

(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
2017年10月19日(19.10.2017)



(10) 国際公開番号
WO 2017/179679 A1

- (51) 国際特許分類:
B01J 23/63 (2006.01) F01N 3/10 (2006.01)
B01D 53/94 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2017/015205
- (22) 国際出願日: 2017年4月13日(13.04.2017)
- (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 2016-080594 2016年4月13日(13.04.2016) JP
- (71) 出願人: トヨタ自動車株式会社 (TOYOTA JIDOSHA KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP]; 〒4718571 愛知県豊田市トヨタ町1番地 Aichi (JP). 株式会社キャタラー (CATALER CORPORATION) [JP/JP]; 〒4371492 静岡県掛川市千浜7800番地 Shizuoka (JP).
- (72) 発明者: 白川 翔吾 (SHIRAKAWA, Shogo); 〒4718571 愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内 Aichi (JP). 三浦 真秀 (MIURA, Masahide); 〒4718571 愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内 Aichi (JP). 五十井

俊広 (IKAI, Toshihiro); 〒4718571 愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内 Aichi (JP). 飯塚 光祐 (IIZUKA, Kosuke); 〒4371492 静岡県掛川市千浜7800番地 株式会社キャタラー内 Shizuoka (JP). 二橋 裕樹 (NIHASHI, Hiroki); 〒4371492 静岡県掛川市千浜7800番地 株式会社キャタラー内 Shizuoka (JP). 内藤 功 (NAITO, Isao); 〒4371492 静岡県掛川市千浜7800番地 株式会社キャタラー内 Shizuoka (JP). 永田 貴寛 (NAGATA, Takahiro); 〒4371492 静岡県掛川市千浜7800番地 株式会社キャタラー内 Shizuoka (JP).

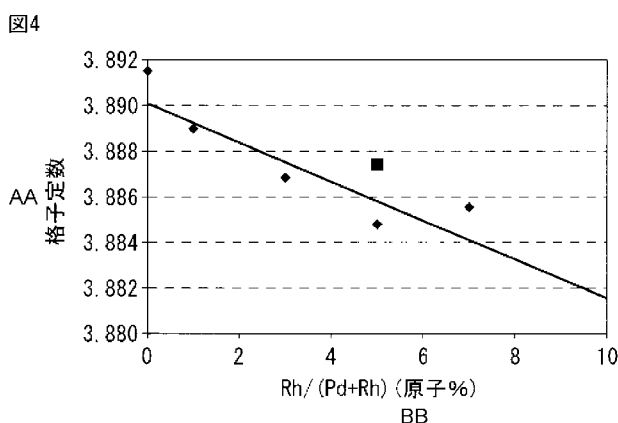
(74) 代理人: 青木 篤, 外 (AOKI, Atsushi et al.); 〒1058423 東京都港区虎ノ門三丁目5番1号 虎ノ門37森ビル青和特許法律事務所 Tokyo (JP).

(81) 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, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG,

[続葉有]

(54) Title: EXHAUST GAS CLEANING CATALYST, EXHAUST GAS CLEANING METHOD, AND EXHAUST GAS CLEANING SYSTEM

(54) 発明の名称: 排ガス浄化触媒、排ガス浄化方法、及び排ガス浄化システム



AA Lattice constant
BB Atom

(57) Abstract: Provided is an exhaust gas cleaning catalyst capable of inhibiting the grain growth of particulates. An exhaust gas cleaning catalyst of the present invention includes composite metal particulates containing Pd and Rh, wherein the average proportion of the total number of Rh atoms relative to the total number of Pd and Rh atoms is 0.5 atom% to 6.5 atom%, and, given an X-ray wavelength of 1.5403 Å, when XRD analysis is carried out under the condition that the diffraction surface is the crystal lattice face of the Pd (111), and diffraction angles 2θ indicating the positions of the diffraction peaks on the diffraction surface are identified, the absolute value of the difference between the theoretical lattice constant B calculated from a formula related to Vegard's law using the identified values, and the actual lattice constant C calculated from a formula related to lattice constants and Bragg's law does not exceed 1.020×10⁻³ (Å). A smaller absolute value of the difference between the theoretical lattice constant B and the actual lattice constant C is associated with a higher degree to which the Pd and Rh are combined with one another.

(57) 要約:

[続葉有]



WO 2017/179679 A1



PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, 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.

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, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(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, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE,

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

本発明は、複数の微粒子の粒成長を抑制することができる排ガス浄化触媒を提供する。本発明の排ガス浄化触媒は、Pd及びRhを含有している複合金属微粒子を有し、かつ、Pd及びRhの原子総数に対するRhの原子総数の平均割合が、0.5原子%以上6.5原子%以下であり、かつ、X線波長を1.5403 Åとし、回折面が、Pd(111)の結晶格子面である条件でXRD分析を行った場合に、前記回折面での回折ピークの位置を示す回折角 2θ を特定し、これらの値を用いることによってヴェガード則に関する式から算出される理論格子定数Bの値と、ブラッグ則及び格子定数に関する式から算出される実測格子定数Cの値との間の差の絶対値が、 1.020×10^{-3} (Å)以下である。上記理論格子定数Bと上記実測格子定数Cとの間の差の絶対値が小さいほど、Pd及びRhが互いに複合している割合が高い。

明 細 書

発明の名称：

排ガス浄化触媒、排ガス浄化方法、及び排ガス浄化システム

技術分野

[0001] 本発明は、排ガス浄化触媒、排ガス浄化方法、及び排ガス浄化システムに関する。

背景技術

[0002] 自動車等の内燃機関、例えば、ガソリンエンジン又はディーゼルエンジン等の内燃機関から排出される排ガスは、有害成分、例えば、一酸化炭素（CO）、炭化水素（HC）、及び窒素酸化物（NO_x）等を含む。

[0003] このため、一般的には、これらの有害成分を分解除去するための排ガス浄化装置が内燃機関に設けられており、当該排ガス浄化装置内に取り付けられた排ガス浄化触媒によってこれらの有害成分が、実質的に無害化されている。

[0004] 従来、このような排ガス浄化触媒の例としては、金属酸化物担体粒子に、白金族元素の微粒子、例えば、パラジウム（Pd）の微粒子等を担持させた触媒が知られている。

[0005] しかしながら、高温の排気ガスに曝されたPd微粒子がシンタリングを生じ、これによってその触媒活性が低下する可能性がある。なお、「シンタリング」とは、微粒子が、その微粒子の融点以下の温度で粒成長する現象を意味している。

[0006] Pd微粒子がシンタリングを生じる可能性を考慮して、Pd微粒子を含む従来の排ガス浄化触媒では、Pd微粒子の量が、初期に必要なとされる量と比較して過剰である。

[0007] また、Pd等の白金族元素の産出地域は少なく、その産出地域が南アフリカやロシア等の特定の地域に偏在している。したがって、白金族元素は非常に高価な希少元素である。さらに、白金族元素の使用量は、自動車の排ガス

規制の強化とともに増加しており、その枯渇が懸念されている。

[0008] したがって、触媒に含有される白金族元素の使用量を低減し、かつ高温下における触媒活性の低下を阻止するための技術開発が行われている。

[0009] なお、特許文献1の複合金属コロイドは複数の金属元素を含む。特許文献1では、当該複合金属コロイドの平均粒子径は2～12nmであり、かつ複数の金属元素が当該複合金属の粒子内において実質的に均一に分布していることが、記載されている。特許文献1では、具体的には、塩化パラジウム溶液と、塩化ロジウム溶液とを、mol比で1：1で混合した複合金属コロイド分散体を開示している。

先行技術文献

特許文献

[0010] 特許文献1：特開2002-102679号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0011] 本発明は、複数の微粒子の粒成長を抑制することができる排ガス浄化触媒を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0012] 本発明者らは、以下の手段により、上記課題を解決できることを見出した。

[0013] 〈1〉Pd及びRhを含有している複合金属微粒子を有し、かつ、Pd及びRhの原子総数に対するRhの原子総数の平均割合が、0.5原子%以上6.5原子%以下であり、かつ

X線波長を1.5403Åとし、回折面が、Pd(111)の結晶格子面である条件でXRD分析を行った場合に、上記回折面での回折ピークの位置を示す回折角 2θ を特定し、これらの値を用いることによってヴェガード則に関する下記の式(1)から算出される理論格子定数Bの値と、ブラッグ則及び格子定数に関する下記の式(11)から算出される実測格子定数Cの値

との間の差の絶対値が、 1.020×10^{-3} (Å) 以下である、
排ガス浄化触媒：

$$B = -8.5459 \times 10^{-2} \times A + 3.890105 \quad (1)$$

[式中、AはPd及びRhの原子総数に対するRhの原子総数の平均割合である。]

$$C = \lambda \times (h^2 + k^2 + l^2)^{1/2} / (2 \sin \theta) \quad (11)$$

[式中、

λ は上記X線波長であり、

h、k、及びlは、上記ミラー指数であり、

θ は、上記回折角 2θ の半分である。]

〈2〉担体粒子を更に有し、かつ上記複合金属微粒子が上記担体粒子に担持されている、〈1〉項に記載の排ガス浄化触媒。

〈3〉上記担体粒子が、シリカ、マグネシア、ジルコニア、セリア、アルミナ、チタニア、及びそれらの固溶体、並びにそれらの組み合わせからなる群から選択される担体粒子である、〈2〉項に記載の排ガス浄化触媒。

〈4〉ストイキ雰囲気において、〈1〉～〈3〉項のいずれか一項に記載の排ガス浄化触媒に、HC、CO、及びNO_xを含有している排ガスを接触させ、それによってHC及びCOを酸化し、かつNO_xを還元して浄化する、排ガス浄化方法。

〈5〉排ガスを排出する内燃機関と、上記排ガスを処理する第一の排ガス浄化触媒装置と、上記第一の排ガス浄化触媒装置で処理された上記排ガスをさらに処理する第二の排ガス浄化触媒装置とを含む、排ガス浄化システムであって、

上記第一の排ガス浄化触媒装置が、基材と、上記基材上に配置されている下層触媒層と、上記下層触媒層上に配置されており、かつ上記排ガスの流路に面している表面を有する上層触媒層とを有し、

上記上層触媒層が、〈1〉項に記載の上記Pd-Rh複合金属微粒子を、上記基材の体積1Lあたり0.1g以上1.1g以下で含み、かつ上記下層

及び上記上層触媒層において上記Pd-Rh複合金属微粒子の濃度が最も高い位置が、上記上層触媒層の上記表面である、

排ガス浄化システム。

〈6〉排ガスを排出する内燃機関と、上記排ガスを処理する第一の排ガス浄化触媒装置と、上記第一の排ガス浄化触媒装置で処理された上記排ガスをさらに処理する第二の排ガス浄化触媒装置とを含む、排ガス浄化システムであって、

上記第一の排ガス浄化触媒装置が、基材と、上記基材上に配置されている下層触媒層と、上記下層触媒層上に配置されており、かつ上記排ガスの流路に面している表面を有する上層触媒層とを有し、

上記上層触媒層が、〈1〉項に記載の上記Pd-Rh複合金属微粒子を、上記基材の体積1Lあたり0.1g以上1.2g以下で含み、かつ上記上層触媒層において、厚さ方向で、上記Pd-Rh複合金属微粒子の濃度が略均一である、

排ガス浄化システム。

〈7〉排ガスを排出する内燃機関と、上記排ガスを処理する第一の排ガス浄化触媒装置と、上記第一の排ガス浄化触媒装置で処理された上記排ガスをさらに処理する第二の排ガス浄化触媒装置とを含む、排ガス浄化システムであって、

上記第一の排ガス浄化触媒装置が、基材と、上記基材上に配置されている下層触媒層と、上記下層触媒層上に配置されており、かつ上記排ガスの流路に面している表面を有する上層触媒層とを有し、

上記下層触媒層が、〈1〉項に記載の上記Pd-Rh複合金属微粒子が担持されているセリア系担体粒子を、上記基材の体積1Lあたり75g以下で含み、上記下層触媒層において、厚さ方向で、上記Pd-Rh複合金属微粒子の濃度が略均一である、

排ガス浄化システム。

〈8〉上記基材が、上記排ガスが進入する入口部分である上流端と、上記

排ガスが退出する出口部分である下流端とを有し、

上記下層触媒層が、上記基材の上流端から下流端にかけて、上記基材の全長の80%以下の長さで、形成されている、

〈7〉項に記載の排ガス浄化システム。

発明の効果

[0014] 本発明によれば、上記微粒子の粒成長を抑制することができる排ガス浄化触媒を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0015] [図1]図1は、排ガス浄化触媒の製造方法の一実施形態を示す概略図である。

[図2]図2は、熱耐久試験に関して時間tと温度℃との関係を示す概略図である。

[図3]図3は、実施例1～3、比較例1及び2、並びに参考例の排ガス浄化触媒のX線回折パターンを示している。

[図4]図4は、実施例1～3、比較例1及び2、並びに参考例の排ガス浄化触媒に関して、 $Rh / (Pd + Rh)$ (原子%)と、格子定数との関係を示している。

[図5]図5は、実施例1～3、比較例1及び2、並びに参考例の排ガス浄化触媒に関して、 $Rh / (Pd + Rh)$ (原子%)と、シェラーの式から算出された微粒子の平均粒径 (nm)との関係を示している。

[図6]図6は、実施例1～3、比較例1及び2、並びに参考例の排ガス浄化触媒に関して、500℃におけるHC及びCOの浄化率 (%)を示している。

[図7]図7 (a) は、熱耐久試験後の比較例1の排ガス浄化触媒の透過電子顕微鏡 (TEM: Transmission Electron Microscope) 像であり、図7 (b) は、熱耐久試験後の実施例3の排ガス浄化触媒のTEM像である。

[図8]図8は、本発明の排ガス浄化システムの概略図である。

[図9]図9は、本発明の排ガス浄化システムの第一の排ガス浄化触媒装置の概略図である。

[図10]図10は、実施例A1、A3、及びA7、並びに比較例A1、A3、及びA7の排ガス浄化触媒装置に関して、500℃でのTHC浄化率(%)を示す図である。

[図11]図11は、実施例A2～A6、及び比較例A1～A6の排ガス浄化触媒装置に関して、上層触媒層の表面におけるPdの添加量(g/L)と500℃でのTHC浄化率(%)との関係を示す図である。

[図12]図12は、実施例B1、B2、及びB6、並びに比較例B1～B4及びB8の排ガス浄化触媒装置と、THC50%浄化温度(℃)との関係を示す図である。

[図13]図13は、実施例B2～B5、並びに比較例B1、及びB4～B7の排ガス浄化触媒装置に関して、上層触媒層におけるPdの添加量(g/L)と、THC50%浄化温度(℃)との関係を示す図である。

[図14]図14(a)及び(b)は、それぞれ、実施例B2及び比較例B4の排ガス浄化触媒装置の上層触媒層を分解して撮影したTEM像を示す図である。

[図15]図15は、実施例C1、C3、及びC6、並びに比較例C1～C3の排ガス浄化触媒装置に関して、酸素貯蔵量(g)を示す図である。

[図16]図16は、実施例C2～C5及び比較例C1の排ガス浄化触媒装置に関して、下層触媒層におけるLaY-ACZ複合酸化物添加量(g/L)と酸素貯蔵量(g)との関係を示す図である。

[図17]図17は、実施例C2～C5及び比較例C1の排ガス浄化触媒装置に関して、下層触媒層におけるLaY-ACZ複合酸化物添加量(g/L)とNOx50%浄化温度(℃)との関係を示す図である。

[図18]図18は、実施例A1の排ガス浄化触媒装置の断面の電子プローブマイクロアナライザ(EPMA)像を示している。

[図19]図19は、実施例A1、A3、及びA8の排ガス浄化触媒装置に関して、上層担持率(%)と、500℃でのTHC浄化率(%)との関係を示す図である。

発明を実施するための形態

[0016] 以下、本発明の実施形態について詳細に説明する。なお、本発明は、以下の実施形態に限定されるものではなく、本発明の要旨の範囲内で種々変形して実施できる。

[0017] 《排ガス浄化触媒》

本発明の排ガス浄化触媒は、Pd及びRhを含有している複合金属微粒子を有している。また、本発明の排ガス浄化触媒では、Pd及びRhの原子総数に対するRhの原子総数の平均割合が、0.5原子%以上6.5原子%以下である。

[0018] 本発明の排ガス浄化触媒が含有している複合金属微粒子では、比較的粒成長し難いRhが、比較的粒成長し易いPdと複合化されている。したがって、Pd及びRhを含有しているこの複合金属微粒子は、高温の条件下でさえ粒成長し難い性質を有している。

[0019] また、この複合金属微粒子では、Rhに対するPdの割合が多い。したがって、この複合金属微粒子は、Pdが元来有している排ガス浄化能を示しつつ、粒成長し難い性質を有することができる。換言すれば、この複合金属微粒子は、Pdが元来有している排ガス浄化能を示しつつ、Pdが元来有している比較的粒成長し易い性質を改変することができる。

[0020] したがって、本発明によれば、微粒子の粒成長を抑制することができる排ガス浄化触媒を提供することができる。

[0021] 従来の排ガス浄化触媒は、一般的には、Pd金属微粒子の粒成長に伴って低下した触媒活性を補うために、過剰量のPd金属微粒子を含んでいた。しかしながら、本発明の排ガス浄化触媒では、このような粒成長が抑制されているので、高価な希少金属、特にPd金属の使用量を低減することができる。したがって、本発明によれば、低廉かつ高性能で環境フレンドリーな排ガス浄化触媒を提供することができる。

[0022] なお、本発明の排ガス浄化触媒に含有されている複合金属微粒子の状態は、温度、湿度、及び雰囲気の状態によって、その一部が酸化されている状態

でよい。しかしながら、複合金属微粒子の状態が、かかる状態である場合でさえ、本発明の排ガス浄化触媒は、排ガス浄化能を維持しつつ複数の微粒子の粒成長を抑制することができることを理解されたい。

[0023] 以下では、本発明の排ガス浄化触媒に含有されている複数の構成要素について詳細に説明する。

[0024] 〈複合金属微粒子〉

複合金属微粒子は、Pd及びRhを含有している。

[0025] Pd及びRhの原子総数に対するRhの原子総数の平均割合が、少な過ぎる場合には、複合金属微粒子の粒成長を抑制し難くなる可能性がある。したがって、Pd及びRhの原子総数に対するRhの原子総数の平均割合は、0.5原子%以上、1原子%以上、1.5原子%以上、又は2原子%以上でよい。

[0026] Pd及びRhの原子総数に対するRhの原子総数の平均割合が、多過ぎる場合には、Pd及びRhの間で複合化、特に固溶化が実質的に生じていない可能性がある。したがって、Pd及びRhの原子総数に対するRhの原子総数の平均割合は、6.5原子%以下、6.0原子%以下、5原子%以下、4.5原子%以下、又は4原子%以下でよい。

[0027] なお、本発明において、「複合金属微粒子」とは、少なくとも2種類の金属元素が少なくとも部分的に固溶している材料を意味している。したがって、例えば、Pd及びRhの複合金属微粒子とは、Pd及びRhが少なくとも部分的に固溶しており、特にPd及びRhが、少なくとも部分的に、単一の結晶構造の固溶体を共に形成していることを意味する。すなわち、例えば、「Pd及びRhの複合金属微粒子」は、Pd及びRhが固溶している部分だけでなく、Pd及びRhが、それぞれ単独で存在している部分を有しているもよい。

[0028] (複合金属微粒子の複合の定義)

本発明の排ガス浄化触媒には、上記の平均割合(「平均割合A」としても言及される)を有している複数の複合金属微粒子が含まれている。かかる複

数の複合金属微粒子の複合は、具体的には、下記のように定義される：

X線波長を 1.5403 \AA とし、回折面が、Pd(111)の結晶格子面である条件でXRD分析を行った場合に、上記回折面での回折ピークの位置を示す回折角 2θ を特定し、これらの値を用いることによって、ヴェガード則に関する下記の式(1)から算出される理論格子定数Bの値と、ブラッグ則及び格子定数に関する下記の式(11)から算出される実測格子定数Cの値との間の差の絶対値が、例えば、 $1.020 \times 10^{-3} \text{ (\AA)}$ 以下、 $1.000 \times 10^{-3} \text{ (\AA)}$ 以下、 $0.900 \times 10^{-3} \text{ (\AA)}$ 以下、 $0.700 \times 10^{-3} \text{ (\AA)}$ 以下、 $0.688 \times 10^{-3} \text{ (\AA)}$ 以下、 $0.600 \times 10^{-3} \text{ (\AA)}$ 以下、 $0.500 \times 10^{-3} \text{ (\AA)}$ 以下、 $0.400 \times 10^{-3} \text{ (\AA)}$ 以下、 $0.300 \times 10^{-3} \text{ (\AA)}$ 以下、 $0.261 \times 10^{-3} \text{ (\AA)}$ 以下、又は $0.200 \times 10^{-3} \text{ (\AA)}$ 以下である場合に、本発明においては、「複合」とみなす。

$$B = -8.5459 \times 10^{-2} \times A + 3.890105 \quad (1)$$

[式中、Aは上記平均割合Aである。]

$$C = \lambda \times (h^2 + k^2 + l^2)^{1/2} / (2 \sin \theta) \quad (11)$$

[式中、

λ は上記X線波長であり、

h、k、及びlは、上記ミラー指数であり、

θ は、上記回折角 2θ の半分である。]

[0029] 本発明において「ヴェガード則」とは、2種類の金属元素が互いに固溶している材料の格子定数（理論格子定数としても言及される）と、2種類の金属元素の組成比との間に比例関係が存在する、という経験則を意味する。ヴェガード則によれば、この比例関係は、下記の式(111)で表現することができる。

$$B = B_1 \times Pd / (Pd + Rh) + B_2 \times Rh / (Pd + Rh) \quad (111)$$

[式中、

Bは、Pd及びRhが互いに固溶している複合金属微粒子の理論格子定数であり、

B_1 は、Pd単結晶の格子定数であり、

$Pd / (Pd + Rh)$ は、Pd及びRhの原子総数に対するPdの原子総数の平均割合であり、

B_2 は、Rh単結晶の格子定数であり、

$Rh / (Pd + Rh)$ は、Pd及びRhの原子総数に対するRhの原子総数の平均割合である。]

[0030] ミラー指数(h k l)が(1 1 1)である結晶格子面を回折面とするPd単結晶の格子定数が3.890105 Åであること；及びかかる回折面でのRh単結晶の格子定数が3.804646 Åであることを考慮し、かつ上記の式(1)を、Pd及びRhの原子総数に対するRhの原子総数の平均割合(A)で換算する場合には、下記の式(IV)が導出される。

$$B = 3.890105 \times (1 - A) + 3.804646 \times A \quad (IV)$$

[0031] すなわち、上記の式(IV)は、上記の式(1)と等しい。なお、上記の式(1)では、上記のAの値を、原子%でなく小数点に換算し、演算を行うことに留意されたい。

[0032] 所定の平均割合を有する複合金属微粒子の実測格子定数の値と、上記の式(1)に当該所定の平均割合を代入して導出される理論格子定数の値との差の絶対値が、小さいほど、当該複合金属微粒子において、Pd及びRhが互いに複合している割合が高いことを理解されたい。なお、上記の複合割合は、排ガス浄化触媒中のPd及びRhに関する微粒子の一つ一つの複合割合を示す尺度ではなく、Pd及びRhに関する全ての微粒子の複合割合を平均化した尺度であることを理解されたい。

