 < y < 0.13$ 、更により好ましくは $0.08 < y < 0.12$ である。代替的な好ましい実施形態において、 $0.05 < y < 0.10$ である。別の代替的な好ましい実施形態において、 $0.10 < y < 0.15$ である。好ましくは、 $y$ は0.005以上であり、より好ましくは0.01以上であり、更により好ましくは0.02以上であり、更により好ましくは0.05以上である。そのような量のスズドーピングは、特に安定であり、優れた触媒特性を有する触媒組成物をもたらす得る。

30

## 【 0 0 3 8 】

代替的な好ましい実施形態において、 $0.05 < z < 0.15$ 、より好ましくは $0.07 < z < 0.13$ 、更により好ましくは $0.08 < z < 0.12$ である。代替的な好ましい実施形態において、 $0.05 < z < 0.10$ である。別の代替的な好ましい実施形態において、 $0.10 < z < 0.15$ である。好ましくは、 $z$ は0.005以上であり、より好ましくは0.01以上であり、更により好ましくは0.02以上であり、更により好ましくは0.05以上である。そのような量のスズドーピングは、特に安定であり、優れた触媒特性を有する触媒組成物をもたらす得る。

40

## 【 0 0 3 9 】

好ましくは、 $w + x$ は、0.80以上であり、好ましくは0.85以上であり、より好ましくは0.90以上である。例えば、好ましくは $0.80 < w + x < 0.95$ であり、より好ましくは $0.85 < w + x < 0.95$ であり、更により好ましくは $0.85 < w + x < 0.90$ である。混合酸化物の成分のこのようなバランスは、特に安定で優れたOSC特性を有する触媒組成物を提供することができる。

## 【 0 0 4 0 】

好ましくは、 $w + y$ は0.5超、好ましくは0.51以上であり、更により好ましくは0.55以上であり、更により好ましくは0.60以上である。混合酸化物の成分のこのようなバランスは、特に安定で優れたOSC特性を有する触媒組成物を提供することがで

50

きる。

【0041】

好ましくは  $0.07 \leq y \leq 0.11$  であり、より好ましくは  $0.07 \leq y + z \leq 0.11$  である。混合酸化物の成分のこのようなバランスは、特に安定で優れたOSC特性を有する触媒組成物を提供することができる。

【0042】

好ましくは  $0.20 \leq w \leq 0.80$ 、より好ましくは  $0.30 \leq w \leq 0.70$ 、更により好ましくは  $0.40 \leq w \leq 0.60$ 、更により好ましくは  $0.50 \leq w \leq 0.60$  である。混合酸化物の成分のこのようなバランスは、特に安定で優れたOSC特性を有する触媒組成物を提供することができる。

【0043】

いくつかの好ましい実施形態において、Mは2つ以上の異なる元素を含む。換言すれば、そのような好ましい実施形態において、固溶体混合酸化物中に5つ以上の異なるカチオンが存在する。上述のように、より多数の異なるカチオンを有することは、相分離のためのギブズ自由エネルギーのエントロピー成分に寄与し得、相分離をあまり好ましくないものにする。したがって、特に安定であり、優れたOSC特性を有する触媒組成物が提供され得る。

【0044】

いくつかの好ましい実施形態において、 $0.15 \leq w, x \leq 0.25$  かつ  $0.30 \leq y + z \leq 0.70$  である。「 $0.15 \leq w, x \leq 0.25$ 」という用語は、 $0.15 \leq w \leq 0.25$  及び  $0.15 \leq x \leq 0.25$  の両方を満たすことを意味する。換言すれば、いくつかの実施形態において、固溶体混合酸化物中の各カチオンのモル比が実質的に等しいことが好ましい。この実施形態において、 $0.15 \leq y \leq 0.25$  かつ / 又は  $0.30 \leq z \leq 0.50$  であることも好ましい場合がある。好ましくは、 $0.17 \leq w, x \leq 0.23$ 、より好ましくは  $0.19 \leq w, x \leq 0.21$  である。好ましくは、 $0.40 \leq y + z \leq 0.60$  である。混合酸化物の成分のこのようなバランスは、特に安定で優れたOSC特性を有する触媒組成物を提供することができる。この段落の好ましい実施形態において、 $M_z$  が  $M'_z 1 M'_z 2$  であることが更に好ましく、式中、

$0.15 \leq z 1 \leq 0.25$  であり、

$0.15 \leq z 2 \leq 0.25$  であり、

$M'$  は、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、スカンジウム、イットリウム、ハフニウム、ランタン、プラセオジウム、ネオジウム、サマリウム、ユーロピウム、又はガドリニウムのうちの1つから選択される元素であり、

$M''$  は、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、スカンジウム、イットリウム、チタン、ハフニウム、バナジウム、ニオブ、タンタル、クロム、モリブデン、タングステン、マンガン、テクネチウム、レニウム、鉄、ルテニウム、オスミウム、コバルト、ロジウム、イリジウム、ニッケル、パラジウム、白金、銅、銀、金、亜鉛、アルミニウム、ガリウム、タリウム、ケイ素、ゲルマニウム、鉛、ビスマス、ランタン、プラセオジウム、ネオジウム、サマリウム、ユーロピウム、ガドリニウム、テルビウム、エルビウム、ルテチウム、ジスプロシウム、ホルミウム、ツリウム及びイッテルビウムのうちの1つ以上から選択される元素であり、

$M'$  は  $M''$  とは異なる。誤解を避けるために、本明細書の他の箇所で説明されるように、この実施形態では、 $z = z 1 + z 2$  であることを理解されたい。混合酸化物の成分のこのようなバランスは、特に安定で優れたOSC特性を有する触媒組成物を提供することができる。

【0045】

好ましくは、 $M'$  はイットリウムである。代替的な好ましい実施形態において、 $M'$  はランタンである。代替的な好ましい実施形態において、 $M'$  はネオジウムである。代替的な好ましい実施形態において、 $M'$  はストロンチウムである。このような混合酸化物は、特に安定で優れたOSC特性を有する触媒組成物をもたらすことができる。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 4 6 】

好ましくは、M' は1つの元素のみを含む。したがって、混合酸化物のカチオンは、好ましくは5つの異なる元素からなることができる。

## 【 0 0 4 7 】

好ましくは、 $0.17 \leq z \leq 0.23$  かつ / 又は  $0.17 \leq z \leq 0.23$  であり、より好ましくは  $0.19 \leq z \leq 0.21$  かつ / 又は  $0.19 \leq z \leq 0.21$  である。混合酸化物の成分のこのようなバランスは、特に安定で優れたOSC特性を有する触媒組成物を提供することができる。

