

(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
2016 年 10 月 13 日(13.10.2016)



(10) 国際公開番号
WO 2016/163488 A1

- (51) 国際特許分類:
B01J 23/63 (2006.01) **B01D 53/94** (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/061462
- (22) 国際出願日: 2016 年 4 月 7 日(07.04.2016)
- (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 2015-078742 2015 年 4 月 7 日(07.04.2015) JP
- (71) 出願人: ユミコア日本触媒株式会社 (UMICORE SHOKUBAI JAPAN CO., LTD.) [JP/JP]; 〒4790882 愛知県常滑市りんくう町一丁目 2 5 番 1 9 号 Aichi (JP).
- (72) 発明者: 南 茂和(MINAMI, Shigekazu); 〒6711292 兵庫県姫路市網干区興浜字西沖 9 9 2 番地の 1 ユミコア日本触媒株式会社内 Hyogo (JP). 池田 正憲(IKEDA, Masanori); 〒6711292 兵庫県姫路市網干区興浜字西沖 9 9 2 番地の 1 ユミコア日

本触媒株式会社内 Hyogo (JP). 赤坂 優太(AKA-SAKA, Yuta); 〒6711292 兵庫県姫路市網干区興浜字西沖 9 9 2 番地の 1 ユミコア日本触媒株式会社内 Hyogo (JP). 久野 弘尊(HISANO, Hirotaka); 〒6711292 兵庫県姫路市網干区興浜字西沖 9 9 2 番地の 1 ユミコア日本触媒株式会社内 Hyogo (JP). 後藤 秀樹(GOTO, Hideki); 〒6711292 兵庫県姫路市網干区興浜字西沖 9 9 2 番地の 1 ユミコア日本触媒株式会社内 Hyogo (JP).

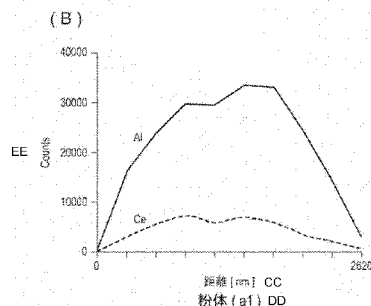
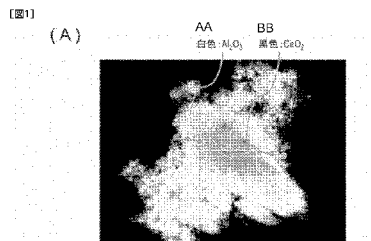
(74) 代理人: 八田国際特許業務法人(HATTA & ASSOCIATES); 〒1020084 東京都千代田区二番町 1 1 番地 9 ダイアパレス二番町 Tokyo (JP).

(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, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, 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, PH,

[続葉有]

(54) Title: PURIFICATION CATALYST FOR INTERNAL COMBUSTION ENGINE EXHAUST GASES AND EXHAUST GAS PURIFICATION METHOD USING SAID CATALYST

(54) 発明の名称: 内燃機関排気ガスの浄化触媒及び該触媒を用いた排気ガス浄化方法



AA White
BB Black
CC Distance [nm]
DD Powder (at)
EE Counts

(57) Abstract: [Problem] The purpose of the present invention is to provide a means for suppressing deterioration of the catalyst performance even after being exposed to a high-temperature exhaust gas containing a phosphorus compound for a long period of time. [Solution] A catalyst for exhaust gas purification, which is obtained by having a cerium-aluminum composite oxide support palladium, said cerium-aluminum composite oxide containing 3-60% by mass of cerium in terms of cerium oxide.

(57) 要約: 【課題】リン化合物を含む高温の排気ガスの長期間曝された後も、触媒性能低下を抑制する手段を提供することを目指す。【解決手段】パラジウムが酸化セリウム換算で3〜60質量%のセリウムを含有するセリウム-アルミニウム複合酸化物に担持されてなる排気ガス浄化用触媒。



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.

- (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,

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).

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：

内燃機関排気ガスの浄化触媒及び該触媒を用いた排気ガス浄化方法

技術分野

[0001] 本発明は、内燃機関排気ガスの浄化触媒及び該触媒を用いた排気ガス浄化方法に関する。より詳しくは、本発明は、内燃機関排気ガスに長期間曝された条件下におけるパラジウムの性能低下を抑制する技術に関する。

背景技術

[0002] 自動車排気ガス規制が強化されるに従い、長期間に渡る排気ガス浄化性能の維持が求められるようになってきている。このことは、排気ガス浄化の後処理装置としての、触媒の長寿命化つまり長期耐久性に対する要求が高まっていることを意味する。長期間、排気ガスに曝されると、貴金属粒子のシンタリングや、排気ガス中に含まれるリンによる貴金属粒子の被毒（以降リン被毒とする）によって、触媒の浄化性能が低下する。今後ますます強化される排ガス規制を満たすためには、貴金属粒子のシンタリングや、リン被毒による触媒性能の低下を抑制することは重要な課題である。

[0003] 貴金属粒子のシンタリングを抑制する方法に関して様々な研究がおこなわれており、例えば、触媒用担体の表面に形成され、パラジウム及びアルミナを含んでなる第1触媒層と、該第1触媒層の外表面に形成され、パラジウム及びセリアを含んでなる第2触媒層とを備えることで、パラジウムを触媒層の層厚方向において分散性よく含有させ、熱劣化が回避できることが提案されている（特許文献1）。

[0004] また、白金族元素や酸化セリウムを含む触媒は、高温においては劣化され易い。そこで、各種バリウム化合物及びジルコニウム化合物の添加が、白金族元素及び酸化セリウムのシンタリング抑制効果を示すことが提案されている（特許文献2）。

[0005] さらに、アルミナ担体と、該アルミナ担体に担持された白金と、担持され

た白金及びアルミナ担体を覆うセリウム酸化物層とからなる技術を用いることで、白金の凝集が抑制され、シンタリングが抑制されることが提案されている（特許文献3）。

[0006] 一方、リン被毒は、排気ガス中に含まれるジアルキルジチオリン酸亜鉛など潤滑油添加剤由来のリン化合物が、触媒層に堆積・浸透することで起こることが知られている。このリン被毒が発生すると、触媒性能が低下することが知られている（非特許文献1）。

[0007] リン被毒による触媒性能の低下は、以下のような現象が発生するためであることが知られている。触媒層に堆積・浸透したリン化合物により、触媒層中での排気ガスの拡散阻害が起こる。また、三元触媒で多く用いられている酸素吸蔵放出物質の酸化セリウムとリン化合物が反応し、リン酸セリウムが形成される。リン酸セリウムが形成されると酸素吸蔵放出が起こり難くなるため、排気ガス雰囲気が一時的にリーンやリッチに変動した際の緩和が起こり難くなる。これらの現象が発生することにより、排気ガス浄化率が低下する。

[0008] リン被毒を抑制するために、パラジウムを用いた触媒において、セリアとジルコニアの複合酸化物を用いることで、セリウム単独に対して性能低下を軽減できることが開示されている（特許文献4）。

先行技術文献

特許文献

[0009] 特許文献1：特開平6－226096号公報

特許文献2：特開平5－168926号公報

特許文献3：特開平8－131830号公報

特許文献4：特開平8－38898号公報

非特許文献

[0010] 非特許文献1：A. Scott et. al., SAE Paper, 961898, (1996)

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0011] しかしながら、特許文献1のように酸化セリウムをパラジウムの担持基材に用いた場合、酸化セリウムの耐熱性が低く高温に曝されると酸化セリウムがシンタリングしてしまい、担持しているパラジウムがシンタリングしてしまう可能性がある。また酸化アルミニウムに担持したパラジウムは、リンをトラップする元素がないため、パラジウムがリン被毒される可能性がある。
- [0012] また、特許文献2の手法では、酸化アルミニウムに比べてジルコニウムの表面積が低いため、担持されたパラジウムの分散性が低くシンタリングが起こりやすい可能性がある。
- [0013] さらに、特許文献3の手法では、セリウム酸化物層に貴金属が覆われてしまうため、基材の表面に担持された貴金属に比べて貴金属の露出が減少し、貴金属と排気ガスとの接触が阻害され、触媒活性が低下してしまう可能性がある。
- [0014] 特許文献4の手法は、セリア単独に対し、ジルコニアを添加することで、リン被毒耐久後の触媒性能が従来技術よりも向上していることから、リン被毒が従来技術に対して抑制されていることが開示されている。しかし、セリウムとジルコニウムの複合酸化物は助触媒として添加されており、パラジウムは酸化アルミニウムに担持されている。そのため酸化アルミニウム上のパラジウムは、リンをトラップする元素がないため、パラジウムがリン被毒の影響を受ける可能性がある。
- [0015] したがって、本発明の目的は、リン含有の高温排気ガスに長期間曝された場合であっても、貴金属のシンタリングを抑制するとともに、触媒性能の低下を抑制することにある。

課題を解決するための手段

- [0016] 上記課題は、下記(1)～(9)により克服される。
- [0017] (1) パラジウムが酸化セリウム換算で3～60質量%のセリウムを含有するセリウム－アルミニウム複合酸化物に担持されてなる排気ガス浄化用触媒。

- [0018] (2) 該セリウム－アルミニウム複合酸化物中のセリウムが該セリウム－アルミニウム複合酸化物中に均一に分散してなる前記(1)に記載の排気ガス浄化用触媒。
- [0019] (3) 前記排気ガス浄化用触媒が1000℃以上の高温に曝された後、Cu K α 線によるX線回折測定において、担持されたパラジウムの一部がアルミニウム－セリウム－パラジウム複合物である前記(1)または(2)に記載の排気ガス浄化用触媒。
- [0020] (4) 前記アルミニウム－セリウム－パラジウム複合物が、Al_xCe_yPd_z(ただし、x=9~1、y=5~1、z=7~1)である前記(3)に記載の排気ガス浄化用触媒。
- [0021] (5) 前記アルミニウム－セリウム－パラジウム複合物が、Al_{5.0}Ce_{1.7}Pd_{3.3}である前記(3)または(4)に記載の排気ガス浄化用触媒。
- [0022] (6) 該触媒が1000℃以上の高温に曝された後、Cu K α 線によるX線回折測定において、回折角2 θ =38.5°に位置するピーク強度と、40.2°に位置するピーク強度の比が、0.18~0.45である前記(1)から(5)のいずれか一つに記載の触媒。
- [0023] (7) 白金およびロジウムの少なくとも1種を含む前記(1)~(6)のいずれか一つに記載の排気ガス浄化用触媒。
- [0024] (8) 該パラジウムと該ロジウムとの質量比は、0.005~40である前記(7)に記載の排気ガス浄化用触媒。
- [0025] (9) 該パラジウムの該セリウム－アルミニウム複合酸化物に対する質量比は0.005~50質量%である前記(1)~(8)のいずれか一つに記載の排気ガス浄化用触媒。
- [0026] (10) 前記(1)から(9)のいずれか一つに記載の触媒を用いてリン化合物を含有する排気ガスを処理することを特徴とする排気ガスの処理方法。

