

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局

(43) 国際公開日  
2012 年 10 月 4 日(04.10.2012)



(10) 国際公開番号

WO 2012/133526 A1

- (51) 国際特許分類:  
B01J 23/76 (2006.01) B01J 23/78 (2006.01)  
B01D 53/94 (2006.01) F01N 3/10 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/058122
- (22) 国際出願日: 2012 年 3 月 28 日(28.03.2012)
- (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 2011-077444 2011 年 3 月 31 日(31.03.2011) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日産自動車株式会社 (NISSAN MOTOR CO., LTD.) [JP/JP]; 〒2210023 神奈川県横浜市神奈川区宝町 2 番地 Kanagawa (JP).
- (72) 発明者: および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 伊藤 淳二 (ITO, Junji). 花木 保成 (HANAKI, Yasunari). 内藤 哲郎 (NAITO, Tetsuro). 赤石 美咲 (AKAISHI, Miki). 若松 広憲 (WAKAMATSU, Hironori).

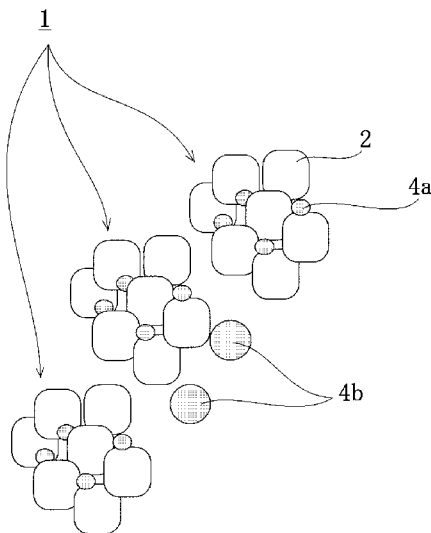
- (74) 代理人: 的場 基憲 (MATOBA, Motonori); 〒1130033 東京都文京区本郷 1-30-17 M・Rビル3階 的場国際特許事務所内 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC,

[続葉有]

(54) Title: EXHAUST GAS PURIFICATION CATALYST, EXHAUST GAS PURIFICATION MONOLITH CATALYST, AND PROCESS FOR PRODUCING EXHAUST GAS PURIFICATION CATALYST

(54) 発明の名称: 排気ガス浄化触媒、排気ガス浄化モノリス触媒及び排気ガス浄化触媒の製造方法

[図1]



(57) Abstract: Provided are: an exhaust gas purification catalyst which exhibits excellent purification performance even in a case where no noble metal is used as an essential component; an exhaust gas purification monolith catalyst; and a process for producing an exhaust gas purification catalyst. This exhaust gas purification catalyst comprises an oxygen-absorbing and -releasing oxide and another oxide supported on the oxygen-absorbing and -releasing oxide. The supported oxide is represented by general formula (1)  $\text{La}_x\text{M}_{1-x}\text{M}'\text{O}_{3-\delta}$  (wherein La is lanthanum, M is at least one element selected from the group consisting of barium (Ba), strontium (Sr) and calcium (Ca), M' is at least one element selected from the group consisting of iron (Fe), cobalt (Co), nickel (Ni) and manganese (Mn),  $\delta$  represents an oxygen deficiency, and x and  $\delta$  satisfy the relationships  $0 < x \leq 1$  and  $0 \leq \delta \leq 1$ ).

(57) 要約: 貴金属を必須成分として用いない場合であっても、優れた浄化性能を示す排気ガス浄化触媒、排気ガス浄化モノリス触媒及び排気ガス浄化触媒の製造方法を提供する。排気ガス浄化触媒は、酸素吸放出能を有する酸化物に、一般式 (1):  $\text{La}_x\text{M}_{1-x}\text{M}'\text{O}_{3-\delta}$  (式 (1) 中、La はランタン、M はバリウム (Ba)、ストロンチウム (Sr) 及びカルシウム (Ca) からなる群より選ばれる少なくとも 1 種、M' は鉄 (Fe)、コバルト (Co)、ニッケル (Ni) 及びマンガン (Mn) からなる群より選ばれる少なくとも 1 種、 $\delta$  は酸素欠損量を示し、x 及び  $\delta$  は、 $0 < x \leq 1$ 、 $0 \leq \delta \leq 1$  の関係を満足する。) で表される酸化物が担持されている。



MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM,  
TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW,  
ML, MR, NE, SN, TD, TG).

— 補正された請求の範囲及び説明書（条約第 19  
条(1)）

添付公開書類:

— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

## 明 細 書

発明の名称：

排気ガス浄化触媒、排気ガス浄化モノリス触媒及び排気ガス浄化触媒の製造方法

### 技術分野

[0001] 本発明は、排気ガス浄化触媒、排気ガス浄化モノリス触媒及び排気ガス浄化触媒の製造方法に関する。更に詳細には、本発明は、排気ガス成分の浄化において、優れた性能を発揮し得る排気ガス浄化触媒、排気ガス浄化モノリス触媒及び排気ガス浄化触媒の製造方法に関する。

### 背景技術

[0002] 従来、貴金属を必須成分として用いない浄化触媒について、研究、開発がなされている。そして、排気ガス浄化触媒として、希土類元素と遷移金属元素から構成されるペロブスカイト型の複合酸化物相において、遷移金属元素の一部がジルコニウムなどで置換されたペロブスカイト型複合酸化物を適用したものが提案されている（特許文献1参照。）。

また、低温下で、優れた酸素吸放出性を有し、かつ、この酸素吸放出機能の持続性に優れるPM酸化触媒や排気ガス浄化触媒として、ペロブスカイト型構造を有する複合酸化物であって低温での酸素吸放出性に優れる酸素低温吸放出材と、ペロブスカイト型構造を有する複合酸化物であって酸素移動性に優れる酸素易移動材とを含有するものが提案されている（特許文献2参照。）。

### 先行技術文献

#### 特許文献

[0003] 特許文献1：特開2005-306618号公報

特許文献2：特開2009-131774号公報

### 発明の概要

## 発明が解決しようとする課題

[0004] しかしながら、上記特許文献 1 や特許文献 2 に記載された排気ガス浄化触媒であっても、優れた浄化性能が得られていないという問題点があった。

[0005] 本発明は、このような従来技術の有する課題に鑑みてなされたものである。そして、その目的とするところは、貴金属を必須成分として用いない場合であっても、優れた浄化性能を示す排気ガス浄化触媒、排気ガス浄化モノリス触媒及び排気ガス浄化触媒の製造方法を提供することにある。

## 課題を解決するための手段

[0006] 本発明者らは、上記目的を達成するため鋭意検討を重ねた。そして、その結果、酸素吸放出能を有する酸化物に、一般式 (1) で表される酸化物を担持させることにより、上記目的が達成できることを見出し、本発明を完成するに至った。

[0007] 
$$La_x M_{1-x} M' O_{3-\delta} \cdots (1)$$

(式 (1) 中、La はランタン、M はバリウム (Ba)、ストロンチウム (Sr) 及びカルシウム (Ca) からなる群より選ばれる少なくとも 1 種、M' は鉄 (Fe)、コバルト (Co)、ニッケル (Ni) 及びマンガン (Mn) からなる群より選ばれる少なくとも 1 種、 $\delta$  は酸素欠損量を示し、 $x$  及び  $\delta$  は、 $0 < x \leq 1$ 、 $0 \leq \delta \leq 1$  の関係を満足する。)

[0008] すなわち、本発明の排気ガス浄化触媒は、酸素吸放出能を有する酸化物に、一般式 (1) で表される酸化物が担持されているものである。

[0009] 
$$La_x M_{1-x} M' O_{3-\delta} \cdots (1)$$

(式 (1) 中、La はランタン、M はバリウム (Ba)、ストロンチウム (Sr) 及びカルシウム (Ca) からなる群より選ばれる少なくとも 1 種、M' は鉄 (Fe)、コバルト (Co)、ニッケル (Ni) 及びマンガン (Mn) からなる群より選ばれる少なくとも 1 種、 $\delta$  は酸素欠損量を示し、 $x$  及び  $\delta$  は、 $0 < x \leq 1$ 、 $0 \leq \delta \leq 1$  の関係を満足する。)

[0010] また、本発明の排気ガス浄化モノリス触媒は、上記本発明の排気ガス浄化触媒を含有する触媒層が、モノリス担体の排気流路に形成されているもので

ある。

[0011] 更に、本発明の排気ガス浄化触媒の製造方法は、上記本発明の排気ガス浄化触媒を製造するに当たり、カルボン酸のランタン塩と、カルボン酸のバリウム塩、カルボン酸のストロンチウム塩、カルボン酸のカルシウム塩、カルボン酸の鉄塩、カルボン酸のコバルト塩、カルボン酸のニッケル塩及びカルボン酸のマンガン塩からなる群より選ばれる少なくとも１種のカルボン酸の金属塩とを含む溶液に、酸素吸放出能を有する酸化物を浸漬し、溶液周囲の雰囲気を大気圧より低い減圧状態として、酸素吸放出能を有する酸化物にカルボン酸のランタン塩とカルボン酸の金属塩とを含浸担持させる製造方法である。

## 発明の効果

[0012] 本発明によれば、酸素吸放出能を有する酸化物に、一般式（１）で表される酸化物を担持させた。

[0013] 
$$La_x M_{1-x} M' O_{3-\delta} \cdots (1)$$

（式（１）中、Laはランタン、Mはバリウム（Ba）、ストロンチウム（Sr）及びカルシウム（Ca）からなる群より選ばれる少なくとも１種、M'は鉄（Fe）、コバルト（Co）、ニッケル（Ni）及びマンガン（Mn）からなる群より選ばれる少なくとも１種、 $\delta$ は酸素欠損量を示し、 $x$ 及び $\delta$ は、 $0 < x \leq 1$ 、 $0 \leq \delta \leq 1$ の関係を満足する。）

[0014] そのため、貴金属を必須成分として用いない場合であっても、優れた浄化性能を示す排気ガス浄化触媒、排気ガス浄化モノリス触媒及び排気ガス浄化触媒の製造方法を提供することができる。