## 【 0 0 4 8 】

いくつかの好ましい実施形態において、Mはランタンを含まない。いくつかの好ましい実施形態において、Mはイットリウムを含まない。いくつかの好ましい実施形態において、Mはランタンもイットリウムも含まない。換言すれば、いくつかの好ましい実施形態において、Mは、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、スカンジウム、チタン、ハフニウム、バナジウム、ニオブ、タンタル、クロム、モリブデン、タングステン、マンガン、テクネチウム、レニウム、鉄、ルテニウム、オスミウム、コバルト、ロジウム、イリジウム、ニッケル、パラジウム、白金、銅、銀、金、亜鉛、アルミニウム、ガリウム、タリウム、ケイ素、ゲルマニウム、鉛、ビスマス、ランタン、プラセオジウム、ネオジウム、サマリウム、ユーロピウム、ガドリニウム、テルビウム、エルビウム、ルテチウム、ジスプロシウム、ホルミウム、ツリウム及びイッテルビウムのうちの1つ以上から選択される元素であり、いくつかの好ましい実施形態において、Mは、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、スカンジウム、イットリウム、チタン、ハフニウム、バナジウム、ニオブ、タンタル、クロム、モリブデン、タングステン、マンガン、テクネチウム、レニウム、鉄、ルテニウム、オスミウム、コバルト、ロジウム、イリジウム、ニッケル、パラジウム、白金、銅、銀、金、亜鉛、アルミニウム、ガリウム、タリウム、ケイ素、ゲルマニウム、鉛、ビスマス、プラセオジウム、ネオジウム、サマリウム、ユーロピウム、ガドリニウム、テルビウム、エルビウム、ルテチウム、ジスプロシウム、ホルミウム、ツリウム及びイッテルビウムのうちの1つ以上から選択される元素であり、又は、好ましい実施形態において、Mは、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、スカンジウム、チタン、ハフニウム、バナジウム、ニオブ、タンタル、クロム、モリブデン、タングステン、マンガン、テクネチウム、レニウム、鉄、ルテニウム、オスミウム、コバルト、ロジウム、イリジウム、ニッケル、パラジウム、白金、銅、銀、金、亜鉛、アルミニウム、ガリウム、タリウム、ケイ素、ゲルマニウム、鉛、ビスマス、プラセオジウム、ネオジウム、サマリウム、ユーロピウム、ガドリニウム、テルビウム、エルビウム、ルテチウム、ジスプロシウム、ホルミウム、ツリウム及びイッテルビウムのうちの1つ以上から選択される元素である。

## 【 0 0 4 9 】

本明細書に記載される  $0.15 \leq w, x \leq 0.25$  かつ  $0.30 \leq y + z \leq 0.70$  である好ましい実施形態において、固溶体混合酸化物中のCe、Zr、Sn及びMの平均カチオン半径は、好ましくは90~106 pmである。しかしながら、この好ましい特徴はまた、本明細書に記載される全ての態様に適用可能であり得る。平均カチオン半径は、(R. D. Shannon, Acta Cryst., 1976, A32, 751で定義される) 8配位有効イオン半径によって決定され得る。このようなカチオン半径の決定は、当該分野で周知である。固溶体混合酸化物中のCe、Zr、Sn及びMカチオンの平均カチオン半径は、固溶体混合酸化物中のカチオンのモル量に対して重み付けされることに留意すべきである。換言すれば、定義される「固溶体混合酸化物中のCe、Zr、Sn及びMの平均カチオン半径」は、 $wR_{Ce} + xR_{Zr} + yR_{Sn} + zR_M$  として定義することができ、式中、 $R_A$  は、固溶体混合酸化物中に存在する酸化状態の元素Aの8配位有効イオン半径である。好ましくは、固溶体混合酸化物中のCe、Zr、Sn及びMの平均カチオン半径は、92~98 pm、より好ましくは93~97 pmである。あるいは、固溶体

混合酸化物中のCe、Zr、Sn及びMの平均カチオン半径は、好ましくは90～106 pm、より好ましくは90～100 pm、更により好ましくは92～98 pm又は93～97 pmである。混合酸化物の成分のこのようなバランスは、特に安定で優れたOSC特性を有する触媒組成物を提供することができる。

【0050】

好ましくは、Mは、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、スカンジウム、イットリウム、ハフニウム、ランタン、プラセオジウム、ネオジウム、サマリウム、ユーロピウム及びガドリニウムのうちの1つ以上から選択される元素であり、より好ましくは、Mは、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、イットリウム、ランタン、ネオジウム及びガドリニウムのうちの1つ以上から選択される元素である。このような混合酸化物は、特に安定で優れたOSC特性を有する触媒組成物を提供することができる。

10

【0051】

いくつかの好ましい実施形態において、Mは1つの元素のみを含む。換言すれば、そのような好ましい実施形態において、固溶体混合酸化物中に4つの異なるカチオンのみが存在する。上述したように、より多数の異なるカチオンを有することは、相分離のためのギブズ自由エネルギーのエントロピー成分に寄与し、相分離をあまり好ましくないものにし得るが、優れたOSC特性を有する安定な固溶体混合酸化物は、4つの異なるカチオンのみ、例えば、本明細書の他の箇所に記載されたカチオンのバランスを有して、依然として提供され得る。したがって、このような混合酸化物もまた好ましい場合がある。

【0052】

好ましくは、白金族金属は、白金、パラジウム及びロジウムのうちの1つ以上を含み、好ましくは、白金族金属は白金を含む。そのようなPGMは、TWC用途などの特に望ましい触媒特性を有する触媒組成物をもたらし得る。

20

【0053】

更なる態様において、本発明は、基材と、前述の請求項のいずれかに記載の触媒組成物を含む触媒物品であって、触媒組成物が基材上に配置されている、触媒物品を提供する。

【0054】

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。

30

【0055】

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(コーディエライトなど)が、当該技術分野において既知である。

【0056】

この態様の文脈における「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触媒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触媒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、「上に配置された」という用語は、内部に、例えば、基材の細孔内に配置された触媒組成物を有すること、すなわち、触媒組成物が上及び/又は内部に配置されることも包含し得る。触媒組成物は、典型的にはウォッシュコート形態で基材上に配置される。本明細書で使用される際、「ウォッシュコート」という用語は、当該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。

40

【0057】

第1の態様の好ましい特徴は、この態様に等しく適用される。第1の態様を参照して上述した利点は、触媒組成物を含む得られた触媒物品にも等しく適用可能であり得る。

【0058】

50

好ましくは、触媒物品は、三元触媒である。

【0059】

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

【0060】

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。

【0061】

触媒物品は、好ましくは、基材上に配置された2つ以上の触媒領域を含み、触媒組成物は、触媒領域の1つ以上に存在する。

10

【0062】

本明細書で使用される「触媒領域」という用語は、典型的にはウォッシュコートを乾燥する、及び/又は焼することによって得られる基材上のエリアを包含し得る。「領域」は、例えば、「層」又は「ゾーン」として基材上に配置又は担持されることができる。基材上のエリア又は配列は、一般に、基材にウォッシュコートを適用するプロセス中に制御される。「領域」は、典型的には、明確な境界又は縁部を有する（すなわち、従来の分析技術を使用して、一方の領域を別の領域から区別することが可能である）。

【0063】

「触媒領域」は、実質的に均一な組成を有する（すなわち、領域のある部分と当該領域の別の部分とを比較する場合、平均して、ウォッシュコートの組成に実質的な差がない）ことが好ましい。この文脈における実質的に均一な組成物とは、領域のある部分を領域の別の部分と比較する場合に、組成の差が、5%以下、通常は2.5%以下、最も一般的には1%以下である材料（例えば、領域）を指す。

20

【0064】

この実施形態の文脈における「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触媒領域を有すること、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触媒領域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、「上に配置された」という用語は、その中に、例えば基材の細孔内に配置された触媒領域を有すること、すなわち、触媒領域がその上及び/又はその中に配置されることも包含し得る。好ましくは、触媒領域はウォッシュコート層である。

30

【0065】

本発明のもの以外の他の担体材料及び触媒もまた、この態様の触媒物品上及び/又は中に存在してもよい。

【0066】

存在する場合、触媒物品は、好ましくは、 $2\text{ g / ft}^3 \sim 15\text{ g / ft}^3$ のロジウム、より好ましくは $3\text{ g / ft}^3 \sim 10\text{ g / ft}^3$ のロジウムを含む。存在する場合、触媒物品は、好ましくは、 $20\text{ g / ft}^3 \sim 200\text{ g / ft}^3$ のパラジウム、より好ましくは $30\text{ g / ft}^3 \sim 150\text{ g / ft}^3$ 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、 $2\text{ g / ft}^3 \sim 200\text{ g / ft}^3$ の白金、好ましくは $10\text{ g / ft}^3 \sim 100\text{ g / ft}^3$ の白金を含む。