[0033] したがって、理論格子定数と実測格子定数との間の差の絶対値で表現される複合割合が高いことは、多数の微粒子が複合金属微粒子であり、かつ一つ一つの複合金属微粒子において、Pd及びRhが固溶している部分の割合が高く、Pd及びRhが、それぞれ単独で存在している部分の割合が低いこと

を示している。他方、かかる複合度合が低いことは、少数の微粒子が複合金属微粒子であること、又は複合金属微粒子それ自体が実質的に形成されていないことを示している。また、かかる複合度合が低く、かつ少数の複合金属微粒子が形成されている場合には、これらの複合金属微粒子において、Pd及びRhが固溶している部分の割合が低く、Pd及びRhが、それぞれ単独で存在している部分の割合が高いことを示している。

[0034] 所定の平均割合を有する複合金属微粒子の実測格子定数の値は、ブラッグ則と格子定数に関する上記の式(11)から導出される。さらに、上記の式(11)それ自体は、ブラッグ則(1次のブラッグ反射： $n=1$)に関する下記の式(V)の「d」を、格子定数に関する下記の式(V1)の「d」に代入することによって、導出される。なお、下記の式(V)及び(V1)中の「d」とは、面間隔を意味し、これらの式中の他の定数及び変数の意味に関しては、上記の式(11)を参照されたい。

$$2d \times \sin \theta = n \times \lambda \quad (V)$$

$$d = C / (h^2 + k^2 + l^2)^{1/2} \quad (V1)$$

[0035] なお、上記回折面での回折ピークの位置は、特に限定されないが、 40° 以上 42° 以下である回折角 2θ の範囲で見出してよい。

[0036] なお、排ガス浄化触媒を構成している材料及び元素、並びにその量及び組成比等を、触媒の分野における一般的な測定方法によって、決定することができる。

[0037] 複合金属微粒子の粒径が大きすぎる場合には、比表面積が小さくなってPdの活性点数が少なくなり、これによって排ガス浄化触媒が十分な排ガス浄化能を示すことができない可能性がある。

[0038] また、複合金属微粒子の粒径が小さすぎる場合には、排ガス浄化触媒が失活する可能性がある。

[0039] したがって、複数の複合金属微粒子の平均粒径は、0nm超、1nm以上、若しくは2nm以上の平均粒径でよく、かつ／又は50nm以下、10nm以下、7nm以下、5nm以下、若しくは3nm以下の平均粒径でよい。

[0040] このような粒径を有する複合金属微粒子を触媒成分として使用することによって、その触媒能を向上させることができる。

[0041] なお、本発明において「平均粒径」とは、特に言及のない限り、X線回折（XRD）分析の結果から、下記のシェラー（Scherrer）の式（V I I）を用いて、算出される値である：

$$\tau = K \times \lambda / (\beta \times \cos \theta) \quad (V I I)$$

[式中、

形状因子：K

X線波長： λ

ピーク全半値幅： β

ブラッグ（Bragg）角： θ

微粒子の粒径： τ]

[0042] 〈担体粒子〉

担体粒子は、複合金属微粒子を担持している。

[0043] 複合金属微粒子を担持している担体粒子の例としては、特に限定されないが、排ガス浄化触媒の技術分野において一般的に担体粒子として用いられる任意の金属酸化物を使用することができる。

[0044] このような担体粒子の例としては、シリカ（ SiO_2 ）、マグネシア（ MgO ）、ジルコニア（ ZrO_2 ）、セリア（ CeO_2 ）、アルミナ（ Al_2O_3 ）、チタニア（ TiO_2 ）、及びそれらの固溶体、並びにそれらの組み合わせ等を挙げることができる。また、これらの組み合わせの例として、 $\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2$ 複合酸化物担体を挙げることができる。

[0045] 酸性担体、例えば、シリカでは、 NO_x を還元する触媒金属との相性がよい。塩基性担体、例えば、マグネシアでは、 NO_x を吸蔵するKやBaとの相性がよい。ジルコニアは、他の担体粒子がシンタリングを生じるような高温下において、当該他の担体粒子のシンタリングを抑制し、かつ触媒金属としてのRhと組み合わせることによって、水蒸気改質反応を生じて H_2 を生成し、 NO_x の還元を効率よく行うことができる。セリアは、リーン雰囲気

酸素を吸蔵し、リッチ雰囲気中で酸素を放出するOSC (Oxygen Storage Capacity) 特性を有し、したがって、これを三元触媒等で好適に用いることができる。酸塩基両性担体、例えば、アルミナは高い比表面積を有するため、これをNO_xの吸蔵及び還元を効率よく行うのに用いることができる。チタニアは、触媒金属の硫黄被毒を抑制する効果を発揮することができる。

[0046] 上記の担体粒子の特性によれば、選択した担体粒子の種類、組成、組み合わせとその比率、及び／又は量によって、本発明の排ガス浄化触媒の排ガス浄化能が向上する可能性があることを理解されたい。

[0047] 担体粒子が担持している複合金属微粒子の担持量は、特に限定されないが、例えば、担体粒子100質量部に対して、一般的に、0.01質量部以上、0.10質量部以上、若しくは1.00質量部以上の担持量でよく、及び／又は5.00質量部以下、3.00質量部以下、若しくは1.00質量部以下でよい。

[0048] 本発明の排ガス浄化触媒の記載と、下記の排ガス浄化触媒の製造方法の記載、排ガス浄化システムの記載、及び排ガス浄化方法を、相互に関連させて参照することができる。

[0049] 《排ガス浄化触媒の製造方法》

排ガス浄化触媒を製造する方法は、Pd及びRhを含有している複合金属微粒子を製造することができれば、特に限定されない。かかる方法の例は、共沈法、逆ミセル法、又はクエン酸錯体法でよい。

[0050] 排ガス浄化触媒を製造する方法の一実施形態としての共沈法を例示する。共沈法は、Pdイオン、Rhイオン、及びpH調整剤を含む溶液を攪拌して混合し、これによって混合溶液を調製することを含む。また、この方法は、任意選択的に、かかる混合溶液に担体粒子を添加して混合し、これによって触媒前駆体スラリーを調製することを含む。さらに、この方法は、任意選択的に、かかる触媒前駆体スラリーを乾燥し、かつ／又は焼成し、これによって排ガス浄化触媒を調製することを含む。

- [0051] 一般的に、ナノサイズの金属微粒子は、量子サイズ効果によってマクロサイズ超の金属微粒子とは異なる電子エネルギー構造をとり、粒子サイズに依存した電氣的・光学的特性を示すことが知られている。さらに、比表面積が非常に大きいナノサイズの金属微粒子は、一般的に高い触媒活性を有している。
- [0052] このようなナノサイズの金属微粒子の作製方法の例として、各金属元素の塩を含む混合溶液を用いて、担体粒子に複合金属微粒子を担持させる、いわゆる共含浸法が、一般的に公知である。
- [0053] しかしながら、このような従来の共含浸法では、Pd及びRhの特定の組み合わせにおいて、それらの金属元素をナノレベルで共存させた複合金属微粒子を多数で形成することは、実質的にはできない。
- [0054] 論理によって束縛されることを意図するものではないが、これは、従来の共含浸法では、溶液中のイオン同士が互いに反発すること等の要因によって、Pd及びRhが互いに複合化することなく、Pd微粒子及びRh微粒子が別々に析出するためと考えられる。
- [0055] これとは対照的に、排ガス浄化触媒を製造する方法では、複合金属微粒子中においてPd及びRhが複合化されている。これは、何らの論理によって束縛されることを意図するものではないが、実測されるRhの酸化還元電位に対してRhが水酸化物を形成するpHと、実測されるPdの酸化還元電位に対してPdが水酸化物を形成するpHとが近い値であり、これによってこれらが同時に析出し易いこと；共沈法では、pH調整剤によってPd及びRhを含有している複合水酸化物が形成されてこれらの金属元素が互いに近いこと；並びに／又は、共沈法では、複合水酸化物同士が、分散媒によって凝集することなく適度なサイズを維持したまま分散していることにあると考えられる。なお、分散媒は、任意選択的な成分であり、pH調整剤が、分散媒としての役割を有していても良い。
- [0056] Pdイオン、Rhイオン、及びpH調整剤を含有している溶液を混合する時間としては、特に限定されないが、0.5時間以上及び3時間以上の時間

、並びに／又は6時間以下及び24時間以下の時間でよい。任意選択的に、この溶液を加熱しつつ混合してもよい。

[0057] 溶液のpHは、塩基性であるのが好ましい。溶液のpHは、9～12の範囲、又は10～11の範囲でよい。

[0058] 触媒前駆体スラリーを乾燥する温度、時間、及び雰囲気は、特に限定されないが、例えば80℃～200℃の範囲、1時間～24時間の範囲、及び大気雰囲気でよい。触媒前駆体スラリーを焼成する温度、時間、及び雰囲気は、特に限定されないが、400℃～1000℃の範囲、2時間～4時間の範囲、及び大気雰囲気でよい。

[0059] 図1は、排ガス浄化触媒の製造方法の一実施形態を示す概略図である。図1では、Rhイオン1、Pdイオン2、及び分散剤の役割を兼ねるpH調整剤3が混合されて、複合水酸化物4が生成し、これを乾燥し、かつ／又は焼成することによって、担体粒子5に担持されている複合金属微粒子6が生成する。なお担体5は、排ガス浄化触媒を調製する任意の工程で添加してよい。

[0060] 〈Pdイオン及びRhイオン〉

Pdイオン及びRhイオンは、pH調整剤を含有している溶液に含有されている。

[0061] Pdイオンの原料の例としては、特に限定されないが、Pdの無機塩、例えば、硝酸塩、リン酸塩、及び硫酸塩等；Pdの有機酸塩、例えば、シュウ酸塩及び酢酸塩等；Pdのハロゲン化物、例えば、フッ化物、塩化物、臭化物、及びヨウ化物等；並びにこれらの組み合わせを挙げることができる。

[0062] Rhイオンの原料に関して、上記のPdイオンの原料の記載を参照することができる。

[0063] Pdイオン及びRhイオンの濃度は、特に限定しない。Pdイオン及びRhイオンの濃度としては、それらの総イオン濃度が0.01M～0.20Mの範囲にあることが好ましい。

[0064] Pdイオン及びRhイオンのmol比の例としては、特に限定されないが

、目的とする複合金属微粒子中のPd及びRhのmol比と相関してよく、例えば、1：99～5：95のmol比、及び2：98～4：96のmol比を挙げることができる。

[0065] Pdイオン及びRhイオンのmol比は、上記の本発明の排ガス浄化触媒の複合金属微粒子のPd及びRhの原子総数に対するRhの原子総数の平均割合と相関してよい。この場合において、これらのモル比は、それらのイオンの還元の尺度、例えば酸化還元電位や、各元素の固溶のし易さを考慮して決定してもよい。

[0066] 〈pH調整剤〉

pH調整剤の例としては、特に限定されることなく、公知のpH調整剤を採用することができる。pH調整剤は、例えば、水酸化テトラメチルアンモニウム（TMAH）でよい。また、pH調整剤は、水酸化物が凝集することを抑制する分散媒としての役割を有していてもよい。

[0067] 〈溶媒〉

溶媒は、Pdイオン、Rhイオン、及びpH調整剤を含む溶液に、任意選択的に含まれている。溶媒の例は、特に限定されない。溶媒の例は、極性溶媒、例えば水及びアルコールでよい。

[0068] 〈その他〉

排ガス浄化触媒の製造方法の記載と、上記の本発明の排ガス浄化触媒、下記の排ガス浄化システム、排ガス浄化方法の記載、及び排ガス浄化触媒装置の製造方法と相互に関連させて参照することができる。

[0069] 次に、本発明の排ガス浄化触媒を採用した排ガス浄化システムを説明する。

[0070] 《排ガス浄化システム》

本発明の排ガス浄化システムの実施形態を下記に記載している。下記の実施形態は、例示であって、本発明の排ガス浄化システムは、これらに限定されない。

[0071] 〈第一の実施形態〉

本発明の排ガス浄化システムの第一の実施形態は、排ガスを排出する内燃機関と、上記排ガスを処理する第一の排ガス浄化触媒装置と、上記第一の排ガス浄化触媒装置で処理された上記排ガスをさらに処理する第二の排ガス浄化触媒装置とを含む。また、この排ガス浄化システムでは、上記第一の排ガス浄化触媒装置が、基材と、上記基材上に配置されている下層触媒層と、上記下層触媒層上に配置されており、かつ上記排ガスの流路に面している表面を有する上層触媒層とを有し、上記上層触媒層が、上記Pd-Rh複合金属微粒子を、上記基材の体積1Lあたり0.1g以上1.1g以下で含み、かつ上記下層及び上記上層触媒層において上記Pd-Rh複合金属微粒子の濃度が最も高い位置が、上記上層触媒層の上記表面であることを特徴とする。

[0072] 排ガス浄化触媒装置の触媒層の表面、すなわち排ガス流路に面している面は、高温かつ未浄化の排ガスと最初に接触し、したがって過酷な環境に曝される。かかる過酷な環境では、典型的には、触媒層に含まれる触媒金属は粒成長し易く、その触媒活性が低下し易い。

[0073] 他方、本発明の排ガス浄化触媒のPd-Rh複合金属微粒子は、粒成長し難く、高温条件下でも高い触媒活性を示す。したがって、拡散律速が達成されるような高温条件下で排ガスを浄化するためには、本発明の排ガス浄化触媒が、排ガスとの接触頻度が最も高い上層触媒層の表面に高い濃度で存在することが好ましい。したがって、本発明の排ガス浄化システムの第一の実施形態によれば、高温条件下において、従来よりも高い排ガス浄化能を達成することができる。

[0074] ここで拡散律速について説明する。一般的には、触媒反応の速度は、反応基質が触媒に到達する速度（拡散速度）と、触媒が反応基質の化学反応を触媒する速度（反応速度）で律せられるところ、ここでの拡散律速とは、上記の反応速度が十分に速い条件（例えば、高温条件）において、上記の拡散速度が触媒反応の速度に実質的に相当する状態を意味している。

[0075] 第一の実施形態では、第一排ガス浄化装置の上層触媒層の表面の複合金属微粒子の量が、基材の体積1Lあたり0.1g以上、0.2g以上、0.3

g以上、又は0.4g以上であり、かつ／又は1.1g以下、1.0g以下、0.9g以下、又は0.8g以下である。

[0076] Pd-Rh複合金属微粒子の量が多い場合には、排ガス浄化能が向上する。また、かかる量が少ない場合には、Pd-Rh複合金属微粒子の触媒活性の高さが、従来のPd金属微粒子と比較して、顕著に示される。

[0077] 具体的には、Pd金属微粒子やPd-Rh複合金属微粒子のいずれも、その量が多いほど高い触媒活性を示すため、それらの量が過剰である場合には、これらPd金属微粒子及びPd-Rh複合金属微粒子の触媒活性の違いが実質的に無くなる。対照的に、Pd金属微粒子の量が少ない場合には、その触媒活性は低下し易い一方で、Pd-Rh複合金属微粒子の量が少ない場合には、その触媒活性は低下し難く、結果として、Pd金属微粒子やPd-Rh複合金属微粒子の量が少ないほど、それらの間の触媒活性の差異も大きくなる。

[0078] なお、触媒金属が上層触媒層の表面に担持されている状態を、上層担持率で定義してもよい。上層担持率とは、上層触媒層の断面を電子プローブマイクロアナライザ（EPMA）によって撮影し、このEPMA像から検出されたPdが分布している部分の上層触媒層中の厚さ、すなわち、上層触媒層の表面から層の厚さ方向にかけてPdが分布している部分の長さを、上層触媒層の層の厚さで除することによって求められる値である。これを、下記の式で表すことができる：

$$\text{上層担持率 (\%)} = 100 \times \frac{\text{上層触媒層の表面から層の厚さ方向にかけて Pd が分布している部分の長さ}}{\text{上層触媒層の層の厚さ}}$$

[0079] したがって、本発明において、触媒金属が「上層触媒層の表面に担持されている」こととは、上記上層担持率が、40%以下、38%以下、36%以下、35%以下、34%以下、32%以下、30%以下、28%以下、26%以下、25%以下、23%以下、21%以下、又は20%以下であることで、定義してもよく、かつ／又は上記上層担持率が、0%超、1%以上、3%以上、5%以上、7%以上、9%以上、10%以上、13%以上、15%

以上、17%以上、又は19%以上であることで、定義してもよい。

[0080] 上層担持率が小さい場合には、拡散律速となるような高温条件において、排ガス浄化能が向上し易い。

[0081] 〈第二の実施形態〉

本発明の排ガス浄化システムの第二の実施形態では、その構成は、第一の排ガス浄化触媒装置を除き、第一の実施形態と同一である。具体的には、この第二の実施形態では、上記第一の排ガス浄化触媒装置が、基材と、上記基材上に配置されている下層触媒層と、上記下層触媒層上に配置されており、かつ上記排ガスの流路に面している表面を有する上層触媒層とを有し、上記上層触媒層が、上記Pd-Rh複合金属微粒子を、上記基材の体積1Lあたり0.1g以上1.2g以下で含み、かつ上記上層触媒層において、厚さ方向で、上記Pd-Rh複合金属微粒子の濃度が略均一であることを特徴とする。

[0082] 拡散律速が達成されるような高温条件よりも低い温度では、典型的には、排ガス浄化触媒装置の触媒層の表面あるいはその浅い深度で浄化できなかった排ガスがこの触媒層内に拡散する。したがって、低温条件下で排ガスを浄化するためには、上記のPd-Rh複合金属微粒子が、この上層触媒層に略均一に分散していることが好ましい。すなわち、本発明の排ガス浄化システムの第二の実施形態によれば、低温条件下において、従来よりも高い排ガス浄化能を達成することができる。

[0083] 第二の実施形態では、第一排ガス浄化装置の上層触媒層に含まれる複合金属微粒子の量が、基材の体積1Lあたり0.1g以上、0.2g以上、0.3g以上、又は0.4g以上であり、かつ／又は1.2g以下、1.1g以下、1.0g以下、0.9g以下、又は0.8g以下である。量の多少に関する論理は、第一の実施形態の記載を参照されたい。

[0084] 〈第三の実施形態〉

本発明の排ガス浄化システムの第三の実施形態では、その構成は、第一の排ガス浄化触媒装置を除き、第一の実施形態と同一である。具体的には、こ

の第三の実施形態では、記第一の排ガス浄化触媒装置が、基材と、上記基材上に配置されている下層触媒層と、上記下層触媒層上に配置されており、かつ上記排ガスの流路に面している表面を有する上層触媒層とを有し、上記下層触媒層が、上記Pd-Rh複合金属微粒子が担持されているセリア系担体粒子を、上記基材の体積1Lあたり75g以下で含み、上記下層触媒層において、厚さ方向で、上記Pd-Rh複合金属微粒子の濃度が略均一であることを特徴とする。

[0085] 従来、排ガス浄化触媒装置の低体格化、すなわち、小型化が求められていた。しかしながら、排出される排ガスの量に変化は無いため、小型化した排ガス浄化触媒装置には、標準サイズの排ガス浄化触媒装置と実質的に同等かそれ以上の排ガス浄化能力が要求される。

[0086] この要求に対応するためには、排ガス浄化触媒装置を構成している基材を小型化した場合でさえ、典型的には、従来と同等量の触媒成分を搭載する必要がある。他方で、基材に搭載されている触媒成分の量が多いほど、一般的には、排ガスが通過する基材の流通路は狭くなり、圧力損失を生じる可能性が高い。

[0087] 本発明者らは、かかる触媒成分の触媒活性を向上させてその量を低減することにより、かかる課題を解決可能なことを見出した。具体的には、本発明者らは、触媒成分としてのPd-Rh複合金属微粒子が担持されているセリア系担体粒子が、従来の触媒金属が担持されているセリア系担体粒子と比較して高いOSCを示すことを見出した。

[0088] 何らの論理に縛られることを意図しないが、高いOSCを示す理由は、シタリング抑制効果を有しているPd-Rh複合金属微粒子におけるPdの活性点数は、Pd金属微粒子の活性点数より多く、また、Pd金属微粒子とセリアとの間の界面部分には酸素吸蔵の活性点があり、Pd-Rh複合金属微粒子におけるPdとセリアとの間の界面部分の酸素吸蔵の活性点数は、Pd金属微粒子とセリアとの間の界面部分の酸素吸蔵の活性点数よりも多いためと考えられる。

- [0089] 第三の実施形態では、第一排ガス浄化装置の下層触媒層に含まれる、本発明の排ガス浄化触媒を担持しているセリア系担体粒子の量が、基材の体積1 Lあたり0.0 g超、5.0 g以上、10.0 g以上、15.0 g以上、20.0 g以上、又は25.0 g以上であり、かつ／又は75.0 g以下、73.0 g以下、70.0 g以下、65.0 g以下、60 g以下、又は55.0 g以下である。
- [0090] 本発明の排ガス浄化触媒を担持しているセリア系担体粒子の量が多い場合には、酸素貯蔵量やNO_x吸着能を増加させることができる。また、この量が少ない場合には、従来の触媒金属が担持されているセリア系担体粒子と比較して、向上した酸素貯蔵能を示すことができる。
- [0091] また、本発明の排ガス浄化システムの第三の実施形態では、基材が、排ガスが進入する入口部分である上流端と排ガスが退出する出口部分である下流端とを有し、下層触媒層が、基材の上流端から下流端にかけて、基材の全長の80%以下、75%以下、70%以下、65%以下、若しくは60%以下、及び／又は10%以上、15%以上、20%以上、25%以上、30%以上、35%以上、40%以上、45%以上、若しくは50%以上の長さで形成されている。
- [0092] 上記したように、基材に搭載されている触媒成分の量が多いほど、一般的には、排ガスが通過する基材の流通路は狭くなり、圧力損失を生じる可能性が高い。これに関して、本発明者らは、当該触媒成分を含む触媒層を形成する位置を変更することにより、触媒成分の量を変更することなしに触媒成分の酸素貯蔵量を向上することができることを、さらに見出した。具体的には、上記したように、下層触媒層を、基材の上流端から下流端にかけて、基材の全長の80%以下の長さで形成することによって、触媒成分の酸素貯蔵量を向上することが可能となる。
- [0093] 何らの論理に縛られることを意図しないが、基材の上流端側が、その下流端側と比較して、触媒反応が生じ易いことによって、この触媒成分の酸素貯蔵量の向上が達成されたと考えられる。

[0094] 図8は、本発明の排ガス浄化システムの概略図である。この図8の排ガス浄化システムでは、排ガス410を排出する内燃機関100と、排ガス410を処理する第一の排ガス浄化触媒装置200と、この処理された排ガス420をさらに処理して、さらに処理された排ガス430として排出する第二の排ガス浄化触媒装置300が、この順で並んでいる。

[0095] 図9は、本発明の排ガス浄化システムの第一の排ガス浄化触媒装置の概略図である。この図9の第一の排ガス浄化触媒装置200では、基材210、下層触媒層220、及び上層触媒層230が含まれ、この上層触媒層230の上方を排ガス400が通過する。

[0096] 以下では、排ガス浄化システムの構成について、詳細に説明している。

[0097] 〈内燃機関〉

内燃機関が燃焼することによって排ガスが排出される。内燃機関の例は、特に限定されないが、ガソリンエンジン、ディーゼルエンジン、及びリーンバーンエンジンを挙げることができる。

[0098] 〈第一の排ガス浄化触媒装置〉

第一の排ガス浄化触媒装置は、スタートコンバータ（SC）型触媒装置とも呼ばれ、内燃機関から排出された排ガスを浄化する。第一の排ガス浄化触媒装置は、基材と、上記基材上に配置されている下層触媒層と、上記下層触媒層上に配置されており、かつ上記排ガスの流路に面している表面を有する上層触媒層とを有している。