## 図面の簡単な説明

[0015] [図1]第１の実施形態の排気ガス浄化触媒を模式的に示す構成図である。

[図2]推定される反応メカニズムを説明する図である。

[図3]従来の排気ガス浄化触媒を模式的に示す構成図である。

[図4]第３の実施形態に係る排気ガス浄化モノリス触媒を模式的に示す構成図である。

[図5]実施例1の排気ガス浄化触媒の透過型電子顕微鏡写真である。

[図6]図5に示す領域Aにおけるエネルギー分散型X線分析の結果を示す図である。

[図7]図5に示す領域Bにおけるエネルギー分散型X線分析の結果を示す図である。

[図8]図5に示す領域Aにおける透過型電子顕微鏡写真である。

[図9]比較例1の排気ガス浄化触媒の透過型電子顕微鏡写真である。

[図10]図9に示す領域Aにおけるエネルギー分散型X線分析の結果を示す図である。

[図11]図9に示す領域Bにおけるエネルギー分散型X線分析の結果を示す図である。

[図12]セリアジルコニア複合酸化物中のセリア量とCO転化率との関係を示すグラフである。

### 発明を実施するための形態

[0016] 以下、本発明の排気ガス浄化触媒、排気ガス浄化モノリス触媒及び排気ガス浄化触媒の製造方法について詳細に説明する。

[0017] [第1の実施形態]

まず、本発明の一実施形態に係る排気ガス浄化触媒について図面を参照しながら詳細に説明する。図1は、第1の実施形態に係る排気ガス浄化触媒を模式的に示す構成図である。同図に示すように、第1の実施形態の排気ガス浄化触媒1は、酸素吸放出能を有する酸化物2に下記一般式(1)で表される酸化物4aが担持されているものである。また、酸化物4aの粒子径は代表的には3～10nmであ。なお、図1中に参考のために示した一般式(1)で表される酸化物4bは、酸素吸放出能を有する酸化物2に担持されているものではない。また、酸化物4bの粒子径は代表的には50nm超である。

[0018] 
$$La_xM_{1-x}M'O_{3-\delta} \cdots (1)$$

(式(1)中、Laはランタン、Mはバリウム(Ba)、ストロンチウム(

S r) 及びカルシウム (C a) からなる群より選ばれる少なくとも 1 種、M' は鉄 (F e)、コバルト (C o)、ニッケル (N i) 及びマンガン (M n) からなる群より選ばれる少なくとも 1 種、 $\delta$  は酸素欠損量を示し、 $x$  及び  $\delta$  は、 $0 < x \leq 1$ 、 $0 \leq \delta \leq 1$  の関係を満足する。)

[0019] ここで、本発明における「酸素吸放出能を有する酸化物に、一般式 (1) で表される酸化物が担持されている。」の意味について、「酸化物 A に酸化物 B が担持されている。」という例を用いて詳細に説明する。

[0020] 透過型電子顕微鏡 (T E M) により観察した場合に、酸化物 A と区別し得る、凝集した状態の酸化物 B は、酸化物 A に担持されているものに該当しない。一方、透過型電子顕微鏡 (T E M) により観察した場合に、凝集した状態の酸化物 B として酸化物 A とは区別し得ない酸化物 B であって、酸化物 A をエネルギー分散型 X 線分析 (E D X (測定範囲: ビーム直径 5 n m)) により元素分析した場合に、酸化物 A の構成元素と共に酸化物 B の構成元素が検出される酸化物 B は、酸化物 A に担持されているものに該当する。もちろん、更に拡大した透過型電子顕微鏡 (T E M) による観察と X 線光電子分光 (X P S) 分析により酸化物 B を観察できることは言うまでもない。

[0021] このような構成とすることにより、貴金属を必須成分として用いない場合であっても、優れた浄化性能を示す排気ガス浄化触媒となる。

[0022] 現時点においては、下記のような反応メカニズムによってその作用効果が得られていると考えている。しかしながら、このような反応メカニズムによらないでその作用効果が得られている場合であっても、本発明の範囲に含まれることは言うまでもない。

[0023] 図 2 は、推定される反応メカニズムを説明する図である。同図に示すように、排気ガス浄化触媒 1 において、酸素吸放出能を有する酸化物 2 に担持されている一般式 (1) で表される酸化物 4 a は、触媒反応の活性点として機能する。その際、この酸化物 4 a を担持する酸素吸放出能を有する酸化物 2 は、触媒反応に必要な酸素の吸放出を行うことにより、触媒反応を促進する。これにより、酸素吸放出能が向上し、低温での浄化活性が優れることにな

る。

[0024] 一方、図3は、従来の排気ガス浄化触媒を模式的に示す構成図である。同図に示すように、従来の排気ガス浄化触媒10は、酸素吸放出能を有する酸化物2に下記一般式(1)で表される酸化物4bが、担持されておらず、凝集した状態で存在しているものである。なお、酸化物4bは粒子が凝集しており、その凝集体としての粒子径は代表的には100～500nmである。このような構成であると、上記のような反応メカニズムが起こりにくいため、本発明における所望の作用効果が得られないと考えられる。

[0025] また、第1の実施形態の排気ガス浄化触媒においては、酸素吸放出能を有する酸化物の粒子径が1～50nmであることが好ましく、5～20nmであることがより好ましい。粒子径が1nm未満である場合は、酸素吸放出能を有する酸化物が凝集して所望の作用効果が得られない可能性があり、粒子径が50nm超の場合には、一般式(1)で表される酸化物が担持されずに所望の作用効果が得られない可能性がある。

[0026] そして、第1の実施形態の排気ガス浄化触媒においては、酸素吸放出能を有する酸化物に担持される一般式(1)で表される酸化物の粒子径が1～30nmであることが好ましく、3～10nmであることが好ましい。粒子径が1nm未満である場合は、酸素吸放出能を有する酸化物が凝集して所望の作用効果が得られない可能性があり、粒子径が30nm超の場合には、一般式(1)で表される酸化物に担持されずに所望の作用効果が得られない可能性がある。特に、粒子径が10nm以下の場合には、より優れた浄化性能を示すという観点から好ましい。

[0027] また、上述したように、一般式(1)で表される酸化物は、触媒反応の活性点として機能すると考えており、使用量が同じ場合により活性点を多くすることができるという観点から、一般式(1)で表される酸化物の粒子径は、酸素吸放出能を有する酸化物の粒子径より小さいことが好ましい。

[0028] なお、本明細中において、「粒子径」とは、走査型電子顕微鏡(SEM)や透過型電子顕微鏡(TEM)などの観察手段を用いて観察される酸化物粒

子（観察面）の輪郭線上の任意の2点間の距離のうち、最大の距離を意味する。ただし、このような範囲に何ら制限されるものではなく、本発明の作用効果を有効に発現できるものであれば、この範囲を外れていてもよいことは言うまでもない。

[0029] 更に、第1の実施形態の排気ガス浄化触媒における酸素吸放出能を有する酸化物は、セリウム（Ce）及びジルコニウム（Zr）の少なくとも1種を含む酸化物であることが好ましく、セリウム（Ce）とジルコニウム（Zr）とを含む複合酸化物であることがより好ましい。セリウム（Ce）を含む酸化物は酸素吸放出能が酸素吸放出量が多いという観点から優れており、ジルコニウム（Zr）を含む酸化物は、酸素吸放出能が酸素吸放出速度が速いという観点から優れている。そして、セリウム（Ce）とジルコニウム（Zr）とを含む複合酸化物は酸素吸放出量が多く、酸素吸放出速度が速いというの双方の観点から優れている。

[0030] なお、セリウムやジルコニウムを含む酸化物としては、例えば、ジルコニウムとセリウムとランタンとネオジムとを含む複合酸化物（Zr-Ce-La-Nd-Ox）やジルコニウムとセリウムとネオジムとを含む複合酸化物（Zr-Ce-Nd-Ox）、ジルコニウムとランタンとを含む（Zr-La-Ox）などを挙げることができるが、これらに限定されるものではない。すなわち、酸素吸放出能を有するものであれば、従来公知の材料を適用することができる。例えば、セリウムとジルコニウムを含有する酸化物であって、セリウムやジルコニウムの一部がアルカリ金属元素やアルカリ土類金属元素、希土類元素などで置換されたものを挙げることができる。

[0031] また、第1の実施形態の排気ガス浄化触媒における酸素吸放出能を有する酸化物が、セリウム（Ce）とジルコニウム（Zr）とを含む複合酸化物である場合には、複合酸化物中のセリウム含有量がセリウム酸化物（CeO<sub>2</sub>）換算で5質量%以上であることがCO転化率が向上するという観点から好ましく、20質量%以上であることCO転化率がより向上するという観点からより好ましい。より具体的には、複合酸化物中のセリウム含有量がセリウム

酸化物 ( $\text{CeO}_2$ ) 換算で5質量%以上90質量%以下であることが好ましく、20質量%以上80質量%以下であることがより好ましい。複合酸化物中のセリウム含有量がセリウム酸化物 ( $\text{CeO}_2$ ) 換算で90質量%超とするとCO転化率の向上効果が低下するおそれがある。

[0032] 更に、第1の実施形態の排ガス浄化触媒における一般式(1)で表される酸化物は、ペロブスカイト型酸化物であることが好ましい。ペロブスカイト型酸化物であると、結晶構造を有しているため耐久性が優れたものとなる利点がある。

[0033] [第2の実施形態]

次に、本発明の一実施形態に係る排気ガス浄化触媒の製造方法について、上述した本発明の一実施形態に係る排気ガス浄化触媒を挙げて詳細に説明する。但し、本発明の排気ガス浄化触媒は、このような製造方法により作製されたものに限定されるものではない。

[0034] 第1の実施形態の排気ガス浄化触媒は、例えば以下のような製造方法により作製することができる。

[0035] まず、酸素吸放出能を有する酸化物として、セリウムとジルコニウムとを含む蛍石型酸化物粒子の凝集体を用意する。

[0036] また、一般式(1)で表される酸化物における組成が所望のものとなるように調製した、カルボン酸のランタン塩と、カルボン酸のバリウム塩、カルボン酸のストロンチウム塩、カルボン酸のカルシウム塩、カルボン酸の鉄塩、カルボン酸のコバルト塩、カルボン酸のニッケル塩及びカルボン酸のマンガン塩からなる群より選ばれる少なくとも1種のカルボン酸の金属塩とを含む溶液を用意する。