40

【0067】

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。

【0068】

更なる態様では、本発明は、本明細書に記載の排出処理システムを含む車両を提供する。

【0069】

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、方法

50

を提供する。好ましくは、排気ガスは、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。

【0070】

更なる態様において、本発明は、式  $Ce_w Zr_x Sn_y M_z O_a$  を有する固溶体混合酸化物を提供し、式中、

0.05 ≤ w ≤ 0.90 であり、

0.05 ≤ x ≤ 0.90 であり、

0.001 ≤ y ≤ 0.25 であり、

0.001 ≤ z ≤ 0.60 であり、

w + x + y + z = 1.00 であり、

1.0 ≤ a ≤ 2.0 であり、

Mは、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、スカンジウム、イットリウム、チタン、ハフニウム、バナジウム、ニオブ、タンタル、クロム、モリブデン、タングステン、マンガン、テクネチウム、レニウム、鉄、ルテニウム、オスミウム、コバルト、ロジウム、イリジウム、ニッケル、パラジウム、白金、銅、銀、金、亜鉛、アルミニウム、ガリウム、タリウム、ケイ素、ゲルマニウム、鉛、ビスマス、ランタン、プラセオジウム、ネオジウム、サマリウム、ユーロピウム、ガドリニウム、テルビウム、エルビウム、ルテチウム、ジスプロシウム、ホルミウム、ツリウム及びイッテルビウムのうちの1つ以上から選択される元素である。

【0071】

第1の態様を参照して本明細書で論じられる好ましい特徴及び利点は、この態様に等しく適用される。そのような固溶体混合酸化物は、優れたOSC特性を有する安定な混合酸化物を必要とし得る他の用途においても有利に使用され得る。

【0072】

更なる態様では、本発明は、本明細書に記載される固溶体混合酸化物を製造する方法を提供し、方法は、

Ce、Zr、Sn及びMのそれぞれのカチオンを含む溶液を提供することと、

溶液を塩基と接触させて、スラリーを提供することと、

スラリーを20～200の温度で加熱して混合酸化物前駆体を提供することと、

混合酸化物前駆体を450超の温度で加熱して、固溶体混合酸化物を提供することとを含む。

【0073】

Ce、Zr、Sn及びMのそれぞれのカチオンを含む溶液を提供することは、典型的には、Ce、Zr、Sn及びMのそれぞれの可溶性塩を水に溶解することを含む。換言すれば、溶液は、好ましくは水溶液、すなわち金属カチオン及びそれらのそれぞれの対イオンを含む水溶液である。溶液を提供する方法において、各カチオン塩の添加順序は特に限定されない。好適な塩は、いくらか水溶性の形態であり得、硝酸塩、塩化物、硝酸アンモニウム、及びオキシ硝酸塩、硫酸塩、炭酸塩、並びに酢酸塩又はクエン酸塩などの任意の数の有機配位子が挙げられるが、これらに限定されない。

【0074】

溶液を塩基と接触させることは、例えば、粉末形態の塩基を溶液に添加すること、及び/又はカチオンを含む溶液を塩基性溶液と接触させることを含んでもよい。カチオンを含む溶液を塩基性溶液と接触させることは、典型的には、溶液を塩基性溶液に添加することを含み、逆もまた同様である。好ましくは、溶液を塩基と接触させることは、溶液のpHを、好ましくは約7～約9のpHに上昇させることを含む。溶液を塩基と接触させることは、典型的には、溶液中の金属カチオンの含水酸化物の沈殿を引き起こす。換言すれば、スラリーは、Ce、Zr、Sn及びMの含水酸化物を含むことができる。好適な塩基性溶液は、弱塩基、例えば、NH<sub>3</sub>、尿素、若しくは水酸化第四級アンモニウム（例えば、水酸化テトラエチルアンモニウム）、又はNaOH、KOH、Ba(OH)<sub>2</sub>、Sr(OH)<sub>2</sub>、などのような任意の強塩基溶液を含有することができる。好適な塩基性溶液は、例

えば、硝酸アンモニウム、アンモニア、及び水を含む緩衝液を含み得る。

【0075】

スラリーを20～200の温度で加熱することは、典型的には、例えばスラリーの乾燥をもたらす。換言すれば、スラリーを加熱することは、好ましくはスラリーを少なくとも部分的に乾燥させることを含む。したがって、混合酸化物前駆体は、Ce、Zr、Sn及びMの含水酸化物粉末を含んでもよい。スラリーは、典型的には、20～200の温度で1時間～24時間加熱される。スラリーは、多段階の加熱で加熱されてもよい。

【0076】

混合酸化物前駆体を450超の温度で加熱することは、典型的には、Ce、Zr、Sn及びMの混合酸化物前駆体/含水酸化物粉末をか焼することを含む。混合酸化物前駆体は、典型的には、空气中で30分間以上加熱される。この加熱工程は、典型的には、結晶性混合酸化物の形成を引き起こす。

【0077】

有利には、そのような方法は単純なワンポット合成である。本方法はまた、より大規模な製造に容易に拡張可能であり得る。得られる混合酸化物のカチオンは、典型的には、固溶体混合酸化物内に実質的に均一に分散される。これは、例えば、CZOへのスズの初期浸潤含浸を含む製造方法によっては達成され得ない。

【0078】

更なる態様では、本発明は、本明細書に記載される触媒組成物を製造する方法を提供し、方法は、

本明細書に記載される固溶体混合酸化物を提供することが、又は本明細書に記載される方法に従って固溶体混合酸化物を製造することと、

固溶体混合酸化物上に白金族金属を配置することと、を含む。

【0079】

固溶体混合酸化物上に白金族金属を配置することは、典型的には、PGM塩、例えば硝酸塩、酢酸塩又は塩化物塩などのPGM前駆体を固溶体混合酸化物と接触させることと、初期浸潤含浸又は湿式含浸によって固溶体混合酸化物上にPGMを堆積させることと、を含む。代替的な方法は、PGM-ポリマー複合体などのPGM複合体の使用を含む。好適な方法は、当業者に既知である。

【0080】

好ましくは、溶液を塩基と接触させる工程の後であって、スラリーを加熱する工程の前に、方法は、

(i) スラリーを洗浄及び/若しくは濾過し、得られた生成物を更なる塩基と接触させて更なるスラリーを形成すること、並びに/又は、

(ii) 塩基を使用して、スラリー又は更なるスラリーのpHを改変することを更に含む。

【0081】

スラリーを洗浄することは、好ましくは、スラリーを脱イオン(deionized、DI)水で洗浄することを含む。スラリーを洗浄及び/又は濾過することは、例えば、含水酸化物を形成しなかつたいかなる過剰な出発物質も有利に除去することができる。したがって、得られる混合酸化物は、より少ない不純物を有し得る。上記のように溶液を塩基と接触させることに関する好ましい実施形態は、これらの更なる実施形態に等しく適用される。

【0082】

塩基を用いてスラリー又は更なるスラリーのpHを改変することは、典型的には、スラリー又は更なるスラリーを塩基性溶液と接触させることを含む。スラリーのpHを改変することは、好ましくは、スラリーのpHを、好ましくは約7～約9のpHに上昇させることを含む。このような改変は、高温エイジングに対する熱安定性を付与する粒子の多孔質ネットワークの形成を促進することができる。

【0083】

本方法は、好ましくは、混合酸化物前駆体を加熱する前に、混合酸化物前駆体を洗浄及

10

20

30

40

50

びノ又は濾過することを含む。この工程はまた、例えば含水酸化物を形成しなかったいかなる過剰な出発物質も有利に除去することができる。したがって、得られる混合酸化物は、より少ない不純物を有し得る。

