

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5348135号
(P5348135)

(45) 発行日 平成25年11月20日(2013.11.20)

(24) 登録日 平成25年8月30日(2013.8.30)

(51) Int.Cl.

F I

BO 1 J 23/76 (2006.01)
BO 1 J 23/34 (2006.01)
BO 1 J 23/656 (2006.01)
BO 1 J 23/889 (2006.01)
BO 1 J 23/89 (2006.01)

BO 1 J 23/76 Z A B A
 BO 1 J 23/34 A
 BO 1 J 23/64 1 O 4 A
 BO 1 J 23/84 3 1 1 A
 BO 1 J 23/89 A

請求項の数 13 (全 57 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2010-519005 (P2010-519005)
 (86) (22) 出願日 平成21年6月23日(2009.6.23)
 (86) 国際出願番号 PCT/JP2009/061417
 (87) 国際公開番号 W02010/001765
 (87) 国際公開日 平成22年1月7日(2010.1.7)
 審査請求日 平成23年2月24日(2011.2.24)
 (31) 優先権主張番号 特願2008-175664 (P2008-175664)
 (32) 優先日 平成20年7月4日(2008.7.4)
 (33) 優先権主張国 日本国(JP)
 (31) 優先権主張番号 特願2008-287967 (P2008-287967)
 (32) 優先日 平成20年11月10日(2008.11.10)
 (33) 優先権主張国 日本国(JP)
 (31) 優先権主張番号 特願2009-55005 (P2009-55005)
 (32) 優先日 平成21年3月9日(2009.3.9)
 (33) 優先権主張国 日本国(JP)

(73) 特許権者 000003997
 日産自動車株式会社
 神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地
 (74) 代理人 100083806
 弁理士 三好 秀和
 (74) 代理人 100100712
 弁理士 岩▲崎▼ 幸邦
 (74) 代理人 100095500
 弁理士 伊藤 正和
 (74) 代理人 100101247
 弁理士 高橋 俊一
 (74) 代理人 100098327
 弁理士 高松 俊雄

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 排気ガス浄化用触媒

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

一体構造型担体と、

遷移金属酸化物粒子と、前記遷移金属酸化物粒子を担持した第一化合物と、前記遷移金属酸化物粒子と第一化合物の単体又は集合体を内包する第二化合物と、から成る遷移金属酸化物粉末を含有し、前記一体構造型担体内に形成される遷移金属酸化物層と、

を備え、

前記遷移金属酸化物粒子は、鉄、マンガン、ニッケル及びコバルトからなる群から選ばれた少なくとも一種の金属の酸化物であり、

前記第一化合物は、セリウム、ジルコニウム、プラセオジウム及びランタンからなる群から選ばれる少なくとも一種を含有する酸化物であり、

前記第二化合物は、アルミナ、二酸化珪素、アルミナと二酸化珪素の混合物、アルミナと二酸化珪素の複合化合物、及びジルコニウムを含む酸化物からなる群から選ばれる少なくとも一種であることを特徴とする排気ガス浄化用触媒。

【請求項2】

貴金属粒子と、前記貴金属粒子を担持した第三化合物と、前記貴金属粒子と前記第三化合物の単体又は集合体を内包する第四化合物と、から成る貴金属粉末を含有し、前記担体の内表面に形成される貴金属層をさらに備え、

前記第三化合物は、セリウム又はジルコニウムの少なくともいずれか一方を含有する酸化物であり、

10

20

前記第四化合物は、アルミナ、二酸化珪素、アルミナと二酸化珪素の混合物、アルミナと二酸化珪素の複合化合物、及びジルコニウムを含む酸化物からなる群から選ばれる少なくとも一種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用触媒。

【請求項 3】

前記遷移金属酸化物層上に前記貴金属層が積層されていることを特徴とする請求項 2 に記載の排気ガス浄化用触媒。

【請求項 4】

前記遷移金属酸化物層は、前記貴金属層より先に排気ガスに接する位置に形成されていることを特徴とする請求項 2 に記載の排気ガス浄化用触媒。

【請求項 5】

前記貴金属層上に前記遷移金属酸化物層が積層されていることを特徴とする請求項 2 又は 4 に記載の排気ガス浄化用触媒。

【請求項 6】

前記遷移金属酸化物層は前記一体構造型担体内の排気ガス流路の上流側に配置され、前記貴金属層は前記遷移金属酸化物層よりも下流側に配置されていることを特徴とする請求項 2 又は 4 に記載の排気ガス浄化用触媒。

【請求項 7】

前記遷移金属酸化物層と貴金属層が一体化され、単層の混合層を形成していることを特徴とする請求項 2 に記載の排気ガス浄化用触媒。

【請求項 8】

前記混合層上に他の前記貴金属層が積層されていることを特徴とする請求項 7 に記載の排気ガス浄化用触媒。

【請求項 9】

前記遷移金属酸化物粒子の平均粒子径が、500 nm 以下であることを特徴とする請求項 1 乃至 8 のいずれか一項に記載の排気ガス浄化用触媒。

【請求項 10】

前記第一化合物が、酸化セリウム、セリウムとジルコニウムの複合酸化物及び酸化プラセオジムからなる群から選ばれた少なくとも一種であることを特徴とする請求項 1 乃至 9 のいずれか一項に記載の排気ガス浄化用触媒。

【請求項 11】

前記第一化合物の平均粒子径が、500 nm 以下であることを特徴とする請求項 1 乃至 10 のいずれか一項に記載の排気ガス浄化用触媒。

【請求項 12】

前記第二及び第四化合物の平均粒子径が、500 nm 以下であることを特徴とする請求項 2 乃至 11 のいずれか一項に記載の排気ガス浄化用触媒。

【請求項 13】

前記貴金属粒子がロジウム粒子であることを特徴とする請求項 2 乃至 12 のいずれか一項に記載の排気ガス浄化用触媒。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、内燃機関から排出される排気ガスを浄化するための排気ガス浄化用触媒に関する。詳細には、本発明は、貴金属の使用量を低減するために遷移金属酸化物を利用した排気ガス浄化用触媒に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、地球資源保護の観点から、また貴金属価格の高騰を背景とした製造コスト削減の見地から、排気ガス浄化用触媒に使用される貴金属量の低減が望まれている。貴金属使用量を削減する方法としては、従来から、鉄などの遷移金属を排気ガス浄化用触媒に利用することが提案されている。（例えば、特許文献 1 乃至 4 参照）。更に、排気ガス浄化用触

10

20

30

40

50

媒の高活性化を目指して、表面積の大きい貴金属粒子の開発も進められている（例えば、特許文献5参照）。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0003】

【特許文献1】特開平06-210172号公報（特許第3503073号公報）

【特許文献2】特開平08-47640号公報

【特許文献3】特許第3882627号公報

【特許文献4】特開2000-262863号公報

【特許文献5】国際公開第2007/52627号（特願2005-318370号，特願2006-045790号） 10

【発明の概要】

【0004】

しかしながら、特許文献1に記載の触媒では、熱履歴により酸化鉄粒子が凝集し、触媒効果が低下するという問題がある。同様に特許文献2に記載の触媒では、熱履歴により酸化鉄粒子及び貴金属粒子が凝集して粗大化し、触媒効果が低下するという問題がある。また、特許文献3に記載の触媒では、低温域における触媒活性が不十分という問題がある。さらに、特許文献4に記載の触媒では、ロジウムを含む触媒が活性化しにくく、浄化効率が低下するという問題がある。特許文献5に記載の触媒では、更なる貴金属の低減と触媒活性の向上が望まれている。 20

【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、熱履歴による遷移金属酸化物粒子の凝集を抑制することによって、遷移金属酸化物の比表面積の低減に起因する触媒活性の低下が抑止された排気ガス浄化用触媒を提供することにある。

【0006】

本発明の態様に係る排気ガス浄化用触媒は、一体構造型担体と、遷移金属酸化物粒子と、上記遷移金属酸化物粒子を担持した第一化合物と、上記遷移金属酸化物粒子と第一化合物の単体又は集合体を内包する第二化合物と、から成る遷移金属酸化物粉末を含有し、上記一体構造型担体内に形成される遷移金属酸化物層と、を備える。そして、前記遷移金属酸化物粒子は、鉄、マンガン、ニッケル及びコバルトからなる群から選ばれた少なくとも一種の金属の酸化物である。また、前記第一化合物は、セリウム、ジルコニウム、プラセオジム及びランタンからなる群から選ばれる少なくとも一種を含有する酸化物である。さらに、前記第二化合物は、アルミナ、二酸化珪素、アルミナと二酸化珪素の混合物、アルミナと二酸化珪素の複合化合物、及びジルコニウムを含む酸化物からなる群から選ばれる少なくとも一種である。 30