[0037] 次いで、得られた溶液に、得られた酸素吸放出能を有する酸化物を浸漬する。この際、溶液周囲の雰囲気のアスピレータなどを用いて大気圧より低い減圧状態として、酸素吸放出能を有する酸化物の細孔中の気体を脱気して、溶液が含浸担持され易くする。

[0038] しかる後、カルボン酸のランタン塩とカルボン酸の金属塩とが含浸担持さ

れた酸素吸放出能を有する酸化物を、乾燥、400℃程度で仮焼成、700℃程度で本焼成することにより、第1の実施形態の排気ガス浄化触媒を得ることができる。

[0039] 例えば、硝酸のランタン塩及び硝酸の金属塩のみを用いた場合には、粘性が殆どないため細孔中に含浸されやすい一方、乾燥や焼成に際して、溶液の蒸発とともに移動し易く、担持されにくい。一方、カルボン酸のランタン塩やカルボン酸の金属塩を用いた場合には、これらは金属錯体塩を形成し、粘性があるため、細孔中の気体を脱気することにより、細孔中に含浸させることができる。一方、乾燥や焼成に際してはこれらの金属錯体塩は粘性があるため、溶液の蒸発とともに移動し難く、担持されることとなる。

[0040] なお、カルボン酸としては、1～4個のカルボキシル基を有するものを挙げるができる。例えばグルコン酸、リンゴ酸、マレイン酸、酢酸、コハク酸、フマル酸、プロピオン酸、メタクリル酸、アクリル酸、クエン酸、酒石酸、イタコン酸、蟻酸、酢酸、マロン酸などを挙げるができる。その中でも、乳酸を用いることが好ましい。

[0041] [第3の実施形態]

次に、本発明の一実施形態に係る排気ガス浄化モノリス触媒について図面を参照しながら詳細に説明する。図4は、第3の実施形態に係る排気ガス浄化モノリス触媒を模式的に示す構成図である。同図に示すように、第3の実施形態の排気ガス浄化モノリス触媒10は、上述した第1の実施形態の排気ガス浄化触媒を含有する触媒層12が、モノリス担体14の排気流路14aに形成されているものである。なお、モノリス担体としては、コーディエライトなどのセラミックスやフェライト系ステンレスなどの金属等の耐熱性材料から成るものなどを挙げるができる。

[0042] このような構成とすることにより、貴金属を必須成分として用いない場合であっても、優れた浄化性能を示す排気ガス浄化触媒となる。特に、排気ガスの流速が速い場合にも優れた浄化性能を示すことができる。

## 実施例

[0043] 以下、本発明を実施例及び比較例により更に詳細に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

[0044] (実施例1)

ランタンを含む乳酸溶液と鉄を含む乳酸溶液をCe-Zr系酸化物(72質量%ZrO<sub>2</sub>-21質量%CeO<sub>2</sub>-5質量%Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-2質量%La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)に含浸し、次いで、1時間減圧させ、しかる後、400℃で2時間、700℃で5時間、空气中で焼成して、本例の排気ガス浄化触媒を得た。なお、LaFeO<sub>3</sub>とCe-Zr系酸化物の質量比は、LaFeO<sub>3</sub>:Ce-Zr系酸化物=30:70である。また、粒子径は、走査型電子顕微鏡(SEM)による観察によって測定した。本例の排気ガス浄化触媒の仕様の一部を表1に示す。

[0045] 図5は、本例の排気ガス浄化触媒の透過型電子顕微鏡(TEM)写真である。また、図6は、図5に示す領域Aにおけるエネルギー分散型X線分析の結果である。更に、図7は、図5に示す領域Bにおけるエネルギー分散型X線分析の結果である。更にまた、図8は、図5に示す領域Aにおける透過型電子顕微鏡写真である。

[0046] 図6に示すように、領域Aに観察される約10nmの粒子からは、エネルギー分散型X線分析(EDX)による元素分析により主に、ジルコニウム(Zr)、セリウム(Ce)が検出され、更にランタン(La)、ネオジム(Nd)及び鉄(Fe)が検出された。一方、図7に示すように、領域Bに観察される約50nm超の粒子からは、主に鉄(Fe)とランタン(La)が検出された。更に、蛍石型酸化物であるCe-Zr系酸化物粒子とペロブスカイト型酸化物であるLaFeO<sub>3</sub>粒子が存在していることが、図8における干渉縞の周期と別途測定したX線光電子分光(XPS)分析とから分かった。なお、各実施例においても、同様の測定結果が得られた。

[0047] (実施例2)

ランタンを含む乳酸溶液とニッケルを含む乳酸溶液をCe-Zr系酸化物(72質量%ZrO<sub>2</sub>-21質量%CeO<sub>2</sub>-5質量%Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-2質量%L

$\text{La}_2\text{O}_3$ ) に含浸し、次いで、1時間減圧させ、しかる後、 $400^\circ\text{C}$ で2時間、 $700^\circ\text{C}$ で5時間、空气中で焼成して、本例の排気ガス浄化触媒を得た。なお、 $\text{LaNiO}_3$ とCe-Zr系酸化物の質量比は、 $\text{LaNiO}_3$  : Ce-Zr系酸化物 = 30 : 70である。また、粒子径は、走査型電子顕微鏡 (SEM) による観察によって測定した。本例の排気ガス浄化触媒の仕様の一部を表1に示す。

[0048] (実施例3)

ランタンを含む乳酸溶液とマンガンを含む乳酸溶液をCe-Zr系酸化物 (72質量%  $\text{ZrO}_2$  - 21質量%  $\text{CeO}_2$  - 5質量%  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  - 2質量%  $\text{La}_2\text{O}_3$ ) に含浸し、次いで、1時間減圧させ、しかる後、 $400^\circ\text{C}$ で2時間、 $700^\circ\text{C}$ で5時間、空气中で焼成して、本例の排気ガス浄化触媒を得た。なお、 $\text{LaMnO}_3$ とCe-Zr系酸化物の質量比は、 $\text{LaMnO}_3$  : Ce-Zr系酸化物 = 30 : 70である。また、粒子径は、走査型電子顕微鏡 (SEM) による観察によって測定した。本例の排気ガス浄化触媒の仕様の一部を表1に示す。

[0049] (実施例4)

ランタンを含む乳酸溶液とストロンチウムを含む乳酸溶液と鉄を含む乳酸溶液をCe-Zr系酸化物 (70質量%  $\text{ZrO}_2$  - 20質量%  $\text{CeO}_2$  - 10質量%  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ ) に含浸し、次いで、1時間減圧させ、しかる後、 $400^\circ\text{C}$ で2時間、 $700^\circ\text{C}$ で5時間、空气中で焼成して、本例の排気ガス浄化触媒を得た。なお、 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{FeO}_3$ とCe-Zr系酸化物の質量比は、 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{FeO}_3$  : Ce-Zr系酸化物 = 30 : 70である。また、粒子径は、走査型電子顕微鏡 (SEM) による観察によって測定した。本例の排気ガス浄化触媒の仕様の一部を表1に示す。

[0050] (実施例5)

ランタンを含む乳酸溶液と鉄を含む乳酸溶液とマンガンを含む乳酸溶液をCe-Zr系酸化物 (70質量%  $\text{ZrO}_2$  - 20質量%  $\text{CeO}_2$  - 10質量%  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ ) に含浸し、次いで、1時間減圧させ、しかる後、 $400^\circ\text{C}$ で2時

間、700℃で5時間、空气中で焼成して、本例の排気ガス浄化触媒を得た。なお、 $\text{LaFe}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_3$ とCe-Zr系酸化物の質量比は、 $\text{LaFe}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_3$  : Ce-Zr系酸化物 = 30 : 70である。また、粒子径は、走査型電子顕微鏡 (SEM) による観察によって測定した。本例の排気ガス浄化触媒の仕様の一部を表1に示す。

[0051] (実施例6)

ランタンを含む乳酸溶液と鉄を含む乳酸溶液とニッケルを含む乳酸溶液をCe-Zr系酸化物 (70質量%  $\text{ZrO}_2$  - 20質量%  $\text{CeO}_2$  - 10質量%  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ ) に含浸し、次いで、1時間減圧させ、しかる後、400℃で2時間、700℃で5時間、空气中で焼成して、本例の排気ガス浄化触媒を得た。なお、 $\text{LaFe}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_3$ とCe-Zr系酸化物の質量比は、 $\text{LaFe}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_3$  : Ce-Zr系酸化物 = 30 : 70である。また、粒子径は、走査型電子顕微鏡 (SEM) による観察によって測定した。本例の排気ガス浄化触媒の仕様の一部を表1に示す。

[0052] (比較例1)

ランタンを含む硝酸溶液と鉄を含む硝酸溶液をCe-Zr系酸化物 (72質量%  $\text{ZrO}_2$  - 21質量%  $\text{CeO}_2$  - 5質量%  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  - 2質量%  $\text{La}_2\text{O}_3$ ) に含浸し、次いで、150℃で一晩乾燥させ、更に乳鉢で粉碎し、しかる後、400℃で2時間、700℃で5時間、空气中で焼成して、本例の酸化物を得た。なお、 $\text{LaFeO}_3$ とCe-Zr系酸化物の質量比は、 $\text{LaFeO}_3$  : Ce-Zr系酸化物 = 30 : 70である。また、粒子径は、走査型電子顕微鏡 (SEM) による観察によって測定した。 $\text{LaFeO}_3$ 粒子の凝集体の粒子径は、100~500nmであった。本例の排気ガス浄化触媒の仕様の一部を表1に示す。

[0053] 図9は、本例の排気ガス浄化触媒の透過型電子顕微鏡 (TEM) 写真である。また、図10は、図9に示す領域Aにおけるエネルギー分散型X線分析の結果である。更に、図11は、図9に示す領域Bにおけるエネルギー分散型X線分析の結果である。