[0099] （基材）

基材は、排ガスを通過させるガス流路（孔としても言及される）を有する。この基材の構造は、例えばハニカム構造、フォーム構造、又はプレート構造でよい。基材の材質の例は、特に限定されず、コーディエライト、SiC等のセラミックス製のもの、金属製のもの等でよい。

[0100] （下層触媒層）

第一～第三の実施形態において、下層触媒層の触媒成分は、特に限定されないが、触媒金属、担体粒子、シントリング抑制剤、及びバインダー含むこ

とができる。第三の実施形態において、下層触媒層の触媒成分は、上記の触媒成分に加えて、セリア系担体粒子を含み、このセリア系担体粒子には、本発明の排ガス浄化触媒のPd-Rh複合金属微粒子が担持されている。

[0101] 触媒金属の例としては、白金族系金属、例えばPt、Pd、Rh、及びこれらの組み合わせ、並びにこれらの固溶体を挙げることができる。もちろん、触媒金属には、本発明の排ガス浄化触媒に含まれるPd-Rh複合金属微粒子が含まれていてもよい。

[0102] 担体粒子の例としては、上記の本発明の排ガス浄化触媒の「担体粒子」の項目を参照されたい。

[0103] セリア系担体粒子の例は、特に限定されないが、セリア単独、又はセリア及び一若しくは複数の他の酸化物を含有している複合酸化物の担体粒子でよい。「複合酸化物」とは、少なくとも2種類の金属酸化物が少なくとも部分的に固溶している材料を意味している。したがって、例えば、セリア及びジルコニアを含有している複合酸化物とは、セリア及びジルコニアが少なくとも部分的に固溶しており、特にセリア及びジルコニアが、少なくとも部分的に、単一の結晶構造の酸化物を共に形成していることを意味する。例えば、「セリア及びジルコニアを含有している複合酸化物」は、セリア及びジルコニアが固溶している部分だけでなく、セリア及びジルコニアが、それぞれ単独で存在している部分を有していてもよい。

[0104] セリア系担体粒子の具体例は、特に限定されないが、セリア(CeO₂)-ジルコニア(ZrO₂)複合酸化物、又はアルミナ(Al₂O₃)-セリア-ジルコニア複合酸化物でよい。また、これらの複合酸化物には、希土類元素、例えば、イットリウム(Y)、ランタン(La)、ネオジム(Nd)、及び/又はプラセオジム(Pr)が添加されていてもよく、また、これらの元素は、その酸化物の形態をとっていてもよい。

[0105] セリア系担体粒子が担持している、本発明の排ガス浄化触媒のPd-Rh複合金属微粒子の量は、セリア系担体粒子100質量部に基いて、0.01質量部以上、0.10質量部以上、0.20質量部以上、0.30質量部

以上、0.50質量部以上、0.70質量部以上、若しくは1.00質量部以上でよく、及び／又は5.00質量部以下、3.00質量部以下、若しくは1.00質量部以下でよい。

[0106] シンタリング抑制剤は、担体粒子同士のシンタリング、触媒金属同士のシンタリング、及び担体に対する触媒金属の埋没を抑制することができる。

[0107] バインダーの例は、特に限定されないが、アルミナバインダーでよい。

[0108] (上層触媒層)

第一～第三の実施形態において、上層触媒層の触媒成分は、特に限定されないが、触媒金属、担体粒子、シンタリング抑制剤、及びバインダー含むことができる。第二の実施形態において、上層触媒層の触媒成分は、上記の触媒成分に加えて、本発明の排ガス浄化触媒のPd-Rh複合金属微粒子が含まれる。

[0109] 触媒金属、担体粒子、シンタリング抑制剤、及びバインダーに関しては、上記の下層触媒層に関する記載を参照されたい、また、Pd-Rh複合金属微粒子に関しては、上記の本発明の排ガス浄化触媒に関する記載を参照されたい。

[0110] <第二の排ガス浄化触媒装置>

第二の排ガス浄化触媒装置は、第一の排ガス浄化触媒装置で浄化された排ガスをさらに処理する。第二の排ガス浄化触媒装置は、アンダーフロア(UF)型触媒装置とも呼ばれ、例えば、三元(TW)触媒装置、NO_x吸蔵還元(NSR)型触媒装置、又は選択触媒還元(SCR)型触媒装置でよい。

[0111] 《第一の排ガス浄化触媒装置の製造方法》

第一の排ガス浄化触媒装置を製造する方法は、少なくとも、下記の工程を含む：

基材に、下層触媒層用スラリーを塗工して、下層触媒層用スラリー層を形成し、上記下層触媒層用スラリー層を乾燥及び焼成して、下層触媒層を形成する工程、及び

上記基材の表面上に形成された上記下層触媒層に、さらに上層触媒層用ス

ラリーを塗工して、上層触媒層用スラリー層を形成し、上記上層触媒層用スラリー層を乾燥及び焼成して、上層触媒層を形成する工程。

[0112] 〈第一の排ガス浄化触媒装置の製造方法：第一の実施形態〉

上記した第一の実施形態に関する第一の排ガス浄化触媒装置を製造する方法は、上記の共通工程に加えて、さらに下記の工程及び特徴を含む：

上記上層触媒層の表面に、Pdイオン及びRhイオンを含む溶液を含浸担持し、上記上層触媒層を乾燥及び焼成する工程、

上記溶液のPdイオン及びRhイオンの総モルに対するRhイオンの総モルの割合が、0.5以上6.5以下であること、及び

上記溶液中のPdイオン及びRhイオンの量が、上記基材の体積1Lあたり0.1g以上、0.2g以上、0.3g以上、又は0.4g以上であり、かつ／又は1.1g以下、1.0g以下、0.9g以下、又は0.8g以下となるような量であること。

[0113] この方法を採用することによって、上記の排ガス浄化システムの第一の実施形態における第一の排ガス浄化触媒装置を製造することができる。

[0114] また、上記した上層担持率は、上記のPdイオン及びRhイオンを含む溶液のpHの値によって、変動させることができる。pHの調整は、本明細書を参照した当業者には容易である。

[0115] 〈第一の排ガス浄化触媒装置の製造方法：第二の実施形態〉

上記した第二の実施形態に関する第一の排ガス浄化触媒装置を製造する方法は、上記の共通工程に加えて、さらに下記の特徴を含む：

上記上層触媒層用スラリーが、上記Pd-Rh複合金属微粒子が担持されている担体粒子を含み、

上記担体粒子に担持されている上記Pd-Rh複合金属微粒子の量が、上記基材の体積1Lあたり0.1g以上、0.2g以上、0.3g以上、又は0.4g以上であり、かつ／又は1.2g以下、1.1g以下、1.0g以下、0.9g以下、又は0.8g以下となるような量であること。

[0116] この方法を採用することによって、上記の排ガス浄化システムの第二の実

施形態における第一の排ガス浄化触媒装置を製造することができる。

[0117] 〈第一の排ガス浄化触媒装置の製造方法：第三の実施形態〉

上記した第二の実施形態に関する第一の排ガス浄化触媒装置を製造する方法は、上記の共通工程に加えて、さらに下記の特徴を含む：

上記下層触媒層用スラリーが、上記Pd-Rh複合金属微粒子が担持されている担体粒子を含み、

上記Pd-Rh複合金属微粒子が担持されている担体粒子の量が、上記基材の体積1Lあたり0.0g超、5.0g以上、10.0g以上、15.0g以上、20.0g以上、又は25.0g以上であり、かつ／又は75.0g以下、73.0g以下、70.0g以下、65.0g以下、60g以下、又は55.0g以下となるような量であること。

[0118] この方法を採用することによって、上記の排ガス浄化システムの第三の実施形態における第一の排ガス浄化触媒装置を製造することができる。

[0119] 〈下層触媒層を形成する工程〉

(下層触媒層スラリーの調製及び塗工)

下層触媒層を形成する工程は、下層触媒層スラリーを調製する操作を含んでよい。

[0120] 下層触媒層スラリーは、上記の本発明の排ガス浄化触媒装置の下層触媒層に含まれる材料の他に、溶媒及びバインダーを含んでよい。

[0121] 溶媒の例は、特に限定されないが、例えば水やイオン交換水でよい。また、バインダーの例は、特に限定されないが、アルミナバインダーでよい。

[0122] 下層触媒層スラリーを塗工する方法の例は、特に限定されないが、ウォッシュコート法でよい。

[0123] (下層触媒層スラリー層の乾燥等)

下層触媒層スラリー層を乾燥する温度、時間、及び雰囲気は、特に限定されない。乾燥する温度は、例えば、70℃以上、75℃以上、80℃以上、又は90℃以上でよく、150℃以下、140℃以下、130℃以下、又は120℃以下でよい。乾燥する時間は、例えば、1時間以上、2時間以上、

3時間以上、又は4時間以上でよく、12時間以下、10時間以下、8時間以下、又は6時間以下でよい。乾燥する雰囲気は、例えば、大気雰囲気でよい。

[0124] 下層触媒層スラリー層を焼成する温度、時間、及び雰囲気は、特に限定されない。焼成する温度は、例えば、300℃以上、400℃以上、又は500℃以上でよく、1000℃以下、900℃以下、800℃以下、又は700℃以下でよい。焼成する時間は、例えば、1時間以上、2時間以上、3時間以上、又は4時間以上でよく、12時間以下、10時間以下、8時間以下、又は6時間以下でよい。焼成する雰囲気は、例えば、大気雰囲気でよい。

[0125] 〈上層触媒層を形成する工程〉

(上層触媒層スラリーの調製及び塗工、並びにその層の乾燥等)

上層触媒層を形成する工程では、上層触媒層スラリーを調製する操作を含んでよい。

[0126] 上層触媒層スラリーの調製及び塗工、並びにその層の乾燥等に関して、上記の下層触媒層スラリーの調製及び塗工、並びにその層の乾燥等の記載を参照することができる。

[0127] 〈上層触媒層の表面にPd-Rh複合金属微粒子を担持する工程〉

上層触媒層の表面にPd-Rh複合金属微粒子を担持する工程では、Pdイオン及びRhイオンを含む溶液を調製する操作を含んでよい。また、Pdイオン及びRhイオンを含む溶液の調製方法は、上記の「排ガス浄化触媒の製造方法」の項目を参照されたい。

[0128] この溶液を上層触媒層の表面に塗工して乾燥及び焼成する。乾燥や焼成する条件については、下層触媒層スラリー層を乾燥及び焼成する条件を採用することができる。

[0129] 《排ガス浄化方法》

排ガスを浄化する本発明の方法は、ストイキ雰囲気において、上記の本発明の排ガス浄化触媒に、HC、CO、及びNO_xを含有している排ガスを接触させ、それによってHC及びCOを酸化し、かつNO_xを還元して浄化する

る。

[0130] 本発明の方法を、ストイキ雰囲気稼働する内燃機関に適用することが好ましい。ストイキ雰囲気では、還元剤としてのHC及びCOと酸化剤としてのNO_xとが理論当量比で反応し、これらをH₂O、CO₂、及びN₂に転化することができる。

[0131] 本発明の排ガス浄化触媒に、ストイキ雰囲気において、排ガスを接触させる方法は、任意選択的な方法でよい。

[0132] 排ガスを浄化する本発明の方法に関して、上記の本発明の排ガス浄化触媒の記載、及び上記の排ガス浄化触媒の製造方法の記載を参照することができる。

[0133] 以下に示す実施例を参照して本発明をさらに詳しく説明するが、本発明の範囲は、これらの実施例によって限定されるものでないことは言うまでもない。

実施例

[0134] 《実施例3：共沈法》

〈混合溶液調製工程〉

31. 25gの硝酸Pd溶液（Pdの質量に換算して5g、株式会社キャタラー）をビーカーに投入した。更に9.28gの硝酸Rh溶液（Rhの質量に換算して0.26g、株式会社キャタラー）をこのビーカーに投入した。これら2種類の硝酸金属溶液を混合して調製した混合溶液を更に1時間以上にわたって攪拌した。次に、この混合溶液のpHが10以上となるように、15質量%のTMAH溶液（和光純薬工業株式会社）を、この混合溶液に添加した。その後、合計金属濃度が3質量%になるように、純水で混合溶液の濃度を調整した。

[0135] なお、5gのPdは、0.0470モルに相当し、かつ0.26gのRhは、0.0025モルに相当する。すなわち、上記の混合溶液中のPd及びRhのモル比は、95：5に相当する。

[0136] 〈触媒前駆体スラリー調製工程〉

上記混合溶液の5.7質量% (0.3g/5.26g) を測りとった。換言すれば、Pd及びRhの合計金属質量が0.3gとなるように、混合溶液の一部を測りとった。さらに、この測りとった混合溶液に、担体粒子としての ZrO_2-CeO_2 複合酸化物担体30gを添加して30分間にわたって混合し、これによって触媒前駆体スラリーを調製した。なお、当該複合酸化物担体中の ZrO_2 と CeO_2 の間の比は、70:30であった。

[0137] 〈排ガス浄化触媒調製工程〉

上記触媒前駆体スラリーを100℃で1晩にわたって乾燥して固形物を生成した。この固形物を乳鉢で粉碎して500℃で3時間にわたって焼成し、これによって焼成物を得た。

[0138] この焼成物を1ton/cm²でプレスして固形物を形成し、この固形物をふるいの中に入れ、かつ乳鉢で叩いて1.0mm~1.7mm径のペレット形状を有する実施例3の排ガス浄化触媒を得た。

[0139] 《比較例1、実施例1及び2、並びに参考例：共沈法》

混合溶液調製工程において、混合溶液中のPd及びRhのモル比が、100:0、99:1、97:3、及び93:7であるように混合溶液を調製したことを除き、それぞれ比較例1、実施例1及び2、並びに参考例の排ガス浄化触媒を、実施例3と同様にして得た。

[0140] 《比較例2：共含浸法》

混合溶液調製工程において、TMAH溶液を用いなかったことを除き、比較例2の排ガス浄化触媒を、実施例3と同様にして得た。

[0141] 上記各例の排ガス浄化触媒に関して、その製法、並びにそこに含有されているPd及びRhのモル比（「Pd:Rh（モル比）」としても言及される）を、下記の表1に示している。

[0142]

[表1]

表 1

	製法	Pd:Rh(モル比)
比較例 1	共沈法	100 : 0
実施例 1	共沈法	99 : 1
実施例 2	共沈法	97 : 3
実施例 3	共沈法	95 : 5
参考例	共沈法	93 : 7
比較例 2	共含浸法	95 : 5

[0143] 《評価 1》

実施例 1～3、比較例 1 及び 2、並びに参考例の排ガス浄化触媒に関して、熱耐久試験を実施し、かつ XRD 分析を行い、X 線回折パターンの評価、複合度合の評価、及び平均粒径の評価と；排ガス浄化能の評価とを行った。

[0144] 〈熱耐久試験〉

上記各例の排ガス浄化触媒を 4 g ずつ採取し、試料として用いた。熱耐久試験の工程は、下記 (1)～(5) のとおりである：

(1) ガス流速 10 L/min の N₂ 雰囲気にて試料を置き、常温から 1050 °C まで試料を加熱した；

(2) 雰囲気を混合気体 R に変更し、この混合気体 R を 10 L/min の流速で 2 分間にわたり、試料に曝した；

(3) 雰囲気を混合気体 L に変更し、この混合気体 L を 10 L/min の流速で 2 分間にわたり、試料に曝した；

(4) その後、(2) 及び (3) の工程を交互に繰り返し、(2) 及び (3) の工程の回数が総計で、151 回となった。すなわち、(2) 及び (3) の工程を合計時間にして 302 分間行った。この操作は (2) の工程で終わるようにした。；

(5) その後、N₂ 雰囲気に切り替え、試料の温度を 1050 °C から常温まで冷ました。

[0145] なお、混合気体 R (リッチ) を構成する成分は、CO : 1%、H₂O : 3%、及び N₂ バランスであり、混合気体 L (リーン) を構成する成分は、O₂ :

5%、 H_2O : 3%、及び N_2 バランスであった。熱耐久試験に関して時間 t と温度 $^{\circ}C$ との関係を図2に示している。

[0146] 〈X線回折パターンの評価〉

上記の各例の排ガス浄化触媒を、X線回折(XRD)法によって測定した。この測定を、X線回折装置(株式会社リガク、型式:RINT2000)で行った。結果を図3に示している。

[0147] なお、XRD分析の測定条件は、下記のとおりである。

測定モードはFT(Fixed Time)モード、X線源は $CuK\alpha$ (λ :1.5403Å);ステップ幅は0.01deg;計数時間は3.0sec;発散スリット(DS)は2/3deg;散乱スリット(SS)は2/3deg;受光スリット(RS)は0.5mm;管電圧は50kV;かつ管電流は300mAである。

[0148] 図3は、実施例1~3、比較例1及び2、並びに参考例の排ガス浄化触媒のX線回折パターンを示す図である。図3中には、Pd(111)単結晶の結晶格子面を回折面とする場合に、この回折面のピーク位置を示す縦線が、記載されている。Pd微粒子のみを含有している比較例1のピーク位置は、かかる回折面のピーク位置に等しい。比較例1のピーク位置と比較して、実施例1~3、比較例2、並びに参考例のピーク位置は、高角度側にシフトしていることが分かる。これは、これらの例の排ガス浄化触媒に、Pd及びRhが含有されていることを示している。これら実施例1~3、比較例2、並びに参考例の排ガス浄化触媒の複合度合は、ピーク位置のみならず、組成比も考慮して判断される。

[0149] 〈複合度合の評価〉

Pd(111)単結晶の格子定数3.890105Å、及びRh(111)単結晶の格子定数3.804646Å、並びにPd及びRhの平均割合(A)の関係から、ヴェガード則に基づいて、下記の式(1)を導出した。さらに、この式(1)のAに、実施例1~3、比較例1及び2、並びに参考例に関するPd及びRhの原子総数に対するRhの原子総数の平均割合を代入

し、これによって各例の理論格子定数B (Å) を算出した。

$$B = -8.5459 \times 10^{-2} \times A + 3.890105 \quad (1)$$

[式中、Aは上記平均割合Aである。]

[0150] また、上記のXRDの分析から、実施例1～3、比較例1及び2、並びに参考例の排ガス浄化触媒の実測格子定数を算出した。具体的には、X線波長(1.5403 Å)、Pdのミラー指数(111)、及びかかるミラー指数を有している結晶格子面を回折面とする場合のピーク位置(2θ)の半値を、下記の式(11)に代入することによって、実測格子定数C (Å) を算出した。

$$C = \lambda \times (h^2 + k^2 + l^2)^{1/2} / (2 \sin \theta) \quad (11)$$

[式中、

λは上記X線波長であり、

h、k、及びlは、上記ミラー指数であり、

θは、上記回折角2θの半分である。]

[0151] 上記各例の排ガス浄化触媒に関して、その製法、そこに含有されているPd及びRhのモル比(「Pd:Rh(モル比)」としても言及される)、Rh/(Pd+Rh)(原子%)、ピーク位置2θ、2θの半値、理論格子定数B(Å)、実測格子定数C(Å)、並びに差の絶対値(|B-C|)を、下記の表2に示している。また、各例の排ガス浄化触媒に関して、Rh/(Pd+Rh)(原子%)と、格子定数との関係を図4に示している。

[0152] [表2]

表2

	比較例1	実施例1	実施例2	実施例3	参考例	比較例2
製法	共沈法	共沈法	共沈法	共沈法	共沈法	共含浸法
Pd:Rh(モル比)	100:0	99:1	97:3	95:5	93:7	95:5
Rh/(Pd+Rh)(原子%)	0	1	3	5	7	5
ピーク位置2θ	40.093	40.120	40.143	40.165	40.157	40.137
2θの半値	20.0465	20.0600	20.0715	20.0825	20.0785	20.0685
理論格子定数B(Å)	3.890105	3.889250	3.887541	3.885832	3.884123	3.885832
実測格子定数C(Å)	3.891501	3.888989	3.886853	3.884812	3.885554	3.887410
絶対値(B-C)	1.396×10 ⁻³	0.261×10 ⁻³	0.688×10 ⁻³	1.020×10 ⁻³	1.431×10 ⁻³	1.578×10 ⁻³

[0153] 上記したように、理論格子定数Bと実測格子定数Cとの間の差の絶対値が小さいほど、Pd及びRhが互いに固溶している度合いが高い。したがって、表2からは、実施例1 (0.261×10^{-3})の複合度合いが最も高く、比較例2 (1.578×10^{-3})の複合度合いが最も低いことが分かる。すなわち、実施例1では、多数の複合金属微粒子が高い固溶度で形成されていてよい。しかしながら、比較例2では、複数の微粒子が、Pd微粒子、及びRh微粒子として別々に形成されている可能性が高く、かつ複合金属微粒子が形成されているとしても、一つ一つの複合金属微粒子において、Pd及びRhが固溶している部分の割合が低く、Pd及びRhが、それぞれ単独で存在している部分の割合が高くてよい。

[0154] 図4中の各プロット点は、上記の各例の排ガス浄化触媒に対応し、また、斜線は、上記の式(1)を示している。すなわち、プロット点がこの斜線に近いほど、このプロット点に対応する例の微粒子の複合度合いが高いことを示している。

[0155] 〈平均粒径の評価〉

また、各例の排ガス浄化触媒のXRD分析の結果から、シェラー (Scherrer) の式を用いて、熱耐久試験後の微粒子の粒径 (nm) を求めた。シェラーの式は、下記の式 (V11) で表すことができる：

$$\tau = K \times \lambda / (\beta \times \cos \theta) \quad (V11)$$

[式中、

形状因子：K

X線波長： λ

ピーク全半値幅： β

ブラッグ (Bragg) 角： θ

微粒子の粒径： τ]

[0156] 上記各例の排ガス浄化触媒に関して、その製法、そこに含有されているPd及びRhのモル比 (「Pd：Rh (モル比)」としても言及される)、 $Rh / (Pd + Rh)$ (原子%)、上記のシェラーの式から算出された微粒子

の平均粒径（nm）、理論格子定数B（Å）、実測格子定数C（Å）、並びに差の絶対値（|B-C|）を、下記の表3に示している。また、各例の排ガス浄化触媒に関して、Rh / (Pd+Rh)（原子%）と、微粒子の平均粒径（nm）との関係を、図5に示している。

[0157] [表3]

表3

	比較例1	実施例1	実施例2	実施例3	参考例	比較例2
製法	共沈法	共沈法	共沈法	共沈法	共沈法	共浸法
Pd:Rh(モル比)	100:0	99:1	97:3	95:5	93:7	95:5
Rh/(Pd+Rh)(原子%)	0	1	3	5	7	5
理論格子定数B(Å)	3.890105	3.889250	3.887541	3.885832	3.884123	3.885832
実測格子定数C(Å)	3.891501	3.888989	3.886853	3.884812	3.885554	3.887410
絶対値(B-C)	1.396×10^{-3}	0.261×10^{-3}	0.688×10^{-3}	1.020×10^{-3}	1.431×10^{-3}	1.578×10^{-3}
微粒子の平均粒径(nm)	53.1	52.0	40.3	42.0	54.8	55.8

[0158] 表3及び図5からは、比較例1の平均粒径と比較して、実施例1～3の平均粒径は、より小さいことが分かる。これは、実施例1～3の排ガス浄化触媒が含有している複合金属微粒子では、熱的に安定であり、かつ比較的粒成長し難いRhが、比較的粒成長し易いPdと複合化され、これによって複合金属微粒子の粒成長が抑制されたためと考えられる。