【0084】

更なる態様では、本発明は、排出処理システムにおける本明細書に記載の触媒組成物の使用、又は本明細書に記載の触媒物品の使用を提供する。そのような使用は、本発明の他の態様を参照して本明細書に記載される利点を有し得る。

【0085】

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。

【0086】

実施例1：4つの成分を有する混合酸化物の一般的な調製

金属イオンの溶液を、表1に記載されるように、適切な金属塩（硝酸セリウムアンモニウム、オキシ硝酸ジルコニウム、塩化スズ（IV）、硝酸ランタン、硝酸ネオジム、硝酸ガドリニウム、硝酸イットリウム、硝酸バリウム、硝酸ストロンチウム、塩化カルシウム）をDI水に溶解することによって調製した。硝酸アンモニウム、アンモニア、及び水を1：10：89のモル比で組み合わせることによって緩衝液を調製した。次いで、金属塩溶液を、緩衝液を含有する機械的に攪拌された容器に添加した。2つの溶液を混合すると沈殿物が生じた。混合物を更に15分間攪拌した。次いで、含水酸化物沈殿物をフィルタープレスで濾過し、DI水で洗浄した。

【0087】

【表1】

表1 実施例においてドープMOを調製するために使用される金属塩溶液組成

名称	モル組成				
	H <sub>2</sub> O	Ce	Zr	Sn	成分4
比較試料1	26	0.50	0.50	n/a	n/a
JM-MO-1	26	0.50	0.40	0.09	La:0.01
JM-MO-2	26	0.50	0.40	0.09	Nd:0.01
JM-MO-3	26	0.50	0.40	0.09	Gd:0.01
JM-MO-4	26	0.50	0.40	0.09	Y:0.01
JM-MO-5	26	0.50	0.40	0.09	Ba:0.01
JM-MO-6	26	0.50	0.40	0.09	Sr:0.01
JM-MO-7	26	0.50	0.40	0.09	Ca:0.01

【0088】

含水酸化物（金属基準）、硝酸アンモニウム、アンモニア、及び水を1：1：10：89のモル比で組み合わせることによってスラリーを調製し、5分間機械的に攪拌した。次いで、スラリーをTeflonスリーブに移し、Parrrステンレス鋼酸分解容器中で密封した。次いで、スラリーを150℃まで加熱し、2時間混合した。60℃未満まで冷却後、含水酸化物を濾過し、出てくる濾液がpH7未満に達するまでDI水で洗浄した。次いで、含水酸化物を90℃で16時間乾燥させ、粉碎して粉末にし、更に120℃で2時間乾燥させた。乾燥後、含水酸化物を空气中500℃で焼して、結晶性固体酸化物を形成した。得られた固体金属酸化物組成物を表2に要約する。

【0089】

10

20

30

40

50

## 【表 2】

表 2 モル分率でのドーパMO組成 (Oのモル寄与を除く)

名称	モル分率(Oを除く)			
	Ce	Zr	Sn	成分4
比較試料1	0.50	0.50	n/a	n/a
JM-MO-1	0.50	0.40	0.09	La:0.01
JM-MO-2	0.50	0.40	0.09	Nd:0.01
JM-MO-3	0.50	0.40	0.09	Gd:0.01
JM-MO-4	0.50	0.40	0.09	Y:0.01
JM-MO-5	0.50	0.40	0.09	Ba:0.01
JM-MO-6	0.50	0.40	0.09	Sr:0.01
JM-MO-7	0.50	0.40	0.09	Ca:0.01

10

## 【0090】

か焼後の固体酸化物の粉末のXRD結果を図1に示す。か焼後、全ての試料は、 $\text{CeO}_2$ の立方晶蛍石相を示す回折ピークを示す。ピーク位置は、組成に応じて純粋な $\text{CeO}_2$ よりも高い角度又は低い角度にシフトしており、いくつかの格子Ce原子位置がドーパント原子によって占有されている固溶体の形成を示している。更に、追加のピークは検出されず、試料が不純物相ドーパント酸化物を全く含有しなかったことを示した。これらの結果は、本発明の材料が単相純度で合成され得ることを実証する。

20

## 【0091】

## 実施例2：加速エイジング

実施例1で調整した粉末固体酸化物を高温レドックス条件に供して、車両での長期運転をシミュレートした。粉末を管状炉に入れ、5L/分で流れる1.2% $\text{CO}$ 、0.4% $\text{H}_2$ 、0.8% $\text{O}_2$ 、1.0% $\text{H}_2\text{O}$ 、1.0% $\text{CO}_2$ 、残部 $\text{N}_2$ からなる化学量論的ガス混合物下、10 /分の速度で1050 まで加熱した。次いで、温度を1050 で40時間保持し、その間、流れるガス混合物を以下に列挙する順序で5分毎に変えた。

1. 化学量論：1.2% $\text{CO}$ 、0.4% $\text{H}_2$ 、0.8% $\text{O}_2$ 、1.0% $\text{H}_2\text{O}$ 、1.0% $\text{CO}_2$ 、残部 $\text{N}_2$

2. リーン：1.2% $\text{CO}$ 、0.4% $\text{H}_2$ 、1.6% $\text{O}_2$ 、1.0% $\text{H}_2\text{O}$ 、1.0% $\text{CO}_2$ 、残部 $\text{N}_2$

3. 化学量論：1.2% $\text{CO}$ 、0.4% $\text{H}_2$ 、0.8% $\text{O}_2$ 、1.0% $\text{H}_2\text{O}$ 、1.0% $\text{CO}_2$ 、残部 $\text{N}_2$

4. リッチ：2.4% $\text{CO}$ 、0.8% $\text{H}_2$ 、0.8% $\text{O}_2$ 、1.0% $\text{H}_2\text{O}$ 、1.0% $\text{CO}_2$ 、残部 $\text{N}_2$

40時間後、コーティングされたコアをリッチガス混合物下で1050 ~ 400 未満まで冷却し、次いで、 $\text{N}_2$ のみ下で400 から室温まで冷却した。

## 【0092】

加速エイジング後の固体酸化物の粉末のXRD結果を図2に示す。粉末試料を加速エイジングに供した結果、回折ピークが鋭くなり、焼結による結晶子の成長が示唆された。しかしながら、更なるピークは形成されなかった。これらの結果は、本発明の材料が、自動車排気システムに典型的な高温での過酷なレドックス条件に対して相安定であることを実証する。

40

## 【0093】

## 実施例3：酸素貯蔵能(OSC)試験

実施例2に記載のエイジング条件に供した後、実施例1の粉末固体酸化物をOSC試験によって特性決定した。この試験では、試料を最初に600 に加熱し、5% $\text{O}_2$ (残部 $\text{N}_2$ )雰囲気中で15分間保持することによって前処理した。依然として600 に保持しながら、ガス雰囲気を純 $\text{N}_2$ に更に5分間切り替えた。次いで、30秒間に発生したC

50

O<sub>2</sub>の量を測定しながら、5000ppmのCOの流れ(残部N<sub>2</sub>)を粉末固体酸化物に通したときに試験を開始した。固体酸化物のOSCは、以下の式を用いて計算した。

【0094】

【数2】

$$OSC = \frac{\text{生成されたCO}_2}{\text{固体酸化物の重量}}$$

【0095】

OSC試験の結果を表3に示す。本発明の全ての実施例の試料は、Ce及びZrのみを含有する比較試料1よりも高いOSCを示した。これらの結果は、本発明の材料が、自動車排出システムにおける触媒としての用途に必要なとされる有益な酸素貯蔵特性を示すことを実証する。 10