[0054] 図10に示すように、領域Aに観察される凝集体からは、エネルギー分散型X線分析（EDX）による元素分析により、主に、鉄（Fe）とランタン（La）が検出された。一方、図11に示すように、領域Bに観察されるマトリックスからは、主に、ジルコニウム（Zr）とセリウム（Ce）が検出された。

[0055]

[表1]

|      | 単位: nm                                               |                |        | 単位: nm      |                |               |
|------|------------------------------------------------------|----------------|--------|-------------|----------------|---------------|
|      | 活性点                                                  | Ce-Zr系複合酸化物に存在 |        | Ce-Zr系複合酸化物 |                |               |
|      |                                                      | 組成             | 粒子径(小) | 粒子径(大)      | 組成             | 粒子径(小) 粒子径(大) |
| 実施例1 | LaFeO <sub>3</sub>                                   |                | 2      | 10          | Ce-Zr-La-Nd-Ox | 10 30         |
| 実施例2 | LaNiO <sub>3</sub>                                   |                | 3      | 10          | Ce-Zr-La-Nd-Ox | 10 30         |
| 実施例3 | LaMnO <sub>3</sub>                                   |                | 3      | 10          | Ce-Zr-La-Nd-Ox | 10 30         |
| 実施例4 | La <sub>0.8</sub> Sr <sub>0.2</sub> FeO <sub>3</sub> |                | 5      | 10          | Ce-Zr-Nd-Ox    | 5 30          |
| 実施例5 | LaFe <sub>0.8</sub> Mn <sub>0.2</sub> O <sub>3</sub> |                | 3      | 10          | Ce-Zr-Nd-Ox    | 5 30          |
| 実施例6 | LaFe <sub>0.8</sub> Ni <sub>0.2</sub> O <sub>3</sub> |                | 5      | 10          | Ce-Zr-Nd-Ox    | 5 30          |
| 比較例1 | LaFeO <sub>3</sub>                                   |                | N.D.   | N.D.        | Ce-Zr-La-Nd-Ox | 10 30         |

N.D.: non detect (非検出)

## [0056] [性能評価]

各例の排気ガス浄化触媒を用いて浄化性能を評価した。得られた結果を表2に示す。

## [0057] &lt;粉末評価&gt;

各例の排気ガス浄化触媒に対して、下記条件下、四重極質量分析装置を用いてCO<sub>2</sub>を測定した。CO転化率は下記式(1)より算出した。

## [0058] (評価条件)

- ・触媒量：0.2 g (粉末)
- ・流量：50 cm<sup>3</sup>/min
- ・ガス組成：CO；0.4体積%、O<sub>2</sub>；0.2体積%、He；バランス

[0059] CO転化率(%) = A × (CO<sub>2out</sub>) + B ··· (1)

(予め、COが100%反応したときの質量数44の質量分析計の値をCO<sub>2</sub>生成率100%とし、また、COが0%反応したときの質量数44の質量分析計の値をCO<sub>2</sub>生成率0%とし、検量線を作成する。これをY = A × + Bとし、×は質量分析計の質量数44の値とする。×は触媒出口のCO<sub>2</sub>であり、式(1)で(CO<sub>2out</sub>)と表記する。)

## [0060] &lt;ラボ評価&gt;

各例の排気ガス浄化触媒とベーマイトアルミナ、硝酸及びイオン交換水とを用いて得られた各例の触媒スラリーを作製し、これを用いて各例の排気ガス浄化モノリス触媒を得た。各例の排気ガス浄化モノリス触媒に対して、下記条件下、排気ガス分析装置(堀場製作所製、MEXA-7100D)を用いてCO濃度を測定した。CO転化率は下記式(11)より算出した。

## [0061] (評価条件)

- ・触媒容量：119 cm<sup>3</sup>
- ・ガス流量：40 L/min
- ・ガス組成(ストイキ)：O<sub>2</sub>；0.6体積%、CO；0.6体積%、NO；1000体積ppm、HC；1665体積ppm、C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>；0.2体積%、H<sub>2</sub>O；10体積%、CO<sub>2</sub>；13.9体積%

[0062]  $\text{CO 転化率 (\%)} = (\text{CO}_{\text{in}} - \text{CO}_{\text{out}}) / \text{CO}_{\text{in}} \times 100 \cdots (11)$   
)

(式(11)中、 $\text{CO}_{\text{in}}$ は、サンプルを通さない場合のガスに対しての排気ガス分析装置のCO濃度、 $\text{CO}_{\text{out}}$ は、サンプル通過後のガスに対しての排気ガス分析装置のCO濃度を示す。)

[0063] <台上評価>

各例の排気ガス浄化触媒とベーマイトアルミナ、硝酸及びイオン交換水とを用いて得られた各例の触媒スラリーを作製し、これを用いて各例の排気ガス浄化モノリス触媒を得た。各例の排気ガス浄化モノリス触媒に対して、下記条件下、排気ガス分析装置（堀場製作所製、MEXA-7500D）を用いてCO濃度を測定した。CO転化率は上記式(11)より算出した。

[0064] (評価条件)

- ・日産自動車製エンジン使用
- ・触媒容量：119 cm<sup>3</sup>
- ・ガス流量：60 m<sup>3</sup>/h
- ・ガス組成（ストイキ）：HC；約2000体積ppmC、CO；約0.54体積%、NO；約1500体積ppm、O<sub>2</sub>；約0.56体積%、CO<sub>2</sub>；14.6体積%

[0065]

[表2]

|      | 粉末評価<br>CO転化率(%)<br>(触媒入口温度:350°C) | ラボ評価<br>CO転化率(%)<br>(触媒入口温度:480°C) | 台上評価<br>CO転化率(%)<br>(触媒入口温度:480°C) |
|------|------------------------------------|------------------------------------|------------------------------------|
| 実施例1 | 61                                 | 31                                 | 45                                 |
| 実施例2 | —                                  | 20                                 | —                                  |
| 実施例3 | —                                  | 25                                 | —                                  |
| 実施例4 | —                                  | 80                                 | 88                                 |
| 実施例5 | —                                  | 25                                 | 36                                 |
| 実施例6 | —                                  | 21                                 | 31                                 |
| 比較例1 | 47                                 | 15                                 | —                                  |

[0066] 表 1 及び表 2 より、本発明の範囲に属する実施例 1 ～ 6 は、本発明外の比較例 1 と比較して、一酸化炭素の転化率が高く、酸化性能が優れていることが分かる。現時点においては、実施例 1 や実施例 4 が特に優れていると考えられる。

[0067] < 台上評価 2 >

実施例 4 において、Ce-Zr 系酸化物に替えてセリア量をそれぞれ変更したセリアジルコニア複合酸化物と、ベーマイトアルミナ、硝酸及びイオン交換水とを用いて得られた各例の触媒スラリーを作製し、これを用いて各例の排気ガス浄化モノリス触媒を得た。各例の排気ガス浄化モノリス触媒に対して、下記条件下、排気ガス分析装置（堀場製作所製、MEXA-9100）を用いて CO 濃度を測定した。CO 転化率は上記式（11）より算出した。得られた結果を図 12 に示す。

[0068] （評価条件）

- ・ 日産自動車製エンジン使用
- ・ 触媒コート量：268 g/L + DPR：32 g/L
- ・ ガス流量：60 m<sup>3</sup>/h
- ・ A/F 振幅：±0.2、1.0 Hz
- ・ ガス組成（ストイキ）：HC；約2000体積ppmC、CO；約0.54体積%、NO；約1500体積ppm、O<sub>2</sub>；約0.56体積%、CO<sub>2</sub>；14.6体積%

[0069] 図 12 より、セリアジルコニア複合酸化物中のセリア（CeO<sub>2</sub>）量は5質量%以上であることが好ましく、20質量%以上であることが好ましいことが分かる。特に、5～90質量%であることが好ましく、20～80質量%であることが好ましいことが分かる。

## 符号の説明

- [0070] 1、100 排気ガス浄化触媒  
 2 酸素吸放出能を有する酸化物  
 4a、4b 一般式（1）で表される酸化物

1 0 排気ガス浄化モノリス触媒

1 2 触媒層

1 4 モノリス担体

## 請求の範囲

[請求項1] 酸素吸放出能を有する酸化物に、一般式（１）



（式（１）中、Laはランタン、Mはバリウム（Ba）、ストロンチウム（Sr）及びカルシウム（Ca）からなる群より選ばれる少なくとも１種、M'は鉄（Fe）、コバルト（Co）、ニッケル（Ni）及びマンガン（Mn）からなる群より選ばれる少なくとも１種、 $\delta$ は酸素欠損量を示し、 $x$ 及び $\delta$ は、 $0 < x \leq 1$ 、 $0 \leq \delta \leq 1$ の関係を満足する。）で表される酸化物が担持されていることを特徴とする排気ガス浄化触媒。

[請求項2] 上記酸素吸放出能を有する酸化物の粒子径が、 $1 \sim 50 \text{ nm}$ であり、

上記一般式（１）で表される酸化物の粒子径が、 $1 \sim 30 \text{ nm}$ であることを特徴とする請求項１に記載の排気ガス浄化触媒。

[請求項3] 上記酸素吸放出能を有する酸化物の粒子径が、 $5 \sim 20 \text{ nm}$ であり、

上記一般式（１）で表される酸化物の粒子径が、 $3 \sim 10 \text{ nm}$ であることを特徴とする請求項１又は２に記載の排気ガス浄化触媒。

[請求項4] 上記酸素吸放出能を有する酸化物が、セリウム及びジルコニウムの少なくとも１種を含む酸化物であることを特徴とする請求項１～３のいずれか１つの項に記載の排気ガス浄化触媒。

[請求項5] 上記酸素吸放出能を有する酸化物が、セリウムとジルコニウムとを含む複合酸化物であることを特徴とする請求項１～４のいずれか１つの項に記載の排気ガス浄化触媒。