発明の効果

[0027] 本発明の触媒を用いることで、高温のリン含有排気ガスに長期間曝された場合であっても、貴金属粒子のシンタリングを抑制することができ、触媒の性能を低下させることなく、長期間高い排気ガス処理能力を維持させることができるものである。

図面の簡単な説明

[0028] [図1] (A) 本発明の実施例1で使用されるセリウム－アルミニウム複合酸化物のTEM－EDS測定における複合酸化物粒子像及び (B) 該複合酸化物について線分析を行なった結果を示す図である。

[図2] (A) 比較例4の酸化セリウム担持酸化アルミニウム粉体のTEM－EDS測定における粉体の粒子及び (B) 該混合物を線分析した結果を示す図である。

[図3]各触媒の酸化パラジウムとパラジウムのピーク強度比を示すグラフである。

[図4]各触媒の台上エンジンの評価結果で、浄化率が10%に達したときの温度(T10)を示す結果である。

[図5]本発明の触媒および比較のための触媒のパラジウムの粒子径を示すグラフである。

発明を実施するための形態

[0029] 以下、本発明の好ましい形態を説明するが、本発明の技術的範囲は特許請求の範囲の記載に基づいて定められるべきものであり、以下の形態に限定されない。

[0030] 本発明による排気ガス浄化用触媒は、リン化合物を含む排気ガスを浄化する触媒であって、パラジウムおよびロジウムを含み、かつセリウム－アルミニウム複合酸化物当り3～60質量%の酸化セリウムを含む前記複合酸化物にパラジウムを担持してなるものである。このような構造を有する本発明の排気ガス浄化用触媒は、リン化合物を含む排気ガスに曝された後においても優れた触媒性能（被毒耐性）および高温耐久性に優れ、貴金属のシンタリングが抑制され、内燃機関からの排気ガス、特に排気ガス中の窒素酸化物（N

O_x) や一酸化炭素 (CO) および炭化水素 (HC) を効率よく浄化できる。

[0031] <セリウム－アルミニウム複合酸化物>

本形態のセリウム－アルミニウム複合酸化物は、ナノメートルオーダーでセリウム－アルミニウム複合酸化物中のセリウムがセリウム－アルミニウム複合酸化物中に均一に分散しているものである。均一に分散しているとは、例えば、TEM-EDX (エネルギー分散型X線スペクトル－透過型電子顕微鏡)、TEM-EDS (エネルギー分散型分光－透過型電子顕微鏡) 等を用いてエネルギー分散型X線検出器を備えた電子顕微鏡観察の線分析において、セリウム－アルミニウム複合酸化物上の各観測点のセリウムの比率の最大値と最小値の差が10%以内であるとする。セリウムの比率は下記の式 (1) で定義される状態を示すものである。

[0032] [数1]

$$\text{セリウムの比率}[\%] = \frac{\text{CeのCounts}}{\text{CeのCounts} + \text{AlのCounts}} \times 100 \cdots (1)$$

[0033] CeのCountsとは、TEM-EDXまたはTEM-EDSで測定したとき、測定されたCeに関するカウント数を示すものである。

AlのCountsとは、TEM-EDXまたはTEM-EDSで測定したとき、測定されたAlに関するカウント数を示すものである。

[0034] このセリウム－アルミニウム複合酸化物の調製法は、上記均一状態を示すものであれば、特に制限はなく、当該分野で使用されうる複合酸化物の調製法を適宜採用することができる。例えば、複合酸化物の調製方法として、共沈法及びゾルゲル法など各種の方法が用いられうる。このうち、均一なセリウム－アルミニウム複合酸化物を形成するには、共沈法がより好ましい。このような調製方法を用いることにより、ナノメートルオーダーでセリウムがアルミナ中に均一に分散しているセリウム－アルミニウム複合酸化物を調製することができる。

[0035] これらの調製方法に用いられる、セリウムの出発原料 (セリウム源) は、特に制限されることなく、当該分野で用いられている原料を用いることがで

きる。具体的には、セリウム；塩化セリウム等のハロゲン化物；セリウムの硝酸塩、硫酸塩、アンモニウム塩等の、無機塩類；酢酸塩等のカルボン酸塩；および水酸化物、アルコキサイド、酸化物などが挙げられる。好ましくは硝酸塩、酢酸塩、硫酸塩、塩化物が挙げられる。これらのうち、硝酸塩（硝酸セリウム）、硫酸塩（硫酸セリウム）がより好ましい。なお、これらのセリウム源は、1種のみを単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

[0036] これらの調製方法に用いられる、アルミニウムの出発原料（アルミニウム源）は、特に制限されることなく、当該分野で用いられている原料を用いることができる。具体的には、アルミニウム；塩化アルミニウム等のハロゲン化物；アルミニウムの硝酸塩、硫酸塩、アンモニウム塩等の、無機塩類；酢酸塩等のカルボン酸塩；および水酸化物、アルコキサイド、酸化物などが挙げられる。好ましくは硝酸塩、酢酸塩、硫酸塩、塩化物が挙げられる。これらのうち、硝酸塩（硝酸アルミニウム）、硫酸塩（硫酸アルミニウム）がより好ましい。なお、これらのアルミニウム源は、1種のみを単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

[0037] セリウム－アルミニウム複合酸化物中のセリウムは、酸化セリウムとして3～60質量%、好ましくは5～25質量%、より好ましくは8～20質量%である。酸化セリウム含有量が3%以上であると、セリウム－アルミニウム複合酸化物上に担持したパラジウムと800℃以上の高温条件下において、アルミニウム－セリウム－パラジウム複合酸化物を形成されることで、パラジウム粒子の移動が難しく、パラジウム同士が集合し、巨大粒子となるシンタリングを抑制できる。また、60%以下であると、アルミナの耐熱性を発揮させることができ、セリウム－アルミニウム複合酸化物の耐熱性が発揮される。

[0038] アルミニウム－セリウム－パラジウム複合酸化物は、 $Al_xCe_yPd_z$ を満たすものであれば良く、好ましくは $x=9\sim1$ 、 $y=5\sim1$ 、 $Z=7\sim1$ であり、より好ましくは $x=5\sim1$ 、 $y=3\sim1$ 、 $Z=5\sim3$ であり、さ

らに好ましくは $x = 3 \sim 1$ 、 $y = 3 \sim 1$ 、 $z = 5 \sim 3$ であり、最も好ましくは $Al_{5.0}Ce_{1.7}Pd_{3.3}$ である。アルミニウム－セリウム－パラジウム複合物を形成するとセリウム－アルミニウム複合酸化物とパラジウムが結合を形成し、パラジウム粒子の移動を抑制しやすいと考えられる。

[0039] セリウム－アルミニウム複合酸化物の平均粒径は、好ましくは $0.5 \sim 150 \mu m$ であり、より好ましくは $1 \sim 100 \mu m$ であり、さらに好ましくは $2 \sim 50 \mu m$ 。また、BET比表面積は、 $10 \sim 300 m^2/g$ であることが好ましく、 $30 \sim 200 m^2/g$ であることがより好ましい。該パラジウム担持セリウム－アルミニウム複合酸化物は、三次元構造体上にさらに担持されて使用することにより使用される。この場合、上記セリウム－アルミニウム複合酸化物の量は、特に制限されないが、三次元構造体を用いて排気ガス浄化用触媒としたときは、酸化物換算で、触媒1リットル当り $5 \sim 300 g$ で、より好ましくは $20 \sim 200 g$ である。

[0040] <パラジウム>

本発明において、パラジウムは、有害物質を浄化するための化学反応（酸化・還元反応）において、触媒として機能する。なお、本明細書において、パラジウムとは「パラジウム元素」または「パラジウム原子」を意味する。

[0041] パラジウム担持量は、上記セリウム－アルミニウム複合酸化物に対して $0.005 \sim 50$ 質量%であり、より好ましくは $0.05 \sim 50$ 質量%であり、さらに好ましくは $0.5 \sim 35$ 質量%。 0.005 質量%未満であるとPd量が少なくPdの移動による触媒性能の低下は少なく本発明を用いる効果が少なく、 50 質量%を超えるときはPdの移動を抑制することが難しくなるので好ましくない。

[0042] <無機酸化物>

本発明の排気ガス浄化用触媒は、排気ガス浄化用触媒分野で用いられる無機酸化物を用いることができ、例えば、耐火性無機酸化物、酸素貯蔵能力を有する酸化物を無機酸化物として用いることができる。

[0043] 上記耐火性無機酸化物としては、融点の高い無機酸化物、より好ましくは

融点が1000℃以上の無機酸化物が好ましく使用される。より好ましくは融点が1000～3000℃、特に好ましくは1500～3000℃の無機酸化物が使用される。具体的には、 α -アルミナ、もしくは γ 、 δ 、 η 、 θ などの活性アルミナのような酸化アルミニウム (Al_2O_3) ; 酸化ケイ素 (シリカ) (SiO_2) ; 酸化チタン (チタニア) (TiO_2) ; 酸化ジルコニウム (ジルコニア) (ZrO_2) ; 酸化リン (P_2O_5) ; リン酸ゼオライト ; またはこれらの複合酸化物、例えば、アルミナ-チタニア、アルミナ-ジルコニア、チタニア-ジルコニアなどが挙げられる。これらのうち、酸化アルミニウム、酸化ジルコニウムおよび酸化ケイ素が好ましく、酸化アルミニウム、酸化ジルコニウムがより好ましく、酸化アルミニウムがさらに好ましい。

[0044] また、上記耐火性無機酸化物は、希土類金属（ただし、Ceを除く）を含有していてもよい。希土類金属としては、ランタン (La)、ネオジム (Nd)、イットリウム (Y)、スカンジウム (Sc) およびプラセオジム (Pr) などが挙げられる。このうち、好ましくは、ランタン、ネオジム、イットリウムおよびプラセオジムであり、より好ましくは、ランタンおよびプラセオジムである。なお、これらの希土類金属は、耐火性無機酸化物中に、単独で含有されていてもよいし、2種以上が組み合わされて含有されていてもよい。また、希土類金属は、耐火性無機酸化物中において、金属そのままの形態であってもよいし、酸化物の形態であってもよく、あるいは耐火性無機酸化物との複合酸化物の形態であってもよい。

[0045] 上記耐火性無機酸化物の形状は、特に制限されることはないが、例えば、球形状、立方体状、紡錘形状、円柱形状、リング状、針状、および不定形状などの形状でありうる。この際の無機酸化物の粒径は、好ましくは0.5～150 μm であり、より好ましくは1～100 μm 、さらに好ましくは2～50 μm である。また、無機酸化物のBET比表面積は、特に制限されないが、10～750 m^2/g であることが好ましく、30～350 m^2/g であることがより好ましい。上記耐火性無機酸化物の量は、特に制限されないが

、三次元構造体を用いて排気ガス浄化用触媒としたときは、酸化物換算で触媒 1 リットル当り、5～300 g で、より好ましくは 10～200 g、さらに好ましくは 20～150 g である。