【図面の簡単な説明】

【0007】

【図1】図1は、第一実施形態にかかる排気ガス浄化用触媒を示す斜視図である。

【図2】図2は、上記排気ガス浄化用触媒における、図1のII-II線に沿った拡大断面図である。 40

【図3】図3は、上記排気ガス浄化用触媒に使用される遷移金属酸化物粉末の構成の一例を示す模式図である。

【図4】図4は、上記排気ガス浄化用触媒に使用される遷移金属酸化物粉末の構成の他の例を示す模式図である。

【図5】図5は、第一実施形態の排気ガス浄化用触媒における触媒層の構成の一例を示す拡大断面図である。

【図6】図6は、上記排気ガス浄化用触媒に使用される貴金属粉末の構成を示す模式図である。

【図7】図7は、実施例I-1～I-10及び比較例I-1の触媒における、炭化水素（ 50

H C) の 5 0 % 浄化温度 (T 5 0) を示すグラフである。

【図 8】図 8 は、実施例 I - 1 1 ~ I - 1 3 の触媒における、炭化水素の 5 0 % 浄化温度を示すグラフである。

【図 9】図 9 は、実施例 I - 1 4 ~ I - 1 9 及び比較例 I - 2 の触媒における、炭化水素の 5 0 % 浄化温度を示すグラフである。

【図 1 0】図 1 0 は、第二実施形態の排気ガス浄化用触媒における触媒層の構成の一例を示す拡大断面図である。

【図 1 1】図 1 1 は、第二実施形態の排気ガス浄化用触媒における触媒層の構成の他の例を示す拡大断面図である。

【図 1 2】図 1 2 は、実施例 I I - 1、比較例 I I - 1 及び参考例 I I - 1 における、H C 転化率、C O 転化率及び N O x 転化率と触媒入口温度との関係を示すグラフである。

10

【図 1 3】図 1 3 は、実施例 I I - 2、比較例 I I - 1 及び参考例 I I - 1 における、H C 転化率、C O 転化率及び N O x 転化率と触媒入口温度との関係を示すグラフである。

【図 1 4】図 1 4 は、第三実施形態の排気ガス浄化用触媒における触媒層の構成の一例を示す拡大断面図である。

【図 1 5】図 1 5 は、第四実施形態の排気ガス浄化用触媒における触媒層の構成の一例を示す拡大断面図である。

【発明を実施するための形態】

【0 0 0 8】

以下、本発明の排気ガス浄化用触媒について図面に基づき詳細に説明する。なお、本明細書において、濃度、含有量及び配合量などのついで「%」は、特記しない限り質量百分率を表すものとする。

20

【0 0 0 9】

[第一実施形態]

まず、第一実施形態の排気ガス浄化用触媒及びその製造方法について、図面に基づき詳細に説明する。

【0 0 1 0】

(排気ガス浄化用触媒)

本実施形態の排気ガス浄化用触媒は、ハニカム状モノリス担体(ハニカム担体)などの一体構造型担体の上に、少なくとも遷移金属酸化物層が形成された触媒である。一体構造型担体としては、コーディエライトやフェライト系ステンレス等の耐熱性材料から成るモノリス担体が用いられる。そして、上記遷移金属酸化物層には、遷移金属酸化物粒子と、助触媒粒子と、バリア剤粒子とからなる遷移金属酸化物粉末が含まれており、遷移金属酸化物粒子の全部又は一部が助触媒粒子と接触している。更にバリア剤粒子によって、上記遷移金属酸化物粒子と助触媒粒子は移動することが抑制されている。

30

【0 0 1 1】

具体的には、図 1 及び 2 に示すように、排気ガス浄化用触媒 1 は複数のセル 2 a を有するモノリス担体 2 を備えている。排気ガスは、排気ガス流通方向 F に沿って各セル 2 a 内を流通し、そこで担体 2 の内表面上に形成された遷移金属酸化物層 3 と接触することにより浄化される。そして、図 3 に示すように、上記遷移金属酸化物層 3 には、遷移金属酸化物粒子 1 0 と、助触媒粒子 2 0 と、バリア剤粒子 3 0 とからなる遷移金属酸化物粉末が含まれている。遷移金属酸化物粒子 1 0 及び助触媒粒子 2 0 は、少なくとも一部の粒子同士が接触していれば良い。つまり助触媒粒子と接触していない遷移金属酸化物粒子 1 0 a や、遷移金属酸化物粒子と接触していない助触媒粒子 2 0 a が存在していても良い。バリア剤粒子 3 0 は、遷移金属酸化物粒子や助触媒粒子の周囲に存在することで、遷移金属酸化物粒子や助触媒粒子を他の粒子と隔離し、またその粒子自体が移動することを抑止している。

40

【0 0 1 2】

また、図 3 に示すように、上記遷移金属酸化物粉末においては、バリア剤粒子 3 0 により隔てられた区画内に、遷移金属酸化物粒子 1 0 と助触媒粒子 2 0 とが種々の態様で含ま

50

れている。図3において、バリア剤粒子30により隔てられた複数の区画のうち、ユニットU1では、単一の遷移金属酸化物粒子（一次粒子）10を担持した単一の助触媒粒子（一次粒子）20が含まれている。またユニットU2では、遷移金属酸化物粒子10を担持している複数の助触媒粒子20が凝集した集合体（二次粒子）が含まれている。またユニットU3では、複数の遷移金属酸化物粒子10を担持している単一の助触媒粒子20が含まれている。

【0013】

このように、本実施形態の触媒では、一次粒子同士が接触した遷移金属酸化物粒子と助触媒粒子の単体、又は二次粒子同士が接触した集合体が、バリア剤粒子によって内包されている。そして、少なくとも一部の助触媒粒子と遷移金属酸化物粒子とが接触している状態が形成されている。そのため、助触媒粒子の働きにより、遷移金属酸化物からの酸素の放出（脱離）が容易となって排気ガスの浄化が促進される。さらに助触媒粒子が遷移金属酸化物粒子の表面移動や拡散を抑制する効果（アンカー効果）を有しているため、遷移金属酸化物粒子同士の凝集を防ぐことができる。またバリア剤粒子により、遷移金属酸化物粒子と接触する助触媒粒子同士を隔てる構造が形成されるので、熱履歴による遷移金属酸化物粒子及び助触媒粒子の凝集を抑制することができる。これにより、遷移金属酸化物粒子と接触する助触媒粒子同士の間の空隙の確保と、遷移金属酸化物粒子と助触媒粒子との間の空隙の確保とができるので、排気ガスの拡散が容易となる。

【0014】

なお、遷移金属酸化物粒子と接触する助触媒粒子とバリア剤粒子との比率は適宜選択することができ、一律である必要はない。また遷移金属酸化物粒子と助触媒粒子との比率も適宜選択することができ、一律である必要はない。

【0015】

図4では、本実施形態に係る遷移金属酸化物粉末の他の例を示す。そして、この図に示される遷移金属酸化物粉末も、遷移金属酸化物粒子10と、助触媒粒子20と、バリア剤粒子30とを含む。また、遷移金属酸化物粒子（二次粒子）10は助触媒粒子（二次粒子）20上に担持されている。バリア剤粒子30は、遷移金属酸化物粒子を担持する助触媒粒子の周囲に存在することで、これらの助触媒粒子同士を隔絶し、移動することを抑止している。このように、助触媒粒子に遷移金属酸化物粒子が担持されて接触している状態が形成されていると、助触媒粒子の影響により、遷移金属酸化物（例えば、酸化鉄）からの酸素の放出（脱離）が容易となり、排気ガスの浄化が促進される。また、バリア剤粒子により、遷移金属酸化物粒子を担持する助触媒粒子同士を隔てる構造が形成されるので、熱履歴による遷移金属酸化物粒子及び助触媒粒子の凝集を抑制することができる。そして、遷移金属酸化物粒子を担持する助触媒粒子間の空隙の確保ができるので、排気ガスの拡散が容易となる。