[請求項6] 上記複合酸化物中のセリウム含有量がセリウム酸化物（ $\text{CeO}_2$ ）換算で５質量％以上であることを特徴とする請求項５に記載の排気ガ

ス浄化触媒。

[請求項7]       上記複合酸化物中のセリウム含有量がセリウム酸化物 ( $\text{CeO}_2$ ) 換算で20質量%以上であることを特徴とする請求項5又は6に記載の排気ガス浄化触媒。

[請求項8]       請求項1～7のいずれか1つの項に記載の排気ガス浄化触媒を含有する触媒層が、モノリス担体の排気流路に形成されていることを特徴とする排気ガス浄化モノリス触媒。

[請求項9]       請求項1～7のいずれか1つの項に記載の排気ガス浄化触媒を製造するに当たり、

カルボン酸のランタン塩と、カルボン酸のバリウム塩、カルボン酸のストロンチウム塩、カルボン酸のカルシウム塩、カルボン酸の鉄塩、カルボン酸のコバルト塩、カルボン酸のニッケル塩及びカルボン酸のマンガン塩からなる群より選ばれる少なくとも1種のカルボン酸の金属塩とを含む溶液に、酸素吸放出能を有する酸化物を浸漬し、溶液周囲の雰囲気は大気圧より低い減圧状態として、酸素吸放出能を有する酸化物にカルボン酸のランタン塩とカルボン酸の金属塩とを含浸担持させる、ことを特徴とする排気ガス浄化触媒の製造方法。

補正された請求の範囲  
[2012年7月24日(24.07.2012)国際事務局受理]

[請求項1] (補正後)

酸素吸放出能を有する酸化物に、一般式 (1)



(式 (1) 中、La はランタン、M はバリウム (Ba)、ストロンチウム (Sr) 及びカルシウム (Ca) からなる群より選ばれる少なくとも 1 種、M' は鉄 (Fe)、コバルト (Co)、ニッケル (Ni) 及びマンガン (Mn) からなる群より選ばれる少なくとも 1 種、 $\delta$  は酸素欠損量を示し、 $x$  及び  $\delta$  は、 $0 < x \leq 1$ 、 $0 \leq \delta \leq 1$  の関係を満足する。) で表される酸化物が担持されており、

上記酸素吸放出能を有する酸化物の粒子径が、1 ~ 50 nm であり、

、

上記一般式 (1) で表される酸化物の粒子径が、1 ~ 30 nm である

ことを特徴とする排気ガス浄化触媒。

[請求項2] (削除)

[請求項3] (補正後)

上記酸素吸放出能を有する酸化物の粒子径が、5 ~ 20 nm であり、

、

上記一般式 (1) で表される酸化物の粒子径が、3 ~ 10 nm である

ことを特徴とする請求項 1 に記載の排気ガス浄化触媒。

[請求項4] (補正後)

上記酸素吸放出能を有する酸化物が、セリウム及びジルコニウムの少なくとも 1 種を含む酸化物であることを特徴とする請求項 1、3 のいずれか 1 つの項に記載の排気ガス浄化触媒。

[請求項5] (補正後)

上記酸素吸放出能を有する酸化物が、セリウムとジルコニウムとを

含む複合酸化物であることを特徴とする請求項 1、3、4 のいずれか 1 つの項に記載の排気ガス浄化触媒。

[請求項6]       上記複合酸化物中のセリウム含有量がセリウム酸化物 ( $\text{CeO}_2$ ) 換算で 5 質量%以上であることを特徴とする請求項 5 に記載の排気ガス浄化触媒。

[請求項7]       上記複合酸化物中のセリウム含有量がセリウム酸化物 ( $\text{CeO}_2$ ) 換算で 20 質量%以上であることを特徴とする請求項 5 又は 6 に記載の排気ガス浄化触媒。

[請求項8]       (補正後)  
請求項 1、3～7 のいずれか 1 つの項に記載の排気ガス浄化触媒を含有する触媒層が、モノリス担体の排気流路に形成されていることを特徴とする排気ガス浄化モノリス触媒。

[請求項9]       (補正後)  
請求項 1、3～7 のいずれか 1 つの項に記載の排気ガス浄化触媒を製造するに当たり、

カルボン酸のランタン塩と、カルボン酸のバリウム塩、カルボン酸のストロンチウム塩、カルボン酸のカルシウム塩、カルボン酸の鉄塩、カルボン酸のコバルト塩、カルボン酸のニッケル塩及びカルボン酸のマンガン塩からなる群より選ばれる少なくとも 1 種のカルボン酸の金属塩とを含む溶液に、酸素吸放出能を有する酸化物を浸漬し、溶液周囲の雰囲気は大気圧より低い減圧状態として、酸素吸放出能を有する酸化物にカルボン酸のランタン塩とカルボン酸の金属塩とを含浸担持させる、ことを特徴とする排気ガス浄化触媒の製造方法。

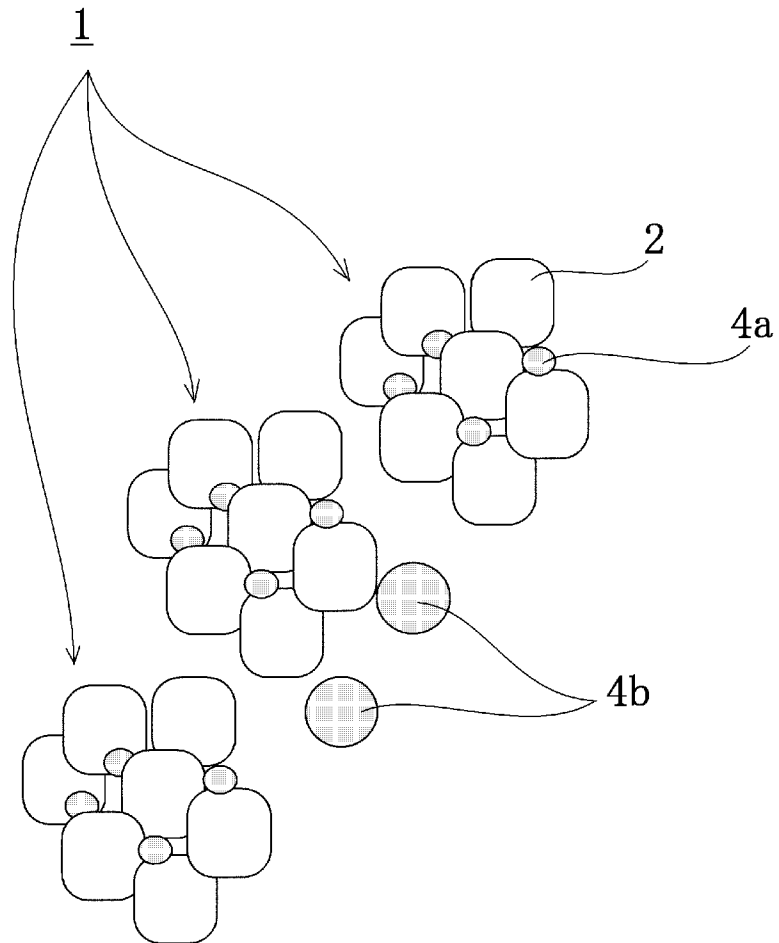
## 条約第19条(1)に基づく説明書

請求の範囲第1項は、酸素吸放出能を有する酸化物の粒子径が、1～50nmであること及び一般式(1)で表される酸化物の粒子径が、1～30nmであることを明確にした。

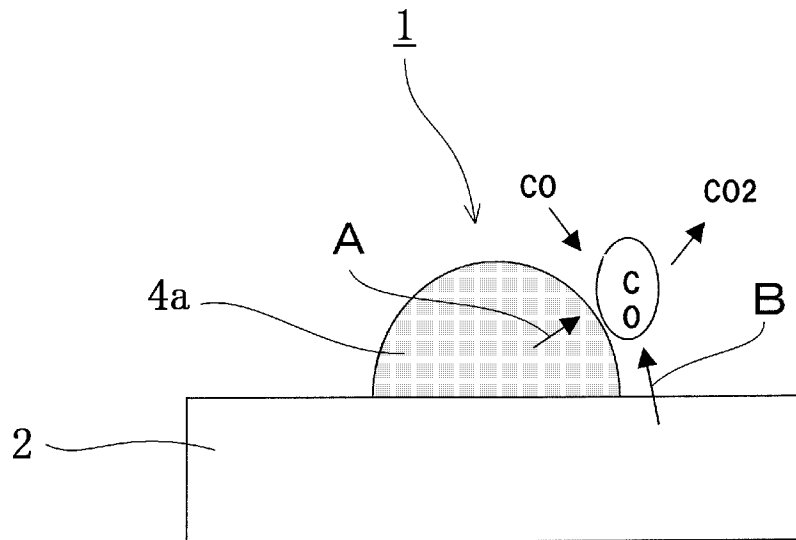
国際調査報告で引用された文献1～3には、酸化物の粒子径が記載されておらず、しかもその点は当業者といえども容易に想到し得ないものである。

本発明は、貴金属を必須成分として用いない場合であっても、優れた浄化性能を示す排気ガス浄化触媒、排気ガス浄化モノリス触媒及び排気ガス浄化触媒の製造方法を提供することができるという効果を得たものである。