[0046] また、上記酸素貯蔵材として希土類元素を用いることができ、ランタン、セリウム、ネオジム、イットリウム、プラセオジムを用いることができ、好ましくはランタン、セリウムまたはプラセオジムである。希土類元素は単独、混合物、複合物として用いることができる他、酸化アルミニウム、酸化ケイ素、酸化ジルコニウム、酸化チタン等と組み合わせることができる（セリウムとアルミニウムとの組み合わせを除く）。

[0047] 上記酸素貯蔵材の形状は、特に制限はないが、例えば、球形状、立方体形状、紡錘形状、円柱形状、リング状、針状、および不定形状などの形状でありうる。この際の酸素貯蔵材の粒径は、好ましくは 0.5～150 μm であり、より好ましくは 1～100 μm 、さらに好ましくは 2～50 μm である。また、酸素貯蔵材の BET 比表面積は、特に制限されないが、10～750 m^2/g であることが好ましく、30～350 m^2/g であることがより好ましい。上記酸素貯蔵材の量は、特に制限されないが、三次元構造体を用いて排気ガス浄化用触媒としたときは、酸化物換算で、触媒 1 リットル当り、5～300 g で、より好ましくは 10～200 g、さらに好ましくは 20～150 g である。

[0048] 本発明の触媒は、アルカリ金属および／またはアルカリ土類金属を含有していてもよい。ここで、アルカリ金属としては、リチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウムおよびセシウムが挙げられ、好ましくはカリウムである。また、アルカリ土類金属としては、カルシウム、ストロンチウムおよびバリウムが挙げられ、好ましくはバリウムである。ここで、アルカリ金属および／またはアルカリ土類金属は、単独で配合されてもあるいは 2 種以上の混合物の形態で配合されてもよい。アルカリ金属および／またはアルカリ土類金属の使用量は、特に制限されることはないが、三次元構造体を用いる排気ガス浄化用触媒としたときは、酸化物換算で触媒 1 リットル当り、0.5～

40 gで、より好ましくは1～25 g、さらに好ましくは3～18 gである。

[0049] <排気ガス浄化用触媒>

本発明のパラジウム担持セリウム－アルミニウム複合酸化物は、排気ガス中の有害物質を浄化するための排気ガス浄化用触媒として使用できる。

[0050] 該排気ガス浄化用触媒は、パラジウムおよびロジウムを必須の触媒成分とし、必要により白金のごとき他の貴金属を含んでいてもよい。またパラジウムとロジウム以外の貴金属とは、同一層に存在させることができるが、該触媒が複数層で形成されるときはパラジウムと、パラジウム以外の貴金属とが別の層に存在させることが好ましい。なおパラジウムの移動を促進しない程度または耐リン被毒性を阻害しない程度であればパラジウム以外の貴金属を含むことができる。特にパラジウムとロジウムとを併用するときは個々別の層に存在させることが好ましく、特に、パラジウム使用量の50%以上はロジウム使用量の50%以上とは別の層であることが好ましく、さらに好ましくは、パラジウム使用量の50%以上が下層で、ロジウム使用量の50%以上が上層であることである。

[0051] 該排気ガス浄化用触媒は、耐火性無機酸化物や酸素貯蔵材等の無機酸化物を含んでいてもよく、これらの貴金属は、該無機酸化物に担持されている。前記貴金属の前記酸化物に対する量は、パラジウムおよびロジウムの合計量で0.005～20質量%、好ましくは0.01～15質量%、より好ましくは0.05～10質量%である。さらに、該貴金属担持無機酸化物の三次元構造体1リットルに対する担持量は、15～350 g、好ましくは30～300 g、より好ましくは60～250 gである。また、ロジウムに対するパラジウムの質量比は、0.005～40、好ましくは0.01～35、より好ましくは0.1～30である。

[0052] <三次元構造体>

本発明の触媒に使用される三次元構造体は、特に制限はなく、当該分野で通常使用される三次元構造体を制限なく使用することができる。三次元構造

体としては、ハニカム担体などの耐熱性担体が挙げられるが、一体成型のハニカム構造体が好ましく、例えば、モノリスハニカム担体、メタルハニカム担体、プラグハニカム担体などが挙げられる。また、三次元一体構造体ではないものの例として、ペレット担体なども挙げることができる。

[0053] モノリスハニカム担体としては、通常、セラミックハニカム担体と称されるものであればよく、特に、コージェライト、ムライト、 α -アルミナ、ジルコニア、チタニア、リン酸チタン、アルミニウムチタネート、ベタライト、スポンジュメン、アルミノシリケート、マグネシムシリケートなどを材料とするハニカム担体が好ましく、なかでも、コージェライト質のものが特に好ましい。その他、ステンレス鋼、Fe-Cr-Al合金などの酸化抵抗性の耐熱性金属を用いて一体構造体としたものが用いられる。これらのモノリス担体は、押出成型法やシート状素子を巻き固める方法などで製造される。そのガス通過口（セル形状）の形は、六角形、四角形、三角形またはコルゲーション形のいずれであってもよい。セル密度（セル数／単位断面積）は100～1000セル／平方インチであれば十分に使用可能であり、好ましくは400～900セル／平方インチである。

[0054] 触媒の構造は、特に制限はないが、好ましくは上記パラジウム担持セリウム-アルミニウム複合酸化物を含む触媒層が担体上に1または2以上積層された構造を有する。本発明の触媒の構造は、パラジウム担持セリウム-アルミニウム複合酸化物を含む触媒層が少なくとも1つ含まれていれば特に制限はなく、触媒層が2以上積層されてなる場合においては、当該パラジウム複合粒子を含む触媒層がどここの位置に存在してもよい。

[0055] なお、本発明の触媒は、本発明のパラジウム担持セリウム-アルミニウム複合酸化物を含む限りにおいては、必要により、パラジウム担持セリウム-アルミニウム複合酸化物以外の触媒成分を含んでもよい。パラジウム担持セリウム-アルミニウム複合酸化物以外の触媒成分としては、例えば、白金等の貴金属、アルカリ金属、アルカリ土類金属、希土類金属、耐火性無機酸化物、酸素貯蔵材、HC吸着材、およびNO_x吸着材などの、当該分野で使用

されうる触媒成分を制限なく使用することができる。

[0056] <パラジウム担持セリウム－アルミニウム複合酸化物の製造方法>

本発明のパラジウム担持セリウム－アルミニウム複合酸化物の製造方法は、セリウム－アルミニウム複合酸化物に、パラジウムを担持することによって製造されうる。本形態の製造方法で用いられる担持方法は、特に制限はなく、当該分野で使用されうる担持方法を適宜採用することができる。例えば、担持方法として、混練法、共沈法、ゾルゲル法や、含浸法、逆ミセル法およびイオン交換法など各種の方法が用いられうる。このうち、アルミニウム－セリウム－パラジウム複合物形成の観点から、混練法、共沈法および含浸法を用いることが好ましく、混練法および共沈法を用いることがより好ましい。このような担持方法を用いることにより、セリウム－アルミニウム複合酸化物に、パラジウムを担持させることができる。

[0057] これらの担持方法に用いられる、パラジウムの出発原料（パラジウム源）は、特に制限されることなく、当該分野で用いられている原料を用いることができる。具体的には、金属パラジウム；塩化パラジウム等のハロゲン化物；パラジウムの硝酸塩、硫酸塩、アンモニウム塩、アミン塩、テトラアンミン塩等の、無機塩類；酢酸塩等のカルボン酸塩；および水酸化物、アルコキサイド、酸化物などが挙げられる。好ましくは硝酸塩、酢酸塩、アンモニウム塩、アミン塩、テトラアンミン塩、塩化物、炭酸塩が挙げられる。これらのうち、硝酸塩（硝酸パラジウム）、塩化物（塩化パラジウム）、酢酸塩（酢酸パラジウム）、テトラアンミン塩（テトラアンミンパラジウム）が好ましく、硝酸パラジウムがより好ましい。なお、これらのパラジウム源は、1種のみを単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

[0058] 上記製造方法において使用される水性媒体としては、特に制限されず、当該分野にて通常使用される水性媒体が同様に使用される。具体的には、水、シクロヘキサノール、メタノール、エタノール、2-プロパノールなどの低級アルコールならびに有機系のアルカリ水溶液などが挙げられる。好ましくは、水や低級アルコールが使用され、特に水が好ましく使用される。

[0059] このようにして得られるパラジウム担持セリウム－アルミニウム複合酸化物は、例えば50～250℃、好ましくは100～200℃の温度で、1分～10時間、好ましくは5分～5時間乾燥された後、焼成される。焼成は、通常300～700℃、好ましくは350～600℃の温度で、5分～10時間、好ましくは10分～5時間行なわれる。

[0060] <排気ガス浄化用触媒の製造方法>

以下、本発明の触媒の製造方法について説明する。本発明の触媒の製造方法は特に制限はなく、従来公知の知見を適宜参照して製造することができる。当該分野で用いられる触媒の製造方法の一形態によると、まず、本発明のパラジウム担持セリウム－アルミニウム複合酸化物を適当な水性媒体に分散して、パラジウム担持セリウム－アルミニウム複合酸化物の分散液を得る。そして、三次元構造体（例えば、ハニカム担体）を当該分散液に浸し、余剰の分散液を除いた後、乾燥、焼成する。以上の工程によって三次元構造体上にパラジウム担持セリウム－アルミニウム複合酸化物を含む触媒層が形成された触媒を製造することができる。なお、パラジウムをセリウム－アルミニウム複合酸化物に担持し、該パラジウム担持セリウム－アルミニウム複合酸化物を乾燥及び焼成せずに、該パラジウム担持セリウム－アルミニウム複合酸化物分散液へ、三次元構造体を浸し、余剰の分散液を除いた後、乾燥、焼成するを行うことができる。また、パラジウムがセリウム－アルミニウム複合酸化物へ担持されていれば良く、分散液には、本発明のパラジウム担持セリウム－アルミニウム複合酸化物以外の触媒成分、例えば、貴金属、アルカリ金属、アルカリ土類金属、希土類金属、耐火性無機酸化物、酸素貯蔵材、HC吸着材、およびNO_x吸着材などが含まれていてもよい。

[0061] 上記製造方法において使用される水性媒体としては、特に制限されず、当該分野にて通常使用される水性媒体が同様に使用される。具体的には、水、シクロヘキサノール、メタノール、エタノール、2-プロパノールなどの低級アルコール、ならびに有機系のアルカリ水溶液などが挙げられる。好ましくは、水や低級アルコールが使用され、特に水が好ましく使用される。

[0062] 上記分散液は、必要により湿式粉碎されてもよい。湿式粉碎は通常公知の方法によって行われ、特に制限されないが、ボールミルなどが好ましく使用される。または、ホモジナイザ、超音波分散装置、サンドミル、ジェットミル、ビーズミルなどの従来公知の手段を用いることもできる。