【0016】

本実施形態の排気ガス浄化用触媒では、図5に示すように、上記遷移金属酸化物層3の上に更に貴金属層5が積層されていても良い。貴金属層5が遷移金属酸化物層3の上に積層されていると、貴金属層5において排気ガスの酸化還元反応の開始が促進されるという効果がある。なお、貴金属層5内の貴金属粒子は反応の開始を早めるために用いられるものなので少量で良い。

【0017】

図6では、本実施形態に係る貴金属粉末の一例を示す。貴金属層には、貴金属粒子40と、アンカー剤粒子50と、バリア剤粒子30とが含まれている。貴金属粒子40はアンカー剤粒子50上に担持され、バリア剤粒子30によって貴金属粒子を担持したアンカー剤粒子の移動が抑制されている。

【0018】

貴金属粉末についてさらに詳細に説明する。貴金属粉末としては、国際公開第2007/052627号に記載の粉末を用いることが好ましい。貴金属粉末は、貴金属粒子40と、上記貴金属粒子40を担持したアンカー剤粒子50と、上記貴金属粒子40と上記ア

10

20

30

40

50

ンカー剤粒子50の単体（一次粒子）又は集合体（二次粒子）を内包するバリア剤粒子30と、から成る。より詳細に説明すると、貴金属粉末は、触媒活性を有する貴金属粒子40と、貴金属粒子40と接触し、当該貴金属粒子40の移動を抑制するアンカー剤粒子50と、貴金属粒子40とアンカー剤粒子50とを内包し、当該貴金属粒子40の移動を抑制すると共にアンカー剤粒子50同士の接触に伴うアンカー剤粒子50の凝集を抑制するバリア剤粒子30と、により構成される。ここで、アンカー剤粒子50は、表面に貴金属粒子40を担持している。

【0019】

図6に示す貴金属粉末は、貴金属粒子40がアンカー剤粒子50上に接触して担持されることにより、アンカー剤粒子50が化学的結合のアンカー材として作用し、貴金属粒子の移動を化学的に抑制する。また、貴金属粒子40が担持されたアンカー剤粒子50をバリア剤粒子30で覆い、内包する形態とすることにより、貴金属粒子40の移動を物理的に抑制する。更に、バリア剤粒子30により隔てられた区画内に貴金属粒子40とアンカー剤粒子50とを含むことにより、バリア剤粒子30により隔てられた区画を越えてアンカー剤粒子50同士が接触し凝集することを抑制する。これらのことから上記貴金属粉末は、製造コストや環境負荷を大きくすることなく、貴金属粒子40の凝集による触媒活性の低下を防止することができる。また、アンカー剤粒子50による貴金属粒子40の活性向上効果を維持することができる。

【0020】

また、図6に示すように、上記貴金属粉末においては、バリア剤粒子30により隔てられた区画内に、貴金属粒子40とアンカー剤粒子50とが種々の態様で含まれている。図6において、バリア剤粒子30により隔てられた複数の区画のうち、ユニットU4では、単一の貴金属粒子40を担持した単一のアンカー剤粒子50が含まれている。またユニットU5では、貴金属粒子40を担持している複数のアンカー剤粒子50が凝集した集合体（二次粒子）が含まれている。またユニットU6では、複数の貴金属粒子40を担持している単一のアンカー剤粒子50が含まれている。

【0021】

そして、このバリア剤粒子30により隔てられた区画内には、貴金属粒子を合計で 8×10^{-20} モル以下の量で含有することが好ましい。単一のユニット内に包含されている貴金属量を 8×10^{-20} モル以下にすることにより、たとえ上記ユニットU5及びU6のように、単一のユニット内に複数の貴金属粒子が含まれており、それらが熱等により1個に凝集したとしても、凝集した貴金属の粒子径を10nm以下に抑制することができる。貴金属の粒子径が10nm以下であれば貴金属粒子の表面積が大きく、十分な活性が得られるので、凝集による触媒活性の劣化を抑制することができる。

【0022】

バリア剤粒子30により隔てられた区画内に含まれるアンカー剤粒子50の粒子径に関して、最大粒子径は2 μ mとすることが好ましい。粒子径が2 μ mを超えてしまうと、バリア剤粒子30により隔てられた場合でも貴金属粒子40の凝集を抑制することが困難となる。さらに、アンカー剤粒子50の好ましい平均粒子径は50nm以下である。アンカー剤粒子50の平均粒子径が50nmを超える場合には、アンカー剤粒子に担持される貴金属粒子40の量が増え、貴金属粒子40間の距離が短くなり、貴金属粒子40の凝集が促進される恐れがある。アンカー剤粒子50の、より好ましい平均粒子径は30nm以下である。アンカー剤粒子50の平均粒子径が30nm以下であることにより、貴金属粒子40の凝集をいっそう抑制することができる。アンカー剤粒子50の平均粒子径の最適範囲は、5nm～15nm程度である。

【0023】

貴金属層5に用いる貴金属粉末としては、貴金属粒子として白金（Pt）を用い、アンカー剤粒子としてセリア（CeO₂）を用い、白金とセリアを内包するバリア剤粒子としてアルミナ（Al₂O₃）を用いることが好ましい。その他に、貴金属粒子として白金（Pt）を用い、アンカー剤粒子としてセリウムとジルコニウムの複合酸化物（CeZrO

10

20

30

40

50

x)を用い、バリア剤粒子としてアルミナ(Al_2O_3)を用いた貴金属粉末も好ましい。さらに、貴金属粒子としてロジウム(Rh)を用い、アンカー剤粒子としてジルコニウムとランタンの複合酸化物を用い、バリア剤粒子としてアルミナを用いた貴金属粉末も好ましい。

【0024】

また、上記貴金属粉末において、貴金属粒子40の80%以上がアンカー剤粒子50に接触していることが好ましい。アンカー剤粒子50と接触している貴金属粒子40の割合が80%以下であると、アンカー剤粒子50上に存在しない貴金属粒子40が20%以上になる。その結果、アンカー剤粒子50上に接触していない貴金属粒子40が移動することによって、貴金属粒子40同士のシンタリングが進む恐れがある。

10

【0025】

また、バリア剤粒子30により隔てられた区画の中に、貴金属粒子40やアンカー剤粒子50と共に、鉄(Fe)、コバルト(Co)、ニッケル(Ni)及びマンガン(Mn)の中から選ばれる少なくとも1つの元素の遷移金属化合物を含有させても良い。遷移金属化合物を形成する元素は貴金属粒子の働きをさらに引き出す助触媒成分となるので、このような構成によれば、特に低温活性等の触媒性能を大幅に向上させることができる。

【0026】

また貴金属層5は、排気ガスと最初に接触するために、最表層を形成することが好ましい。つまり、図5に示すように、貴金属層5は、排気ガス流路4に面していることが好ましい。排気ガスが最初に貴金属が接触することで、反応の開始を促進することができるからである。更に、遷移金属酸化物層3と貴金属層5との間には、排気ガス浄化に関わる何らかの機能を有する層を設けることもできる。

20

【0027】

次に、上述した遷移金属酸化物粒子、助触媒粒子、バリア剤粒子、貴金属粒子及びアンカー剤粒子について、具体的な物質名と共に、更に詳細に説明する。

【0028】

<遷移金属酸化物粒子>

遷移金属酸化物粒子としては、例えば、鉄(Fe)、マンガン(Mn)、ニッケル(Ni)及びコバルト(Co)の酸化物の粒子を挙げることができる。これらの二種以上を任意に混合して使用しても良い。例えば、遷移金属酸化物粒子として酸化鉄(Fe_2O_3)を用いた場合、排気ガス中の炭化水素(HC)や一酸化炭素(CO)は、酸化鉄の酸素が放出されることで水(H_2O)や二酸化炭素(CO_2)に酸化され、 Fe_2O_3 は、 Fe_3O_4 に還元される。この Fe_3O_4 は排気ガス中の酸素を取り入れて、再び Fe_2O_3 に戻るサイクルを繰り返し、触媒層の酸素濃度を最適化する効果を有していると考えられる。また、排気ガス中の窒素酸化物(NO_x)の分解においては、 Fe_2O_3 から放出される酸素によって炭化水素(HC)や窒素酸化物(NO_x)のラジカルが生じることで窒素酸化物の分解が促進するという、反応ガス活性化効果を有していると考えられる。このようにして酸化鉄(Fe_2O_3)は触媒性能を向上させると考えられるが、Mn、Co、Ni等の酸化物においても同様な反応が進行すると考えられる。