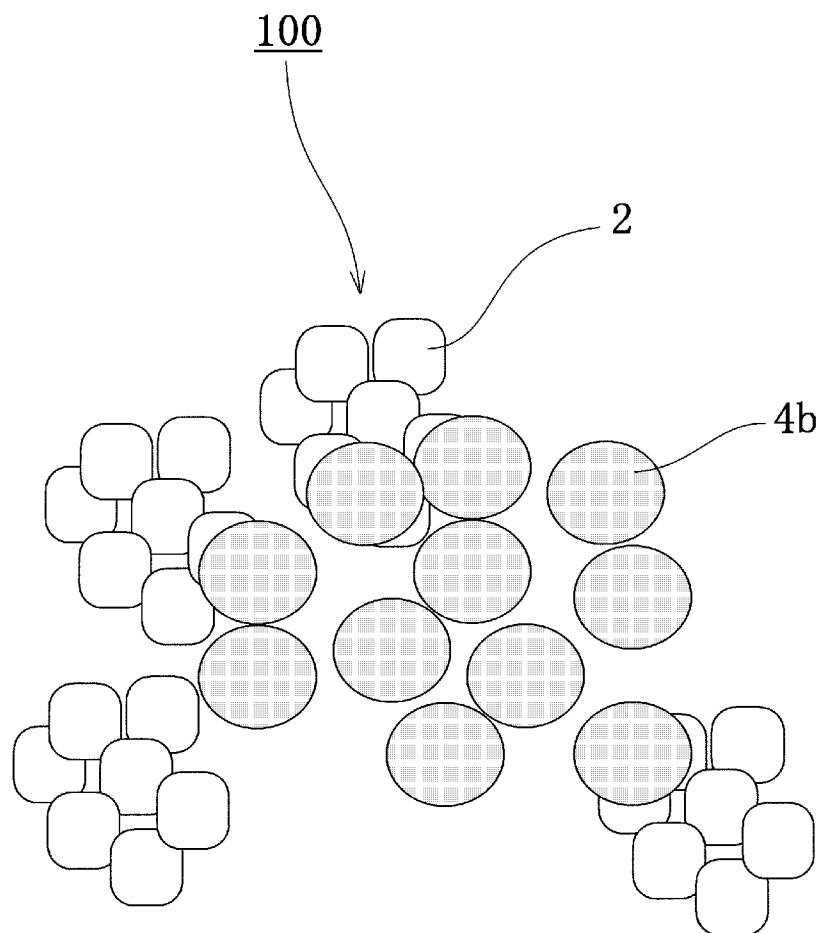
[図1]



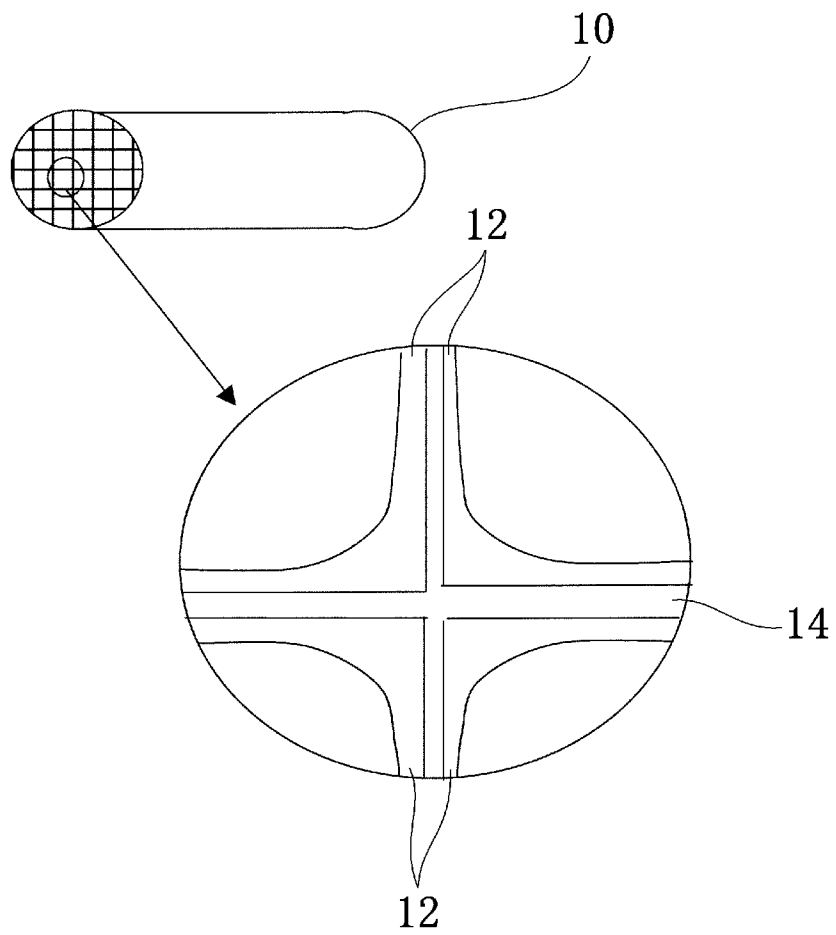
[図2]



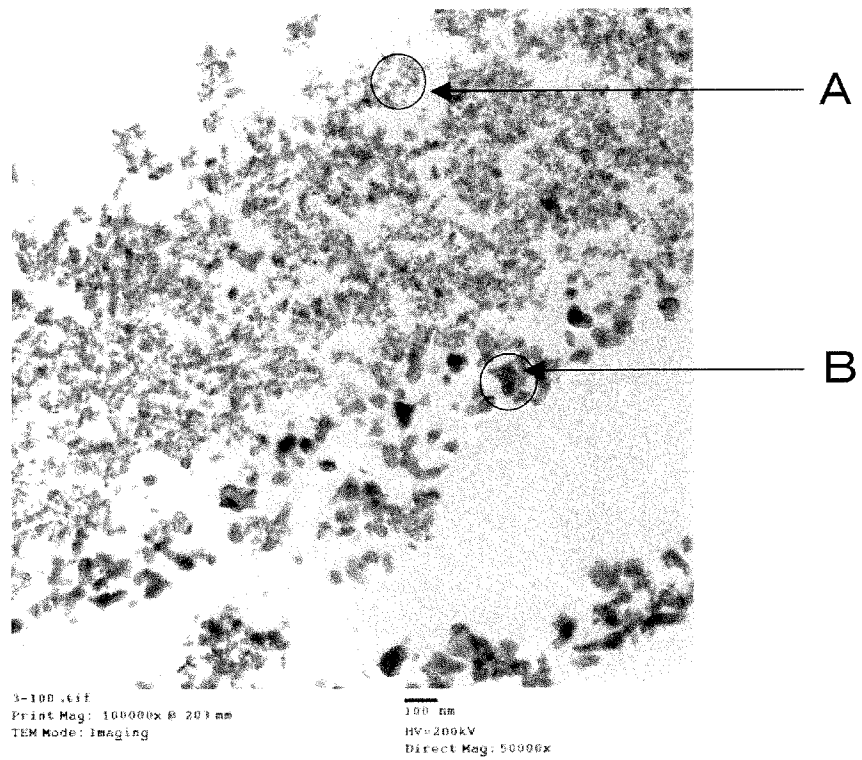
[図3]



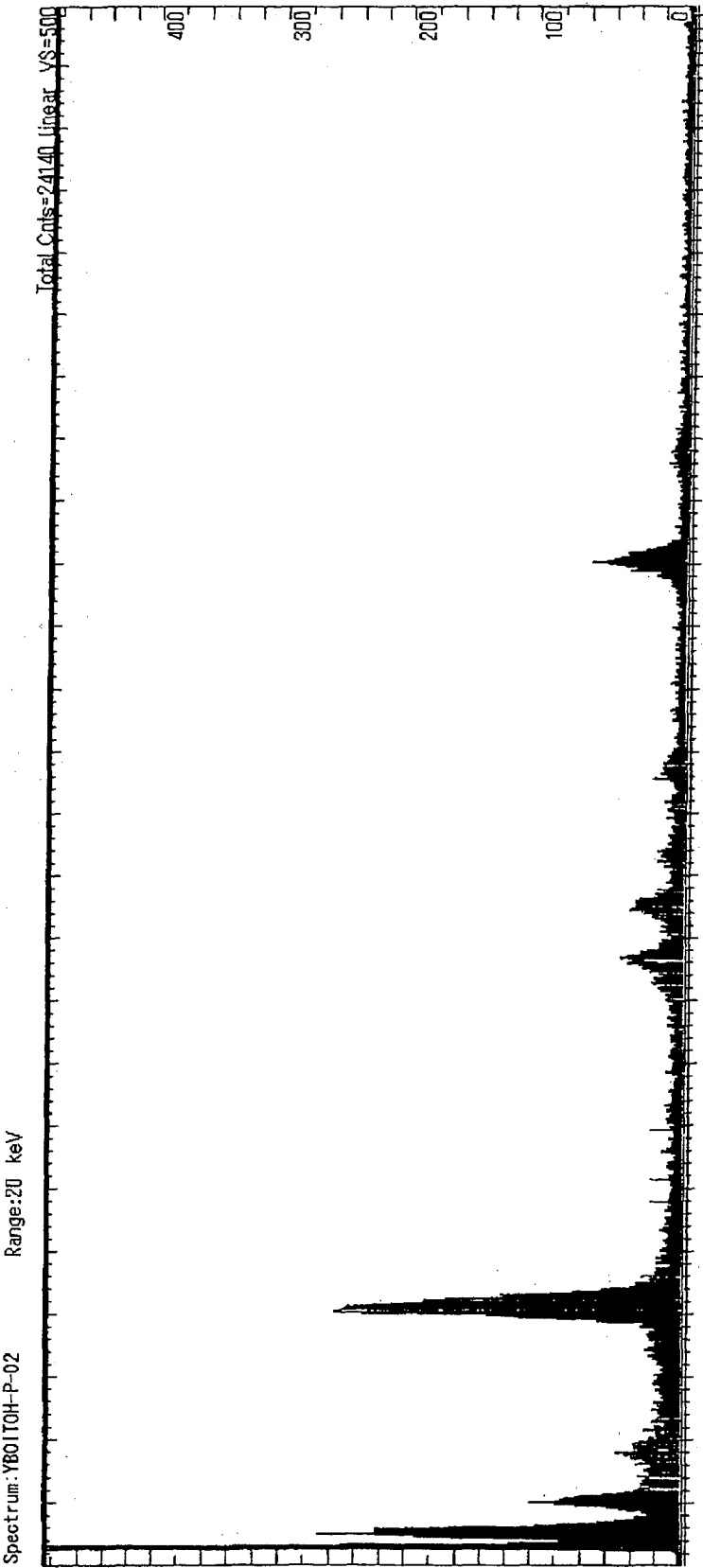
[図4]