[0159] また、表3及び図5からは、それらのRh / (Pd+Rh)の値が5である実施例3及び比較例2の平均粒径を比較した場合には、実施例3の平均粒径は、比較例2の平均粒径より小さい。さらに、差の絶対値（|B-C|）の値に関して、実施例3の値は、比較例2の値より小さい。したがって、これらの事実に基づけば、組成比が同等である場合には、複合度合が高いほど、平均粒径は小さいことが理解される。

[0160] なお、表3からは、複合度合を示す差の絶対値（|B-C|）に関して、実施例1の値は、実施例2の値より高い一方で、平均粒径に関して、実施例1の値は、実施例2の値より低いことが分かる。この結果は、複合度合の違いではなく、Rhの割合の違いによるものと考えられる。

[0161] また、図5からは、実施例1の平均粒径である52.0nm以下の領域に

において、すなわち、Rh / (Pd + Rh) において0.5原子%以上6.5原子%以下の領域において、粒成長が抑制されていることが理解される。

[0162] <排ガス浄化能の評価>

排ガス浄化能の評価は、実施例1～3、比較例1及び2、並びに参考例の排ガス浄化触媒を、試験ガスに曝したときに、各触媒が浄化したHC及びCOの量（すなわち、H₂O及びCO₂の増加分量）を、FT-IR分析計で計測することにより行った。

[0163] 具体的には、排ガス浄化触媒を3.0g採取して流通式反応装置（flow reactor）にセットし、この触媒に試験ガスを15（L/min）の流量で曝した（SV=200,000h⁻¹）。このとき、触媒の温度を、100℃から500℃まで20（℃/min）の昇温速度で昇温させつつ、触媒の温度（℃）に対するHC及びCOの浄化率（%）を記録した。結果を表4及び図6に示している。

[0164] [表4]

表4

	比較例1	実施例1	実施例2	実施例3	参考例	比較例2
製法	共沈法	共沈法	共沈法	共沈法	共沈法	共含浸法
Pd:Rh(モル比)	100:0	99:1	97:3	95:5	93:7	95:5
Rh/(Pd+Rh)(原子%)	0	1	3	5	7	5
絶対値(B-C)	1.396×10 ⁻³	0.261×10 ⁻³	0.688×10 ⁻³	1.020×10 ⁻³	1.431×10 ⁻³	1.578×10 ⁻³
微粒子の平均粒径(nm)	53.1	52.0	40.3	42.0	54.8	55.8
500℃でのHC浄化率(%)	89.1	90.0	92.5	93.1	90.3	89.5
500℃でのCO浄化率(%)	82.1	83.6	87.6	88.7	84.1	83.5

[0165] なお、試験ガスを構成する成分は、CO:0.65vol%、CO₂:10.00vol%、C₃H₆:3000ppmC(1000ppm)、NO:1500ppm、O₂:0.70vol%、H₂O:3.00vol%、及びN₂バランスであった。

[0166] 図6は、実施例1～3、比較例1及び2、並びに参考例の排ガス浄化触媒に関して、500℃におけるHC及びCOの浄化率（%）を示している。図6からは、比較例1及び2のHCの浄化率と比較して、実施例1～3及び参

考例のHC浄化率は、より高いことが分かる。また、COの浄化率についても同じことがいえる。

[0167] さらに、図6からは、それらの $R_h / (P_d + R_h)$ の値が5である実施例3及び比較例2のHCの浄化率を比較した場合には、実施例3の値が、比較例2の値より高い。これは、実施例3の排ガス浄化触媒に含有されている複合金属微粒子の平均粒径が、比較例2より小さいためと考えられる。また、COの浄化率についても同じことがいえる。なお、一般的に、微粒子の粒径が小さい場合には、比表面積が増加するのに伴い、活性点数が増加し、これによって排ガス浄化能が向上することを、留意されたい。

[0168] 《評価2》

実施例3及び比較例1の排ガス浄化触媒に関して、熱耐久試験の524D後の粒径を評価した。この評価は、具体的には、熱耐久試験前後における実施例3及び比較例1の排ガス浄化触媒に含有されている微粒子に関して、透過電子顕微鏡(TEM)を用いて微粒子を撮影し、このTEM像中の微粒子の円相当径(Heywood径)を測定することによって、行った。結果を下記の表5及び図7に示している。

[0169]

[表5]

表 5

測定点	耐久試験前		耐久試験後	
	比較例 1 粒径 (nm)	実施例 3 粒径 (nm)	比較例 1 粒径 (nm)	実施例 3 粒径 (nm)
1	2.45	2.65	149.00	103.40
2	2.70	2.30	128.85	112.35
3	3.45	3.35	119.00	25.90
4	4.20	4.35	97.85	73.45
5	2.80	2.35	68.80	88.30
6	-	-	55.70	74.10
7	-	-	95.75	88.50
8	-	-	85.80	92.70
9	-	-	54.05	99.45
10	-	-	39.15	9.65
11	-	-	26.50	38.40
12	-	-	39.20	26.90
13	-	-	14.15	15.90
14	-	-	8.45	9.45
15	-	-	17.85	13.30
16	-	-	8.65	6.65
17	-	-	24.75	7.85
18	-	-	10.20	12.50
19	-	-	10.55	17.80
20	-	-	49.50	39.20
平均	3.12	3.00	55.1875	47.7875

[0170] 図 7 (a) は、熱耐久試験後の比較例 1 の排ガス浄化触媒の透過電子顕微鏡 (TEM) 像であり、図 7 (b) は、熱耐久試験後の実施例 3 の排ガス浄化触媒の TEM 像である。表 5 の比較例 1 及び実施例 3 の測定点 1 の粒径は、それぞれこの図 7 (a) 及び (b) で測定した微粒子の粒径である。

[0171] 表 5 からは、耐久試験前の比較例 1 及び実施例 3 の平均粒径が、約 3 nm であることが分かる。また、表 5 からは、耐久試験後の比較例 1 の平均粒径は 55.1875 nm であり、耐久試験前のものと比較して、粒成長率は、1768.8% であることが理解される。さらに、表 5 からは、耐久試験後の実施例 3 の平均粒径は 47.7875 nm であり、耐久試験前のものと比較して、粒成長率は、1592.9% であることが理解される。すなわち、実施例 3 の粒成長率は、比較例 1 と比較してより小さい。

[0172] これらの事実からも、実施例3の排ガス浄化触媒では、熱的に安定であり、かつ比較的粒成長し難いRhが、比較的粒成長し易いPdと複合化され、これによって複合金属微粒子の粒成長が抑制されたことが、示唆される。

[0173] 《実施例A1～A8及び比較例A1～A7》

以下では、基材、下層触媒層、及び上層触媒層が、この順で形成されている実施例A1～A8及び比較例A1～A7の排ガス浄化触媒装置を作製してその評価を行い、高温条件下において、複合金属微粒子を適用する最適な位置やその量等を検討している。

[0174] また、以下で単位「g/L」とは、基材の体積1Lあたりに担持されている材料の質量(g)を意味する。例えば、Rh金属微粒子0.2g/Lとは、基材の体積1LあたりのRh金属微粒子が0.2gであることを意味している。

[0175] 《準備》

・担体粒子1 (La-A1複合酸化物)

4質量%-La₂O₃添加Al₂O₃複合酸化物 (Sasol製)

・担体粒子2 (LaY-ACZ複合酸化物)

4質量%-La₂O₃及び4質量%-Y₂O₃添加30質量%-Al₂O₃、27質量%-CeO₂、及び35質量%-ZrO₂複合酸化物 (Solvay製)

・担体粒子3 (NdLaY-ACZ複合酸化物)

2質量%-Nd₂O₃、2質量%-La₂O₃、及び2質量%-Y₂O₃添加30質量%-Al₂O₃、20質量%-CeO₂、及び44質量%-ZrO₂複合酸化物 (第一稀元素化学工業製)

・Pd-Rh混合溶液

実施例3の「混合溶液調製工程」で作製したPd-Rh混合溶液 (Pd : Rh = 95 : 5)

・基材

875cc、600セル、及び2.0ミルのコーゼライト製ハニカム基

材

[0176] 《比較例 A 1》

〈下層触媒層の調製〉

担体粒子 1、担体粒子 2、硫酸バリウム、及び Al_2O_3 系バインダーを、攪拌されている状態の蒸留水に添加し、これによって、下層触媒層スラリーを調製した。次に、当該スラリーをコーゼライト製ハニカム基材（材料 5）に流し込み、これにブローアを適用して過剰分のスラリーを吹き飛ばし、これによって、基材に、下層触媒層スラリーをコーティングした。コーティング量を、コーゼライト製ハニカム基材 1 L あたり、担体粒子 1 : 40 g、担体粒子 2 : 45 g、硫酸バリウム : 5 g、及び Al_2O_3 系バインダー : 5 g となるように調整した。

[0177] この下層触媒層スラリーがコーティングされている基材を、 $120^\circ C$ で 2 時間にわたって乾燥し、かつ $500^\circ C$ で 2 時間にわたって焼成した。これによって、下層触媒層が形成されているコーゼライト製ハニカム基材を調製した。

[0178] 〈上層触媒層の調製〉

硝酸 Rh 溶液に担体粒子 3 を含浸することによって、Rh 担持担体粒子 3 を調製した。この Rh 担持担体粒子 3、担体粒子 1、担体粒子 2、及び Al_2O_3 系バインダーを、攪拌されている状態の蒸留水に添加し、これによって、上層触媒層スラリーを調製した。次に、当該スラリーを、先の下層触媒層が形成されているコーゼライト製ハニカム基材に流し込み、これにブローアを適用して過剰分のスラリーを吹き飛ばし、これによって、基材に、上層触媒層スラリーをコーティングした。コーティング量を、コーゼライト製ハニカム基材 1 L あたり、担体粒子 1 : 63 g、担体粒子 2 : 38 g、及び Rh 担持担体粒子 3 : 72 g (Rh 0.2 g) となるように調整した。

[0179] この上層触媒層スラリーがコーティングされている基材を、 $120^\circ C$ で 2 時間にわたって乾燥し、かつ $500^\circ C$ で 2 時間にわたって焼成した。これによって、上層触媒層及び下層触媒層が形成されているコーゼライト製ハニカ

ム基材、すなわち、比較例 A 1 の排ガス浄化触媒装置を調製した。

[0180] 以下では、実施例 A 1 ~ A 8、及び比較例 A 2 ~ A 7 の排ガス浄化触媒装置の製造工程と、比較例 A 1 の排ガス浄化触媒装置の製造工程との違いを記載している。製造で用いた材料の量の詳細は、下記の表 6 ~ 8 を参照されたい。

[0181] 《実施例 A 1》

比較例 A 1 の「上層触媒層の調製」において、Pd-Rh 混合溶液を担体粒子 2 に含浸及び焼成したことを除き、実施例 A 1 の排ガス浄化触媒装置を、比較例 A 1 と同様にして調製した。

[0182] 《実施例 A 2 ~ A 6》

比較例 A 1 の排ガス浄化触媒装置の上層触媒層の表面に Pd-Rh 混合溶液を含浸及び焼成することにより、実施例 A 2 ~ A 6 の排ガス浄化触媒装置を調製した。具体的には、Pd-Rh 混合溶液を含浸し、さらに比較例 A 1 の排ガス浄化触媒装置を、120°C で 2 時間にわたって乾燥し、かつ 500°C で 2 時間にわたって焼成した。

[0183] 実施例 A 2 ~ A 6 の排ガス浄化触媒装置では、担持した Pd-Rh 複合金属微粒子の量に違いがある。

[0184] 《比較例 A 2 ~ A 6》

比較例 A 1 の排ガス浄化触媒装置の上層触媒層の表面に硝酸 Pd 溶液を含浸することにより、比較例 A 2 ~ A 6 の排ガス浄化触媒装置を調製した。具体的には、比較例 A 1 の排ガス浄化触媒装置にさらに硝酸 Pd 溶液を含浸し、120°C で 2 時間にわたって乾燥し、かつ 500°C で 2 時間にわたって焼成した。

[0185] 比較例 A 2 ~ A 6 の排ガス浄化触媒装置では、担持した Pd 金属微粒子の量に違いがある。

[0186] 《比較例 A 7》

比較例 A 1 の排ガス浄化触媒装置の上層触媒層の表面に硝酸 Pd 溶液及び硝酸 Rh 溶液を含浸及び焼成することにより、比較例 A 7 の排ガス浄化触媒

装置を調製した。具体的には、比較例 A 1 の排ガス浄化触媒装置にさらに硝酸 P d 溶液を含浸し、120℃で2時間にわたって乾燥し、さらに、この排ガス浄化触媒装置の上層触媒層の表面に硝酸 R h 溶液を含浸し、これを120℃で2時間にわたって乾燥し、かつ500℃で2時間にわたって焼成した。

[0187] 《実施例 A 7》

比較例 A 1 の「下層触媒層の調製」において、P d - R h 混合溶液を担体粒子 2 に含浸したことを除き、比較例 A 1 と同様にして、実施例 A 7 の排ガス浄化触媒装置を調製した。

[0188] 《実施例 A 8》

比較例 A 1 の排ガス浄化触媒装置の上層触媒層の表面に P d - R h 混合溶液を含浸及び焼成することにより、実施例 A 8 の排ガス浄化触媒装置を調製した。具体的には、p H を調整した P d - R h 混合溶液を用いた。この混合溶液の p H を調整することにより、P d - R h 複合水酸化物等の吸着性が低下し、結果として、当該複合水酸化物を担持する深さを実施例 A 3 のものより深くすることができる。なお、かかる深さとは、上層触媒層の表面から積層方向への深さを意味している。

[0189] 実施例 A 1 ~ A 8 及び比較例 A 1 ~ A 7 の排ガス浄化触媒装置の構成を、下記の表 6 ~ 8 に示している。なお、これらの例の排ガス浄化触媒装置では、R h の全量を、0.2 g / L となるように調整してある。

[0190]

[表6]

表 6

		実施例 A 1						実施例 A 2						実施例 A 3						実施例 A 4						実施例 A 5						実施例 A 6						
上層触媒 (表面)	触媒金属	Pd金属微粒子	Pd(g/L)	—					Pd(g/L)	—					Pd(g/L)	—					Pd(g/L)	—					Pd(g/L)	—					Pd(g/L)	—				
		Rh金属微粒子	Rh(g/L)	—					Rh(g/L)	—					Rh(g/L)	—					Rh(g/L)	—					Rh(g/L)	—					Rh(g/L)	—				
上層触媒層		Pd-Rh複合金属微粒子	Pd(g/L)	0.100					Pd(g/L)	0.240					Pd(g/L)	0.500					Pd(g/L)	0.800					Pd(g/L)	1.050										
			Rh(g/L)	0.005					Rh(g/L)	0.013					Rh(g/L)	0.026					Rh(g/L)	0.042					Rh(g/L)	0.055										
		担体粒子1	La-AI複合酸化物(g/L)	63.000						La-AI複合酸化物(g/L)	63.000						La-AI複合酸化物(g/L)	63.000						La-AI複合酸化物(g/L)	63.000													
		担体粒子2 及び 触媒金属	LaY-ACZ複合酸化物(g/L)	37.747						LaY-ACZ複合酸化物(g/L)	38.000						LaY-ACZ複合酸化物(g/L)	38.000						LaY-ACZ複合酸化物(g/L)	38.000													
			Pd金属微粒子	Pd(g/L)	—					Pd(g/L)	—					Pd(g/L)	—					Pd(g/L)	—					Pd(g/L)	—									
			Pd-Rh複合金属微粒子	Pd(g/L)	0.240					Pd(g/L)	—					Pd(g/L)	—					Pd(g/L)	—					Pd(g/L)	—									
下層触媒層	担体粒子3 及び 触媒金属	Rh金属微粒子	Rh(g/L)	0.013					Rh(g/L)	—					Rh(g/L)	—					Rh(g/L)	—					Rh(g/L)	—										
		NdLaY-ACZ複合酸化物(g/L)	71.813						NdLaY-ACZ複合酸化物(g/L)	71.813						NdLaY-ACZ複合酸化物(g/L)	71.826						NdLaY-ACZ複合酸化物(g/L)	71.842						NdLaY-ACZ複合酸化物(g/L)	71.855							
基材	担体粒子1	La-AI複合酸化物(g/L)	40.000						La-AI複合酸化物(g/L)	40.000						La-AI複合酸化物(g/L)	40.000						La-AI複合酸化物(g/L)	40.000														
	担体粒子2 及び 触媒金属	LaY-ACZ複合酸化物(g/L)	45.000						LaY-ACZ複合酸化物(g/L)	45.000						LaY-ACZ複合酸化物(g/L)	45.000						LaY-ACZ複合酸化物(g/L)	45.000														
		Pd金属微粒子	Pd(g/L)	—					Pd(g/L)	—					Pd(g/L)	—					Pd(g/L)	—					Pd(g/L)	—										
			Pd-Rh複合金属微粒子	Pd(g/L)	—					Pd(g/L)	—					Pd(g/L)	—					Pd(g/L)	—					Pd(g/L)	—									
			Rh(g/L)	—					Rh(g/L)	—					Rh(g/L)	—					Rh(g/L)	—					Rh(g/L)	—										
		シントリリング 抑制剤	硫酸バリウム(g/L)	5.000						硫酸バリウム(g/L)	5.000						硫酸バリウム(g/L)	5.000						硫酸バリウム(g/L)	5.000													
	バインダー	Al ₂ O ₃ 系バインダー(g/L)	5.000						Al ₂ O ₃ 系バインダー(g/L)	5.000						Al ₂ O ₃ 系バインダー(g/L)	5.000						Al ₂ O ₃ 系バインダー(g/L)	5.000														
		コーゼライト製ハニカム基材 875cc、600セル、及び2.0ミル																																				

[表7]

表7

上層触媒層 (表面)		実施例 A 7		実施例 A 8		
触媒金属	Pd 金属微粒子	Pd (g/L)	—	—	—	
	Rh 金属微粒子	Rh (g/L)	—	—	—	
	Pd-Rh 複合金属微粒子	Pd (g/L)	—	0.240	—	
		Rh (g/L)	—	0.013	—	
上層触媒層	担体粒子 1	La-Al 複合酸化物 (g/L)	63.000	63.000	63.000	
	担体粒子 2 及び 触媒金属	LaY-ACZ 複合酸化物 (g/L)	38.000	38.000	38.000	
		Pd 金属微粒子	Pd (g/L)	—	—	—
	担体粒子 3 及び 触媒金属	Pd-Rh 複合金属微粒子	Pd (g/L)	—	—	—
			Rh (g/L)	—	—	—
		NdLaY-ACZ 複合酸化物 (g/L)	71.813	71.813	71.813	71.813
	Rh 金属微粒子	Rh (g/L)	0.187	0.187	0.187	
下層触媒層	担体粒子 1	La-Al 複合酸化物 (g/L)	40.000	40.000	40.000	
	担体粒子 2 及び 触媒金属	LaY-ACZ 複合酸化物 (g/L)	44.747	44.747	45.000	
		Pd 金属微粒子	Pd (g/L)	—	—	—
	シントリング 抑制剤	Pd-Rh 複合金属微粒子	Pd (g/L)	0.240	—	—
			Rh (g/L)	0.013	—	—
	バインダー	硫酸バリウム (g/L)	5.000	5.000	5.000	5.000
基材	Al ₂ O ₃ 系バインダー (g/L)	5.000	5.000	5.000	5.000	
	コーゼライト製ハニカム基材 875cc、600セル、及び2.0ミル					

[0192]

[表8]

表 8

層	担体/触媒金属	比較例 A 1		比較例 A 2		比較例 A 3		比較例 A 4		比較例 A 5		比較例 A 6		比較例 A 7	
		Pd (g/L)	Rh (g/L)	Pd (g/L)	Rh (g/L)	Pd (g/L)	Rh (g/L)	Pd (g/L)	Rh (g/L)	Pd (g/L)	Rh (g/L)	Pd (g/L)	Rh (g/L)	Pd (g/L)	Rh (g/L)
上層 触媒層 (表面)	Pd 金属微粒子	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	Rh 金属微粒子	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	Pd-Rh 複合金属微粒子	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
上層 触媒層	担体粒子 1	63.000	63.000	63.000	63.000	63.000	63.000	63.000	63.000	63.000	63.000	63.000	63.000	63.000	63.000
	担体粒子 2 及び 触媒金属	38.000	38.000	38.000	38.000	38.000	38.000	38.000	38.000	38.000	38.000	38.000	38.000	38.000	38.000
	担体粒子 3 及び 触媒金属	71.800	71.800	71.800	71.800	71.800	71.800	71.800	71.800	71.800	71.800	71.800	71.800	71.800	71.813
	La-AI 複合酸化物 (g/L)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	Pd 金属微粒子	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	Pd-Rh 複合金属微粒子	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
下層 触媒層	NdLaY-ACZ 複合酸化物 (g/L)	71.800	71.800	71.800	71.800	71.800	71.800	71.800	71.800	71.800	71.800	71.800	71.800	71.800	71.817
	Rh 金属微粒子	0.200	0.200	0.200	0.200	0.200	0.200	0.200	0.200	0.200	0.200	0.200	0.200	0.200	0.187
	La-AI 複合酸化物 (g/L)	40.000	40.000	40.000	40.000	40.000	40.000	40.000	40.000	40.000	40.000	40.000	40.000	40.000	40.000
	LaY-ACZ 複合酸化物 (g/L)	45.000	45.000	45.000	45.000	45.000	45.000	45.000	45.000	45.000	45.000	45.000	45.000	45.000	45.000
	Pd 金属微粒子	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	Pd-Rh 複合金属微粒子	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
シタリング 抑制剤	硫酸バリウム (g/L)	5.000	5.000	5.000	5.000	5.000	5.000	5.000	5.000	5.000	5.000	5.000	5.000	5.000	5.000
	Al ₂ O ₃ 系バインダー (g/L)	5.000	5.000	5.000	5.000	5.000	5.000	5.000	5.000	5.000	5.000	5.000	5.000	5.000	5.000
	コーゼライト製ハニカム基材 875cc、600セル、及び2.0ミル	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

[0193] また、実施例 A 1、A 3、及び A 7、並びに比較例 A 1、A 3、及び A 7 の排ガス浄化触媒装置の構成を、下記の表 9 に簡略化して示している。具体

的には、表9では、触媒金属の添加位置、添加量、及び触媒金属の状態のみを示している。

[0194] [表9]

表 9
触媒金属の添加位置

	下層触媒層				上層触媒層				上層触媒層の表面			
	Pd (g/L)	Rh (g/L)	状態		Pd (g/L)	Rh (g/L)	状態		Pd (g/L)	Rh (g/L)	状態	
比較例 A 1	—	—	—		—	0.200	単体微粒子		—	—	—	
実施例 A 1	—	—	—		—	—	—		—	—	—	
実施例 A 1	—	—	—		0.240	0.013	複合微粒子		—	—	—	
実施例 A 3	—	—	—		—	0.187	単体微粒子		—	—	—	
実施例 A 3	—	—	—		—	0.187	単体微粒子		0.240	0.013	複合微粒子	
比較例 A 3	—	—	—		—	—	—		—	—	—	
比較例 A 3	—	—	—		—	0.200	単体微粒子		0.240	—	—	単体微粒子
比較例 A 7	—	—	—		—	—	—		—	—	—	
比較例 A 7	—	—	—		—	0.187	単体微粒子		0.240	—	—	物理混合
実施例 A 7	0.240	0.013	複合微粒子		—	—	—		—	0.013	—	
実施例 A 7	—	—	—		—	0.187	単体微粒子		—	—	—	