[0063] そして、上記のようにして調製された分散液に三次元構造体を投入・浸漬する。その後、三次元構造体をスラリーから引き上げて余分なスラリーを除去する。その後、50～250℃、好ましくは100～200℃で、1分～10時間、好ましくは5分～5時間乾燥し、さらに、300～700℃、好ましくは350～600℃の温度で、5分～10時間、好ましくは10分～5時間焼成することにより、三次元構造体上にパラジウム複合粒子を含む触媒層が形成された触媒が得られる。

[0064] 複数層の触媒成分層を形成させる場合には、パラジウム担体セリウム－アルミニウム複合酸化物層の上に、さらに同様な方法で他の貴金属担持無機酸化物含有スラリーを被覆することにより行なわれる。

[0065] <排気ガス浄化方法>

本発明の排気ガス浄化用触媒は、内燃機関などから排出されるリン含有排気ガスの浄化に使用される。リン化合物が酸化リン (P_2O_5) として三次元構造体1リットルあたり、好ましくは1g～30g、より好ましくは1g～15g、最も好ましくは1g～10g蓄積した状態においても高い浄化能を有する。1g以上含む状態は長期間使用後に起こり得る状態であり、長期耐久性の向上には1g以上は想定する必要がある。一方、30gを超える量が蓄積することは、オイル系統やエンジン燃焼異常であり、通常運転では起こり得ない状態であるため考慮しない。特に、本形態の触媒は、800℃以上の高温条件下において、セリウム－アルミニウム複合酸化物上にパラジウムを担持すると、セリウム－アルミニウム複合酸化物とパラジウムが接触している部分で $Al_{5.0}Ce_{1.7}Pd_{3.3}$ を形成し、パラジウム粒子のシンタリングが抑制されることで、優れた触媒性能を維持することができる。すなわち、本発明は、上述の排気ガス浄化用触媒を、800℃以上のリン含有排気ガ

スに曝すことを含む、排気ガス浄化方法をも提供する。なお、本明細書において「排気ガスに曝す」とは、排気ガス浄化用触媒を排気ガスと接触させることをいい、触媒表面の全部分を排気ガスと接触させる場合だけでなく、触媒表面の一部を排気ガスと接触させる場合も含まれる。

[0066] 本発明の排気ガス浄化方法に使用される排気ガスは、内燃機関などから排出される排気ガスであれば特に制限されず、例えば、窒素酸化物（例えば、 NO 、 NO_2 、 N_2O ）、一酸化炭素、二酸化炭素、酸素、水素、アンモニア、水、二酸化硫黄、炭化水素全般などを含む排気ガスなどが挙げられる。

[0067] 上記排気ガスの温度は、 800°C 以上であれば、本発明の効果（すなわち、高温条件下での、パラジウム粒子のシンタリング抑制効果）を十分に発揮することができるが、排気ガスの温度がより高い場合、本発明の効果がより一層顕著に発揮されうる。具体的には、排気ガスの温度は、 900°C 以上であることが好ましく、 950°C 以上であることがより好ましく、 1000°C 以上であることがさらに好ましい。

[0068] また、本発明の排気ガス浄化方法では、本発明の排気ガス浄化用触媒の前段（流入側）または後段（流出側）に、同様の、または異なる排気ガス浄化用触媒を配置してもよい。

実施例

[0069] 本発明の効果を、以下の実施例および比較例を用いて説明する。ただし、本発明の技術的範囲が以下の実施例のみに制限されるわけではない。

[0070] [実施例1]

硝酸パラジウム水溶液、平均粒径 $18.5\mu\text{m}$ のセリウム－アルミニウム複合酸化物（ $\text{CeO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3=8:92$ 、以下同様）（ BET 比表面積 $100\text{m}^2/\text{g}$ ）の粉体（a1）をパラジウム（Pd）：a1の質量比が $4.024:31$ 、となるように、それぞれ評量した。ここで上記セリウム－アルミニウム複合酸化物の粉体（a1）は、図1及び表1に示すようにセリウムがセリウム－アルミニウム複合酸化物中に均一に分散していることを確認したものをを用いた。

[0071] 硝酸パラジウム水溶液を粉体 (a 1) に混練法で担持し、120℃で12時間乾燥後、500℃で1時間空気焼成し、パラジウム担持セリウム－アルミニウム複合酸化物の粉体 (a 2) を作製した。1000℃空气中で10時間耐久処理を行った後の粉体 (a 2) をXRD測定した結果、 $Al_{5.0}Ce_{1.7}Pd_{3.3}$ を検出した。 $Al_{5.0}Ce_{1.7}Pd_{3.3}$ はJCPDSファイル00-047-1610に示された角度にピークを有する。次に、粉体 (a 2)、平均粒径2.0 μm CeO_2-ZrO_2 複合酸化物、平均粒径38 μm の酸化アルミニウムおよび水酸化バリウムを、a 2 : CeO_2-ZrO_2 複合酸化物 : 酸化アルミニウム : 酸化バリウム (BaO) を54.024 : 31 : 15.94 : 10.06となるよう秤量し、ボールミルにて湿式粉碎することでスラリー (a 3) を作製した。作製したスラリー (a 3) を0.8リットルのセル密度600セル/平方インチのコーゼライト担体に、上記各成分の合計が111.024 g/リットル (以下、コーゼライト担体1リットルあたりの重量をg/リットルと表記する) となる量をウォッシュコートし、150℃で15分乾燥後、500℃で1時間焼成した。

[0072] 次に、硝酸ロジウム水溶液、硝酸パラジウム水溶液、平均粒径4.3 μm の CeO_2-ZrO_2 複合酸化物 (BET比表面積82 m^2/g) および平均粒径38 μm の酸化アルミニウムを、ロジウム (Rh) : パラジウム (Pd) : CeO_2-ZrO_2 複合酸化物 : 酸化アルミニウムの質量比が0.36 : 0.216 : 48.7 : 34.7となるように、それぞれ秤量し、ボールミルにて湿式粉碎することでスラリー (a 4) を作製した。作製したスラリー (a 4) を、予めスラリー (a 3) をコートしたコーゼライト担体に、上記各成分の合計が83.976 g/リットルとなる量をウォッシュコートし、150℃で15分乾燥後、500℃で1時間焼成することで、パラジウムが4.24 g/リットル、ロジウムが0.36 g/リットルコートされた触媒Aを得た。

[0073] [比較例1]

硝酸パラジウム水溶液、平均粒径38 μm の酸化アルミニウムを、パラジ

ウム（Pd）：酸化アルミニウムの質量比が4.024：50となるように、それぞれ評量した。

[0074] 硝酸パラジウム水溶液を酸化アルミナに混練法で担持し、120℃で12時間乾燥後、500℃で1時間空気焼成し、パラジウム担持酸化アルミニウムの粉体（b1）を作製した。1000℃空气中で10時間耐久処理を行った後の粉体（b1）をXRD測定した結果、 $Al_{5.0}Ce_{1.7}Pd_{3.3}$ は検出されなかった。

[0075] 次に、粉体（b1）、平均粒径 $2.0\mu m$ の CeO_2-ZrO_2 複合酸化物、平均粒径 $38\mu m$ の酸化アルミニウムおよび水酸化バリウムを、b1： CeO_2-ZrO_2 複合酸化物：酸化アルミニウム：酸化バリウム（BaO）を54.024：31：15.94：10.06となるように秤量し、ボールミルにて湿式粉碎することでスラリー（b2）を作製した。作製したスラリー（b2）を0.8リットルのセル密度600セル／平方インチのコーゼライト担体に、上記各成分の合計が111.024g／リットルとなる量をウォッシュコートし、150℃で15分乾燥後、500℃で1時間焼成した。

[0076] 次に、硝酸ロジウム水溶液、硝酸パラジウム水溶液、平均粒径 $4.3\mu m$ の CeO_2-ZrO_2 複合酸化物（BET比表面積 $82m^2/g$ ）および平均粒径 $38\mu m$ の酸化アルミニウムを、ロジウム（Rh）：パラジウム（Pd）： CeO_2-ZrO_2 複合酸化物：酸化アルミニウムの質量比が0.36：0.216：48.7：34.7となるように、それぞれ秤量し、ボールミルにて湿式粉碎することでスラリー（b3）を作製した。作製したスラリー（b3）を、予めスラリー（b2）をコートしたコーゼライト担体に、上記各成分の合計が83.976g／リットルとなる量をウォッシュコートし、150℃で15分乾燥後、500℃で1時間焼成することで、パラジウムが4.24g／リットル、ロジウムが0.36g／リットルコートされた触媒Bを得た。

[0077] [実施例2]

硝酸パラジウム水溶液、平均粒径 $59\mu m$ のセリウム－アルミニウム複合

酸化物 ($\text{CeO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3 = 3 : 97$ 、以下同様) (BET比表面積 $108 \text{ m}^2/\text{g}$) を、パラジウム (Pd) : セリウム-アルミニウム複合酸化物の質量比が $4 : 80$ となるように、それぞれ評量した。

[0078] 硝酸パラジウム水溶液をセリウム-アルミナ複合酸化物に混練法で担持し、 120°C で12時間乾燥後、 500°C で1時間空気焼成し、パラジウム担持セリウム-アルミニウム複合酸化物の粉体 (c1) を作製した。 1000°C 空气中で10時間耐久処理を行った後の粉体 (c1) をXRD測定した結果、 $\text{Al}_{5.0}\text{Ce}_{1.7}\text{Pd}_{3.3}$ を検出した。

[0079] 粉体 (c1) と平均粒径 $2.0 \mu\text{m}$ の $\text{CeO}_2 - \text{ZrO}_2$ 複合酸化物、および硫酸バリウムを、c1 : $\text{CeO}_2 - \text{ZrO}_2$ 複合酸化物 : 酸化バリウム (BaO) を $84 : 20 : 10$ となるように秤量し、ボールミルにて湿式粉碎することでスラリー (c2) を作製した。作製したスラリー (c2) を 0.0303 リットルのセル密度 400 セル/平方インチのコーゼライト担体に、上記各成分の合計が 114 g /リットルとなる量をウォッシュコートし、 150°C で15分乾燥後、 500°C で1時間焼成した。

[0080] 次に、硝酸ロジウム水溶液、平均粒径 $2.1 \mu\text{m}$ の $\text{CeO}_2 - \text{ZrO}_2$ 複合酸化物および平均粒径 $38 \mu\text{m}$ の酸化アルミニウムを、ロジウム (Rh) : $\text{CeO}_2 - \text{ZrO}_2$ 複合酸化物 : 酸化アルミニウムの質量比が $0.3 : 40 : 40$ となるように、それぞれ秤量し、ボールミルにて湿式粉碎することでスラリー (c3) を作製した。作製したスラリー (c3) を、予めスラリー (c2) をコートしたコーゼライト担体に、上記各成分の合計が 80.3 g /リットルとなる量をウォッシュコートし、 150°C で15分乾燥後、 500°C で1時間焼成することで、パラジウムが 4 g /リットル、ロジウムが 0.3 g /リットルコートされた触媒Cを得た。

[0081] [実施例3]