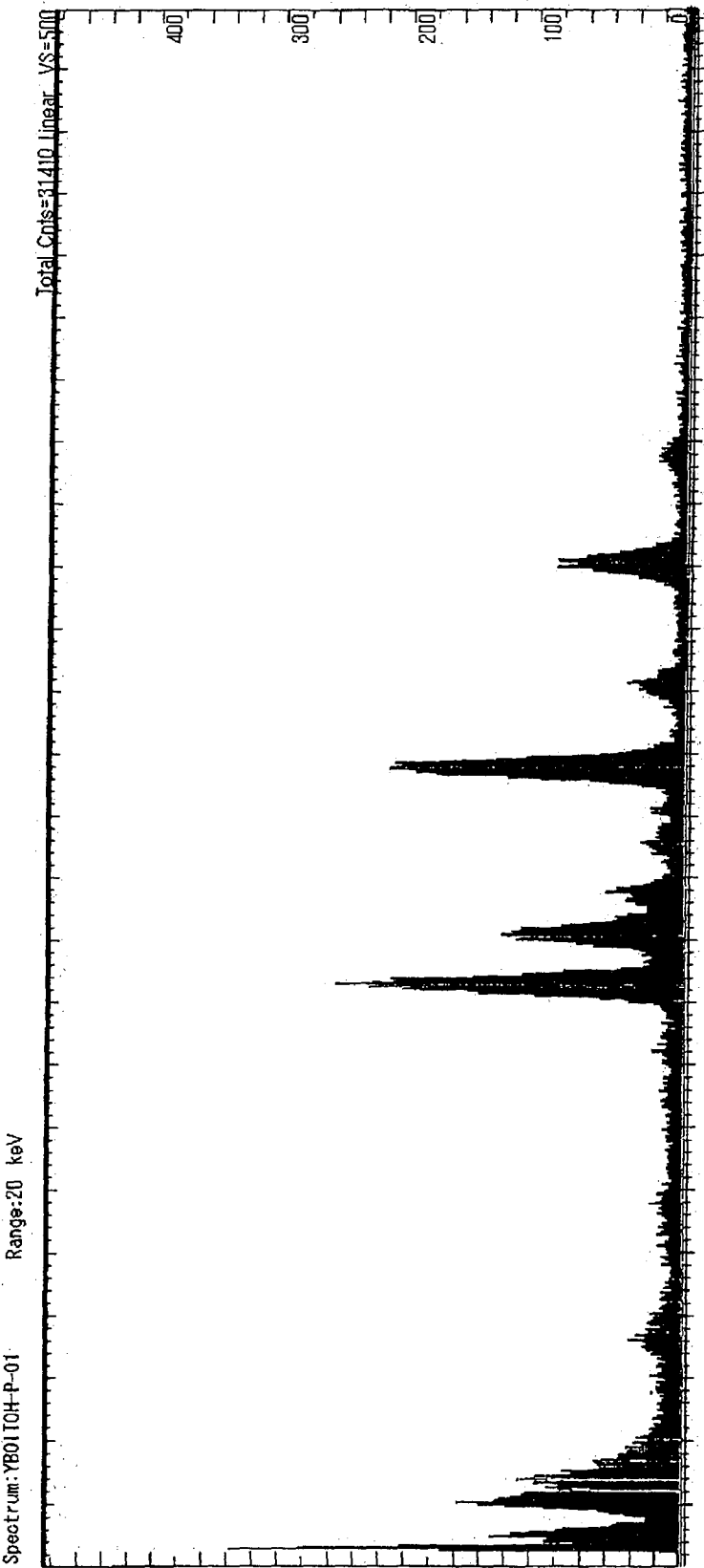
[図5]



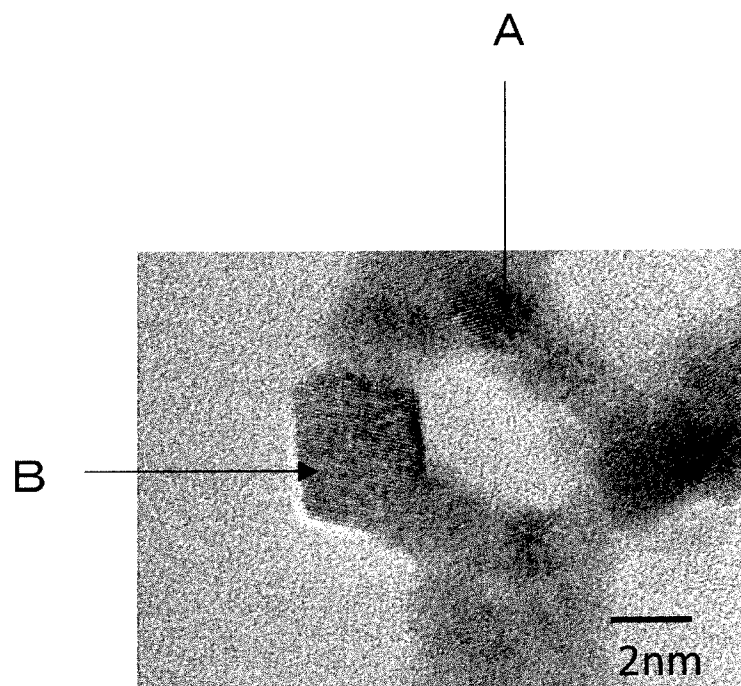
[図6]



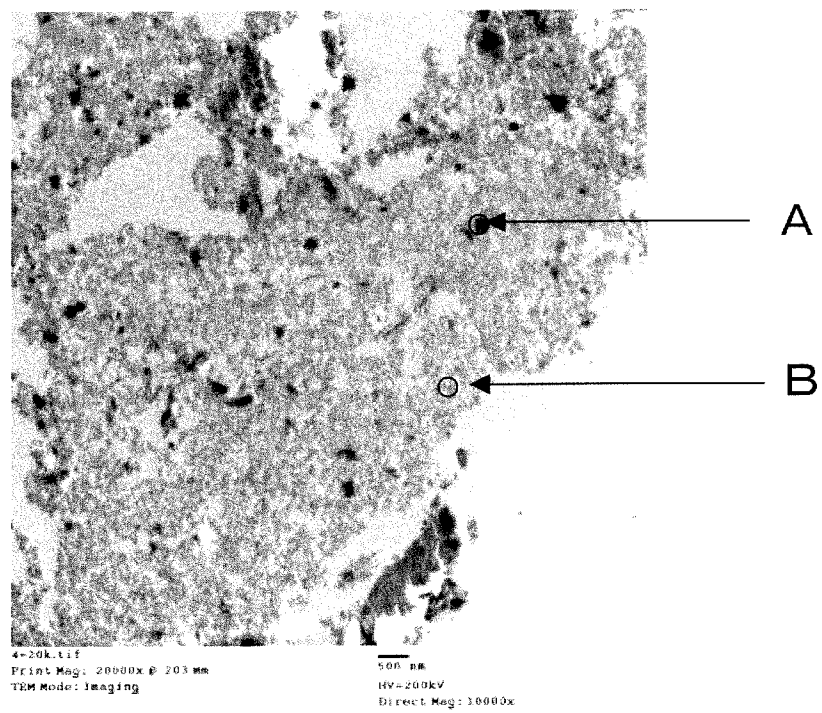
[図7]



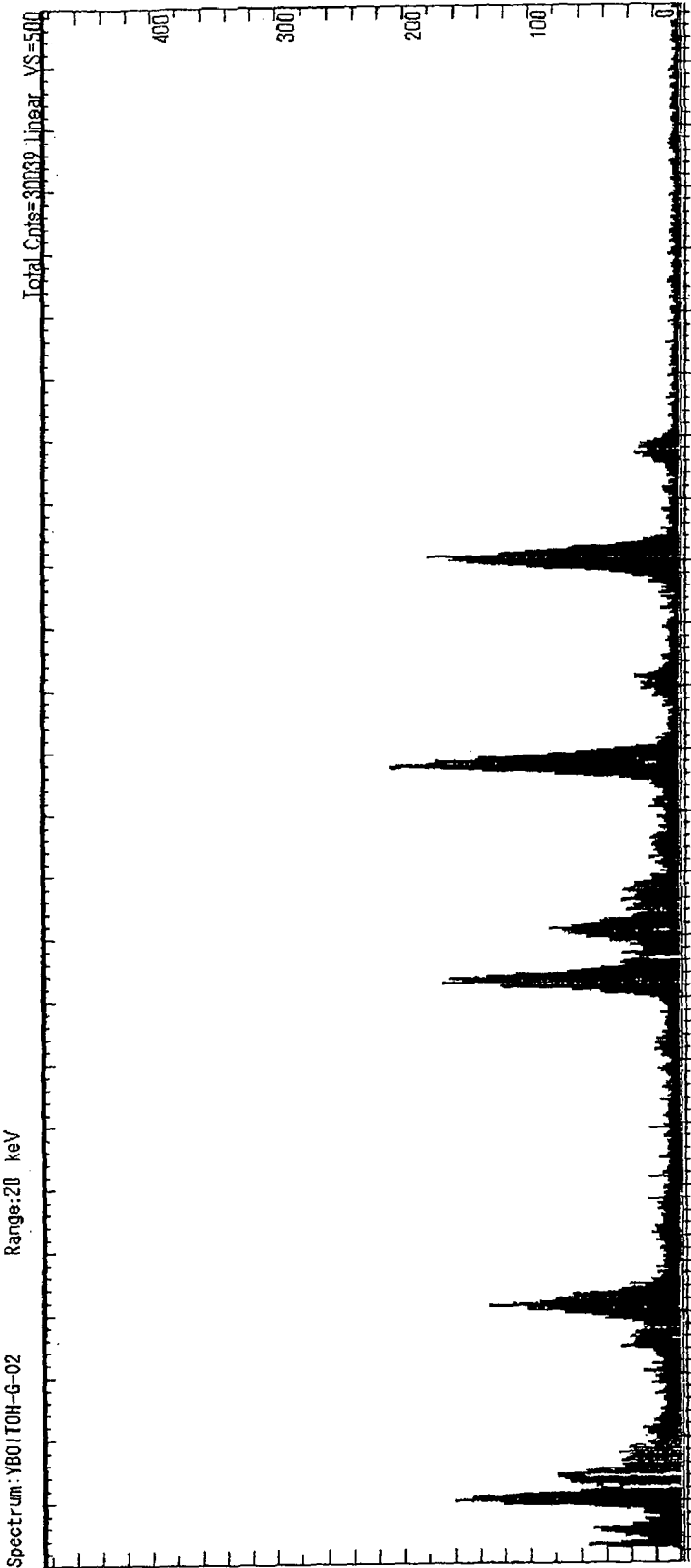
[図8]