30

【0029】

遷移金属酸化物粒子の平均粒子径は、500nm以下であることが好ましい。500nmを超えると、遷移金属酸化物粒子をバリア剤粒子で隔てることが困難となる傾向にあり、酸化物粒子が凝集して触媒活性が発現しなくなる場合がある。

40

【0030】

<助触媒粒子>

助触媒粒子としては、接触する遷移金属酸化物粒子における排気ガス浄化反応等を促進したり、遷移金属酸化物粒子の凝集を抑制するものを好適に用いることができる。助触媒粒子としては、セリウムやジルコニウム、プラセオジウム、ランタンを含む酸化物の粒子を挙げることができる。具体的には、酸化セリウム、セリウム-ジルコニウム複合酸化物、酸化プラセオジウム、セリウム-プラセオジウム複合酸化物、セリウム-ランタン-ジルコニ

50

ウム複合酸化物、酸化ランタン、ランタン-ジルコニウム複合酸化物の粒子を挙げることができる。これらの二種以上を任意に混合して使用しても良い。これらの化合物を用いることにより、遷移金属酸化物からの酸素の放出が容易になり、触媒活性が発現しやすくなる。

【0031】

助触媒粒子の平均粒子径は、500 nm以下であることが好ましい。500 nmを超えると、助触媒粒子をバリア剤粒子で隔てるのが困難となる可能性がある。そのため、助触媒粒子自体が凝集や、助触媒粒子に接している遷移金属酸化物粒子の凝集によって触媒活性が低下する場合がある。

【0032】

10

<バリア剤粒子>

バリア剤粒子としては、アルミナ又は二酸化珪素が好ましい。また、その他にもアルミナと二酸化珪素の混合物や、アルミナと二酸化珪素の複合化合物であっても良い。アルミナと二酸化珪素の複合化合物としては、ムライト ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) やゼオライトを挙げることができる。また、貴金属粒子及びアンカー剤粒子のバリア剤粒子としては、上記化合物のほかにジルコニウム (Zr) を含む酸化物 (ジルコニア (ZrO_2)) も使用することができる。また、バリア剤粒子の中にランタン (La) を含有させても良い。

【0033】

バリア剤粒子の平均粒子径は、500 nm以下であることが好ましい。500 nmを超えると、遷移金属酸化物粒子や助触媒粒子、アンカー剤粒子を隔てるのが困難となる可能性がある。そのため、バリア剤粒子の隙間から遷移金属酸化物粒子や助触媒粒子、アンカー剤粒子が抜け出し、遷移金属酸化物粒子同士の凝集や、助触媒粒子の同士の凝集、アンカー剤粒子同士の凝集を生じ、触媒活性が低下する場合がある。なお、上記遷移金属酸化物粒子、助触媒粒子及びバリア剤粒子の平均粒子径 (メディアン粒径、D50) は、動的光散乱式の粒度分布測定装置を使用することにより求めることができる。

20

【0034】

<貴金属粒子>

貴金属粒子としては、例えば、ロジウム (Rh)、白金 (Pt) 及びパラジウム (Pd) の粒子を挙げることができる。また、これらの二種以上を任意に組み合わせて使用しても良い。そして、貴金属層にはロジウム (Rh) の粒子を含むことが好ましい。貴金属のなかでも、特にロジウムは活性化エネルギーが小さく、排気ガス浄化用触媒において遷移金属酸化物の触媒活性の開始を促進する作用が大きいからである。なお、ロジウム粒子を含む層の下に、白金やパラジウムを含む触媒層が積層されていても良い。

30

【0035】

貴金属粒子の平均粒子径は2 nm~10 nmであることが好ましく、2 nm~5 nmであることがより好ましい。2 nm未満では貴金属粒子自体の耐久性が劣ったり、また貴金属粒子自身の移動によって貴金属のシンタリングが進んだりする場合がある。10 nmを超えると排気ガスとの反応性が低下し、貴金属粒子の活性向上が図れない場合がある。

【0036】

40

<アンカー剤粒子>

アンカー剤粒子50は、セリウム (Ce) を含む酸化物が好ましい。この酸化物は酸素吸蔵能を有すると共に、貴金属粒子40、特に白金粒子と結合を作りやすいことが知られているので、アンカー効果をより一層発揮することができる。セリウムを含む酸化物としては、セリア (CeO_2) や、セリウムとジルコニウム (Zr) の複合酸化物であることが好ましい。また、アンカー剤粒子50として、ジルコニウム酸化物も使用することができる。貴金属としてロジウムを使用した場合、ジルコニウム上にロジウムを担持することにより、ロジウムの凝集をより一層抑制することができる。なお、アンカー剤粒子50としてジルコニウムを使用する場合、ランタン (La) 等の希土類元素を添加し、耐熱性を向上させても良い。

50

【0037】

また、アンカー剤粒子の平均粒子径は30nm以下であることが好ましい。30nmを超えるとアンカー剤粒子に担持されている貴金属粒子が増え、アンカー剤粒子上の貴金属粒子自体の移動により、貴金属のシンタリングが進む場合がある。なお、貴金属粒子及びアンカー剤粒子の粒子径は、透過型電子顕微鏡（TEM）を使用して、それぞれの粒子を観察することにより求めることができる。また、平均粒子径は、複数の粒子の粒子径を測定し、相加平均により求めることができる。

【0038】

（排気ガス浄化用触媒の製造方法）

本実施形態の排気ガス浄化用触媒の製造方法では、遷移金属酸化物粉末を調製し、この遷移金属酸化物の粉末をスラリー化し、一体構造型担体の上に塗布し、乾燥及び焼成して遷移金属酸化物層を形成する工程を有する。

10

【0039】

また、遷移金属酸化物粉末は、次の（１）～（４）の工程により調製することができる。（１）遷移金属酸化物粒子をスラリー化し、遷移金属酸化物スラリーを調製する。（２）助触媒粒子をスラリー化し、助触媒スラリーを調製する。（３）バリア剤粒子又はバリア剤粒子の前駆体を水に分散してスラリー化し、バリア剤スラリーを調製する。（４）遷移金属酸化物スラリーと助触媒スラリーとをバリア剤スラリーに分散し、乾燥及び焼成する。

【0040】

この遷移金属酸化物粉末の調製方法について、さらに詳細に説明する。まず、遷移金属酸化物粒子を溶媒中に分散させ、二次粒子径が500nm以下に粉碎し、遷移金属酸化物スラリーを調製する。さらに助触媒粒子を溶媒中に分散させ、二次粒子径が500nm以下に粉碎し、助触媒スラリーを調製する。そして、上記遷移金属酸化物スラリーと助触媒スラリーを混合して、混合スラリーを調製する。なお、この粉碎は、ビーズミルを用いて行うことができる。

20

【0041】

次に、バリア剤粒子の前駆体を溶媒に分散させたスラリーを別途調製する。前駆体としては、バリア剤粒子がアルミナである場合にはペーマイトを使用でき、ジルコニアである場合には硝酸ジルコニウムを使用できる。次に、上記混合スラリーと前駆体のスラリーを混合し、高速攪拌することにより、バリア剤粒子の前駆体で遷移金属酸化物粒子及び助触媒粒子を包囲する。その後、前駆体により包囲された遷移金属酸化物粒子及び助触媒粒子のスラリーを乾燥、焼成することにより、遷移金属酸化物粉末を得ることができる。

30

【0042】

また、上記前駆体の代わりに、バリア剤粒子をビーズミルで粉碎することにより調製したスラリーを用いることもできる。具体的には、バリア剤粒子としてのアルミナ、シリカ及びムライト等を、ビーズミルを用いて500nm以下、より具体的には60nm～150nm程度まで粉碎して、バリア剤スラリーを調製する。そして、このバリア剤スラリーと、上記混合スラリーとを混合し、高速攪拌することにより、遷移金属酸化物粒子及び助触媒粒子をバリア剤粒子で包囲する。その後、バリア剤粒子により包囲された遷移金属酸化物粒子及び助触媒粒子のスラリーを乾燥、焼成することにより、遷移金属酸化物粉末を得ることができる。