硝酸パラジウム水溶液、平均粒径 $59 \mu\text{m}$ のセリウム-アルミニウム複合酸化物 ($\text{CeO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3 = 5 : 95$ 、以下同様) (BET比表面積 $108 \text{ m}^2/\text{g}$) を、パラジウム (Pd) : セリウム-アルミニウム複合酸化物の質

量比が4 : 80となるように、それぞれ評量した。

[0082] 硝酸パラジウム水溶液をセリウム－アルミナ複合酸化物に混練法で担持し、120℃で12時間乾燥後、500℃で1時間空気焼成し、パラジウム担持セリウム－アルミニウム複合酸化物の粉体(d1)を作製した。1000℃空气中で10時間耐久処理を行った後の粉体(d1)をXRD測定した結果、 $\text{Al}_{5.0}\text{Ce}_{1.7}\text{Pd}_{3.3}$ を検出した。

[0083] 粉体(d1)と平均粒径2.0μmの CeO_2 － ZrO_2 複合酸化物、および硫酸バリウムを、d1 : CeO_2 － ZrO_2 複合酸化物 : 酸化バリウム(BaO)を84 : 20 : 10となるように秤量し、ボールミルにて湿式粉砕することでスラリー(d2)を作製した。作製したスラリー(d2)を0.0303リットルのセル密度400セル／平方インチのコーゼライト担体に、上記各成分の合計が114g／リットルとなる量をウォッシュコートし、150℃で15分乾燥後、500℃で1時間焼成した。

[0084] 次に、硝酸ロジウム水溶液、平均粒径2.1μmの CeO_2 － ZrO_2 複合酸化物および平均粒径38μmの酸化アルミニウムを、ロジウム(Rh) : CeO_2 － ZrO_2 複合酸化物 : 酸化アルミニウムの質量比が0.3 : 40 : 40となるように、それぞれ秤量し、ボールミルにて湿式粉砕することでスラリー(d3)を作製した。作製したスラリー(d3)を、予めスラリー(d2)をコートしたコーゼライト担体に、上記各成分の合計が80.3g／リットルとなる量をウォッシュコートし、150℃で15分乾燥後、500℃で1時間焼成することで、パラジウムが4g／リットル、ロジウムが0.3g／リットルコートされた触媒Dを得た。

[0085] [実施例4]

硝酸パラジウム水溶液、平均粒径52μmのセリウム－アルミニウム複合酸化物(CeO_2 : Al_2O_3 = 10 : 90、以下同様)(BET比表面積114m²／g)を、パラジウム(Pd) : セリウム－アルミニウム複合酸化物の質量比が4 : 80となるように、それぞれ評量した。

[0086] 硝酸パラジウム水溶液をセリウム－アルミナ複合酸化物に混練法で担持し

、 120°C で12時間乾燥後、 500°C で1時間空気焼成し、パラジウム担持セリウム－アルミニウム複合酸化物の粉体（e 1）を作製した。 1000°C 空气中で10時間耐久処理を行った後の粉体（e 1）をXRD測定した結果、 $\text{Al}_{5.0}\text{Ce}_{1.7}\text{Pd}_{3.3}$ を検出した。

[0087] 粉体（e 1）と平均粒径 $2.0\mu\text{m}$ の $\text{CeO}_2\text{--ZrO}_2$ 複合酸化物、および硫酸バリウムを、e 1： $\text{CeO}_2\text{--ZrO}_2$ 複合酸化物：酸化バリウム（ BaO ）を84：20：10となるように秤量し、ボールミルにて湿式粉砕することでスラリー（e 2）を作製した。作製したスラリー（e 2）を 0.0303 リットルのセル密度 400 セル／平方インチのコーゼライト担体に、上記各成分の合計が 114g ／リットルとなる量をウォッシュコートし、 150°C で15分乾燥後、 500°C で1時間焼成した。

[0088] 次に、硝酸ロジウム水溶液、平均粒径 $2.1\mu\text{m}$ の $\text{CeO}_2\text{--ZrO}_2$ 複合酸化物および平均粒径 $38\mu\text{m}$ の酸化アルミニウムを、ロジウム（Rh）： $\text{CeO}_2\text{--ZrO}_2$ 複合酸化物：酸化アルミニウムの質量比が0.3：40：40となるように、それぞれ秤量し、ボールミルにて湿式粉砕することでスラリー（e 3）を作製した。作製したスラリー（e 3）を、予めスラリー（e 2）をコートしたコーゼライト担体に、上記各成分の合計が 80.3g ／リットルとなる量をウォッシュコートし、 150°C で15分乾燥後、 500°C で1時間焼成することで、パラジウムが 4g ／リットル、ロジウムが 0.3g ／リットルコートされた触媒Eを得た。

[0089] [実施例5]

硝酸パラジウム水溶液、平均粒径 $32\mu\text{m}$ のセリウム－アルミニウム複合酸化物（ $\text{CeO}_2\text{:Al}_2\text{O}_3=20\text{:}80$ 、以下同様）（BET比表面積 $121\text{m}^2\text{/g}$ ）を、パラジウム（Pd）：セリウム－アルミニウム複合酸化物の質量比が4：80となるように、それぞれ秤量した。

[0090] 硝酸パラジウム水溶液をセリウム－アルミナ複合酸化物に混練法で担持し、 120°C で12時間乾燥後、 500°C で1時間空気焼成し、パラジウム担持セリウム－アルミニウム複合酸化物の粉体（f 1）を作製した。 1000

℃空気中で10時間耐久処理を行った後の粉体(f1)をXRD測定した結果、 $\text{Al}_{5.0}\text{Ce}_{1.7}\text{Pd}_{3.3}$ を検出した。

[0091] 粉体(f1)と平均粒径 $2.0\mu\text{m}$ の $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ 複合酸化物、および硫酸バリウムを、f1： $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ 複合酸化物：酸化バリウム(BaO)を84：20：10となるように秤量し、ボールミルにて湿式粉碎することでスラリー(f2)を作製した。作製したスラリー(f2)を 0.0303 リットルのセル密度 400 セル／平方インチのコーゼライト担体に、上記各成分の合計が 114g ／リットルとなる量をウォッシュコートし、 150°C で15分乾燥後、 500°C で1時間焼成した。

[0092] 次に、硝酸ロジウム水溶液、平均粒径 $2.1\mu\text{m}$ の $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ 複合酸化物および平均粒径 $38\mu\text{m}$ の酸化アルミニウムを、ロジウム(Rh)： $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ 複合酸化物：酸化アルミニウムの質量比が0.3：40：40となるように、それぞれ秤量し、ボールミルにて湿式粉碎することでスラリー(f3)を作製した。作製したスラリー(f3)を、予めスラリー(f2)をコートしたコーゼライト担体に、上記各成分の合計が 80.3g ／リットルとなる量をウォッシュコートし、 150°C で15分乾燥後、 500°C で1時間焼成することで、パラジウムが 4g ／リットル、ロジウムが 0.3g ／リットルコートされた触媒Fを得た。

[0093] [実施例6]

硝酸パラジウム水溶液、平均粒径 $32\mu\text{m}$ のセリウム－アルミニウム複合酸化物($\text{CeO}_2\text{:Al}_2\text{O}_3=25\text{:}75$ 、以下同様)(BET比表面積 $120\text{m}^2/\text{g}$)を、パラジウム(Pd)：セリウム－アルミニウム複合酸化物の質量比が4：80となるように、それぞれ秤量した。

[0094] 硝酸パラジウム水溶液をセリウム－アルミナ複合酸化物に混練法で担持し、 120°C で12時間乾燥後、 500°C で1時間空気焼成し、パラジウム担持セリウム－アルミニウム複合酸化物の粉体(g1)を作製した。 1000°C 空気中で10時間耐久処理を行った後の粉体(g1)をXRD測定した結果、 $\text{Al}_{5.0}\text{Ce}_{1.7}\text{Pd}_{3.3}$ を検出した。

[0095] 粉体 (g 1) と平均粒径 $2.0 \mu\text{m}$ の $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ 複合酸化物、および硫酸バリウムを、g 1 : $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ 複合酸化物 : 酸化バリウム (BaO) を 84 : 20 : 10 となるように秤量し、ボールミルにて湿式粉砕することでスラリー (g 2) を作製した。作製したスラリー (g 2) を 0.0303 リットルのセル密度 400 セル/平方インチのコージェライト担体に、上記各成分の合計が 114 g/リットル となる量をウォッシュコートし、 150°C で 15 分乾燥後、 500°C で 1 時間焼成した。

[0096] 次に、硝酸ロジウム水溶液、平均粒径 $2.1 \mu\text{m}$ の $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ 複合酸化物および平均粒径 $38 \mu\text{m}$ の酸化アルミニウムを、ロジウム (Rh) : $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ 複合酸化物 : 酸化アルミニウムの質量比が $0.3 : 40 : 40$ となるように、それぞれ秤量し、ボールミルにて湿式粉砕することでスラリー (g 3) を作製した。作製したスラリー (g 3) を、予めスラリー (g 2) をコートしたコージェライト担体に、上記各成分の合計が 80.3 g/リットル となる量をウォッシュコートし、 150°C で 15 分乾燥後、 500°C で 1 時間焼成することで、パラジウムが 4 g/リットル 、ロジウムが 0.3 g/リットル コートされた触媒 G を得た。

[0097] [実施例 7]

硝酸パラジウム水溶液、平均粒径 $7.3 \mu\text{m}$ のセリウム-アルミニウム複合酸化物 ($\text{CeO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3 = 60 : 40$ 、以下同様) (BET 比表面積 $121 \text{ m}^2/\text{g}$) を、パラジウム (Pd) : セリウム-アルミニウム複合酸化物の質量比が $4 : 80$ となるように、それぞれ秤量した。

[0098] 硝酸パラジウム水溶液をセリウム-アルミナ複合酸化物に混練法で担持し、 120°C で 12 時間乾燥後、 500°C で 1 時間空気焼成し、パラジウム担持セリウム-アルミニウム複合酸化物の粉体 (h 1) を作製した。 1000°C 空气中で 10 時間耐久処理を行った後の粉体 (h 1) を XRD 測定した結果、 $\text{Al}_{5.0}\text{Ce}_{1.7}\text{Pd}_{3.3}$ を検出した。

[0099] 粉体 (h 1) と平均粒径 $2.0 \mu\text{m}$ の $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ 複合酸化物、および硫酸バリウムを、h 1 : $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ 複合酸化物 : 酸化バリウム (BaO)

a O) を 84 : 20 : 10 となるように秤量し、ボールミルにて湿式粉碎することでスラリー (h 2) を作製した。作製したスラリー (h 2) を 0.0303 リットルのセル密度 400 セル/平方インチのコーゼライト担体に、上記各成分の合計が 114 g/リットルとなる量をウォッシュコートし、150℃で15分乾燥後、500℃で1時間焼成した。