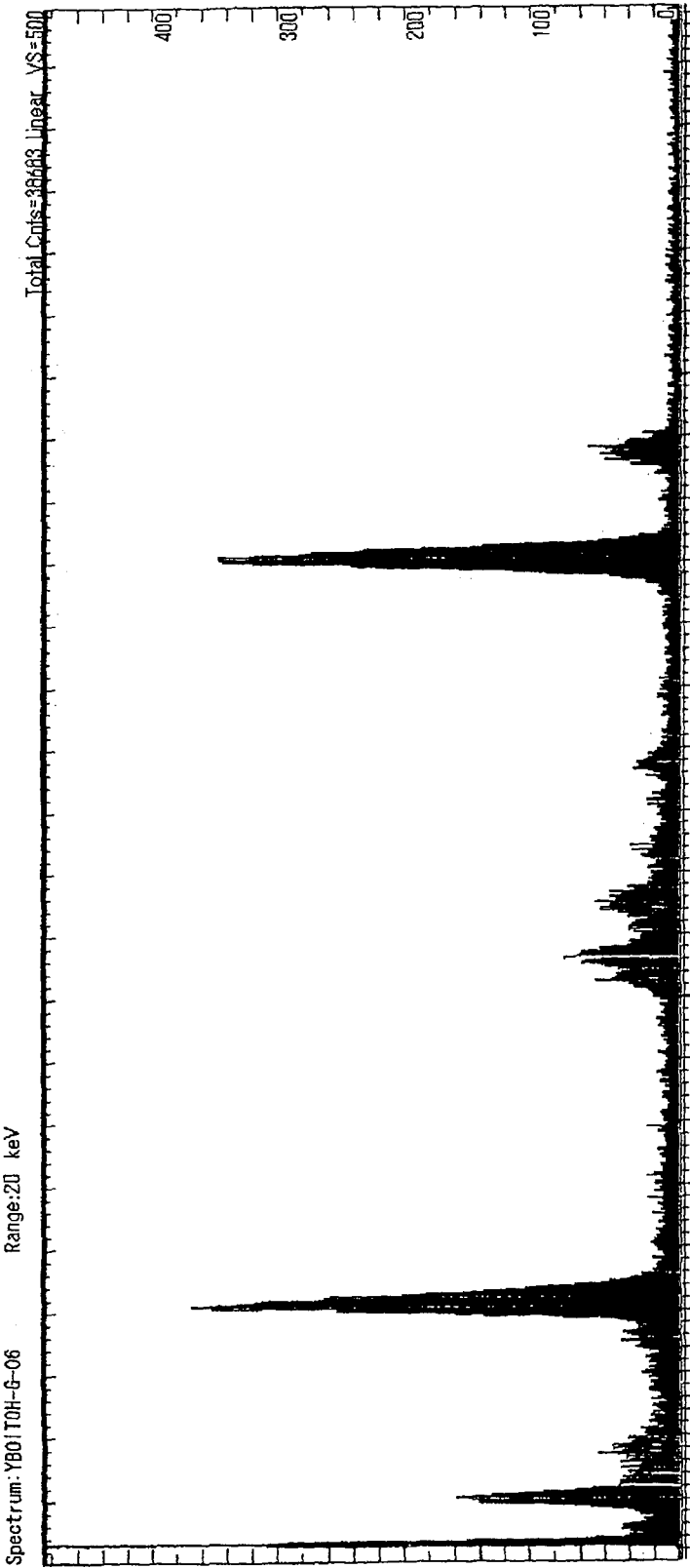
[図9]



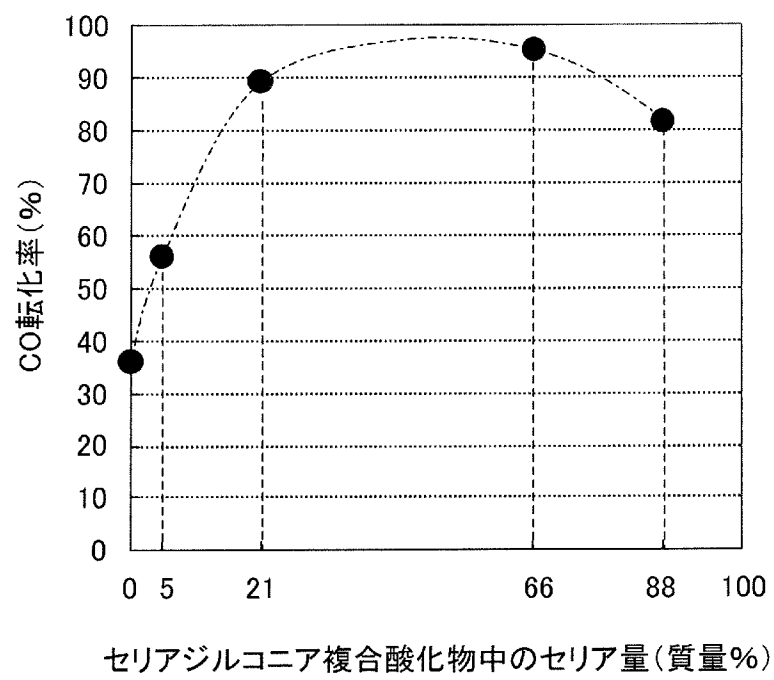
[図10]



[図11]



[図12]



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/058122

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B01J23/76(2006.01)i, B01D53/94(2006.01)i, B01J23/78(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)

B01J23/76, B01D53/94, B01J23/78, 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 | 1996-2012 |
| Kokai Jitsuyo Shinan Koho | 1971-2012 | Toroku Jitsuyo Shinan Koho | 1994-2012 |

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

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                                                                                         | Relevant to claim No. |
|-----------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| X<br>A    | JP 05-031367 A (Daihatsu Motor Co., Ltd.),<br>09 February 1993 (09.02.1993),<br>claim 1; paragraphs [0001], [0013]; examples 5,<br>10<br>& EP 525677 A1 & DE 69206707 C<br>& DE 69206707 D | 1, 4-8<br>2, 3, 9     |
| A         | JP 07-136518 A (Nissan Motor Co., Ltd.),<br>30 May 1995 (30.05.1995),<br>the entire specification<br>(Family: none)                                                                        | 1-9                   |
| A         | JP 2004-181435 A (Daihatsu Motor Co., Ltd.),<br>02 July 2004 (02.07.2004),<br>the entire specification<br>(Family: none)                                                                   | 1-9                   |

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

☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

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

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

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
15 May, 2012 (15.05.12)

Date of mailing of the international search report  
22 May, 2012 (22.05.12)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/058122

## Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:  
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
  
2. ☐ Claims Nos.:  
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
  
3. ☐ Claims Nos.:  
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

## Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

It was revealed that the invention of claim 1 is not novel, since the invention is disclosed in the following document 1.

Therefore, since the inventions of claims 1-9 have no technical relationship involving one or more of the same or corresponding special technical features, it is not considered that the inventions of claims 1-9 are so linked as to form a single general inventive concept.

Meanwhile, claims 1-8 are relevant to a main invention group.

Document 1: JP 05-031367 A (Daihatsu Motor Co., Ltd.), 09 February 1993 (09.02.1993)

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☒ As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
  
4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

### Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- ☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. B01J23/76(2006.01)i, B01D53/94(2006.01)i, B01J23/78(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. B01J23/76, B01D53/94, B01J23/78, 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 | 1971-2012年 |
| 日本国実用新案登録公報 | 1996-2012年 |
| 日本国登録実用新案公報 | 1994-2012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)

## C. 関連すると認められる文献

| 引用文献の<br>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<br>請求項の番号    |
|-----------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------|
| X<br>A          | JP 05-031367 A (ダイハツ工業株式会社) 1993.02.09, 請求項 1, 段落【0001】、【0013】、実施例 5, 10 & EP 525677 A1 & DE 69206707 C & DE 69206707 D | 1, 4-8<br>2, 3, 9 |
| A               | JP 07-136518 A (日産自動車株式会社) 1995.05.30, 明細書全体 (ファミリーなし)                                                                  | 1-9               |
| A               | JP 2004-181435 A (ダイハツ工業株式会社) 2004.07.02, 明細書全体 (ファミリーなし)                                                               | 1-9               |

☐ 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

「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  
「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  
「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)  
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

## の日の後に公表された文献

「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  
「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  
「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  
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

15.05.2012

国際調査報告の発送日

22.05.2012

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

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)

岡田 隆介

電話番号 03-3581-1101 内線 3416

4G

3442

## 第II欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見 (第1ページの2の続き)

法第8条第3項 (PCT17条(2)(a)) の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. ☐ 請求項 \_\_\_\_\_ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。  
つまり、
2. ☐ 請求項 \_\_\_\_\_ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. ☐ 請求項 \_\_\_\_\_ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

## 第III欄 発明の単一性が欠如しているときの意見 (第1ページの3の続き)

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるとこの国際調査機関は認めた。

請求項1に係る発明は、下記文献1に開示されているから、新規でないことが明らかとなった。したがって、請求項1-9に係る発明は、一又は二以上の同一又は対応する特別な技術的特徴を含む技術的な関係にないから、単一の一般的発明概念を形成するように連関しているものとは認められない。なお、主発明は請求項1-8である。

文献1: JP 05-031367 A (ダイハツ工業株式会社) 1993.02.09

1. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求項について作成した。
2. ☒ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求項について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求項のみについて作成した。
4. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求項について作成した。

## 追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- ☐ 追加調査手数料及び、該当する場合には、異議申立手数料の納付と共に、出願人から異議申立てがあった。
- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあったが、異議申立手数料が納付命令書に示した期間内に支払われなかった。
- ☐ 追加調査手数料の納付はあったが、異議申立てはなかった。