【0096】

実施例4：触媒を形成するための固体酸化物への白金族金属(PGM)成分の添加  
自動車排出物低減における適用を実証するために、比較例1及びJM-MO-2へのPGM添加によって触媒を調製して、それぞれ比較触媒1及びJM-MO-2触媒を作製した。10gのか焼した固体酸化物(乾燥ベース)を23gのDI水中に機械的に混合しながら分散させて、スラリーを形成した。次いで、0.04gのRhを硝酸ロジウム(III)溶液の形態でスラリーに添加した。水酸化アンモニウムの溶液をスラリーに添加して、pHを約7~8に再調整した。スラリーを2時間混合し、次いで開放るつばに移し、80で一晚乾燥させた。固体酸化物及びRhを含有する得られた触媒粉末を空气中500で4時間か焼した。 20

【0097】

実施例5：三元触媒作用(TWC)ライトオフ試験

比較触媒1及びJM-MO-2触媒をTWCライトオフ試験に供した。この試験では、0.25gの粉碎コーディエライトと混合した0.05gの粉末触媒を、ガソリン排気条件をシミュレートするように設計されたガス混合物を加熱して流すことができる反応器装置に担持した。500cm<sup>3</sup>/分で流れるガス混合物下で、温度を5/分の速度で150~600まで上昇させた。ガスの体積組成は、1%のCO、1500ppmのプロペン(C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>)、400ppmのNO、0.65%のO<sub>2</sub>、6%のH<sub>2</sub>O、残部はN<sub>2</sub>であった。温度の関数としてのNO、CO、及び全炭化水素(THC、C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>から構成される)の変換率を、それぞれ、図4、図5、及び図6に報告する。 30

【0098】

触媒の性能を定量化するための有用な測定基準は、T<sub>50</sub>値であり、これは、本明細書において、50%変換率が達成される最低温度として定義される。より低いT<sub>50</sub>温度は、向上した触媒活性を実証する触媒を示す。各場合において、触媒活性は、各触媒によって達成されたT<sub>50</sub>値によって明示されるように、比較触媒1よりもJM-MO-2触媒の方が大きかった。JM-MO-2触媒は、比較触媒1のT<sub>50</sub>値よりもそれぞれ、40、35、及び20低い、NO、CO、及びTHC変換率のT<sub>50</sub>値を達成した。これらの結果は、本発明の材料が自動車排出システムにおける触媒としての用途に必要なとされる触媒活性を示すことを実証する。 40

【0099】

実施例6：5つ以上の成分を有する混合酸化物の一般的な調製

金属イオンの溶液を、表3に記載されるように、適切な金属塩(硝酸セリウムアンモニウム、オキシ硝酸ジルコニウム、塩化ズ(IV)、硝酸ランタン、硝酸ネオジム、硝酸イットリウム、硝酸プラセオジム、硝酸バリウム、硝酸ストロンチウム)をDI水に溶解することによって調製した。硝酸アンモニウム、アンモニア、及び水を1:10:89のモル比で組み合わせることによって緩衝液を調製した。次いで、金属塩溶液を、緩衝液を含有する機械的に攪拌された容器に添加した。2つの溶液を混合すると沈殿物が生じた。混合物を更に15分間攪拌した。次いで、含水酸化物沈殿物をフィルタープレスで濾過し 50

、D I 水で洗浄した。

【 0 1 0 0 】

【 表 3 】

表 3 ドープMOを調製するために使用される金属塩溶液組成

名称	モル組成					
	H <sub>2</sub> O	Ce	Zr	Sn	成分4	成分5
JM-MO-8	26	0.2	0.2	0.2	La:0.2	Nd:0.2
JM-MO-9	26	0.2	0.2	0.2	La:0.2	Pr:0.2
JM-MO-10	26	0.2	0.2	0.2	La:0.2	Y:0.2
JM-MO-11	26	0.2	0.2	0.2	Y:0.2	Nd:0.2
JM-MO-12	26	0.2	0.2	0.2	Y:0.2	Pr:0.2
JM-MO-13	26	0.2	0.2	0.2	Pr:0.2	Nd:0.2
JM-MO-14	26	0.2	0.2	0.2	Ba:0.2	Sr:0.2
JM-MO-15	26	0.2	0.2	0.2	Ba:0.2	La:0.2
JM-MO-16	26	0.2	0.2	0.2	Sr:0.2	La:0.2
JM-MO-17	26	0.2	0.2	0.2	Sr:0.2	Nd:0.2

10

【 0 1 0 1 】

含水酸化物（金属基準）、硝酸アンモニウム、アンモニア、及び水を 1 : 1 : 10 : 89 のモル比で組み合わせることによってスラリーを調製し、5 分間機械的に攪拌した。次いで、スラリーを T e f l o n スリーブに移し、P a r r ステンレス鋼酸分解容器中で密封した。次いで、スラリーを 150 まで加熱し、オープン内で 2 時間タンピングすることによって混合した。60 未満まで冷却後、含水酸化物を濾過し、出てくる濾液が p H 7 未満に達するまで D I 水で洗浄した。次いで、含水酸化物を 90 で 16 時間乾燥させ、粉碎して粉末にし、更に 120 で 2 時間乾燥させた。乾燥後、含水酸化物を空気中 500 でか焼して、結晶性固体酸化物を形成した。

20

【 0 1 0 2 】

得られた固体金属酸化物組成物及び平均カチオン半径を表 4 に要約する。本実施例の試料と同様の C e 含有量と、S n が存在しない合計 5 つの成分とを含有する市販の混合酸化物を供給業者から購入し、比較試料 2 として利用した。平均カチオン半径（ $r_{avg}$ ）は、広く変化する組成のドープセリアの安定性を予測するための有用な測定基準である。各ドープセリアの平均カチオン半径は、以下の式を用いて計算された。

30

【 0 1 0 3 】

【 数 3 】

$$r_{avg} = \sum_i^n n_i r_i$$

【 0 1 0 4 】

式中、 $n_i$  は各個々のカチオン成分のモル分率であり（0 のモル寄与を除く）、 $r_i$  は各個々のカチオン半径である。この研究で使用されたイオン半径決定の方法は、（R . D . S h a n n o n , A c t a C r y s t . , 1976 , A 32 , 751 で定義される）8 配位有効イオン半径である。セリウム及びスズは、4 + の酸化状態をとると仮定される。ランタン、ネオジウム、プラセオジウム及びイットリウムは、3 + 酸化状態をとると仮定される。ストロンチウム及びバリウムは、2 + 酸化状態をとると仮定される。

40

【 0 1 0 5 】

50

## 【表 4】

表 4 モル分率での組成（Oのモル寄与を除く）及びドーブMOの平均カチオン半径

名称	モル分率(Oを除く)					r <sub>avg</sub> (pm)
	Ce	Zr	成分3	成分4	成分5	
比較試料2	0.15	0.71	Y:0.09	La:0.01	Nd:0.04	89.0
JM-MO-8	0.2	0.2	Sn:0.2	La:0.2	Nd:0.2	97.8
JM-MO-9	0.2	0.2	Sn:0.2	La:0.2	Pr:0.2	98.1
JM-MO-10	0.2	0.2	Sn:0.2	La:0.2	Y:0.2	96.0
JM-MO-11	0.2	0.2	Sn:0.2	Y:0.2	Nd:0.2	95.0
JM-MO-12	0.2	0.2	Sn:0.2	Y:0.2	Pr:0.2	95.3
JM-MO-13	0.2	0.2	Sn:0.2	Pr:0.2	Nd:0.2	97.1
JM-MO-14	0.2	0.2	Sn:0.2	Ba:0.2	Sr:0.2	106.0
JM-MO-15	0.2	0.2	Sn:0.2	Ba:0.2	La:0.2	104.0
JM-MO-16	0.2	0.2	Sn:0.2	Sr:0.2	La:0.2	100.8
JM-MO-17	0.2	0.2	Sn:0.2	Sr:0.2	Nd:0.2	99.8