[0100] 次に、硝酸ロジウム水溶液、平均粒径 2.1 μm の $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ 複合酸化物および平均粒径 38 μm の酸化アルミニウムを、ロジウム (Rh) : $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ 複合酸化物 : 酸化アルミニウムの質量比が 0.3 : 40 : 40 となるように、それぞれ秤量し、ボールミルにて湿式粉碎することでスラリー (h 3) を作製した。作製したスラリー (h 3) を、予めスラリー (h 2) をコートしたコーゼライト担体に、上記各成分の合計が 80.3 g/リットルとなる量をウォッシュコートし、150℃で15分乾燥後、500℃で1時間焼成することで、パラジウムが 4 g/リットル、ロジウムが 0.3 g/リットルコートされた触媒 H を得た。

[0101] [比較例 2]

硝酸パラジウム水溶液、平均粒径 38 μm の酸化アルミニウムを、パラジウム (Pd) : 酸化アルミニウムの質量比が 4 : 80 となるように、それぞれ秤量した。

[0102] 硝酸パラジウム水溶液を酸化アルミニウムに混練法で担持し、120℃で12時間乾燥後、500℃で1時間空気焼成し、パラジウム担持酸化アルミニウムの粉体 (i 1) を作製した。1000℃空气中で10時間耐久処理を行った後の粉体 (i 1) を XRD 測定した結果、 $\text{Al}_{5.0}\text{Ce}_{1.7}\text{Pd}_{3.3}$ は検出されなかった。

[0103] 粉体 (i 1) と平均粒径 2.0 μm の $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ 複合酸化物、および硫酸バリウムを、i 1 : $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ 複合酸化物 : 酸化バリウム (BaO) を 84 : 20 : 10 となるように秤量し、ボールミルにて湿式粉碎することでスラリー (i 1) を作製した。作製したスラリー (i 2) を 0.0303 リットルのセル密度 400 セル/平方インチのコーゼライト担体に

、上記各成分の合計が114 g／リットルとなる量をウォッシュコートし、150℃で15分乾燥後、500℃で1時間焼成した。

[0104] 次に、硝酸ロジウム水溶液、平均粒径2.1 μmのCeO₂-ZrO₂複合酸化物および平均粒径38 μmの酸化アルミニウムを、ロジウム（Rh）：CeO₂-ZrO₂複合酸化物：酸化アルミニウムの質量比が0.3：40：40となるように、それぞれ秤量し、ボールミルにて湿式粉砕することでスラリー（i3）を作製した。作製したスラリー（i3）を、予めスラリー（i2）をコートしたコーゼライト担体に、上記各成分の合計が80.3 g／リットルとなる量をウォッシュコートし、150℃で15分乾燥後、500℃で1時間焼成することで、パラジウムが4 g／リットル、ロジウムが0.3 g／リットルコートされた触媒Iを得た。

[0105] [比較例3]

硝酸パラジウム水溶液、酸化セリウムを、パラジウム（Pd）：酸化セリウムの質量比が4：80となるように、それぞれ秤量した。

[0106] 硝酸パラジウム水溶液を酸化セリウムに混練法で担持し、120℃で12時間乾燥後、500℃で1時間空気焼成し、パラジウム担持酸化セリウムの粉体（j1）を作製した。1000℃空气中で10時間耐久処理を行った後の粉体（j1）をXRD測定した結果、Al_{5.0}Ce_{1.7}Pd_{3.3}は検出されなかった。

[0107] 粉体（j1）と平均粒径2.0 μmのCeO₂-ZrO₂複合酸化物、および硫酸バリウムを、j1：CeO₂-ZrO₂複合酸化物：酸化バリウム（BaO）を84：20：10となるように秤量し、残りの原料を、ボールミルにて湿式粉砕することでスラリー（j1）を作製した。作製したスラリー（j2）を0.0303リットルのセル密度400セル／平方インチのコーゼライト担体に、上記各成分の合計が114 g／リットルとなる量をウォッシュコートし、150℃で15分乾燥後、500℃で1時間焼成した。

[0108] 次に、硝酸ロジウム水溶液、平均粒径2.1 μmのCeO₂-ZrO₂複合酸化物および平均粒径38 μmの酸化アルミニウムを、ロジウム（Rh）：

$\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ 複合酸化物：酸化アルミニウムの質量比が0.3 : 40 : 40となるように、それぞれ秤量し、ボールミルにて湿式粉碎することでスラリー（j 3）を作製した。作製したスラリー（j 3）を、予めスラリー（j 2）をコートしたコーゼライト担体に、上記各成分の合計が80.3 g / リットルとなる量をウォッシュコートし、150℃で15分乾燥後、500℃で1時間焼成することで、パラジウムが4 g / リットル、ロジウムが0.3 g / リットルコートされた触媒Jを得た。

[0109] [比較例4]

酸化アルミニウム、硝酸セリウムを、酸化アルミニウム：酸化セリウムの質量比が92 : 8となるように、それぞれ秤量した。酸化アルミニウムに硝酸セリウムを混練法で担持し、120℃で12時間乾燥後、500℃で1時間焼成することで、酸化セリウム担持酸化アルミニウムの粉体（k 1）を得た。ここで上記セリウム－アルミニウム複合酸化物の粉体（k 1）は、図2及び表1に示すようにセリウムがセリウム－アルミニウム複合酸化物中に均一に分散していないことを確認した。触媒Aを作成するにあたって、粉体（a 1）を粉体（k 1）に変えた以外は、同様にして作成する触媒Kは、触媒Aより排ガス浄化性能が低いものである。

[0110] <耐熱及びリン被毒処理>

上記実施例1～7で得られた触媒A及びC～H、ならびに比較例1～3で得られた触媒B、I及びJを、それぞれ、V型6気筒、3.0リットルエンジンの排気口から25cm下流側に設置し、エンジンオイル中リン（P）濃度が3000ppmのオイルを用いて、耐熱処理を行った。このとき、触媒床部の温度を1000℃とした。また、耐熱時の触媒入口部のA/Fは14.6で25秒運転し、続いて燃料供給を停止して2.5秒運転し、続いてA/Fを12.0で2.5秒運転するサイクルを繰り返し、合計40時間運転を行った。触媒上のリン堆積量は三次元構造体1リットルあたり約3.5gであった。

[0111] <セリウム－アルミニウム複合酸化物の均一性>

実施例 1 に用いているセリウム－アルミニウム複合酸化物（粉体 a 1）、及び酸化セリウム担持酸化アルミニウム（粉体 k 1）の TEM－EDS 測定（図 1（A）および図 2（A））において、各粒子の線分析を行い、距離に対してセリウム及びアルミニウムの EDS スペクトル強度をプロットした結果を図 1（B）および図 2（B）に示す。式（1）で計算した各観測点のセリウムの比率の最大値と最小値、及び最大値と最小値の差を表 1 に示す。

[0112] [表1]

	最大値	最小値	最大値と最小値の差
粉体（a 1）	19.6	11.8	7.8
粉体（k 1）	53.5	15.0	38.5

[0113] ＜XRD ピーク強度＞

上記実施例 1 で得られた触媒 A ならびに比較例 1 で得られた触媒 B を、上記耐熱処理を行った後、Cu K α 線による X 線回折測定（XRD）において、パラジウムに由来するピーク強度を測定した。XRD 装置としてはスペクトリス株式会社製、X'Pert PRO を用いた。X 線出力は 40 mA、45 kV、ステップ角度 0.017° で測定した。

得られた X 線回折パターンにおいて、回折角 $2\theta = 33.5^\circ$ における酸化パラジウムに由来するピーク強度と、 $2\theta = 40.2^\circ$ におけるパラジウムに由来するピーク強度の比の結果を図 3 に示す。

[0114] ＜触媒性能評価試験＞

上記実施例 1 で得られた触媒 A ならびに比較例 1 で得られた触媒 B を、上記耐熱処理を行った後、直列 6 気筒、2.4 リットル MP1 ガソリンエンジン排気口から 30 cm 下流側に設置し、A/F は 14.6 で、触媒入口温度を 100℃ から 500℃ まで昇温させ、触媒出口から排出されるガスをサンプリングし、CO、THC および NO の各浄化率を算出した。各浄化率が 10% に達する時の温度を T10 として、結果を図 4 に示す。

[0115] ＜Pd 粒子径＞

上記実施例 2～7 で得られた触媒 C～H 並びに比較例 2 及び 3 で得られた触媒 I 及び J を、上記耐熱処理を行った後、TEM 測定においてパラジウム

粒子径を測定した。測定したパラジウム粒子径を図5に示す。

[0116] <触媒性能評価試験>

上記実施例2～7で得られた触媒C～Hならびに比較例2及び3で得られた触媒I及びJを、上記耐熱処理を行った後、A/Fは14.6となるように、NO、CO、C₃H₆、O₂、H₂およびCO₂を混合し、触媒入口温度を100℃から500℃まで昇温させ、触媒出口から排出されるガスをサンプリングし、CO、THCおよびNOの各浄化率を算出した。各浄化率が50%に達する時の温度をT50として、結果を表2に示す。

[0117] [表2]

触媒（パラジウム担持基材中セリウムの 酸化セリウム当たりの質量%）	CO (℃)	HC (℃)	NO _x (℃)
触媒I（0%）	269	291	301
触媒C（3%）	262	283	293
触媒D（5%）	258	280	290
触媒E（10%）	257	277	287
触媒F（20%）	256	275	285
触媒G（25%）	256	275	285
触媒H（60%）	265	287	296
触媒J（100%）	278	292	296