40

【0043】

また、遷移金属酸化物粉末は、次の（１）～（３）の工程によっても調製することができる。（１）まず、遷移金属酸化物粒子を助触媒粒子上に担持させ、次いで、該助触媒粒子をスラリー化し、助触媒スラリーを調製する。（２）バリア剤粒子又はバリア剤粒子の前駆体を水に分散してスラリー化し、バリア剤スラリーを調製する。（３）助触媒スラリーを上記バリア剤スラリーに分散し、乾燥及び焼成する。

【0044】

この遷移金属酸化物粉末の調製方法について、さらに詳細に説明する。まず、助触媒粒子を溶媒中に分散させ、二次粒子径が500nm以下に粉碎し、助触媒粒子のスラリーを調

50

製する。次に、この助触媒粒子のスラリーに遷移金属酸化物の前駆体溶液を投入し、助触媒粒子の表面に遷移金属酸化物の前駆体を担持させる。その後、この溶液を乾燥、焼成することにより、遷移金属酸化物を担持した助触媒粒子を得ることができる。遷移金属酸化物の前駆体溶液としては、硝酸鉄水溶液、硝酸マンガン水溶液、硝酸ニッケル水溶液及び硝酸コバルト水溶液を使用することができる。

【0045】

その後、上記助触媒粒子を溶媒に分散させ、スラリー化し、助触媒スラリーを調製する。さらに助触媒スラリーを上記バリア剤スラリーに分散し、乾燥及び焼成することにより、遷移金属酸化物粉末を得ることができる。

【0046】

更に、本実施形態の排気ガス浄化用触媒の製造方法では、貴金属粉末を調製し、該貴金属粉末をスラリー化して上記遷移金属酸化物層の上に塗布し、乾燥及び焼成して貴金属層を形成することができる。

【0047】

貴金属粉末は、次の(1)～(3)の工程により調製することができる。(1)貴金属粒子を上記アンカー剤粒子に担持させ、次いで、該アンカー剤粒子をスラリー化し、貴金属スラリーを調製する。(2)バリア剤粒子又はバリア剤粒子の前駆体を水に分散してスラリー化し、バリア剤スラリーを調製する。(3)上記貴金属スラリーを上記バリア剤スラリーに分散し、乾燥及び焼成することで調製することができる。

【0048】

貴金属粉末の調製方法について、さらに詳細に説明する。貴金属粉末は、基本的には国際公開第2007/52627号に記載の方法で製造すれば良い。具体的には、まず、平均一次粒子径30nm以下のアンカー剤粒子の粒子が凝集して2μm程度の二次粒子径になっている集合体を溶媒中に分散させ、二次粒子径が500nm以下、より具体的には100nm～300nm程度にまで粉碎する。これにより、アンカー剤粒子が500nm以下、好ましくは100nm～300nmの微粒子状で含有しているスラリーを調製する。なお、この粉碎は、ビーズミルを用いて行うことができる。そして、このアンカー剤粒子のスラリーの中に貴金属含有溶液を投入し、高速攪拌することにより、アンカー剤粒子上に貴金属を担持させる。

【0049】

次に、バリア剤粒子の前駆体を溶媒に分散させたスラリーを別途調製する。前駆体としては、バリア剤粒子がアルミナである場合にはペーマイトを使用でき、ジルコニアである場合には硝酸ジルコニウムを使用できる。次に、貴金属を担持したアンカー剤粒子のスラリーと、前駆体のスラリーを混合し、高速攪拌することにより、バリア剤粒子の前駆体でアンカー剤粒子を包囲する。その後、前駆体により包囲されたアンカー剤粒子のスラリーを乾燥、焼成することにより、貴金属粉末を得ることができる。また、上記遷移金属酸化物粒子の製造方法と同様に、上記前駆体の代わりに、バリア剤粒子をビーズミルで粉碎することにより調製したスラリーを用いることもできる。

【0050】

そして、この得られた遷移金属酸化物粉末とバインダとを混合して、スラリー化するすることにより、遷移金属酸化物スラリーを調製する。さらに、得られた貴金属粉末とバインダとを混合して、スラリー化するすることにより、貴金属スラリーを調製する。その後、遷移金属酸化物スラリーと貴金属スラリーを塗布して、乾燥し、焼成することによって、排気ガス浄化用触媒を得ることができる。

【0051】

(排気ガス浄化用触媒システム)

次に、本実施形態の排気ガス浄化用触媒システムについて説明する。本実施形態の排気ガス浄化用触媒システムは、上記排気ガス浄化用触媒を、内燃機関から流出した排気ガスが直接流入する位置に配置して成るものである。ここで「内燃機関から流出した排気ガスが直接流入する位置」の具体例としては、いわゆるエキゾーストマニホールドの出口を挙

10

20

30

40

50

げることができる。このように排気ガス浄化用触媒が内燃機関の直下に配置することにより、早期に活性化させることができる。また、エキゾーストマニホールドと上記排気ガス浄化用触媒との間に他の触媒、例えば三元触媒をさらに配置しても良い。この場合には、上記排気ガス浄化用触媒を車両床下の位置に設けることができる。

【0052】

以下、本実施形態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。

【0053】

(実施例 I-1)

助触媒粒子として、一次粒子の平均粒子径が 30 nm のセリウムジルコニウム複合酸化物を使用した。なお、セリウムジルコニウム複合酸化物における酸化セリウムと酸化ジルコニウムの重量比 ($\text{CeO}_2 : \text{ZrO}_2$) は、78 : 22 とした。この粒子を硝酸鉄水溶液に含浸し、次いで乾燥、焼成することにより、酸化鉄 (Fe_2O_3) を 20 % 担持したセリウムジルコニウム複合酸化物を調製した。そして、上記酸化鉄担持セリウムジルコニウム複合酸化物を水に分散後、ビーズミルで平均粒子径が 150 nm になるまで粉砕することにより、セリウムジルコニウム複合酸化物粒子 A を調製した。

【0054】

次に、バリア剤粒子として、水分を 24 % 含有した、直方体状のペーマイト (20 nm × 20 nm × 60 nm) 118.5 g を用意した。このペーマイトをビーカーに入れ、水に分散させ、硝酸で pH 4 に調整した。そして、上記セリウムジルコニウム複合酸化物粒子 A 90 g (固形分として) を上記ペーマイトスラリーに加え、高速攪拌により分散させた。この後、このスラリーを乾燥、焼成して、セリウムジルコニウム複合酸化物粒子 A をアルミナで隔てた粉末 a-1 を調製した。

【0055】

次に、この粉末 a-1 を 159.1 g と、ペーマイトアルミナ 15.9 g と、水 307.5 g と、10 % 硝酸水溶液 17.5 g とをボールミルに投入した。そして粉末 a-1 を粉砕し、平均粒子径 3 μm のスラリー a-1 を調製した。

【0056】

そして、直径 φ 36 mm、600 セル 4 ミルのモノリス担体 (容量 0.04 L) にスラリー a-1 を塗布し、乾燥、焼成した。これにより、モノリス担体に 440 g/L の遷移金属酸化物層を設けた実施例 I-1 の試料を調製した。得られた実施例 I-1 の試料は、酸化鉄 (Fe_2O_3) を 40 g/L 担持した触媒である。なお、X 線回折装置により分析した結果、上記酸化鉄 (Fe_2O_3) は、α Fe_2O_3 であった。

【0057】

(実施例 I-2)

まず、実施例 I-1 と同様の助触媒粒子を硝酸マンガンの水溶液に含浸し、次いで乾燥、焼成することにより、二酸化マンガン (MnO_2) を 20 % 担持したセリウムジルコニウム複合酸化物を調製した。そして、上記二酸化マンガン担持セリウムジルコニウム複合酸化物を水に分散後、ビーズミルで平均粒子径が 150 nm になるまで粉砕することにより、セリウムジルコニウム複合酸化物粒子 B を調製した。

【0058】

次に、バリア剤粒子として実施例 I-1 と同様のペーマイトを使用し、このペーマイト 118.5 g をビーカーに入れ、水に分散させ、硝酸で pH 4 に調整した。そして、上記セリウムジルコニウム複合酸化物粒子 B 90 g 分 (固形分として) を上記ペーマイトスラリーに加え、高速攪拌により分散させた。この後、このスラリーを乾燥、焼成して、セリウムジルコニウム複合酸化物粒子 B をアルミナで隔てた粉末 b-1 を調製した。