[0195] なお、表9中の上層触媒層において、Rh (g/L) が、0.200又は0.187であるものは、担体粒子2ではなく、担体粒子3に担持されているものであることに留意されたい。

[0196] また、表9において、「単体微粒子」は、Pd又はRhの単一元素の金属微粒子が担体粒子に担持された状態を意味し、「複合微粒子」は、Pd及びRhの複合金属微粒子が担体粒子に担持された状態を意味し、「物理混合」は、Pdの単一元素の金属微粒子と、Rhの単一元素の金属微粒子とが、混在している状態を意味している。

[0197] 《評価3》

各例の排ガス浄化触媒装置に関して、耐久試験を行った後に、一般的には拡散律速となる500℃での全炭化水素 (THC: Total Hydrocarbons) 浄化率を測定した。また、実施例A1、A3、及びA8の排ガス浄化触媒装置の断面のEPMA像を撮影し、Pd元素の分布を評価した。

[0198] 〈耐久試験〉

耐久試験は、各例の排ガス浄化触媒装置をV型8気筒エンジンの排気系にそれぞれ装着し、触媒床温950℃で50時間にわたって、ストイキ及びリーンの雰囲気各排ガスを所定の比率(3:1)の時間で流通させ、これを1サイクルとし、このサイクルを繰り返すことにより、行った。

[0199] 〈500℃でのTHC浄化率測定〉

耐久試験後、空燃比(A/F)14.4の弱リッチの排ガスを、各例の排ガス浄化触媒装置に供給し、500℃でのTHC%浄化率を測定した。なお、測定装置としては、装置名:HORIBA MOTOR EXHAUST GAS ANALYZER、型式:MEXA-7500を用い、排ガスの流速(Ga)は、35g/sであった。

[0200] 500℃でのTHC浄化率測定の結果を図10及び11に示している。

[0201] 図10は、実施例A1、A3、及びA7、並びに比較例A1、A3、及びA7の排ガス浄化触媒装置に関して、500℃でのTHC浄化率(%)を示

す図である。

[0202] (Pd-Rh複合金属微粒子のTHC浄化率の検討)

図10からは、Pd-Rh複合金属微粒子を下層触媒層に含む実施例A7の、500℃でのTHC浄化率が、当該複合金属微粒子を含まない比較例A1のものより、より高いことが分かる。これは、粒成長し難いPd-Rh複合金属微粒子を含む実施例A7の排ガス浄化触媒装置が、効率的にTHCを浄化したことを示している。

[0203] (より高い500℃でのTHC浄化率を達成可能なPd-Rh複合金属微粒子の添加位置の検討：下層触媒層、上層触媒層、及び上層触媒層の表面)

また、表9からは、実施例A7ではPd-Rh複合金属微粒子を下層触媒層に含み、実施例A1ではこれを上層触媒層に含み、かつ実施例A3ではこれを上層触媒層の表面に含むことが分かる。さらに、これら実施例A7、A1、及びA3の間で500℃でのTHC浄化率を比較した場合には、実施例A3の500℃でのTHC浄化率がより高いことが、図10から分かる。

[0204] これは、拡散律速が達成されるような高温の条件においては、排ガスとの接触頻度が最も高い上層触媒層の表面にPd-Rh複合金属微粒子が高濃度で含まれていることによって、より高いTHC浄化率を達成できたことを示している。

[0205] (Pd-Rh複合金属微粒子、Pd金属微粒子、又はPd金属微粒子及びRh金属微粒子の混在物を含む上層触媒層の表面における500℃でのTHC浄化率の検討)

また、表9からは、実施例A3では上層触媒層の表面にPd-Rh複合金属微粒子を含み、比較例A3では同層にPd金属微粒子を含み、かつ比較例A7では同層にPd金属微粒子及びRh金属微粒子を混在している状態で含むことが分かる。

[0206] これら実施例A3、比較例A3、及び比較例A7の間で500℃でのTHC浄化率を比較した場合には、実施例A3の500℃でのTHC浄化率がより高いことが、図10から分かる。これは、高温で粒成長し難いPd-Rh

の複合金属微粒子が、Pd金属微粒子や、Pd金属微粒子とRh金属微粒子の物理混合物と比較して、より高い触媒活性を有していることを示している。

[0207] 図11は、実施例A2～A6、及び比較例A1～A6の排ガス浄化触媒装置に関して、最表面におけるPdの添加量（g/L）と500℃でのTHC浄化率（%）との関係を示す図である。

[0208] （上層触媒層の表面におけるPd金属微粒子及びPd-Rh複合金属微粒子の量と500℃でのTHC浄化率との関係の検討）

図11からは、上層触媒層の表面にPd-Rh複合金属微粒子を含有している実施例A2～A6の、500℃でのTHC浄化率が、それぞれ、上層触媒層の表面にPd金属微粒子を含有している比較例A2～A6のものより、より高いことが分かる。これは、高温で粒成長し難いPd-Rhの複合金属微粒子が、Pd金属微粒子と比較して、より高い触媒活性を有していることを示している。なお、実施例A2～A6のPd金属の量は、それぞれ、比較例A2～A6のものと同様である。

[0209] また、図11からは、Pd金属の量が1.050g/Lである実施例A6のTHC浄化率が、Pd金属の量が同量である比較例A6のものと、実質的に同一であることが分かる。換言すれば、500℃等の高温条件では、粒成長し難いPd-Rh複合金属微粒子が排ガスと接触する頻度の高い上層触媒層の表面に、0g/L超1.050g/Lで含まれていることによって、高いTHC浄化率を達成していることが理解される。

[0210] なお、上層触媒層の表面に担持された状態とは以下のような状態を指す。すなわち、触媒コート層の断面をEPMA解析し、上層の厚みに対して表面からPdが検出される厚みを「上層担持率」と定義し、すなわち、
上層担持率（%）＝上層のコート厚さ／上層表面からPdが検出されるコート層厚さ×100
と定義し、その上層担持率と500℃でのTHC浄化率の関係から、「上層担持率が35%以下」の状態に担持されている状態を上層触媒層の表面に担

持された状態とする。

[0211] 〈E P M A分析〉

実施例 A 1、A 3、及び A 8 の排ガス浄化触媒装置の断面の E P M A 像を撮影し、P d 元素の分布を評価した。結果を図 1 8 及び 1 9 に示している。

[0212] 図 1 8 は、実施例 A 1 の排ガス浄化触媒装置の断面の電子プローブマイクロアナライザ (E P M A) 像を示している。図 1 8 からは、上層触媒層の表面に P d (図 1 8 中の上層触媒層の白点部分) が分布し、P d が分布している部分の層の厚さがあることが分かる。

[0213] 図 1 9 は、実施例 A 1、A 3、及び A 8 の排ガス浄化触媒装置に関して、上層担持率 (%) と、5 0 0 °C での T H C 浄化率 (%) との関係を示す図である。

[0214] 図 1 9 の実施例 A 1、A 3、及び A 8 を結ぶ線からは、上層担持率が低いほど、5 0 0 °C での T H C 浄化率が向上していることが分かる。

[0215] 《実施例 B 1 ~ B 6 及び比較例 B 1 ~ B 8》

以下では、基材、下層触媒層、及び上層触媒層が、この順で形成されている、実施例 B 1 ~ B 6 及び比較例 B 1 ~ B 8 の排ガス浄化触媒装置を作製してその評価を行い、低温条件下で複合金属微粒子を適用する最適な位置やその量等を検討している。

[0216] 《準備》

・担体粒子 1 (L a - A l 複合酸化物)

担体粒子 1 を、実施例 A 1 ~ A 8 及び比較例 A 1 ~ A 7 の「準備」の項目で用いたものと同様にして調製した。

・担体粒子 2 (L a Y - A C Z 複合酸化物)

担体粒子 2 を、実施例 A 1 ~ A 8 及び比較例 A 1 ~ A 7 の「準備」の項目で用いたものと同様にして調製した。

・担体粒子 3 (N d L a Y - A C Z 複合酸化物)

担体粒子 3 を、実施例 A 1 ~ A 8 及び比較例 A 1 ~ A 7 の「準備」の項目で用いたものと同様にして調製した。

・ Pd-Rh 混合溶液

Pd-Rh 混合溶液を、実施例 A 1～A 8 及び比較例 A 1～A 7 の「準備」の項目で用いたものと同様にして調製した。

・ 基材

基材は、実施例 A 1～A 8 及び比較例 A 1～A 7 の「準備」の項目で用いたものと同様のものを用いた。

[0217] 《比較例 B 1》

〈下層触媒層の調製〉

担体粒子 1、担体粒子 2、硫酸バリウム、及び Al_2O_3 系バインダーを、攪拌されている状態の蒸留水に添加し、これによって、下層触媒層スラリーを調製した。次に、当該スラリーをコーゼライト製ハニカム基材（材料 5）に流し込み、これにブローアを適用して過剰分のスラリーを吹き飛ばし、これによって、基材に、下層触媒層スラリーをコーティングした。コーティング量を、コーゼライト製ハニカム基材 1 L あたり、担体粒子 1 : 40 g、担体粒子 2 : 45 g、硫酸バリウム : 5 g、及び Al_2O_3 系バインダー : 5 g となるように調整した。

[0218] この下層触媒層スラリーがコーティングされている基材を、120℃で2時間にわたって乾燥し、かつ500℃で2時間にわたって焼成した。これによって、下層触媒層が形成されているコーゼライト製ハニカム基材を調製した。

[0219] 〈上層触媒層の調製〉

硝酸 Rh 溶液に担体粒子 3 を含浸することによって、Rh 担持担体粒子 3 を調製した。この Rh 担持担体粒子 3、担体粒子 1、担体粒子 2、及び Al_2O_3 系バインダーを、攪拌されている状態の蒸留水に添加し、これによって、上層触媒層スラリーを調製した。次に、当該スラリーを、先の下層触媒層が形成されているコーゼライト製ハニカム基材に流し込み、これにブローアを適用して過剰分のスラリーを吹き飛ばし、これによって、基材に、上層触媒層スラリーをコーティングした。コーティング量を、コーゼライト製ハ

ニカム基材 1 L あたり、担体粒子 1 : 63 g、担体粒子 2 : 38 g、及び Rh 担持担体粒子 3 : 72 g (Rh : 0.2 g) となるように調整した。

[0220] この上層触媒層スラリーがコーティングされている基材を、120°Cで2時間にわたって乾燥し、かつ500°Cで2時間にわたって焼成した。これによって、上層触媒層び下層触媒層が形成されているコーゼライト製ハニカム基材、すなわち、比較例 B 1 の排ガス浄化触媒装置を調製した。

[0221] 以下では、実施例 B 1 ~ B 6、及び比較例 B 2 ~ B 8 の排ガス浄化触媒装置の製造工程と、比較例 B 1 の排ガス浄化触媒装置の製造工程との違いを記載している。製造で用いた材料の量の詳細は、下記の表 10 及び 11 を参照されたい。

[0222] 《実施例 B 1》

比較例 B 1 の「下層触媒層の調製」において、Pd-Rh 混合溶液を担体粒子 2 に含浸及び焼成したこと、及び「上層触媒層の調製」において、担体粒子 3 の触媒金属 Rh の量を変更したことを除き、実施例 B 1 の排ガス浄化触媒装置を、比較例 B 1 と同様にして調製した。

[0223] 《比較例 B 2》

比較例 B 1 の「下層触媒層の調製」において、硝酸 Pd 溶液を担体粒子 2 に含浸及び焼成したことを除き、比較例 B 2 の排ガス浄化触媒装置を、比較例 B 1 と同様にして調製した。なお、硝酸 Pd 溶液中の Pd の量は 0.100 (g/L) となる量である。

[0224] 《実施例 B 2 ~ B 5》

比較例 B 1 の「上層触媒層の調製」において、Pd-Rh 混合溶液を担体粒子 2 に含浸及び焼成したこと、及び「上層触媒層の調製」において、担体粒子 3 の触媒金属 Rh の量を変更したことを除き、実施例 B 2 ~ B 5 の排ガス浄化触媒装置を、比較例 B 1 と同様にして調製した。

[0225] 《比較例 B 3》

比較例 B 1 の「上層触媒層の調製」において、硝酸 Pd 溶液を担体粒子 2 に含浸及び焼成したこと、「上層触媒層の調製」において、硝酸 Rh 溶液を

、別の担体粒子2に含浸及び焼成したこと、及び「上層触媒層の調製」において、担体粒子3の触媒金属Rhの量を変更したことを除き、比較例B3の排ガス浄化触媒装置を、比較例B1と同様にして調製した。

[0226] 《比較例B4～B7》

比較例B1の「上層触媒層の調製」において、硝酸Pd溶液を担体粒子2に含浸及び焼成したことを除き、比較例B4～B7の排ガス浄化触媒装置を、比較例B1と同様にして調製した。

[0227] 《実施例B6》

比較例B1の「上層触媒層の調製」において、担体粒子3の触媒金属Rhの量を変更して排ガス浄化触媒装置を調製したこと、及びこの排ガス浄化触媒装置の上層触媒層の表面にPd-Rh混合溶液を含浸して焼成したことを除き、実施例B6の排ガス浄化触媒装置を、比較例B1と同様にして調製した。

[0228] 《比較例B8》

比較例B1の排ガス浄化触媒装置の上層触媒層の表面にPd溶液を含浸して、この排ガス浄化触媒装置を焼成したことを除き、比較例B8の排ガス浄化触媒装置を、比較例B1と同様にして調製した。

[0229] 実施例B1～B6、及び比較例B1～B8の排ガス浄化触媒装置の構成を、下記の表10及び11に示している。なお、これらの例の排ガス浄化触媒装置では、Rhの全量を、0.2g/Lとなるように調整してある。

[0230]

[表10]

表 10

上層 触媒層 (表面)	Pd金属微粒子 Pd-Rh複合金属微粒子	実施例B1						実施例B2						実施例B3						実施例B4						実施例B5						実施例B6						比較例B1											
		Pd (g/L)		Pd (g/L)		Rh (g/L)		Pd (g/L)		Pd (g/L)		Rh (g/L)		Pd (g/L)		Pd (g/L)		Rh (g/L)		Pd (g/L)		Pd (g/L)		Rh (g/L)		Pd (g/L)		Pd (g/L)		Rh (g/L)		Pd (g/L)		Pd (g/L)		Rh (g/L)													
上層 触媒層	担体粒子1 及び 触媒金属	63.000		63.000		37.895		63.000		63.000		37.474		36.789		38.000		63.000		63.000		38.000		38.000		63.000		63.000		38.000		38.000		63.000		38.000													
上層 触媒層	別の担体粒子2 及び 触媒金属	—		—		—		—		—		—		—		—		—		—		—		—		—		—		—		—		—		—													
下層 触媒層	担体粒子3 及び 触媒金属	71.805		71.805		0.195		71.811		71.826		71.861		71.861		0.139		71.805		71.861		71.805		71.805		71.805		71.805		71.805		71.805		71.805		71.805													
下層 触媒層	担体粒子1 担体粒子2 及び 触媒金属	40.000		40.000		45.895		40.000		45.000		45.000		45.000		45.000		40.000		45.000		45.000		45.000		45.000		45.000		45.000		45.000		45.000		45.000													
シントリング 抑制剤	硫酸バリウム (g/L)	5.000		5.000		5.000		5.000		5.000		5.000		5.000		5.000		5.000		5.000		5.000		5.000		5.000		5.000		5.000		5.000		5.000		5.000													
基材	Al ₂ O ₃ 系バインダー (g/L)	5.000		5.000		5.000		5.000		5.000		5.000		5.000		5.000		5.000		5.000		5.000		5.000		5.000		5.000		5.000		5.000		5.000		5.000													
コーゼライト製ハニカム基材 875cc、600セル、及び2.0ミル																																																	

[0231]

[表11]

表 1 1

上層 触媒層 (表面)	比較例 B 2		比較例 B 3	比較例 B 4	比較例 B 5	比較例 B 6	比較例 B 7	比較例 B 8
	Pd 金属微粒子 Pd-Rh 複合金属微粒子	Pd (g/L) Pd (g/L) Rh (g/L)	— — —	— — —	— — —	— — —	— — —	— — —
上層 触媒層	担体粒子 1	La-AI 複合酸化物 (g/L)	63.000	63.000	63.000	63.000	63.000	63.000
	担体粒子 2 及び 触媒金属	LaY-ACZ 複合酸化物 (g/L) Pd (g/L) Pd-Rh 複合金属微粒子	38.000 — —	35.900 0.100 —	37.900 0.200 —	37.800 0.500 —	36.850 1.150 —	38.000 — —
	別の担体粒子 2 及び 触媒金属	LaY-ACZ 複合酸化物 (g/L) Rh (g/L)	— —	— 1.995	— —	— —	— —	— —
	担体粒子 3 及び 触媒金属	NdLaY-ACZ 複合酸化物 (g/L) Rh (g/L)	71.800 0.200	71.805 0.195	71.800 0.200	71.800 0.200	71.800 0.200	71.800 0.200
下層 触媒層	担体粒子 1	La-AI 複合酸化物 (g/L)	40.000	40.000	40.000	40.000	40.000	40.000
	担体粒子 2 及び 触媒金属	LaY-ACZ 複合酸化物 (g/L) Pd 金属微粒子 Pd-Rh 複合金属微粒子	44.900 0.100 —	45.000 — —	45.000 — —	45.000 — —	45.000 — —	45.000 — —
	シントリリング 抑制剤	硫酸バリウム (g/L)	5.000	5.000	5.000	5.000	5.000	5.000
基材	バインダー	Al ₂ O ₃ 系バインダー (g/L)	5.000	5.000	5.000	5.000	5.000	5.000
コーゼライト製ハニカム基材 875cc、600セル、及び2.0ミル								

[0232] また、実施例 B 1、B 2、及び B 6、並びに比較例 B 1～B 4 及び B 8 の排ガス浄化触媒装置の構成を、下記の表 1 2 に簡略化して示している。具体的には、表 1 2 では、触媒金属の添加位置、添加量、及び触媒金属の状態の

みを示している。

[0233] [表12]

表 1 2
触媒金属の添加位置

	下層触媒層			上層触媒層			上層触媒層の表面		
	Pd (g/L)	Rh (g/L)	状態	Pd (g/L)	Rh (g/L)	状態	Pd (g/L)	Rh (g/L)	状態
比較例 B 1	—	—	—	—	0. 200	単体微粒子	—	—	—
実施例 B 1	0. 100	0. 005	複合微粒子	—	0. 195	単体微粒子	—	—	—
比較例 B 2	0. 100	—	単体微粒子	—	0. 200	単体微粒子	—	—	—
実施例 B 2	—	—	—	0. 100	0. 005	複合微粒子	—	—	—
比較例 B 3	—	—	—	0. 100	0. 195	単体微粒子	—	—	—
比較例 B 4	—	—	—	0. 100	0. 005	物理混合	—	—	—
比較例 B 4	—	—	—	0. 100	0. 195	単体微粒子	—	—	—
比較例 B 4	—	—	—	—	—	単体微粒子	—	—	—
比較例 B 4	—	—	—	—	0. 200	単体微粒子	—	—	—
実施例 B 6	—	—	—	—	0. 195	単体微粒子	0. 100	0. 005	複合微粒子
比較例 B 8	—	—	—	—	0. 200	単体微粒子	0. 100	—	単体微粒子
比較例 B 8	—	—	—	—	—	—	—	—	—

[0234] 表 1 2 において、「単体微粒子」は、Pd 又は Rh の単一元素の金属微粒

子が担体粒子に担持された状態を意味し、「複合微粒子」は、Pd及びRhの複合金属微粒子が担体粒子に担持された状態を意味し、「物理混合」は、Pdの単一元素の金属微粒子が担持されている担体粒子と、Rhの単一元素の金属微粒子が担持されている担体粒子とが、混合された状態を意味している。

[0235] また、表12中において、Rh (g/L) が、0.200又は0.195であるものは、担体粒子2ではなく、担体粒子3に担持されているものであることに留意されたい。

[0236] 《評価4》

各例の排ガス浄化触媒装置に関して、耐久試験を行った後に、全炭化水素 (Total HydroCarbons: THC) の50%浄化温度を測定した。さらに、実施例B2及び比較例B4の排ガス浄化触媒装置の上層触媒層を分解して、TEM像を撮影した。

[0237] 〈耐久試験〉

耐久試験は、評価3の「耐久試験」と同様の条件及び手順で行った。

[0238] 〈THC50%浄化温度測定〉

耐久試験後、空燃比 (A/F) 14.4の弱リッチの排ガスを、各例の排ガス浄化触媒装置に供給し、THC50%浄化温度を測定した。なお、測定装置としては、装置名: HORIBA MOTOR EXHAUST GAS ANALYZER、型式: MEXA-7500を用い、排ガスの流速 (Ga) は、35g/sであった。

[0239] THC50%浄化温度測定の結果を図12及び13に示している。

[0240] 図12は、実施例B1、B2、及びB6、並びに比較例B1~B4及びB8の排ガス浄化触媒装置と、THC50%浄化温度 (°C) との関係を示す図である。

[0241] (Rh金属微粒子と比較したPd金属微粒子及びPd-Rh複合金属微粒子の触媒活性)

図12からは、Rh微粒子のみを含有している比較例B1の排ガス浄化触

媒装置のT H C 5 0 %浄化温度と比較して、P d 微粒子やP d - R h の複合金属微粒子を含む実施例B 1、B 2、及びB 6、並びに比較例B 2 ~ B 4 及びB 8 の排ガス浄化触媒装置のT H C 5 0 %浄化温度は、より低いことが分かる。これは、P d 微粒子やP d - R h の複合金属微粒子が、全炭化水素の酸化反応を触媒する高い触媒活性を有していることを示している。

[0242] (下層触媒層におけるP d - R h 複合金属微粒子の触媒活性)

また、図1 2 からは、下層触媒層にP d - R h 複合金属微粒子を含む実施例B 1 のT H C 5 0 %浄化温度は、同層にP d 微粒子を含む比較例B 2 のものと比較して、より低いことが分かる。これは、粒成長し難いP d - R h 複合金属微粒子が、P d 金属微粒子と比較して、全炭化水素の酸化反応を触媒する高い触媒活性を有していることを示している。

[0243] (上層触媒層におけるP d - R h 複合金属微粒子の触媒活性)

さらに、図1 2 からは、上層触媒層にP d - R h 複合金属微粒子を含む実施例B 2 のT H C 5 0 %浄化温度が、同層にP d 金属微粒子及びR h 金属微粒子の物理混合型の比較例B 3 や、P d 金属微粒子を含む比較例B 4 のものと比較して、より低いことが分かる。これも、粒成長し難いP d - R h 複合金属微粒子の高い触媒活性によるものと考えられる。

[0244] (上層触媒層の表面におけるP d - R h 複合金属微粒子の触媒活性)

図1 2 からは、上層触媒層の表面にP d - R h 複合金属微粒子を含む実施例B 6 のT H C 5 0 %浄化温度は、上層触媒層の表面にP d 微粒子を含む比較例B 8 のものと比較して、より低いことが分かる。これも、粒成長し難いP d - R h 複合金属微粒子の高い触媒活性によるものと考えられる。

[0245] すなわち、図1 2 からは、P d - R h 複合金属微粒子を含む例の排ガス浄化触媒装置のT H C 5 0 %浄化温度は、P d 金属微粒子を含む例のものと比較して、より低いことが理解される。

[0246] (より低いT H C 5 0 %浄化温度を達成可能なP d - R h 複合金属微粒子の添加位置の検討：下層触媒層、上層触媒層、及び上層触媒層の表面)