10

## 【0106】

か焼後の固体酸化物の粉末のXRD結果を図7に示す。か焼後、全ての試料は、CeO<sub>2</sub>の立方晶蛍石相を示す回折ピークを示す。ピーク位置は、組成に応じて純粋なCeO<sub>2</sub>よりも高い角度又は低い角度にシフトしており、いくつかの格子Ce原子位置がドーパント原子によって占有されている固溶体の形成を示している。更に、追加のピークは検出されず、試料が不純物相ドーパント酸化物を全く含有しなかったことを示した。これらの結果は、本発明の材料が単相純度で合成され得ることを実証する。

20

## 【0107】

## 実施例7：摂動三元触媒作用(TWC)ライトオフ試験

自動車排出物低減における適用を実証するために、比較例2及びJM-MO-2へのPGM添加によって触媒を調製して、それぞれ比較触媒2及びJM-MO-10触媒を作製した。10gのか焼した固体酸化物(乾燥ベース)を23gのDI水中に機械的に混合しながら分散させて、スラリーを形成した。次いで、0.3gのPtを硝酸白金(II)溶液の形態でスラリーに添加した。水酸化アンモニウムの溶液をスラリーに添加して、pHを約7~8に再調整した。スラリーを2時間混合し、次いで開放するつばに移し、80で一晩乾燥させた。固体酸化物及びPtを含有する得られた触媒粉末を空气中500で4時間か焼した。次いで、粉末触媒を高温レドックス条件に供して、実施例2に記載したような車両での長期運転をシミュレートした。

30

## 【0108】

次に、これらの触媒に摂動TWCライトオフ試験を受けさせた。この試験では、0.3gの粉末触媒を、ガソリン排気条件をシミュレートするように設計されたガス混合物を加熱して流すことができる反応器装置に担持した。3000cm<sup>3</sup>/分で流れるガス混合物下で、温度を15/分の速度で150~600まで上昇させた。流動ガスを、1Hzの周波数でリッチ条件とリーン条件との間で摂動させた。ガスの体積組成は以下の通りであった。リッチ=6% H<sub>2</sub>O、14% CO<sub>2</sub>、2000ppm NO、0.58% O<sub>2</sub>、200ppm プロペン(C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>)、200プロパン(C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>)、2.5% CO、及び0.5% H<sub>2</sub>(残部N<sub>2</sub>)、並びにリーン=6% H<sub>2</sub>O、14% CO<sub>2</sub>、2000ppm NO、1.93% O<sub>2</sub>、200ppm プロペン(C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>)、200プロパン(C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>)、0.5% CO、及び0.5% H<sub>2</sub>(残部N<sub>2</sub>)。NO、CO、及び全炭化水素(THC、C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>及びC<sub>3</sub>H<sub>8</sub>から構成される)の20%の変換率に達した温度(T<sub>20</sub>)を図8に報告する。

40

## 【0109】

触媒の性能を定量化するための有用な測定基準は、T<sub>20</sub>値であり、これは、本明細書において、20%変換率が達成される最低温度として定義される。より低いT<sub>20</sub>温度は

50

、向上した触媒活性を実証する触媒を示す。各場合において、触媒活性は、各触媒によって達成された $T_{20}$ 値によって明示されるように、比較触媒2よりも本発明の触媒の方が大きかった。JM-MO-10触媒は、比較触媒2の $T_{20}$ 値よりもそれぞれ、14、48、及び28低い、NO、CO、及びTHC変換率の $T_{20}$ 値を達成した。これらの結果は、本発明の材料が自動車排出システムにおける触媒としての用途に必要とされる触媒活性を示すことを実証する。