【0059】

次に、この粉末 b-1 を 159.1 g と、ペーマイトアルミナ 15.9 g と、水 307.5 g と、10 % 硝酸水溶液 17.5 g とをボールミルに投入した。そして粉末 b-1 を粉砕し、平均粒子径 3 μm のスラリー b-1 を調製した。

【0060】

そして、実施例 I-1 と同様のモノリス担体にスラリー b-1 を塗布し、乾燥、焼成した。これにより、モノリス担体に 440 g/L の遷移金属酸化物層を設けた実施例 I-2 の試料を調製した。得られた実施例 I-2 の試料は、酸化マンガン (MnO_2) を 40 g/L 担持した触媒である。

【0061】

(実施例 I-3)

まず、実施例 I-1 と同様の助触媒粒子を硝酸ニッケル水溶液に含浸し、次いで乾燥、焼成することにより、酸化ニッケル (NiO) を 20% 担持したセリウムジルコニウム複合酸化物を調製した。そして、上記酸化ニッケル担持セリウムジルコニウム複合酸化物を水に分散後、ビーズミルで平均粒子径が 150 nm になるまで粉碎することにより、セリウムジルコニウム複合酸化物粒子 C を調製した。

10

【0062】

次に、バリア剤粒子として実施例 I-1 と同様のベーマイトを使用し、このベーマイト 118.5 g をビーカーに入れ、水に分散させ、硝酸で pH 4 に調整した。そして、上記セリウムジルコニウム複合酸化物粒子 C 90 g 分 (固形分として) を上記ベーマイトスラリーに加え、高速攪拌により分散させた。この後、このスラリーを乾燥、焼成して、セリウムジルコニウム複合酸化物粒子 C をアルミナで隔てた粉末 c-1 を調製した。

【0063】

次に、この粉末 c-1 を 159.1 g と、ベーマイトアルミナ 15.9 g と、水 307.5 g と、10% 硝酸水溶液 17.5 g とをボールミルに投入した。そして粉末 c-1 を粉碎し、平均粒子径 3 μm のスラリー c-1 を調製した。

20

【0064】

そして、実施例 I-1 と同様のモノリス担体にスラリー c-1 を塗布し、乾燥、焼成した。これにより、モノリス担体に 440 g/L の遷移金属酸化物層を設けた実施例 I-3 の試料を調製した。得られた実施例 I-3 の試料は、酸化ニッケル (NiO) を 40 g/L 担持した触媒である。

【0065】

(実施例 I-4)

まず、実施例 I-1 と同様の助触媒粒子を硝酸コバルト水溶液に含浸し、次いで乾燥、焼成することにより、酸化コバルト (Co_2O_3) を 20% 担持したセリウムジルコニウム複合酸化物を調製した。そして、上記酸化コバルト担持セリウムジルコニウム複合酸化物を水に分散後、ビーズミルで平均粒子径が 150 nm になるまで粉碎することにより、セリウムジルコニウム複合酸化物粒子 D を調製した。

30

【0066】

次に、バリア剤粒子として実施例 I-1 と同様のベーマイトを使用し、このベーマイト 118.5 g をビーカーに入れ、水に分散させ、硝酸で pH 4 に調整した。そして、上記セリウムジルコニウム複合酸化物粒子 D 90 g 分 (固形分として) を上記ベーマイトスラリーに加え、高速攪拌により分散させた。この後、このスラリーを乾燥、焼成して、セリウムジルコニウム複合酸化物粒子 D をアルミナで隔てた粉末 d-1 を調製した。

40

【0067】

次に、この粉末 d-1 を 159.1 g と、ベーマイトアルミナ 15.9 g と、水 307.5 g と、10% 硝酸水溶液 17.5 g とをボールミルに投入した。そして粉末 d-1 を粉碎し、平均粒子径 3 μm のスラリー d-1 を調製した。

【0068】

そして、実施例 I-1 と同様のモノリス担体にスラリー d-1 を塗布し、乾燥、焼成した。これにより、モノリス担体に 440 g/L の遷移金属酸化物層を設けた実施例 I-4 の試料を調製した。得られた実施例 I-4 の試料は、酸化コバルト (Co_2O_3) を 40 g/L 担持した触媒である。

【0069】

50

(実施例 I-5)

まず、実施例 I-1 と同様に、セリウムジルコニウム複合酸化物粒子 A を調製した。次に、バリア剤粒子として、BET 比表面積が $630 \text{ m}^2/\text{g}$ のメソポーラスシリカを使用し、メソポーラスシリカを水に分散させたスラリーを調製した。次に、このメソポーラスシリカ分散スラリーをビーズミルで粉砕し、平均粒子径 150 nm のスラリーを調製した。このスラリーをシリカ分として 90 g 分を分取し、これに上記セリウムジルコニウム複合酸化物粒子 A を固形分として 90 g 分を加え、高速攪拌により分散させた。その後、このスラリーを乾燥、焼成して、セリウムジルコニウム複合酸化物粒子 A をシリカで隔てた粉末 e-1 を調製した。

【0070】

10

次に、この粉末 e-1 を 159.1 g と、シリカゾル 79.5 g (シリカ分 20%) と、水 243.9 g と、 10% 硝酸水溶液 17.5 g とをボールミルに投入した。そして粉末 e-1 を粉砕し、平均粒子径 $3 \mu\text{m}$ のスラリー e-1 を調製した。

【0071】

そして、実施例 I-1 と同様のモノリス担体にスラリー e-1 を塗布し、乾燥、焼成した。これにより、モノリス担体に 440 g/L の遷移金属酸化物層を設けた実施例 I-5 の試料を調製した。得られた実施例 I-5 の試料は、酸化鉄 (Fe_2O_3) を 40 g/L 担持した触媒である。なお、X線回折装置により分析した結果、上記酸化鉄 (Fe_2O_3) は、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ であった。

【0072】

20

(実施例 I-6)

まず、実施例 I-1 と同様に、セリウムジルコニウム複合酸化物粒子 A を調製した。次に、バリア剤粒子として、BET 比表面積が $630 \text{ m}^2/\text{g}$ のメソポーラスシリカを使用し、メソポーラスシリカを水に分散させたスラリーを調製した。次に、このメソポーラスシリカ分散スラリーをビーズミルで粉砕し、平均粒子径 150 nm のスラリーを調製した。更に、バリア剤粒子として、直方体状のペーマイト ($20 \text{ nm} \times 20 \text{ nm} \times 60 \text{ nm}$) 59.2 g (水分 24% 含有) をビーカーに入れ、水に分散させ、硝酸で pH 4 に調整した。これに粉砕したメソポーラスシリカ分散スラリーをシリカ分として 45 g 分を加え攪拌した。

【0073】

30

さらに、固形分として 90 g 分の上記アルミナシリカの混合スラリーに、上記セリウムジルコニウム複合酸化物粒子 A を固形分として 90 g 分を加え、高速攪拌により分散させた。その後、このスラリーを乾燥、焼成してセリウムジルコニウム複合酸化物粒子 A をアルミナ及びシリカの混合物で隔てた粉末 f-1 を調製した。

【0074】

次に、この粉末 f-1 を 159.1 g と、ペーマイトアルミナ 15.9 g と、水 307.5 g と、 10% 硝酸水溶液 17.5 g とをボールミルに投入した。そして粉末 f-1 を粉砕し、平均粒子径 $3 \mu\text{m}$ のスラリー f-1 を調製した。

【0075】

40

そして、実施例 I-1 と同様のモノリス担体にスラリー f-1 を塗布し、乾燥、焼成した。これにより、モノリス担体に 440 g/L の遷移金属酸化物層を設けた実施例 I-6 の試料を調製した。得られた実施例 I-6 の試料は、酸化鉄 (Fe_2O_3) を 40 g/L 担持した触媒である。なお、X線回折装置により分析した結果、上記酸化鉄 (Fe_2O_3) は、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ であった。

【0076】

(実施例 I-7)

まず、実施例 I-1 と同様に、セリウムジルコニウム複合酸化物粒子 A を調製した。次に、バリア剤粒子として、ムライト ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) を使用し、ムライトを水に分散させたスラリーを調製した。次に、このムライト分散スラリーをビーズミルで粉砕し、平均粒子径 150 nm のスラリーを調製した。そして、ムライト (固形分) として 9