また、図1 2 からは、P d - R h 複合金属微粒子を、下層触媒層に含む実

実施例 B 1、上層触媒層に含む実施例 B 2、及び上層触媒層の表面に含む実施例 B 6 の排ガス浄化触媒装置に関して、T H C 5 0 % 浄化温度は、低い方から順に、実施例 B 2、B 6、及び B 1 であることが分かる。すなわち、P d - R h 複合金属微粒子は、上層触媒層に含有されている場合（実施例 B 2）に、低温条件下において高い触媒活性を示すことが理解される。

[0247] 一般的には、拡散律速とならないような低温条件では、触媒層の表面あるいはその浅い深度で浄化できなかった排ガスが触媒層の奥深くに分散する。上記の結果は、粒成長し難い P d - R h 複合金属微粒子が上層触媒層に略均一に分散している実施例 B 2 の排ガス浄化触媒装置において、この P d - R h 複合金属微粒子が、分散した排ガスを効率的に浄化したことを示している。

[0248] 次に、上層触媒層に P d - R h 複合金属微粒子を含む実施例 B 2 ~ B 5 の T H C 5 0 % 浄化温度を、上層触媒層に P d 金属微粒子を含む比較例 B 4 ~ B 7 のものと比較する。

[0249] 図 1 3 は、実施例 B 2 ~ B 5、並びに比較例 B 1、及び B 4 ~ B 7 の排ガス浄化触媒装置に関して、上層触媒層における P d の添加量 (g / L) と、T H C 5 0 % 浄化温度 (°C) との関係を示す図である。

[0250] (P d 金属微粒子及び P d - R h 複合金属微粒子の量と T H C 5 0 % 浄化温度との関係の検討)

図 1 3 において、実施例 B 2 及び比較例 B 4 の組み合わせ (P d : 0. 1 g / L)、実施例 B 3 及び比較例 B 5 の組み合わせ (P d : 0. 2 g / L)、実施例 B 4 及び比較例 B 6 の組み合わせ (P d : 0. 5 g / L)、並びに実施例 B 5 及び比較例 B 7 の組み合わせ (P d : 1. 1 5 g / L) では、それぞれ P d 金属の量 (g / L) は同一である。

[0251] 例えば、実施例 B 2 及び比較例 B 4 の組み合わせに関して、それらの間の T H C 5 0 % 浄化温度の差は、約 1 5 °C ほどあることが、図 1 3 から分かる。また、図 1 3 からは、P d 金属の量が増加するごとに、上記の組み合わせにおける T H C 5 0 % 浄化温度の差が減少していることが分かる。

[0252] 特に、Pd金属の量が多い、例えば、実施例B5及び比較例B7の組み合わせ（Pd：1.15g/L）に関して、THC50%浄化温度の差は、約1℃未満であり、ほとんどない。

[0253] この結果は、Pd金属微粒子やPd-Rh複合金属微粒子のいずれもその量が多いほど高い触媒活性を示すため、それらの量が過剰である場合には、これらPd金属微粒子及びPd-Rh複合金属微粒子の触媒活性の違いが実質的に無くなることを示している。

[0254] 対照的に、Pd金属微粒子の量が少ない場合には、その触媒活性は低下し易い一方で、Pd-Rh複合金属微粒子の量が少ない場合には、その触媒活性は低下し難く、結果として、Pd金属微粒子やPd-Rh複合金属微粒子の量が少ないほど、それらの間の触媒活性の差異も大きくなることが理解される。

[0255] 次に、実施例B2及び比較例B4の排ガス浄化触媒装置のTEM分析を行った。

[0256] 〈TEM分析〉

実施例B2及び比較例B4の排ガス浄化触媒装置の上層触媒層を分解して、熱耐久試験後の微粒子の粒径を評価した。この評価は、具体的には、熱耐久試験後における実施例B2及び比較例B4の排ガス浄化触媒装置の上層触媒層に、透過電子顕微鏡（TEM）（JEOL製JEM-ARM200F）を適用し、これによって微粒子を撮影し、このTEM像中の微粒子の円相当径（Heywood径）を測定することによって、行った。結果を図14に示している。

[0257] 図14（a）及び（b）は、それぞれ、実施例B2及び比較例B4の排ガス浄化触媒装置の上層触媒層を分解して撮影したTEM像を示す図である。

[0258] 図14（a）及び（b）のTEM像からは、それぞれ、実施例B2の平均粒径が26.2nmであることが分かり、比較例B4の平均粒径が38.8nmであることが分かる。このことは、実施例B2のPd-Rh複合金属微粒子では粒成長が抑制されたため、その平均粒径は、比較例B4の平均粒径

より小さいことを示している。

[0259] 実施例B2では、その平均粒径が従来のPd金属微粒子のものより小さく維持できるため、上記の「THC50%浄化温度測定」の結果のように、より低温条件で高い触媒活性が発現したことが理解される。

[0260] 《実施例C1～C6及び比較例C1～C3》

以下では、基材、下層触媒層、及び上層触媒層が、この順で形成されている実施例C1～C6及び比較例C1～C3の排ガス浄化触媒装置を作製してその評価を行い、下層触媒層において、複合金属微粒子を担持しているセリア系担体粒子を適用する最適な位置やその量等を検討している。

[0261] 《準備》

・担体粒子1 (La-A複合酸化物)

担体粒子1を、実施例A1～A8及び比較例A1～A7の「準備」の項目で用いたものと同様にして調製した。

・担体粒子2 (La-Y-A-C-Z複合酸化物)

担体粒子2を、実施例A1～A8及び比較例A1～A7の「準備」の項目で用いたものと同様にして調製した。

・担体粒子3 (Nd-La-Y-A-C-Z複合酸化物)

担体粒子3を、実施例A1～A8及び比較例A1～A7の「準備」の項目で用いたものと同様にして調製した。

・Pd-Rh混合溶液

Pd-Rh混合溶液を、実施例A1～A8及び比較例A1～A7の「準備」の項目で用いたものと同様にして調製した。

・基材

基材は、実施例A1～A8及び比較例A1～A7の「準備」の項目で用いたものと同様のものを用いた。

[0262] 以下、「上流端」とは、基材を通過する排ガスが基材に進入する入口部分を意味し、かつ「下流端」とは、かかる排ガスが基材から退出する出口部分を意味する。

[0263] 《比較例C 1》

〈下層触媒層の調製〉

担体粒子1、担体粒子2、硫酸バリウム、及び Al_2O_3 系バインダーを、攪拌されている状態の蒸留水に添加し、これによって、下層触媒層スラリーを調製した。次に、当該スラリーをコーゼライト製ハニカム基材（材料5）に流し込み、これにブローアを適用して過剰分のスラリーを吹き飛ばし、これによって、基材に、下層触媒層スラリーをコーティングした。

[0264] コーティングは、粘度を調整した下層触媒層スラリーを基材の上流端から下流端にかけて、その全長の50%にわたって、行った。

[0265] コーティング量を、コーゼライト製ハニカム基材1Lあたり、担体粒子1：40g、担体粒子2：0g、硫酸バリウム：5g、及び Al_2O_3 系バインダー：5gとなるように調整した。

[0266] この下層触媒層スラリーがコーティングされている基材を、120℃で2時間にわたって乾燥し、かつ500℃で2時間にわたって焼成した。これによって、下層触媒層が形成されているコーゼライト製ハニカム基材を調製した。

[0267] 〈上層触媒層の調製〉

硝酸Rh溶液に担体粒子3を含浸することによって、Rh担持担体粒子3を調製した。このRh担持担体粒子3、担体粒子1、担体粒子2、及び Al_2O_3 系バインダーを、攪拌されている状態の蒸留水に添加し、これによって、上層触媒層スラリーを調製した。次に、当該スラリーを、先の下層触媒層が形成されているコーゼライト製ハニカム基材に流し込み、これにブローアを適用して過剰分のスラリーを吹き飛ばし、これによって、基材に、上層触媒層スラリーをコーティングした。コーティング量を、コーゼライト製ハニカム基材1Lあたり、担体粒子1：63g、担体粒子2：35g、及びRh担持担体粒子3：72g（Rh：0.2g）となるように調整した。

[0268] この上層触媒層スラリーがコーティングされている基材を、120℃で2時間にわたって乾燥し、かつ500℃で2時間にわたって焼成した。これに

よって、上層触媒層び下層触媒層が形成されているコーゼライト製ハニカム基材、すなわち、比較例C 1の排ガス浄化触媒装置を調製した。

[0269] 以下では、実施例C 1～C 6及び比較例C 2～C 3の排ガス浄化触媒装置の製造工程と、比較例C 1の排ガス浄化触媒装置の製造工程との違いを記載している。製造で用いた材料の量の詳細は、下記の表13及び14を参照されたい。

[0270] 《実施例C 1》

比較例C 1の「下層触媒層の調製」において、担体粒子2の量を変更したこと、Pd-Rh混合溶液を担体粒子2に含浸及び焼成したこと（総質量35g/L）、及びコーティングを、粘度を調整した下層触媒層スラリーを基材の下流端から上流端にかけて、その全長の50%にわたって、行ったことを除き、実施例C 1の排ガス浄化触媒装置を、比較例C 1と同様にして調製した。

[0271] 《実施例C 2～C 5》

比較例C 1の「下層触媒層の調製」において、担体粒子2の量を一部で変更したこと、及びPd-Rh混合溶液を担体粒子2に含浸及び焼成したこと（総質量10g/L、35g/L、50g/L、及び85g/L）を除き、実施例C 2～C 5の排ガス浄化触媒装置を、比較例C 1と同様にして調製した。

[0272] 《比較例C 2》

比較例C 1の「下層触媒層の調製」において、担体粒子2の量を変更したこと、及び硝酸Pdを担体粒子2に含浸及び焼成したこと（総質量35g/L）を除き、比較例C 2の排ガス浄化触媒装置を、比較例C 1と同様にして調製した。

[0273] 《比較例C 3》

比較例C 1の「下層触媒層の調製」において、担体粒子2の量を変更したこと、硝酸Pdを別の担体粒子2に含浸及び焼成したこと（総質量33.2g/L）、及び硝酸Rhを別の担体粒子2に含浸及び焼成したこと（総質量

1. 8 g/L) を除き、比較例 C 3 の排ガス浄化触媒装置を、比較例 C 1 と同様にして調製した。

[0274] 《実施例 C 6》

比較例 C 1 の「上層触媒層の調製」において、Pd-Rh 混合溶液を担体粒子 2 に含浸及び焼成したこと（総質量 35 g/L）を除き、実施例 C 6 の排ガス浄化触媒装置を、比較例 C 1 と同様にして調製した。

[0275] 実施例 C 1～C 6 及び比較例 C 1～C 3 の排ガス浄化触媒装置の構成を、下記の表 1 3 及び 1 4 に示している。なお、これらの例の排ガス浄化触媒装置では、さらに、Rh の全量を、0.2 g/L となるように調整してある。

[0276]

[表13]

表 1 3

上層触媒層 (表面)	触媒金属	Pd (g/L)		実施例 C1	実施例 C2	実施例 C3	実施例 C4	実施例 C5	実施例 C6
		Pd 金属微粒子	Pd-Rh 複合金属微粒子	—	—	—	—	—	—
上層触媒層	担体粒子1	La-AI 複合酸化物 (g/L)	—	63.000	63.000	63.000	63.000	63.000	63.000
	担体粒子2	LaY-ACZ 複合酸化物 (g/L)	—	35.000	35.000	35.000	35.000	35.000	35.000
	及び触媒金属	Pd 金属微粒子	—	—	—	—	—	—	—
		Pd-Rh 複合金属微粒子	—	—	—	—	—	—	—
上層触媒層	担体粒子3	NdLaY-ACZ 複合酸化物 (g/L)	—	71.816	71.816	71.816	71.816	71.816	71.816
	及び触媒金属	Rh 金属微粒子	—	0.184	0.184	0.184	0.184	0.184	0.184
下層触媒層	担体粒子1	La-AI 複合酸化物 (g/L)	—	40.000	40.000	40.000	40.000	40.000	40.000
	担体粒子2	LaY-ACZ 複合酸化物 (g/L)	—	34.684	34.684	34.684	34.684	34.684	34.684
	及び触媒金属	Pd 金属微粒子	—	—	—	—	—	—	—
		Pd-Rh 複合金属微粒子	—	0.300	0.300	0.300	0.300	0.300	0.300
		別の担体粒子2	LaY-ACZ 複合酸化物 (g/L)	—	0.016	0.016	0.016	0.016	0.016
		及び触媒金属	Rh 金属微粒子	—	—	—	—	—	—
基材	シントラリング抑制剤	硫酸バリウム (g/L)	—	5.000	5.000	5.000	5.000	5.000	5.000
	バインダー	Al ₂ O ₃ 系バインダー (g/L)	—	5.000	5.000	5.000	5.000	5.000	5.000
		コーゼライト製ハニカム基材 875cc、600セル、及び2.0ミル	—	—	—	—	—	—	—

[0277]

[表14]

表 1 4

上層触媒層 (表面)	触媒金属	比較例 C 1			比較例 C 2			比較例 C 3			
		Pd (g/L)	Pd (g/L)	Rh (g/L)	Pd (g/L)	Pd (g/L)	Rh (g/L)	Pd (g/L)	Pd (g/L)	Rh (g/L)	
上層触媒層	担体粒子 1	La-AI 複合酸化物 (g/L)	63.000	63.000	63.000	63.000	63.000	63.000	63.000	63.000	
	担体粒子 2 及び 触媒金属	LaY-ACZ 複合酸化物 (g/L)	35.000	35.000	35.000	35.000	35.000	35.000	35.000	35.000	
	担体粒子 3 及び 触媒金属	Pd 金属微粒子	Pd (g/L)	—	—	—	—	—	—	—	—
		Pd-Rh 複合金属微粒子	Pd (g/L)	—	—	—	—	—	—	—	—
		Rh 金属微粒子	Rh (g/L)	—	—	—	—	—	—	—	—
	下層触媒層	担体 1	NdLaY-ACZ 複合酸化物 (g/L)	71.800	71.800	71.800	71.800	71.800	71.800	71.800	71.800
担体粒子 2 及び 触媒金属		Rh 金属微粒子	Rh (g/L)	0.200	0.200	0.200	0.200	0.200	0.200	0.200	
別の担体粒子 2 及び 触媒金属		La-AI 複合酸化物 (g/L)	40.000	40.000	40.000	40.000	40.000	40.000	40.000	40.000	
		LaY-ACZ 複合酸化物 (g/L)	0.000	0.000	34.700	34.700	34.700	34.700	34.700	34.700	
		Pd 金属微粒子	Pd (g/L)	—	—	0.300	0.300	0.300	0.300	0.300	
シントラリング 抑制剤		Pd-Rh 複合金属微粒子	Pd (g/L)	—	—	—	—	—	—	—	—
	Rh 金属微粒子	Rh (g/L)	—	—	—	—	—	—	—	—	
	LaY-ACZ 複合酸化物 (g/L)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
	Rh 金属微粒子	Rh (g/L)	—	—	—	—	—	—	—	—	
基材	硫酸バリウム (g/L)	5.000	5.000	5.000	5.000	5.000	5.000	5.000	5.000		
	Al ₂ O ₃ 系バインダー (g/L)	5.000	5.000	5.000	5.000	5.000	5.000	5.000	5.000		
コーゼライト製ハニカム基材 875cc、600セル、及び2.0ミル											

[0278] なお、表 1 3 及び 1 4 において、実施例 C 1 のみ、粘度を調整した下層触媒層スラリーを、基材の下流端から上流端にかけて、その全長の 50% にわたって、コーティングし (下層触媒層の後部)、実施例 C 2 ~ C 6 及び比較

例C 1～C 3に関しては、粘度を調整した下層触媒層スラリーを、基材の上流端から下流端にかけて、その全長の50%にわたって、コーティングした（下層触媒層の前部）。

[0279] また、実施例C 1、C 3、及びC 6、並びに比較例C 1～C 3の排ガス浄化触媒装置の構成を、下記の表15に簡略化して示している。具体的には、表15では、触媒金属及び担体粒子2の添加位置、添加量、及び触媒金属の状態のみを示している。

[0280]

いるものであることに留意されたい。また、表15中において、「前部50%」とは、基材の上流端から下流端わたる基材の全長の50%を意味し、「後部50%」とは、残りの50%を意味している。

[0282] また、表15において、「単体微粒子」は、Pd又はRhの単一元素の金属微粒子が担体粒子に担持された状態を意味し、「複合微粒子」は、Pd及びRhの複合金属微粒子が担体粒子に担持された状態を意味し、「物理混合」は、Pdの単一元素の金属微粒子が担持されている担体粒子と、Rhの単一元素の金属微粒子が担持されている担体粒子とが、混合された状態を意味している。

[0283] 《評価5》

各例の排ガス浄化触媒装置に関して、耐久試験を行った後に、酸素貯蔵量を測定し、これによって、酸素貯蔵能 (Oxygen Storage Capacity: OSC) を評価した。また、各例の排ガス浄化触媒装置に関して、NOx 50%浄化温度を測定し、その触媒活性も評価した。

[0284] 〈耐久試験〉

耐久試験は、評価3の「耐久試験」と同様の条件及び手順で行った。

[0285] 〈酸素貯蔵量測定〉

耐久試験後の各例の排ガス浄化触媒装置を直列4気筒エンジンに接続し、空燃比を14.4 (弱リッチ) と15.1 (弱リーン) でフィードバック制御し、空燃比が14.7であるストイキでの酸素濃度と、空燃比センサー酸素濃度との差分から、酸素の過不足を算出した。結果を、図15及び16に示している。なお、当該測定方法によって、吸蔵される酸素の量のみを測定することができる。

[0286] 図15は、実施例C1、C3、及びC6、並びに比較例C1~C3の排ガス浄化触媒装置に関して、酸素貯蔵量 (g) を示す図である。

[0287] (Pd-Rh複合金属微粒子、Pd金属微粒子、又はPd金属微粒子及びRh金属微粒子の物理混合物が担持されている担体粒子2の酸素貯蔵量の比較検討)

図15からは、基材の前部50%を占める下層触媒層を含む実施例C3（Pd-Rh複合金属微粒子）、比較例C2（Pd金属微粒子）、及び比較例C3（Pd金属微粒子及びRh金属微粒子の物理混合物）の酸素貯蔵量は、高い方から順に実施例C3、比較例C3、及び比較例C2であることが分かる。なお、これらの触媒金属が担持されている担体粒子2（LaY-ACZ複合酸化物）の量は、互いに実質的に同量である。

[0288] このことは、Pd金属微粒子の単体物や、Pd金属微粒子及びRh金属微粒子の物理混合物が担持されている担体粒子2よりも、Pd-Rh複合金属微粒子が担持されている担体粒子2のほうが、高い酸素貯蔵量を示すことを示している。

[0289] 高い酸素貯蔵量を示す理由は、シンタリング抑制効果を有しているPd-Rh複合金属微粒子におけるPdの活性点数は、Pd金属微粒子の活性点数より多く、また、Pd金属微粒子とセリアとの間の界面部分には酸素吸蔵の活性点があり、Pd-Rh複合金属微粒子におけるPdとセリアとの間の界面部分の酸素吸蔵の活性点数は、Pd金属微粒子とセリアとの間の界面部分の酸素吸蔵の活性点数よりも多いためと考えられる。

[0290] （基材の全長の前部及び後部における酸素貯蔵量の比較検討）

また、図15からは、基材の全長の前部50%を占める下層触媒層を含む実施例C3（Pd-Rh複合金属微粒子）の酸素貯蔵量は、基材の全長の後部50%を占める下層触媒層を含む実施例C1の酸素貯蔵量と比較して、高い酸素貯蔵量を示していることが分かる。

[0291] このことは、基材の後部よりも基材の前部において触媒反応が生じ易く、これによって、基材の前部での酸素貯蔵量がより多いことを示している。

[0292] 図16は、実施例C2～C5及び比較例C1の排ガス浄化触媒装置に関して、下層触媒層におけるLaY-ACZ複合酸化物添加量（g/L）と酸素貯蔵量（g）との関係を示す図である。

[0293] （担体2：LaY-ACZ複合酸化物の量と酸素貯蔵量の関係）

下層触媒層における担体粒子2の量は、多い順に、比較例C1、実施例C

2、C3、C4、及びC5であることを考慮した場合には、図16からは、酸素貯蔵量が、この順で高いことが分かる。すなわち、これは、担体粒子2の量が多いほど、酸素貯蔵量が多くなる傾向があることを示している。

[0294] さらに、図16の比較例C1及び実施例C2～C5を結ぶ線の傾向から、担体粒子2の量が約60g/L以上となる部分では、酸素貯蔵量の変化が小さいことが理解される。

[0295] 〈NO_x50浄化温度測定〉

耐久試験後の各例の排ガス浄化触媒装置を直列4気筒エンジン（トヨタ製2AZ-FEエンジン）に接続し、空燃比（A/F）14.4の弱リッチの排ガスを、これらの排ガス浄化触媒装置に供給し、NO_x50%浄化温度を測定した。なお、測定装置としては、装置名：HORIBA MOTOR EXHAUST GAS ANALYZER、型式：MEXA-7500を用い、排ガスの流速（Ga）は、35g/sであった。

[0296] NO_x50浄化温度測定の結果を図17に示している。

[0297] 図17は、実施例C2～C5及び比較例C1の排ガス浄化触媒装置に関して、下層触媒層におけるLAY-ACZ複合酸化物添加量（g/L）とNO_x50%浄化温度（℃）との関係を示す図である。

[0298] （各例のNO_x50%浄化温度及びNO_x浄化活性の検討）

図17からは、比較例C1、及び実施例C2～C5に沿った下に凸の曲線があり、当該曲線の頂点の近くに実施例C3がプロットされていることが分かる。換言すれば、NO_x50%浄化温度は、高い順に比較例C1、実施例C2、及び実施例C3であり、かつ低い順に実施例C3、実施例C4、及び実施例C5である。なお、NO_x50%浄化温度が低いほど、NO_x浄化活性が高い。

[0299] 比較例C1、実施例C2、及び実施例C3に関しては、下層触媒層における担体粒子2（LAY-ACZ複合酸化物）の量が多いほど、NO_x50%浄化温度が低い傾向が理解される。これは、何らの論理に縛られることを意図しないが、担体粒子2の量が増加してNO_x吸着能が向上したためと考えら

れる。

[0300] また、実施例C 3、実施例C 4、及び実施例C 5に関しては、下層触媒層における担体粒子2の量が少ないほど、NOx 50%浄化温度が低い傾向が理解される。これは、なんらの論理に縛られないが、担体粒子2の量が減少して、酸素放出量が抑制されることや、排ガスが拡散し易くなることによって、NOx浄化性能が向上したためと考えられる。

[0301] (下層触媒層に含まれている担体粒子2の量の検討)

また、図17からは、比較例C 1のNOx 50%浄化温度は約363℃であることが分かり、比較例C 1及び実施例C 2～C 5に沿った下に凸の曲線に関して、かかるNOx 50%浄化温度(約363℃)よりも低いNOx 50%浄化温度を達成している担体粒子2(L a Y - A C Z複合酸化物)の量は、0g/L超73g/L以下であることが理解される。

[0302] 本発明の好ましい実施形態を詳細に記載したが、特許請求の範囲から逸脱することなく、本発明で使用される原料、試薬、製造装置、及び測定装置等の配置及びタイプについて変更が可能であることを当業者は理解する。