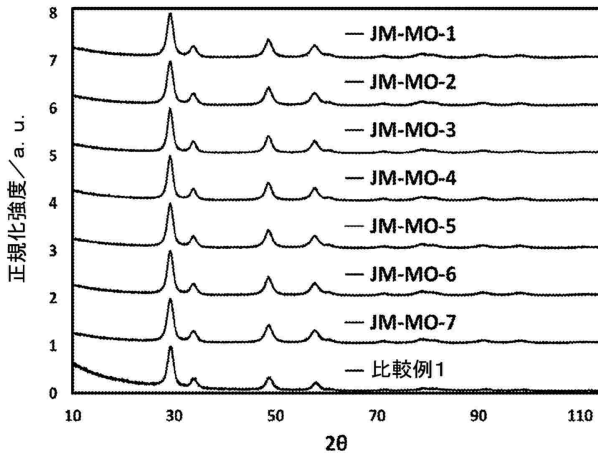
【0110】

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均等物の範囲内に留まる。

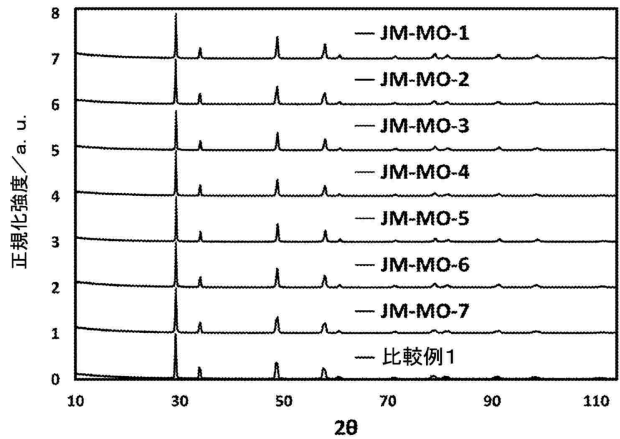
10

【図面】

【図1】

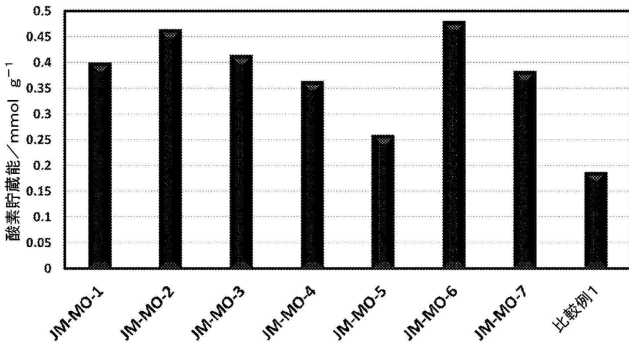


【図2】

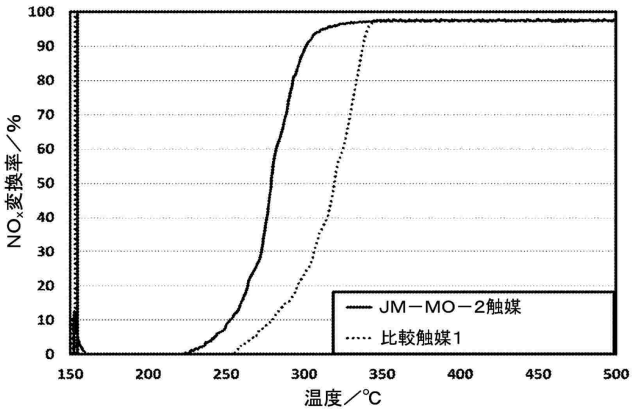


20

【図3】



【図4】

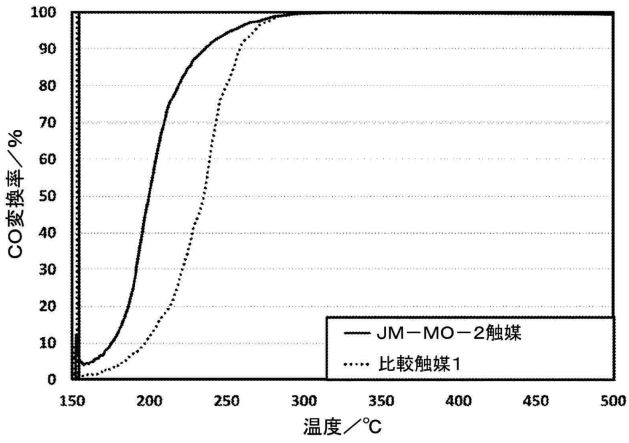


30

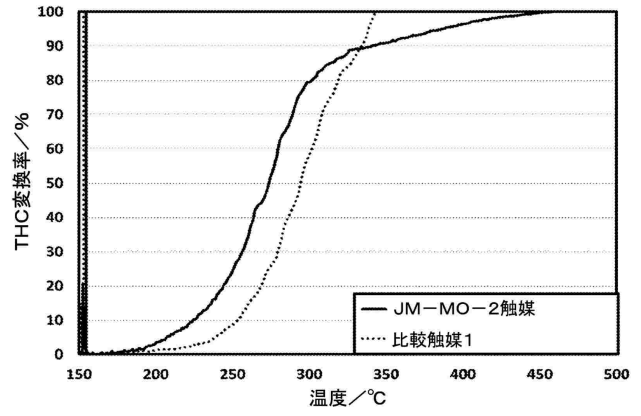
40

50

【 図 5 】

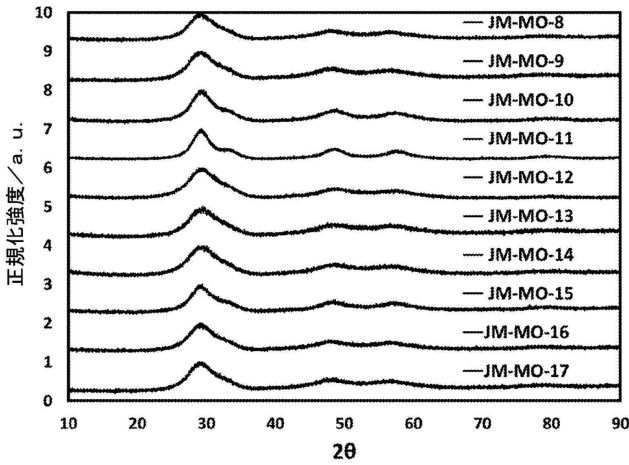


【 図 6 】

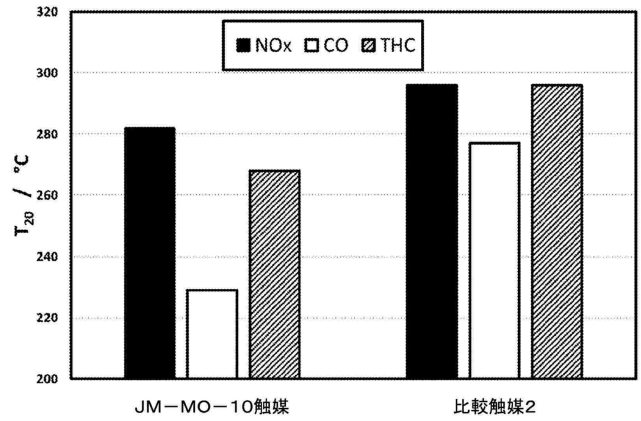


10

【 図 7 】



【 図 8 】



20

30

40

50

## 【手続補正書】

【提出日】令和6年11月21日(2024.11.21)

## 【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】

混合酸化物担体材料と、前記混合酸化物担体材料上に担持された白金族金属と、を含む  
 触媒組成物であって、前記混合酸化物担体材料は、式  $Ce_w Zr_x Sn_y M_z O_a$  を有  
 する固溶体混合酸化物を含み、式中、

$0.05 \leq w \leq 0.90$  であり、

$0.05 \leq x \leq 0.90$  であり、

$0.001 \leq y \leq 0.25$  であり、

$0.001 \leq z \leq 0.60$  であり、

$w + x + y + z = 1.00$  であり、

$1.0 \leq a \leq 2.0$  であり、

Mは、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウム、マグネシウム、カルシウム、ス  
 トロンチウム、バリウム、スカンジウム、イットリウム、チタン、ハフニウム、バナジウ  
 ム、ニオブ、タンタル、クロム、モリブデン、タングステン、マンガン、テクネチウム、  
 レニウム、鉄、ルテニウム、オスミウム、コバルト、ロジウム、イリジウム、ニッケル、  
 パラジウム、白金、銅、銀、金、亜鉛、アルミニウム、ガリウム、タリウム、ケイ素、ゲ  
 ルマニウム、鉛、ビスマス、ランタン、プラセオジウム、ネオジウム、サマリウム、ユーロピ  
 ウム、ガドリニウム、テルビウム、エルビウム、ルテチウム、ジスプロシウム、ホルミウ  
 ム、トリウム及びイッテルビウムのうちの1つ以上から選択される元素である、触媒組成  
 物。

【請求項2】

前記触媒組成物は、三元触媒作用のためのものである、請求項1に記載の触媒組成物。

【請求項3】

前記固溶体混合酸化物は、少なくとも95%相純粋である、請求項1又は請求項2に記  
 載の触媒組成物。

【請求項4】

$y + z$  が  $0.15$  未満、好ましくは  $0.10$  以下である、請求項1～3のいずれか一項  
 に記載の触媒組成物。

【請求項5】

$0.05 \leq y \leq 0.15$  である、請求項1～3のいずれか一項に記載の触媒組成物。

【請求項6】

$w + x$  が  $0.80$  以上、好ましくは  $0.85$  以上、より好ましくは  $0.90$  以上である  
 、請求項1～5のいずれか一項に記載の触媒組成物。

【請求項7】

Mが2つ以上の異なる元素を含む、請求項1～6のいずれか一項に記載の触媒物品。

【請求項8】

$0.15 \leq w, x \leq 0.25$  かつ  $0.30 \leq y + z \leq 0.70$  である、請求項1～3又  
 は請求項7のいずれか一項に記載の触媒組成物。

【請求項9】

$M_z$  が  $M'_{z1} M'_{z2}$  であり、式中

$0.15 \leq z1 \leq 0.25$  であり、

$0.15 \leq z2 \leq 0.25$  であり、

M'は、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、スカンジウム、イットリウム、ハフ

ニウム、ランタン、プラセオジウム、ネオジウム、サマリウム、ユーロピウム、又はガドリニウムのうちの1つから選択される元素であり、

M' 'は、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、スカンジウム、イットリウム、チタン、ハフニウム、バナジウム、ニオブ、タンタル、クロム、モリブデン、タングステン、マンガン、テクネチウム、レニウム、鉄、ルテニウム、オスミウム、コバルト、ロジウム、イリジウム、ニッケル、パラジウム、白金、銅、銀、金、亜鉛、アルミニウム、ガリウム、タリウム、ケイ素、ゲルマニウム、鉛、ビスマス、ランタン、プラセオジウム、ネオジウム、サマリウム、ユーロピウム、ガドリニウム、テルビウム、エルビウム、ルテチウム、ジスプロシウム、ホルミウム、ツリウム及びイッテルビウムのうちの1つ以上から選択される元素であり、