50

0 g 分のムライト分散スラリに、上記セリウムジルコニウム複合酸化物粒子 A を固形分として 90 g 分を加え、高速攪拌により分散させた。この後、このスラリを乾燥、焼成してセリウムジルコニウム複合酸化物粒子 A をムライト（アルミナシリカ化合物）で隔てた粉末 g-1 を調製した。

【0077】

次に、この粉末 g-1 を 159.1 g と、ベーマイトアルミナ 15.9 g と、水 307.5 g と、10% 硝酸水溶液 17.5 g とをボールミルに投入した。そして粉末 g-1 を粉碎し、平均粒子径 3 μm のスラリ g-1 を調製した。

【0078】

そして、実施例 I-1 と同様のモノリス担体にスラリ g-1 を塗布し、乾燥、焼成した。これにより、モノリス担体に 440 g/L の遷移金属酸化物層を設けた実施例 I-7 の試料を調製した。得られた実施例 I-7 の試料は、酸化鉄 (Fe_2O_3) を 40 g/L 担持した触媒である。なお、X 線回折装置により分析した結果、上記酸化鉄 (Fe_2O_3) は、 $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ であった。

【0079】

（実施例 I-8）

まず、実施例 I-1 と同様の助触媒粒子を硝酸鉄水溶液に含浸し、次いで乾燥、400 $^{\circ}\text{C}$ で焼成することにより、酸化鉄 (Fe_2O_3) を 20% 担持したセリウムジルコニウム複合酸化物を調製した。調製した酸化鉄担持セリウムジルコニウム複合酸化物を水に分散後、ビーズミルで平均粒子径が 150 nm になるまで粉碎することにより、セリウムジルコニウム複合酸化物粒子 H を調製した。

【0080】

次に、バリア剤粒子として実施例 I-1 と同様のベーマイトを使用し、このベーマイト 118.5 g をビーカーに入れ、水に分散させ、硝酸で pH 4 に調整した。そして、上記セリウムジルコニウム複合酸化物粒子 H 90 g 分（固形分として）を上記ベーマイトスラリに加え、高速攪拌により分散させた。この後、このスラリを乾燥、焼成して、セリウムジルコニウム複合酸化物粒子 H をアルミナで隔てた粉末 h-1 を調製した。

【0081】

次に、この粉末 h-1 を 159.1 g と、ベーマイトアルミナ 15.9 g と、水 307.5 g と、10% 硝酸水溶液 17.5 g とをボールミルに投入した。そして粉末 h-1 を粉碎し、平均粒子径 3 μm のスラリ h-1 を調製した。

【0082】

そして、実施例 I-1 と同様のモノリス担体にスラリ d-1 を塗布し、乾燥、焼成した。これにより、モノリス担体に 440 g/L の遷移金属酸化物層を設けた実施例 I-8 の試料を調製した。得られた実施例 I-8 の試料は、酸化鉄 (Fe_2O_3) を 40 g/L 担持した触媒である。なお、X 線回折装置により分析した結果、上記酸化鉄 (Fe_2O_3) は、 $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$ であった。

【0083】

（実施例 I-9）

助触媒粒子として酸化セリウムを使用し、酸化鉄を接触させた粒子を調製した。具体的には、硝酸セリウム水溶液と硝酸鉄水溶液を、酸化セリウム (CeO_2) : 酸化鉄 (Fe_2O_3) が重量比で 80 : 20 となるように混合した。次に、この混合溶液にアンモニア水を加えて pH 9.5 とすることにより、水酸化セリウムと水酸化鉄の沈殿物を生成させた。そして、この沈殿物をろ過し、洗浄、乾燥後、焼成することにより、酸化鉄 (Fe_2O_3) が 20% 接触した酸化セリウムを調製した。次に、酸化鉄担持酸化セリウムを水に分散後、ビーズミルで平均粒子径が 100 nm になるまで粉碎することにより、酸化セリウム粒子 I を調製した。

【0084】

次に、バリア剤粒子として実施例 I-1 と同様のベーマイトを使用し、このベーマイト 118.5 g をビーカーに入れ、水に分散させ、硝酸で pH 4 に調整した。そして、上記

10

20

30

40

50

酸化セリウム粒子 I 90 g 分（固形分として）を上記ベーマイトスラリーに加え、高速攪拌により分散させた。この後、このスラリーを乾燥、焼成して、酸化セリウム粒子 I をアルミナで隔てた粉末 i-1 を調製した。

【0085】

次に、この粉末 i-1 を 159.1 g と、ベーマイトアルミナ 15.9 g と、水 307.5 g と、10% 硝酸水溶液 17.5 g とをボールミルに投入した。そして粉末 i-1 を粉碎し、平均粒子径 3 μm のスラリー i-1 を調製した。

【0086】

そして、実施例 I-1 と同様のモノリス担体にスラリー i-1 を塗布し、乾燥、焼成した。これにより、モノリス担体に 440 g/L の遷移金属酸化物層を設けた実施例 I-9 の試料を調製した。得られた実施例 I-9 の試料は、酸化鉄 (Fe_2O_3) を 40 g/L 担持した触媒である。なお、X線回折装置により分析した結果、上記酸化鉄 (Fe_2O_3) は、 $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ であった。

【0087】

（実施例 I-10）

助触媒粒子として酸化プラセオジム (Pr_6O_{11}) を使用した。この酸化プラセオジムの硝酸鉄水溶液に含浸し、次いで乾燥、400℃で焼成することにより、酸化鉄 (Fe_2O_3) を 20% 担持した酸化プラセオジムの調製した。そして、上記酸化鉄担持酸化プラセオジムの水に分散後、ビーズミルで平均粒子径が 150 nm になるまで粉碎することにより、酸化プラセオジム粒子 J を調製した。

【0088】

次に、バリア剤粒子として実施例 I-1 と同様のベーマイトを使用し、このベーマイト 118.5 g をビーカーに入れ、水に分散させ、硝酸で pH 4 に調整した。そして、上記酸化プラセオジム粒子 J 90 g 分（固形分として）を上記ベーマイトスラリーに加え、高速攪拌により分散させた。この後、このスラリーを乾燥、焼成して、酸化プラセオジム粒子 J をアルミナで隔てた粉末 j-1 を調製した。

【0089】

次に、この粉末 j-1 を 159.1 g と、ベーマイトアルミナ 15.9 g と、水 307.5 g と、10% 硝酸水溶液 17.5 g とをボールミルに投入した。そして粉末 j-1 を粉碎し、平均粒子径 3 μm のスラリー j-1 を調製した。

【0090】

そして、実施例 I-1 と同様のモノリス担体にスラリー j-1 を塗布し、乾燥、焼成した。これにより、モノリス担体に 440 g/L の遷移金属酸化物層を設けた実施例 I-10 の試料を調製した。得られた実施例 I-10 の試料は、酸化鉄 (Fe_2O_3) を 40 g/L 担持した触媒である。なお、X線回折装置により分析した結果、上記酸化鉄 (Fe_2O_3) は、 $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ であった。

【0091】

（実施例 I-11）

まず、実施例 I-1 と同様の助触媒粒子を水に分散させて、ビーズミルで平均粒子径が 150 nm になるまで粉碎した。次に酸化鉄粉末 ($\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$) を水に分散後、ビーズミルで平均粒子径が 500 nm になるまで粉碎した。そして、セリウムジルコニウム複合酸化物のスラリーを固形分として 72 g 分と、酸化鉄スラリーを固形分として 18 g 分とを高速攪拌し、混合スラリーを調製した。

【0092】

次に、バリア剤粒子として実施例 I-1 と同様のベーマイトを使用し、このベーマイト 118.5 g をビーカーに入れ、水に分散させ、硝酸で pH 4 に調整した。そして、上記混合スラリー 90 g（固形分として）分を上記ベーマイトスラリーに加え、高速攪拌により分散させた。この後、このスラリーを乾燥、焼成してセリウムジルコニウム複合酸化物粒子をアルミナで隔てた粉末 k-1 を調製した。

【0093】

次に、この粉末k-1を159.1gと、ペーマイトアルミナ15.9gと、水307.5gと、10%硝酸水溶液17.5gとをボールミルに投入した。そして粉末k-1を粉碎し、平均粒子径3μmのスラリk-1を調製した。