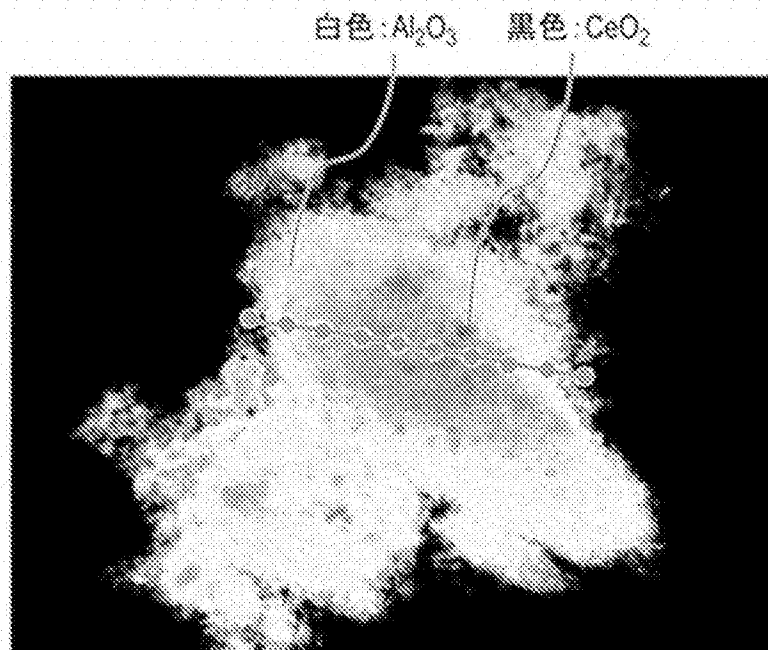
請求の範囲

- [請求項1] パラジウムが酸化セリウム換算で3～60質量%のセリウムを含有するセリウム－アルミニウム複合酸化物に担持されてなる排気ガス浄化用触媒。
- [請求項2] 該セリウム－アルミニウム複合酸化物中のセリウムが該セリウム－アルミニウム複合酸化物中に均一に分散してなる請求項1記載の排気ガス浄化用触媒。
- [請求項3] 前記排気ガス浄化用触媒が1000℃以上の高温に曝された後、Cu K α 線によるX線回折測定において、担持されたパラジウムの一部がアルミニウム－セリウム－パラジウム複合物である請求項1または2に記載の排気ガス浄化用触媒。
- [請求項4] 前記アルミニウム－セリウム－パラジウム複合物が、 $Al_xCe_yPd_z$ （ただし、 $x=9\sim 1$ 、 $y=5\sim 1$ 、 $z=7\sim 1$ ）である請求項3に記載の排気ガス浄化用触媒。
- [請求項5] 前記アルミニウム－セリウム－パラジウム複合物が、 $Al_{5.0}Ce_{1.7}Pd_{3.3}$ である請求項3または4に記載の排気ガス浄化用触媒。
- [請求項6] 該触媒が1000℃以上の高温に曝された後、Cu K α 線によるX線回折測定において、回折角 $2\theta=38.5^\circ$ に位置するピーク強度と、 40.2° に位置するピーク強度の比が、0.18～0.45である請求項1から5のいずれか一つに記載の排気ガス浄化用触媒。
- [請求項7] 白金およびロジウムの少なくとも1種を含む請求項1～6のいずれか一つに記載の排気ガス浄化用触媒。
- [請求項8] 該パラジウムと該ロジウムとの質量比は、0.005～40である請求項7に記載の排気ガス浄化用触媒。
- [請求項9] 該パラジウムの該セリウム－アルミニウム複合酸化物に対する質量比は0.005～50質量%である請求項1～8のいずれか一つに記載の排気ガス浄化用触媒。
- [請求項10] 請求項1～9のいずれか一つに記載の触媒を用いてリン化合物を含

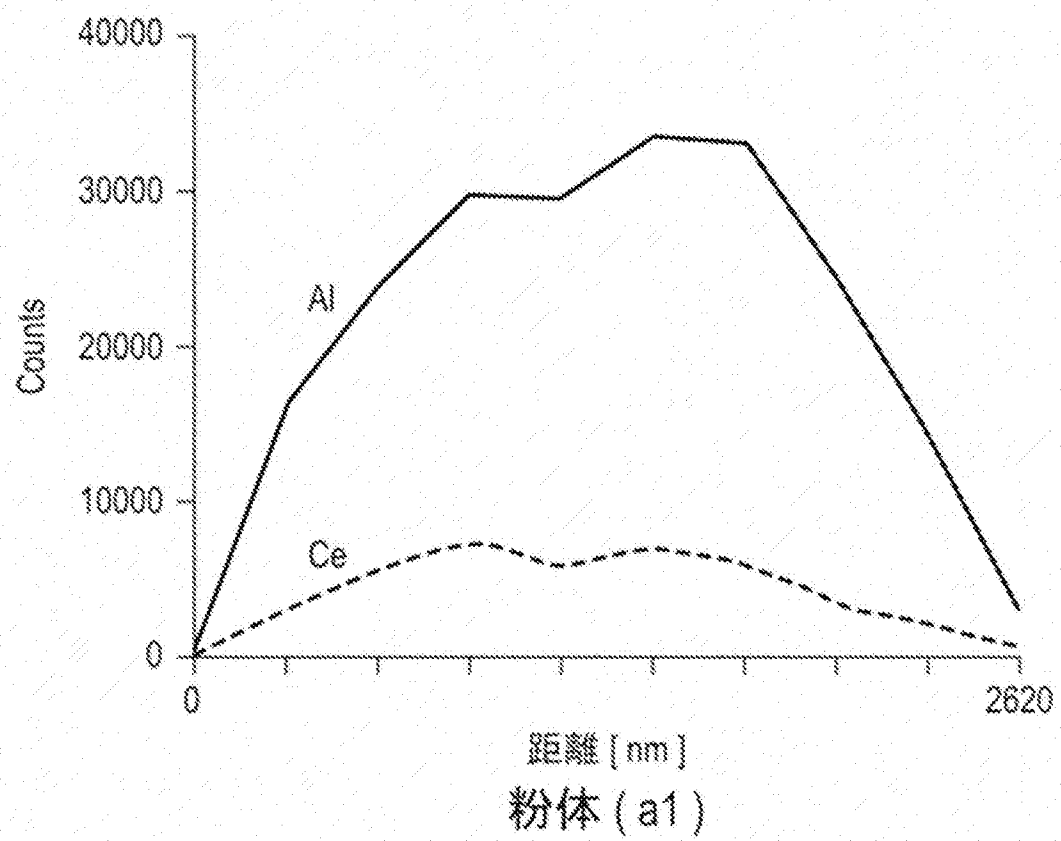
有する排気ガスを処理することを特徴とする排気ガスの処理方法。

[図1]

(A)

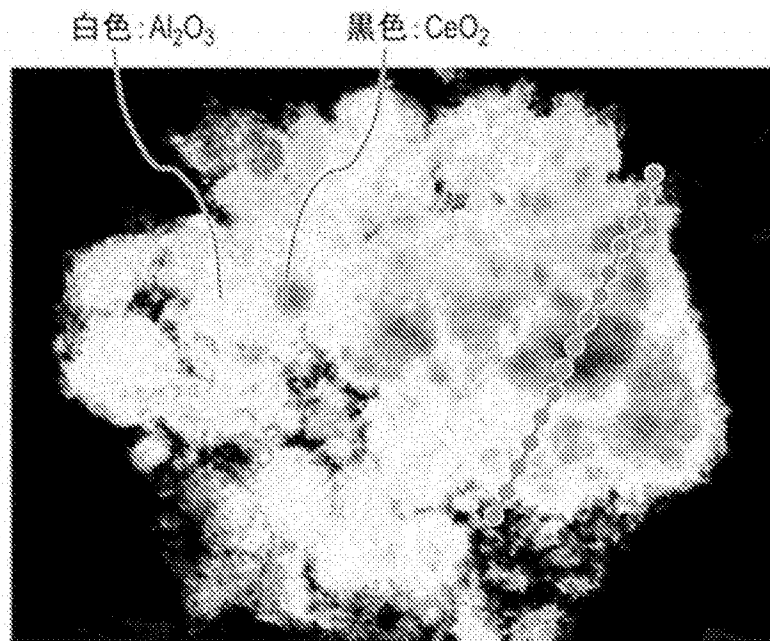


(B)

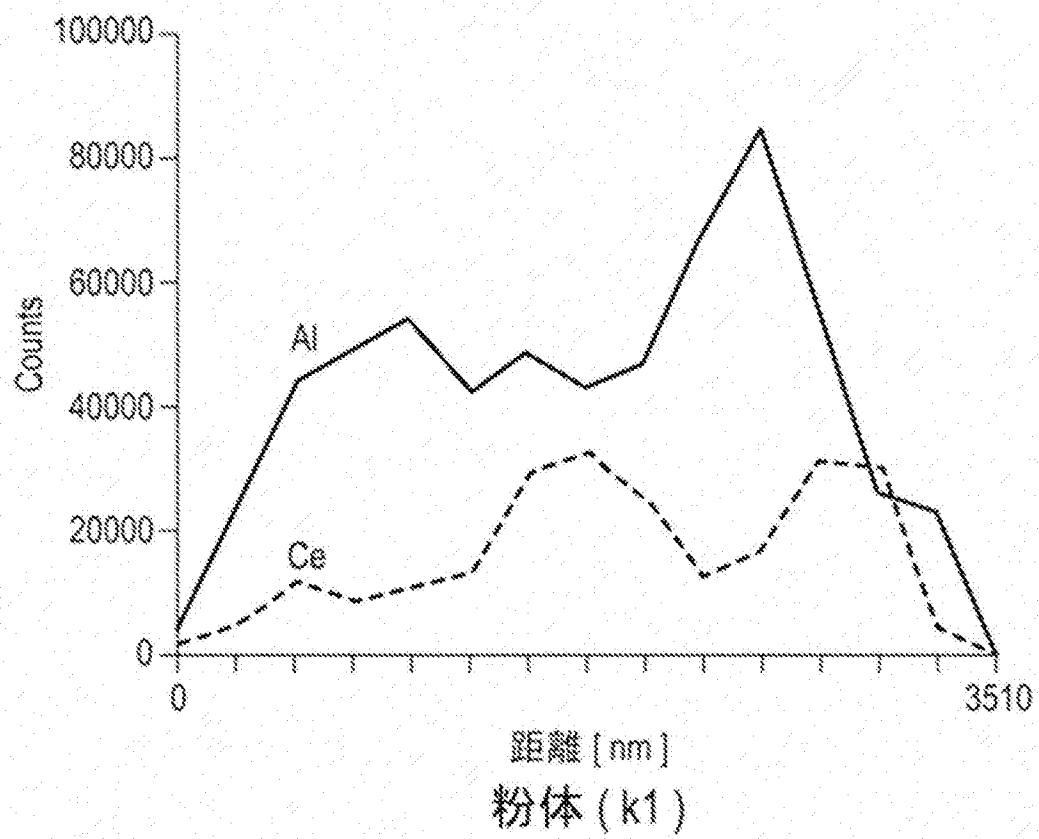


[図2]

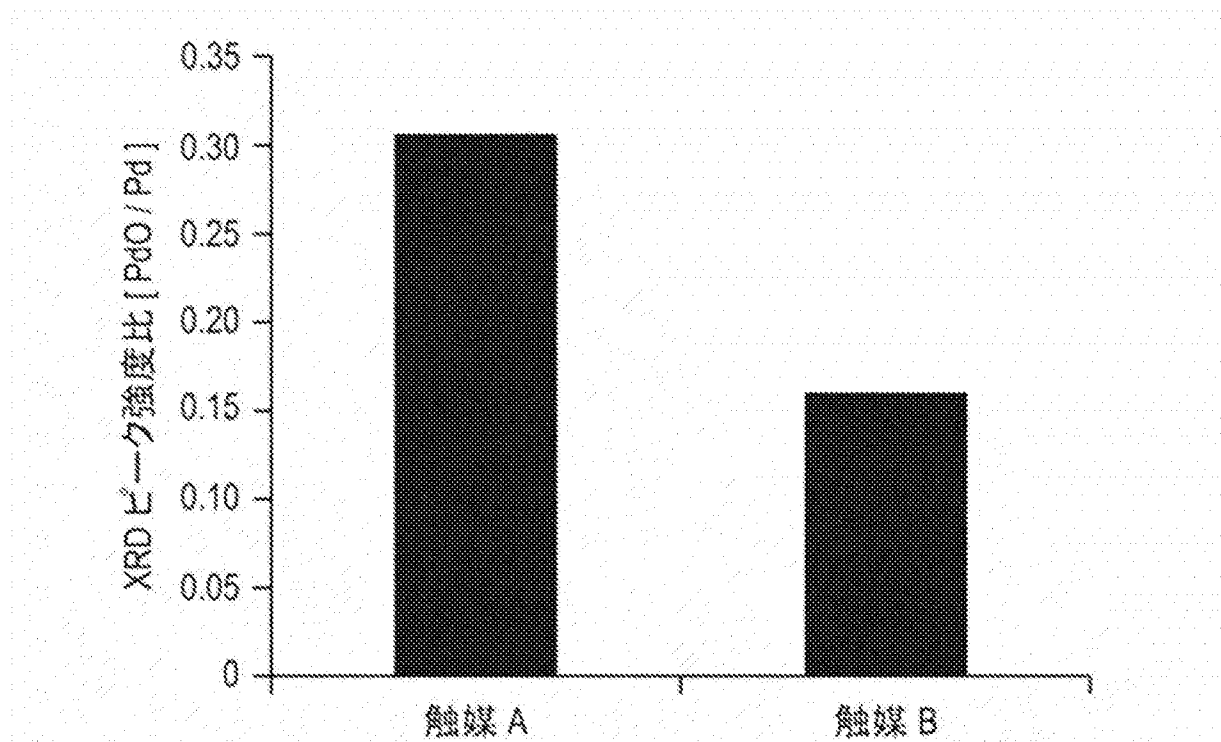
(A)