符号の説明

- [0303]
- | | |
|-----|--------------|
| 1 | R h イオン |
| 2 | P d イオン |
| 3 | p H 調整剤 |
| 4 | 複合水酸化物 |
| 5 | 担体粒子 |
| 6 | 複合金属微粒子 |
| 100 | 内燃機関 |
| 200 | 第一の排ガス浄化触媒装置 |
| 210 | 基材 |
| 220 | 多重触媒層 |
| 221 | 下層触媒層 |
| 222 | 上層触媒層 |

3 0 0 第二の排ガス浄化触媒装置

4 0 0 排ガス

請求の範囲

[請求項1]

Pd及びRhを含有している複合金属微粒子を有し、かつ、
Pd及びRhの原子総数に対するRhの原子総数の平均割合が、0.5原子%以上6.5原子%以下であり、かつ
X線波長を1.5403 Åとし、回折面が、Pd(111)の結晶格子面である条件でXRD分析を行った場合に、前記回折面での回折ピーク的位置を示す回折角 2θ を特定し、これらの値を用いることによってヴェガード則に関する下記の式(1)から算出される理論格子定数Bの値と、ブラッグ則及び格子定数に関する下記の式(11)から算出される実測格子定数Cの値との間の差の絶対値が、 1.020×10^{-3} (Å) 以下である、

排ガス浄化触媒：

$$B = -8.5459 \times 10^{-2} \times A + 3.890105 \quad (1)$$

[式中、AはPd及びRhの原子総数に対するRhの原子総数の平均割合である。]

$$C = \lambda \times (h^2 + k^2 + l^2)^{1/2} / (2 \sin \theta) \quad (11)$$

[式中、

λ は前記X線波長であり、

h、k、及びlは、前記ミラー指数であり、

θ は、前記回折角 2θ の半分である。]。

[請求項2]

担体粒子を更に有し、かつ前記複合金属微粒子が前記担体粒子に担持されている、請求項1に記載の排ガス浄化触媒。

[請求項3]

前記担体粒子が、シリカ、マグネシア、ジルコニア、セリア、アルミナ、チタニア、及びそれらの固溶体、並びにそれらの組み合わせからなる群から選択される担体粒子である、請求項2に記載の排ガス浄化触媒。

[請求項4]

ストイキ雰囲気において、請求項1～3のいずれか一項に記載の排ガス浄化触媒に、HC、CO、及びNO_xを含有している排ガスを接

触させ、それによってHC及びCOを酸化し、かつNO_xを還元して浄化する、排ガス浄化方法。

[請求項5]

排ガスを排出する内燃機関と、前記排ガスを処理する第一の排ガス浄化触媒装置と、前記第一の排ガス浄化触媒装置で処理された前記排ガスをさらに処理する第二の排ガス浄化触媒装置とを含む、排ガス浄化システムであって、

前記第一の排ガス浄化触媒装置が、基材と、前記基材上に配置されている下層触媒層と、前記下層触媒層上に配置されており、かつ前記排ガスの流路に面している表面を有する上層触媒層とを有し、

前記上層触媒層が、請求項1に記載の前記Pd-Rh複合金属微粒子を、前記基材の体積1Lあたり0.1g以上1.1g以下で含み、かつ前記下層及び前記上層触媒層において前記Pd-Rh複合金属微粒子の濃度が最も高い位置が、前記上層触媒層の前記表面である、排ガス浄化システム。

[請求項6]

排ガスを排出する内燃機関と、前記排ガスを処理する第一の排ガス浄化触媒装置と、前記第一の排ガス浄化触媒装置で処理された前記排ガスをさらに処理する第二の排ガス浄化触媒装置とを含む、排ガス浄化システムであって、

前記第一の排ガス浄化触媒装置が、基材と、前記基材上に配置されている下層触媒層と、前記下層触媒層上に配置されており、かつ前記排ガスの流路に面している表面を有する上層触媒層とを有し、

前記上層触媒層が、請求項1に記載の前記Pd-Rh複合金属微粒子を、前記基材の体積1Lあたり0.1g以上1.2g以下で含み、かつ前記上層触媒層において、厚さ方向で、前記Pd-Rh複合金属微粒子の濃度が略均一である、排ガス浄化システム。

[請求項7]

排ガスを排出する内燃機関と、前記排ガスを処理する第一の排ガス浄化触媒装置と、前記第一の排ガス浄化触媒装置で処理された前記排

ガスをさらに処理する第二の排ガス浄化触媒装置とを含む、排ガス浄化システムであって、

前記第一の排ガス浄化触媒装置が、基材と、前記基材上に配置されている下層触媒層と、前記下層触媒層上に配置されており、かつ前記排ガスの流路に面している表面を有する上層触媒層とを有し、

前記下層触媒層が、請求項1に記載の前記Pd-Rh複合金属微粒子が担持されているセリア系担体粒子を、前記基材の体積1Lあたり75g以下で含み、前記下層触媒層において、厚さ方向で、前記Pd-Rh複合金属微粒子の濃度が略均一である、

排ガス浄化システム。

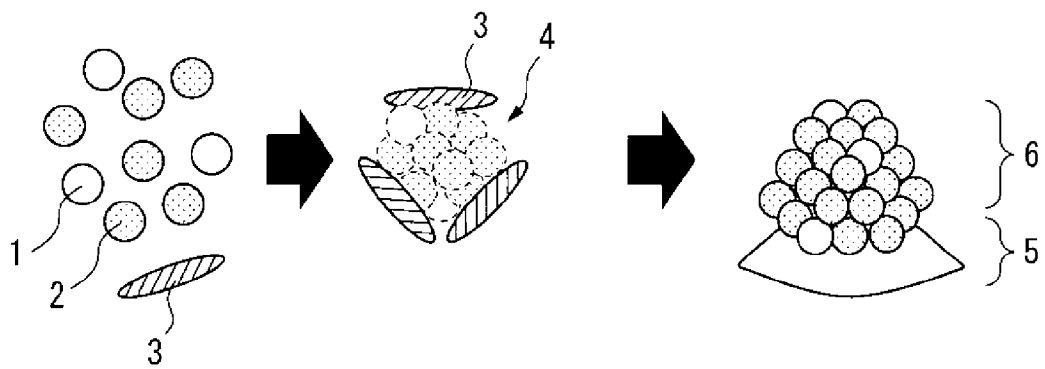
[請求項8]

前記基材が、前記排ガスが進入する入口部分である上流端と、前記排ガスが退出する出口部分である下流端とを有し、

前記下層触媒層が、前記基材の上流端から下流端にかけて、前記基材の全長の80%以下の長さで、形成されている、
請求項7に記載の排ガス浄化システム。

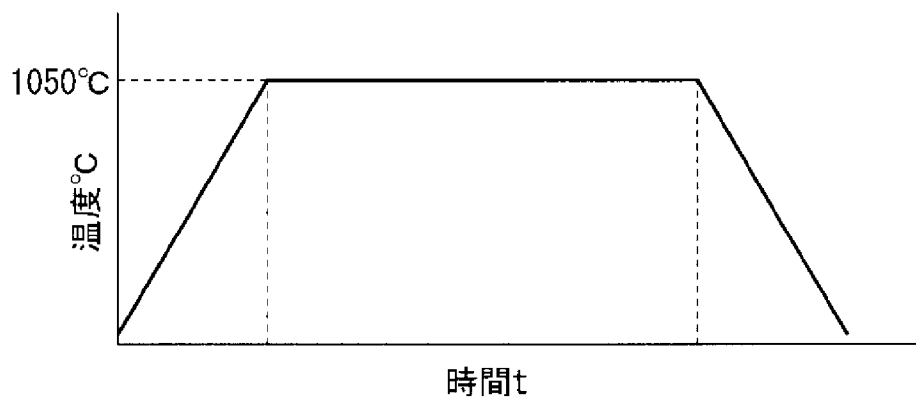
[図1]

図1



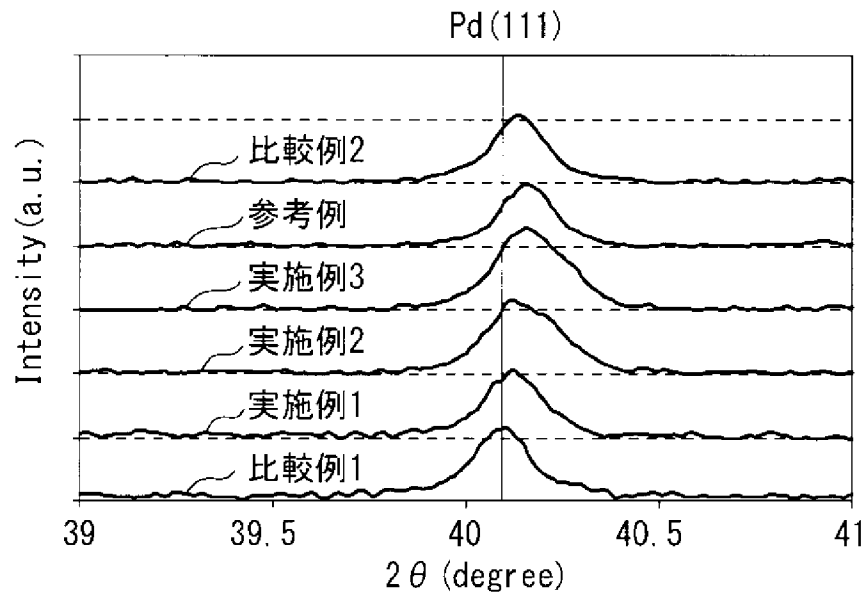
[図2]

図2



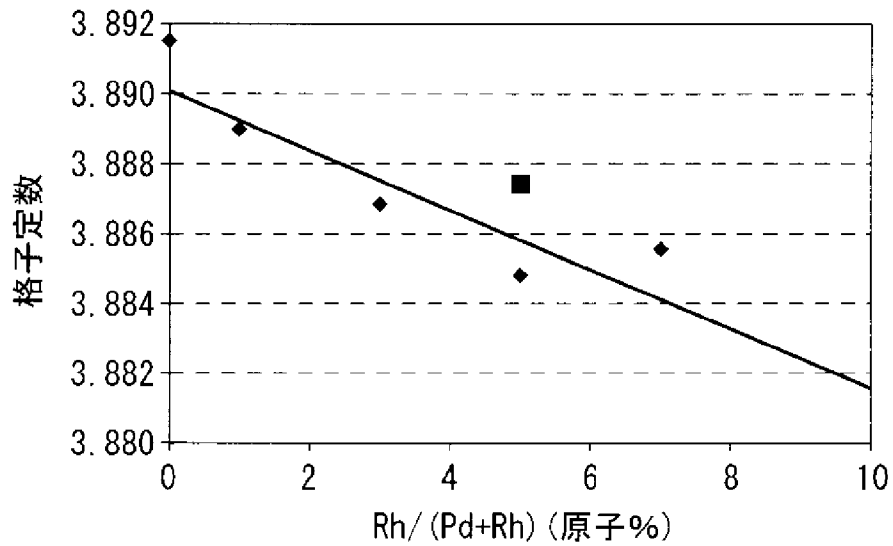
[図3]

図3



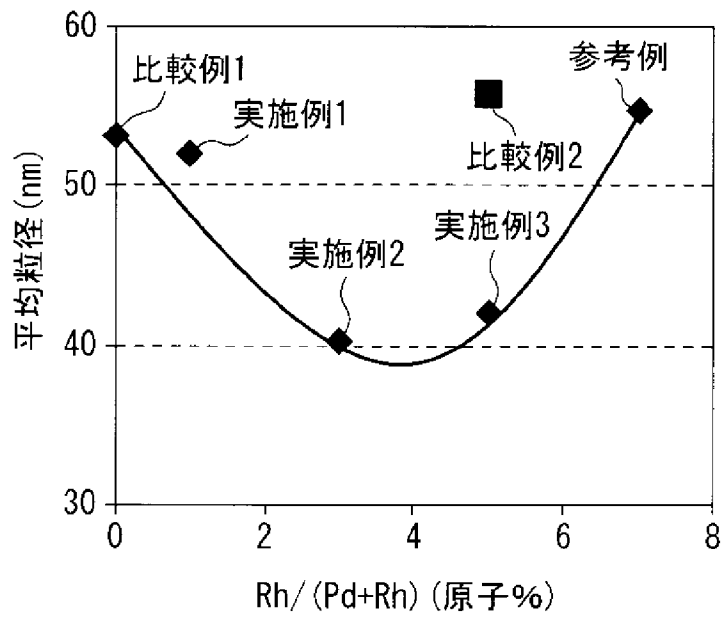
[図4]

図4



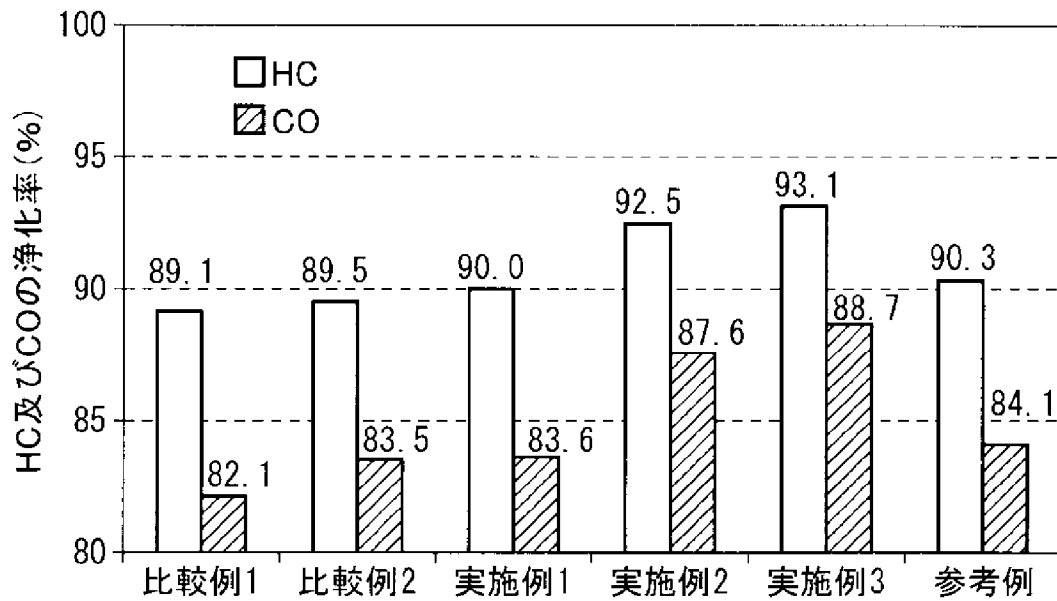
[図5]

図5



[図6]

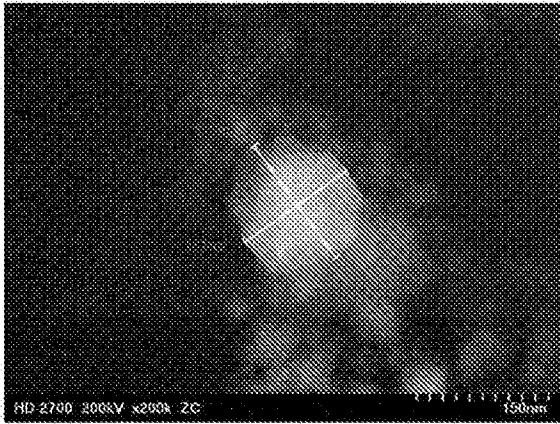
図6



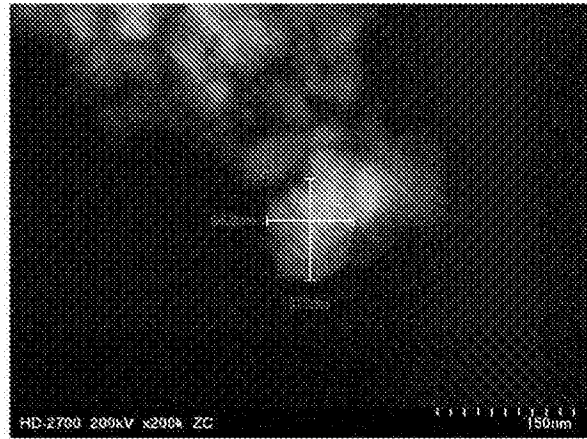
[図7]

図7

(a)

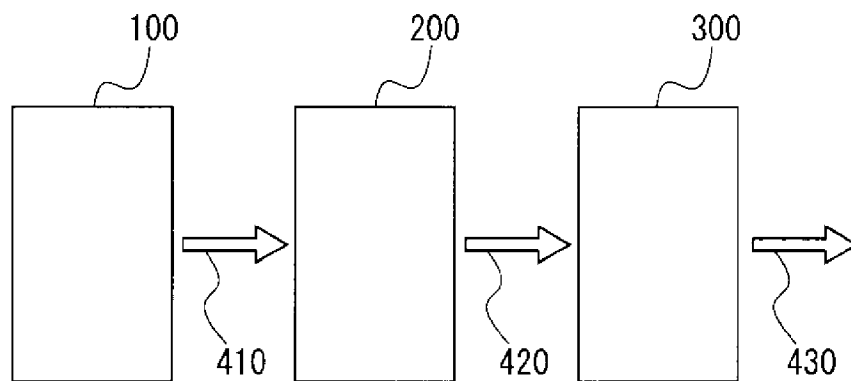


(b)

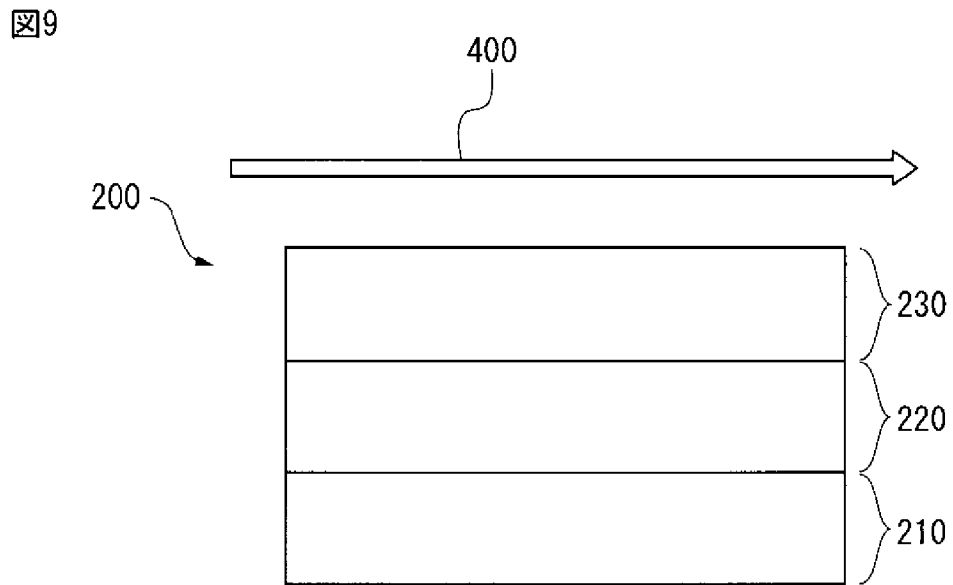


[図8]

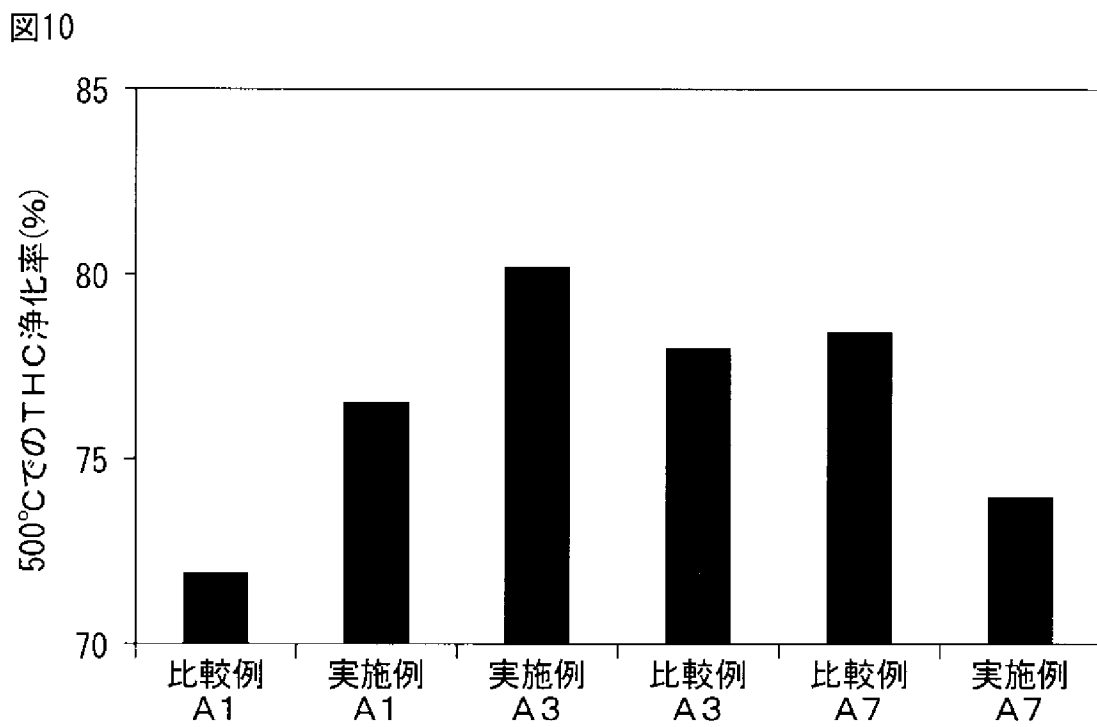
図8



[図9]

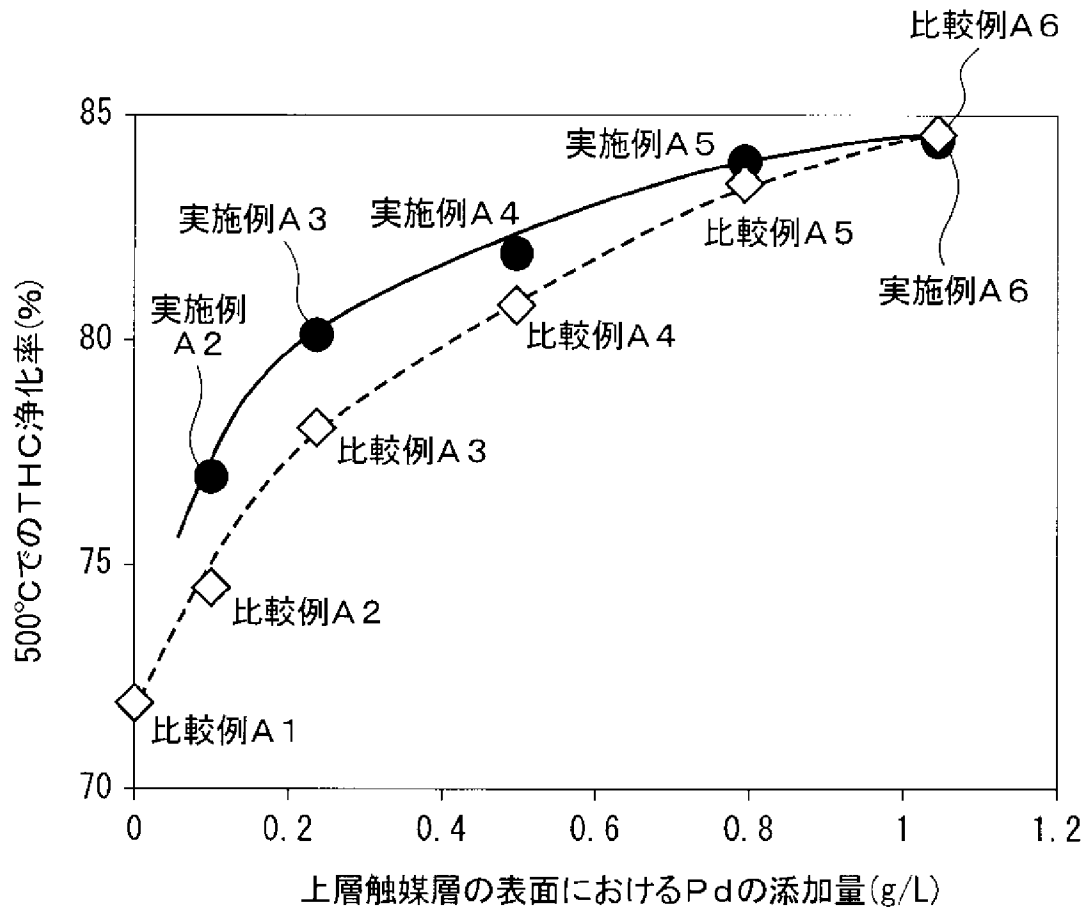


[図10]