10

M'はM' 'とは異なる、請求項8に記載の触媒組成物。

【請求項10】

M' 'は1つの元素のみを含む、請求項9に記載の触媒組成物。

【請求項11】

前記固溶体混合酸化物中のCe、Zr、Sn及びMの平均カチオン半径が90~106 pmである、請求項8~10のいずれか一項に記載の触媒組成物。

【請求項12】

Mが、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、スカンジウム、イットリウム、ハフニウム、ランタン、プラセオジウム、ネオジウム、サマリウム、ユーロピウム及びガドリニウムのうちの1つ以上から選択される元素である、請求項1~11のいずれか一項に記載の触媒組成物。

20

【請求項13】

前記白金族金属が、白金、パラジウム及びロジウムのうちの1つ以上を含み、好ましくは、前記白金族金属が白金を含む、請求項1~12のいずれか一項に記載の触媒組成物。

【請求項14】

基材と、請求項1~13のいずれか一項に記載の触媒組成物と、を含む、触媒物品であって、前記触媒組成物が前記基材上に配置されている、触媒物品。

【請求項15】

前記触媒物品が、三元触媒である、請求項14に記載の触媒物品。

【請求項16】

30

式 $Ce_w Zr_x Sn_y M_z O_a$ を有する固溶体混合酸化物であって、式中、

0.05 ≤ w ≤ 0.90であり、

0.05 ≤ x ≤ 0.90であり、

0.001 ≤ y ≤ 0.25であり、

0.001 ≤ z ≤ 0.60であり、

w + x + y + z = 1.00であり、

1.0 ≤ a ≤ 2.0であり、

Mは、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、スカンジウム、イットリウム、チタン、ハフニウム、バナジウム、ニオブ、タンタル、クロム、モリブデン、タングステン、マンガン、テクネチウム、レニウム、鉄、ルテニウム、オスミウム、コバルト、ロジウム、イリジウム、ニッケル、パラジウム、白金、銅、銀、金、亜鉛、アルミニウム、ガリウム、タリウム、ケイ素、ゲルマニウム、鉛、ビスマス、ランタン、プラセオジウム、ネオジウム、サマリウム、ユーロピウム、ガドリニウム、テルビウム、エルビウム、ルテチウム、ジスプロシウム、ホルミウム、ツリウム及びイッテルビウムのうちの1つ以上から選択される元素である、固溶体混合酸化物。

40

【請求項17】

排出処理システムにおける、請求項1~13のいずれか一項に記載の触媒組成物又は請求項14又は請求項15に記載の触媒物品の使用。

50

## 【 国際調査報告 】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No <b>PCT/GB2023/051211</b>
--

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b>		
INV.	<b>B01J23/14</b>	<b>B01D53/94</b>
	<b>B01J23/62</b>	<b>B01J23/63</b>
	<b>B01J35/00</b>	
ADD.		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b>		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)		
<b>B01J B01D</b>		
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)		
<b>EPO-Internal, WPI Data</b>		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
<b>X</b>	<b>US 2007/244002 A1 (KOZLOV ALEXANDR I [US])</b> <b>18 October 2007 (2007-10-18)</b> <b>abstract</b> <b>paragraphs [0047] - [0050]; claims</b> <b>1,17,18; examples 9-11</b> -----	<b>1-41</b>
<b>X</b>	<b>US 2009/185967 A1 (DEMOURGUES ALAIN [FR]</b> <b>ET AL) 23 July 2009 (2009-07-23)</b>  <b>abstract</b> <b>paragraphs [0082] - [0085]; claims 42-44;</b> <b>examples 5-16</b> -----	<b>1-9, 11,</b> <b>13, 14,</b> <b>16-21,</b> <b>29-41</b>
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> 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	"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	
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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	
"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)	"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	
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	"&" document member of the same patent family	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		
Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report	
<b>19 July 2023</b>	<b>26/07/2023</b>	
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer  <b>Fischbach, Malaika</b>	

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

10

20

30

40

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Information on patent family members

International application No  
**PCT/GB2023/051211**

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
<b>US 2007244002 A1</b>	<b>18-10-2007</b>	<b>NONE</b>	
-----			
<b>US 2009185967 A1</b>	<b>23-07-2009</b>	<b>CA 2554464 A1</b>	<b>27-10-2005</b>
		<b>CN 1926066 A</b>	<b>07-03-2007</b>
		<b>EP 1735243 A1</b>	<b>27-12-2006</b>
		<b>FR 2867769 A1</b>	<b>23-09-2005</b>
		<b>JP 2007527845 A</b>	<b>04-10-2007</b>
		<b>KR 20060129405 A</b>	<b>15-12-2006</b>
		<b>US 2009185967 A1</b>	<b>23-07-2009</b>
		<b>WO 2005100249 A1</b>	<b>27-10-2005</b>
-----			

10

20

30

40

50

## フロントページの続き

(51)国際特許分類	F I	テーマコード (参考)
<b>B 0 1 D 53/94 (2006.01)</b>	B 0 1 D 53/94	2 2 2
	B 0 1 D 53/94	2 4 5
	B 0 1 D 53/94	2 8 0

,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,MU,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

(特許庁注：以下のものは登録商標)

## 1. T E F L O N

ブルバード 1 1 5 , ジョンソン マッセイ宛

(72)発明者 マクナマラ、ニコラス

アメリカ合衆国 ペンシルベニア州 1 9 0 8 7 , ウェイン , デボン パーク ドライブ 4 5 6 , ジョンソン マッセイ宛

(72)発明者 トラックル、イボンヌ アリソン

イギリス国 クリーブランド ティーエス 2 3 1 エルビー , ビリンガム ベラシス アヴェニュー , ジョンソン マッセイ宛

(72)発明者 トゥリナ、アレッサンドロ

イギリス国 クリーブランド ティーエス 2 3 1 エルビー , ビリンガム ベラシス アヴェニュー , ジョンソン マッセイ宛

F ターム (参考) 4D148 AA06 AA13 AA18 AB01 AB02 AB09 BA01Y BA02X BA03Y BA06Y  
BA07Y BA08X BA14Y BA15X BA16Y BA17Y BA18X BA19X BA20Y BA21X BA22Y  
BA23Y BA24Y BA25Y BA26Y BA27Y BA28Y BA29Y BA30X BA31Y BA32Y BA33X  
BA34Y BA35Y BA36Y BA37Y BA38Y BA42X BB02 BB14 CC47 EA04  
4G169 AA03 AA08 AA14 BA05A BA05B BA47C BB06A BB06B BC02A BC03A  
BC05A BC06A BC09A BC09B BC10A BC12A BC12B BC13A BC13B BC16A BC17A  
BC19A BC21A BC22A BC22B BC23A BC25A BC31A BC32A BC33A BC35A BC39A  
BC40A BC40B BC42A BC42B BC43A BC43B BC44A BC44B BC50A BC51A BC51B  
BC52A BC54A BC55A BC56A BC58A BC59A BC60A BC62A BC63A BC64A BC66A  
BC67A BC68A BC69A BC70A BC71A BC71B BC72A BC73A BC74A BC75A BC75B  
BD05A CA03 CA09 DA06 EA18 EA27 EB20 EC25 EC28 EE09 FA01  
FA02 FB09 FB10 FB14 FB27 FB30 FC08

## 【要約の続き】

、銅、銀、金、亜鉛、アルミニウム、ガリウム、タリウム、ケイ素、ゲルマニウム、鉛、ビスマス、ランタン、プラセオジウム、ネオジウム、サマリウム、ユーロピウム、ガドリニウム、テルビウム、エルビウム、ルテチウム、ジスプロシウム、ホルミウム、ツリウム及びイッテルビウムのうちの1つ以上から選択される元素である。

## 【数1】

$Ce_xZr_xSn_yM_zO_d$  (I)