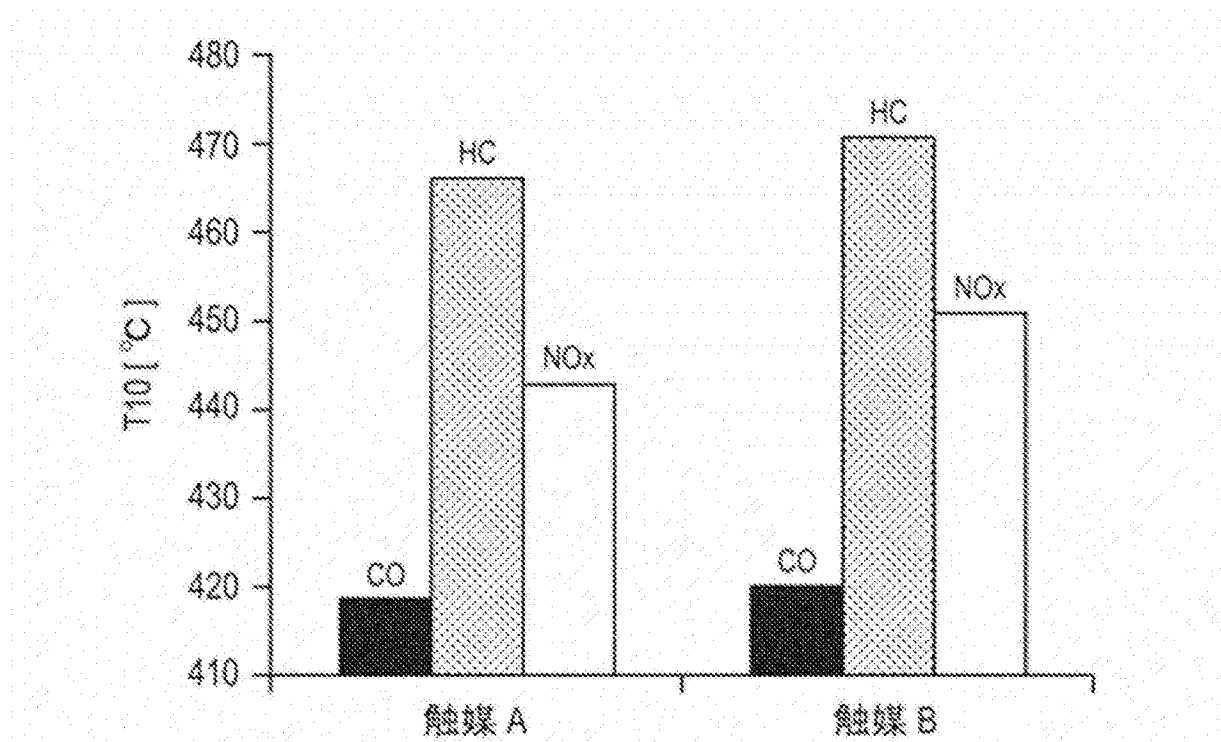
(B)



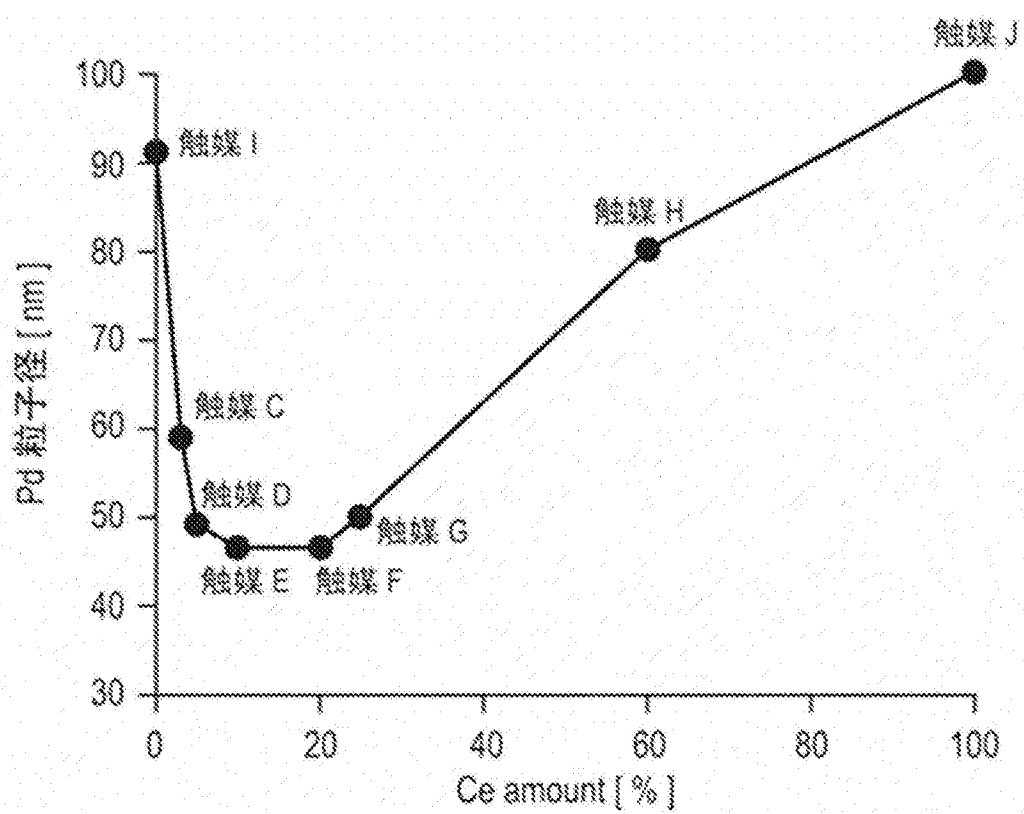
[図3]



[図4]



[図5]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/061462

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B01J23/63(2006.01) i, B01D53/94(2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

B01J23/63, B01D53/94

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	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

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 Y	WO 2007/052821 A1 (Toyota Motor Corp.), 10 May 2007 (10.05.2007), page 7, lines 16 to 21; page 13, lines 14 to 22; claims 1 to 3, 12; fig. 1 & US 2009/0048102 A1 paragraphs [0048] to [0049], [0075]; fig. 1; claims 1 to 3, 12 & EP 1946834 A1 & JP 4835595 B2	1-9 10
X Y	JP 2006-167540 A (Babcock-Hitachi Kabushiki Kaisha), 29 June 2006 (29.06.2006), claims 1, 5; paragraph [0001]; example 1 (Family: none)	1-9 10

☒ 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
05 July 2016 (05.07.16)

Date of mailing of the international search report
12 July 2016 (12.07.16)

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/JP2016/061462

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 56-130231 A (Nissan Motor Co., Ltd.), 13 October 1981 (13.10.1981), claims 1 to 3; example 15; table 2 (Family: none)	1-9 10
X Y A	JP 2010-505600 A (Nippon Shokubai Co., Ltd.), 25 February 2010 (25.02.2010), claims 1, 3 to 4; paragraphs [0042] to [0043]; example 5; table 1 & US 2010/0111799 A1 paragraphs [0046] to [0047]; example 5; table 1; claims 1, 3 to 4 & WO 2008/041756 A1 & EP 2066441 A1 & JP 5216001 B2	1-7, 9 10 8
X Y A	JP 09-000928 A (NGK Insulators, Ltd.), 07 January 1997 (07.01.1997), paragraphs [0001], [0044] to [0045], [0047] to [0048], [0091] (Family: none)	1-6, 9 10 7-8
Y	JP 10-182155 A (Toyota Central Research and Development Laboratories, Inc.), 07 July 1998 (07.07.1998), claim 3; paragraphs [0014] to [0016], [0042], [0045] & US 6150288 A column 3, lines 29 to 31; column 7, lines 21 to 32, 60 to 67; claims 1, 3, 24 & US 6306794 B1 & EP 834348 A2	10

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

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. B01J23/63, B01D53/94

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2016年
日本国実用新案登録公報	1996-2016年
日本国登録実用新案公報	1994-2016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 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 Y	WO 2007/052821 A1（トヨタ自動車株式会社）2007.05.10, 第7頁第16-21行, 第13頁第14-22行, 請求の範囲1-3, 12, 図1 & US 2009/0048102 A1, [0048]-[0049], [0075], 図1, 請求項1-3, 12 & EP 1946834 A1 & JP 4835595 B2	1-9 10
X Y	JP 2006-167540 A（バブコック日立株式会社）2006.06.29, 請求項1, 5, [0001], 実施例1（ファミリーなし）	1-9 10

☒ 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	「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

05.07.2016

国際調査報告の発送日

12.07.2016

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）

磯部 香

4G

3637

電話番号 03-3581-1101 内線 3416

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
X Y	JP 56-130231 A (日産自動車株式会社) 1981. 10. 13, 特許請求の範囲 1-3, 実施例 15, 第 2 表 (ファミリーなし)	1-9 10
X Y A	JP 2010-505600 A (株式会社日本触媒) 2010. 02. 25, 請求項 1, 3-4, [0042]-[0043], 実施例 5, 表 1 & US 2010/0111799 A1, [0046]-[0047], 実施例 5, 表 1, 請求項 1, 3-4 & WO 2008/041756 A1 & EP 2066441 A1 & JP 5216001 B2	1-7, 9 10 8
X Y A	JP 09-000928 A (日本碍子株式会社) 1997. 01. 07, [0001], [0044]-[0045], [0047]-[0048], [0091] (ファミリーなし)	1-6, 9 10 7-8
Y	JP 10-182155 A (株式会社豊田中央研究所) 1998. 07. 07, 請求項 3, [0014]-[0016], [0042], [0045] & US 6150288 A, 第 3 欄第 29-31 行, 第 7 欄第 21-32 行, 第 60-67 行, 請求項 1, 3, 24 & US 6306794 B1 & EP 834348 A2	10