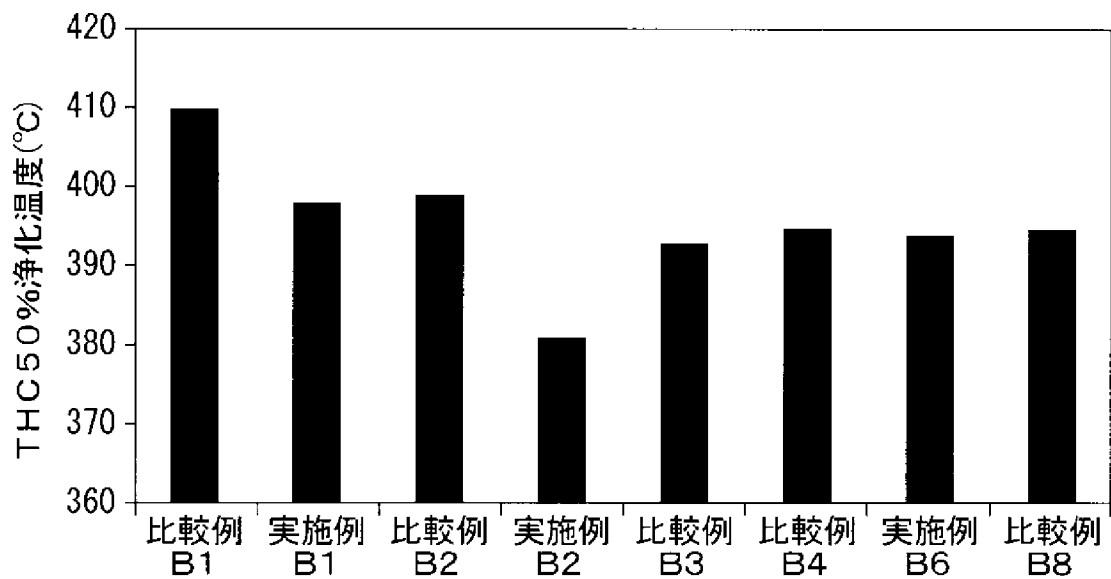
[図11]

図11



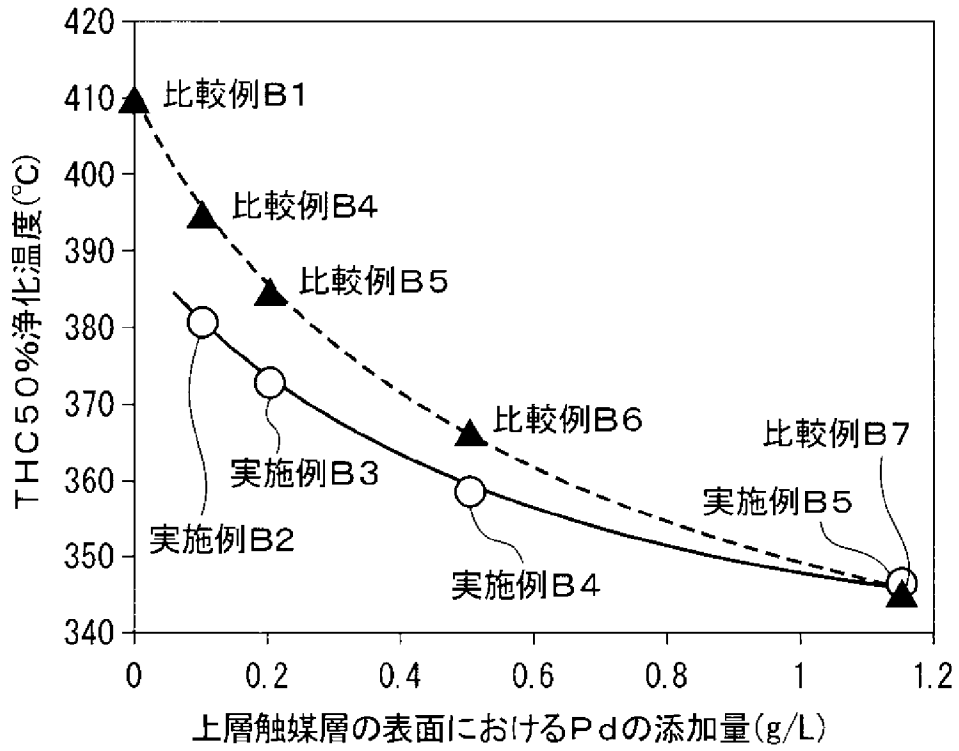
[図12]

図12



[図13]

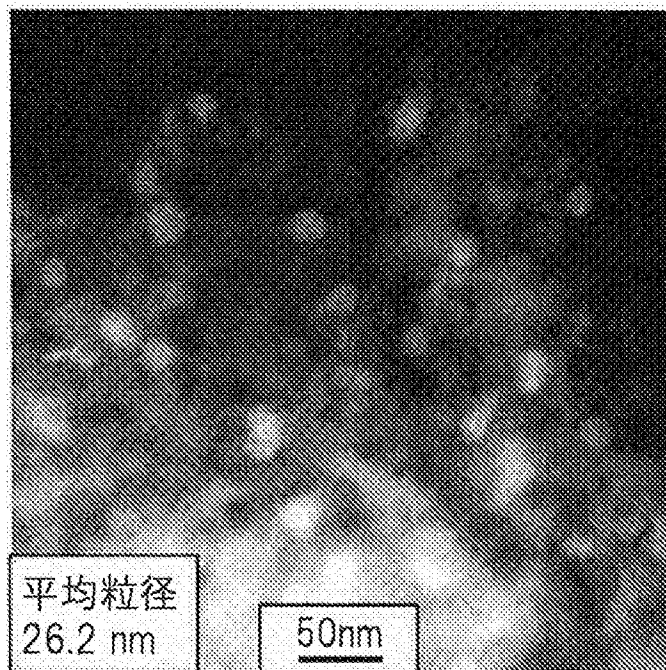
図13



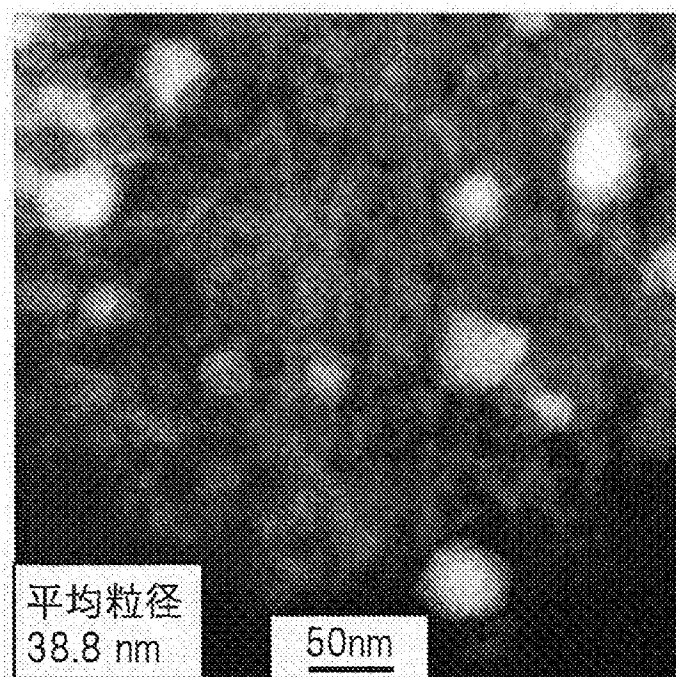
[図14]

図14

(a)

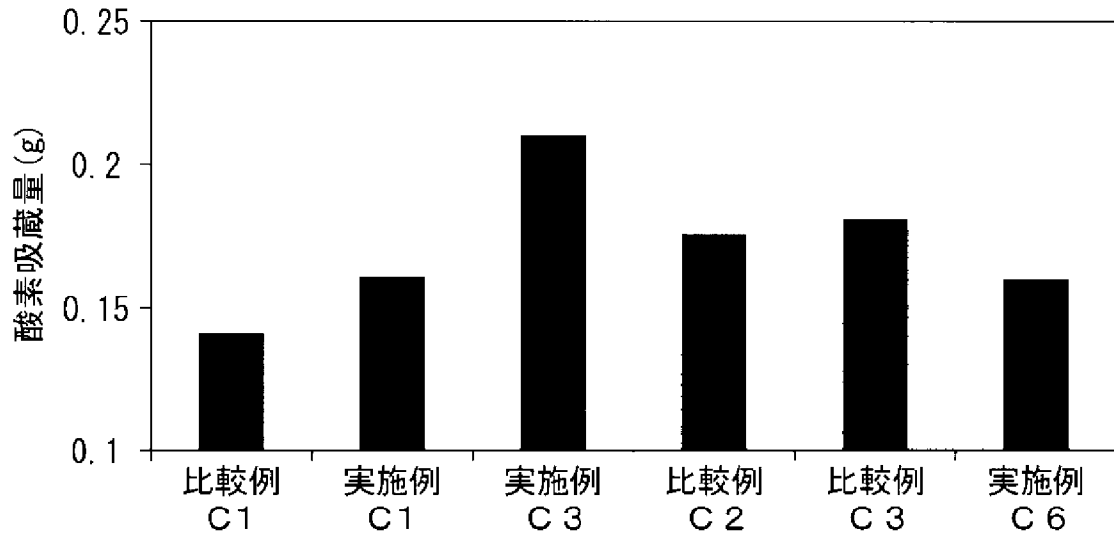


(b)



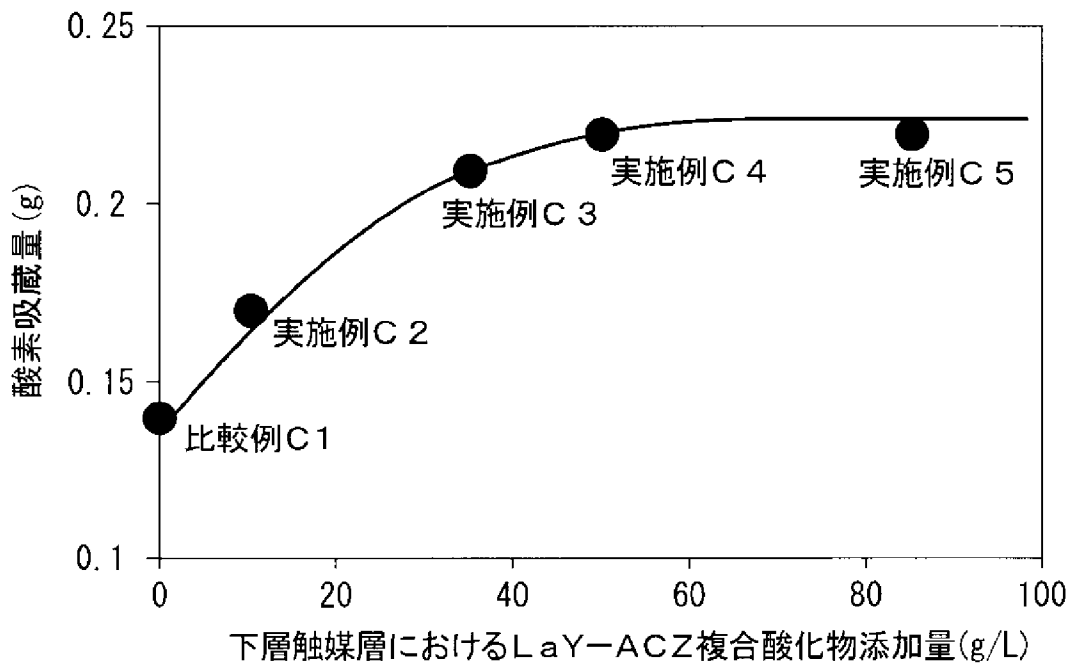
[図15]

図15



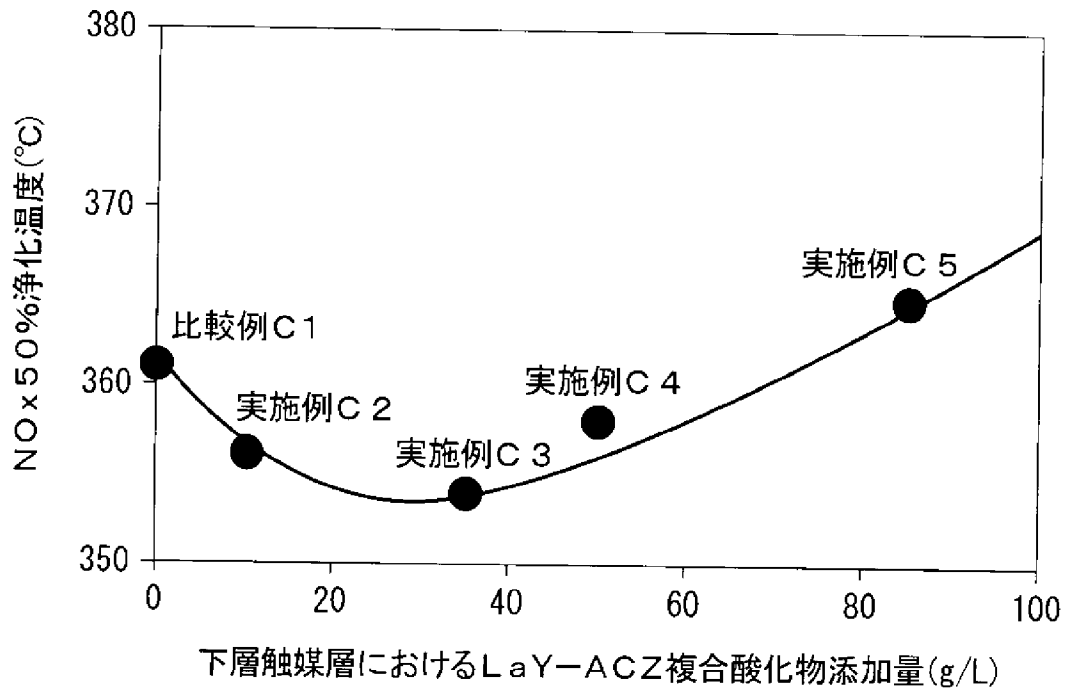
[図16]

図16



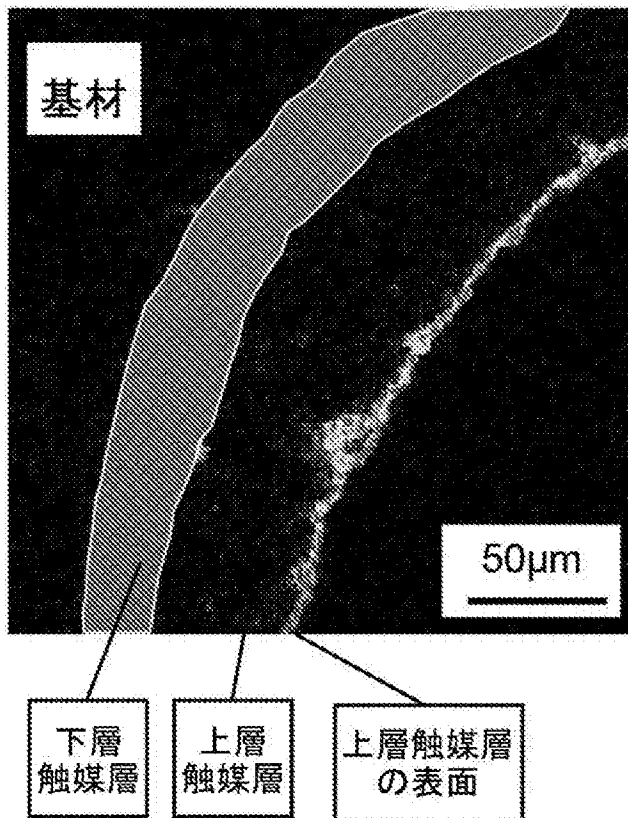
[図17]

図17



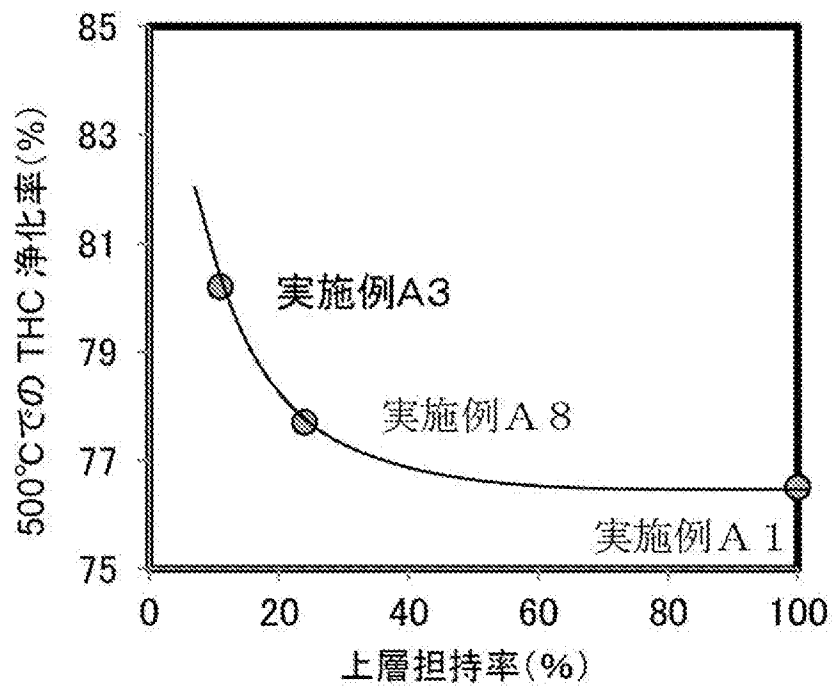
[図18]

図18



[図19]

図19



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2017/015205

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
B01J23/63(2006.01)i, B01D53/94(2006.01)i, F01N3/10(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)
 B01J21/00-38/74, B01D53/86-53/96, F01N3/10

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2017
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2017	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2017

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
 CAPLUS (STN), JSTPLUS/JST7580/JSTChina (JDreamIII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2010-22892 A (Daihatsu Motor Co., Ltd.), 04 February 2010 (04.02.2010), claims; paragraphs [0001], [0009] to [0016], [0020] to [0023], [0032] to [0033], [0035] to [0045], [0047] to [0050]; table 1; fig. 1, 3 (Family: none)	1-4 5-8
A	JP 2-90947 A (Toyota Central Research and Development Laboratories, Inc.), 30 March 1990 (30.03.1990), claims; example 3 (Family: none)	1-8

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search 06 July 2017 (06.07.17)	Date of mailing of the international search report 18 July 2017 (18.07.17)
--	---

Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Authorized officer Telephone No.
--	---

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/015205

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 9-215922 A (Toyota Motor Corp.), 19 August 1997 (19.08.1997), claim 1; paragraph [0003]; examples 2, 11; comparative example 4; table 2 (Family: none)	1-8
A	WO 2014/119749 A1 (Umicore Shokubai Japan Co., Ltd.), 07 August 2014 (07.08.2014), claims 1, 3; paragraph [0026]; example 4; table 1 & US 2015/0367328 A1 claims 1, 3; paragraph [0028]; example 4; table 1 & EP 2952251 A1 & CN 104968430 A	1-8
A	JP 11-76819 A (Nissan Motor Co., Ltd.), 23 March 1999 (23.03.1999), paragraphs [0005], [0012], [0034] to [0036]; table 1 (Family: none)	1-8
A	GONZALEZ-VELASCO, J. R., et al., Comparative three-way behaviour of Pt, Pd and Rh single and combined phases in a full gas mixture with oscillating feedstream, Studies in Surface Science and Catalysis, 1998, Vol.116, P.73-82, ISSN 0167-2991	1-8
A	VEDYAGIN, Aleksey A., et al., Catalytic Purification of Exhaust Gases Over Pd-Rh Alloy Catalysts, Topics in Catalysis, 2013.05.30, Vol. 56, P.1008-1014, ISSN 1572-9028	1-8

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））
 Int.Cl. B01J23/63(2006.01)i, B01D53/94(2006.01)i, F01N3/10(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（IPC））
 Int.Cl. B01J21/00-38/74, B01D53/86-53/96, F01N3/10

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 1922-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2017年
 日本国実用新案登録公報 1996-2017年
 日本国登録実用新案公報 1994-2017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）
 CAplus (STN), JSTPlus /JST7580/ JSTChina (JDreamIII)

C. 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
X A	JP 2010-22892 A（ダイハツ工業株式会社）2010.02.04, 特許請求の範囲, [0001], [0009] - [0016], [0020] - [0023], [0032] - [0033], [0035] - [0045], [0047] - [0050], 表1, 図1, 3 (ファミリーなし)	1-4 5-8
A	JP 2-90947 A（株式会社豊田中央研究所）1990.03.30, 特許請求の範囲, 実施例3（ファミリーなし）	1-8

☑ 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	の日の後に公表された文献
「A」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	「T」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
「E」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	「X」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
「L」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）	「Y」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
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」同一パテントファミリー文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	

国際調査を完了した日 06.07.2017	国際調査報告の発送日 18.07.2017
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ISA/J P） 郵便番号100-8915 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） 安齋 美佐子 電話番号 03-3581-1101 内線 3416
	4G 9439

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
A	JP 9-215922 A (トヨタ自動車株式会社) 1997. 08. 19, 請求項 1, [0003], 実施例 2, 実施例 11, 比較例 4, 表 2 (ファミリーなし)	1-8
A	WO 2014/119749 A1 (ユミコア日本触媒株式会社) 2014. 08. 07, 請求項 1, 3, [0026], 実施例 4, 表 1 & US 2015/0367328 A1, claims 1,3, [0028], Example 4, Table 1 & EP 2952251 A1 & CN 104968430 A	1-8
A	JP 11-76819 A (日産自動車株式会社) 1999. 03. 23, [0005], [0012], [0034] - [0036], 表 1 (ファミリーなし)	1-8
A	GONZALEZ-VELASCO, J. R., et al., Comparative three-way behaviour of Pt, Pd and Rh single and combined phases in a full gas mixture with oscillating feedstream, Studies in Surface Science and Catalysis, 1998, Vol.116, P.73-82, ISSN 0167-2991	1-8
A	VEDYAGIN, Aleksey A., et al., Catalytic Purification of Exhaust Gases Over Pd-Rh Alloy Catalysts, Topics in Catalysis, 2013. 05. 30, Vol. 56, P.1008-1014, ISSN 1572-9028	1-8