【0094】

そして、実施例I-1と同様のモノリス担体にスラリk-1を塗布し、乾燥、焼成した。これにより、モノリス担体に440g/Lの遷移金属酸化物層を設けた実施例I-11の試料を調製した。得られた実施例I-11の試料は、酸化鉄($\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$)を40g/L担持した触媒である。

【0095】

(実施例I-12)

まず、実施例I-1と同様の助触媒粒子を水に分散させて、ビーズミルで平均粒子径が500nmになるまで粉碎した。次に酸化鉄粉末($\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$)を水に分散後、ビーズミルで平均粒子径が150nmになるまで粉碎した。そして、セリウムジルコニウム複合酸化物のスラリを固形分として72g分と、酸化鉄スラリを固形分として18g分とを高速攪拌し、混合スラリを調製した。

【0096】

次に、バリア剤粒子として実施例I-1と同様のペーマイトを使用し、このペーマイト118.5gをビーカーに入れ、水に分散させ、硝酸でpH4に調整した。そして、上記混合スラリ90g(固形分として)分を上記ペーマイトスラリに加え、高速攪拌により分散させた。この後、このスラリを乾燥、焼成してセリウムジルコニウム複合酸化物粒子をアルミナで隔てた粉末l-1を調製した。

【0097】

次に、この粉末l-1を159.1gと、ペーマイトアルミナ15.9gと、水307.5gと、10%硝酸水溶液17.5gとをボールミルに投入した。そして粉末l-1を粉碎し、平均粒子径3μmのスラリl-1を調製した。

【0098】

そして、実施例I-1と同様のモノリス担体にスラリk-1を塗布し、乾燥、焼成した。これにより、モノリス担体に440g/Lの遷移金属酸化物層を設けた実施例I-12の試料を調製した。得られた実施例I-12の試料は、酸化鉄($\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$)を40g/L担持した触媒である。

【0099】

(実施例I-13)

まず、実施例I-1と同様の助触媒粒子を硝酸鉄水溶液に含浸し、次いで乾燥、焼成することにより、酸化鉄(Fe_2O_3)を20%担持したセリウムジルコニウム複合酸化物を調製した。そして、上記酸化鉄担持セリウムジルコニウム複合酸化物を水に分散後、ビーズミルで平均粒子径が150nmになるまで粉碎することにより、セリウムジルコニウム複合酸化物粒子Aを調製した。

【0100】

次に、バリア剤粒子として、γアルミナ粉末90gを水に分散後、pH4に調製し、さらにビーズミルで平均粒子径が500nmになるまで粉碎した。そして、セリウムジルコニウム複合酸化物粒子A90g分(固形分として)を上記アルミナスラリに加え、高速攪拌により分散させた。この後、このスラリを乾燥、焼成してセリウムジルコニウム複合酸化物粒子Aをアルミナで隔てた粉末m-1を調製した。

【0101】

次に、この粉末m-1を159.1gと、ペーマイトアルミナ15.9gと、水307.5gと、10%硝酸水溶液17.5gとをボールミルに投入した。そして粉末m-1を粉碎し、平均粒子径3μmのスラリm-1を調製した。

【0102】

そして、実施例I-1と同様のモノリス担体にスラリm-1を塗布し、乾燥、焼成した。これにより、モノリス担体に440g/Lの遷移金属酸化物層を設けた実施例I-11

10

20

30

40

50

の試料を調製した。得られた実施例 I - 1 3 の試料は、酸化鉄 ($\alpha \text{Fe}_2\text{O}_3$) を 40 g / L 担持した触媒である。

【0103】

(実施例 I - 1 4)

まず、実施例 I - 1 と同様の助触媒粒子を硝酸鉄水溶液に含浸し、次いで乾燥、焼成することにより、酸化鉄 (Fe_2O_3) を 26.7% 担持したセリウムジルコニウム複合酸化物を調製した。そして、上記酸化鉄担持セリウムジルコニウム複合酸化物を水に分散後、ビーズミルで平均粒子径が 150 nm になるまで粉碎することにより、セリウムジルコニウム複合酸化物粒子 A a を調製した。

【0104】

次に、バリア剤粒子として実施例 I - 1 と同様のベーマイトを使用し、このベーマイト 118.5 g をビーカーに入れ、水に分散させ、硝酸で pH 4 に調整した。そして、上記セリウムジルコニウム複合酸化物粒子 A a 135 g 分 (固形分として) を上記ベーマイトスラリーに加え、高速攪拌により分散させた。この後、このスラリーを乾燥、焼成して、セリウムジルコニウム複合酸化物粒子 A a をアルミナで隔てた粉末 a a - 1 を調製した。

【0105】

次に、この粉末 a a - 1 を 159.1 g と、ベーマイトアルミナ 15.9 g と、水 307.5 g と、10% 硝酸水溶液 17.5 g とをボールミルに投入した。そして粉末 a a - 1 を粉碎し、平均粒子径 3 μm のスラリー a a - 1 を調製した。

【0106】

次に、アンカー剤粒子としての平均粒子径 20 nm のジルコニウムランタン複合酸化物粒子を硝酸ロジウムに含浸し、ロジウムを 0.17% 担持した粒子 X を調製した。なお、ジルコニウムランタン複合酸化物における酸化ジルコニウムと酸化ランタンの重量比 ($\text{ZrO}_2 : \text{La}_2\text{O}_3$) は、97 : 3 とした。さらに、実施例 I - 1 と同様のベーマイト 50.8 g をビーカーに入れ、水に分散させ、硝酸で pH 4 に調整した。そして、上記粒子 X 90 g を上記ベーマイトスラリーに加え、高速攪拌により分散させた。この後、このスラリーを乾燥、焼成して、粒子 X をアルミナで隔てた粉末 x - 1 を調製した。

【0107】

次に、この粉末 x - 1 を 159.1 g と、ベーマイトアルミナ 15.9 g と、水 307.5 g と、10% 硝酸水溶液 17.5 g とをボールミルに投入した。そして粉末 x - 1 を粉碎し、平均粒子径 3 μm のスラリー x - 1 を調製した。

【0108】

そして、実施例 I - 1 と同様のモノリス担体にスラリー a a - 1 を塗布し、乾燥、焼成することにより、275 g / L の遷移金属酸化物層を形成した。さらに、遷移金属酸化物層上にスラリー x - 1 を塗布し、乾燥、焼成することにより、55 g / L の貴金属層を形成した。得られた実施例 I - 1 4 の試料は、酸化鉄 (Fe_2O_3) を 40 g / L 担持し、さらにロジウムを 0.06 g / L 担持した触媒である。なお、X 線回折装置により分析した結果、上記酸化鉄 (Fe_2O_3) は、 $\alpha \text{Fe}_2\text{O}_3$ であった。

【0109】

(実施例 I - 1 5)

まず、実施例 I - 1 と同様の助触媒粒子を硝酸マンガン水溶液に含浸し、次いで乾燥、焼成することにより、二酸化マンガン (MnO_2) を 26.7% 担持したセリウムジルコニウム複合酸化物を調製した。そして、上記二酸化マンガン担持セリウムジルコニウム複合酸化物を水に分散後、ビーズミルで平均粒子径が 150 nm になるまで粉碎することにより、セリウムジルコニウム複合酸化物粒子 B b を調製した。

【0110】

次に、バリア剤粒子として実施例 I - 1 と同様のベーマイトを使用し、このベーマイト 118.5 g をビーカーに入れ、水に分散させ、硝酸で pH 4 に調整した。そして、上記セリウムジルコニウム複合酸化物粒子 B b 135 g 分 (固形分として) を上記ベーマイトスラリーに加え、高速攪拌により分散させた。この後、このスラリーを乾燥、焼成して、セリ

10

20

30

40

50

ウムジルコニウム複合酸化物粒子 B b をアルミナで隔てた粉末 b b - 1 を調製した。

【0111】

次に、この粉末 b b - 1 を 159.1 g と、ベーマイトアルミナ 15.9 g と、水 307.5 g と、10% 硝酸水溶液 17.5 g とをボールミルに投入した。そして粉末 b b - 1 を粉砕し、平均粒子径 3 μ m のスラリー b b - 1 を調製した。

【0112】

そして、実施例 I - 1 と同様のモノリス担体にスラリー b b - 1 を塗布し、乾燥、焼成することにより、275 g/L の遷移金属酸化物層を形成した。さらに、遷移金属酸化物層上に実施例 I - 14 の x - 1 を塗布し、乾燥、焼成することにより、55 g/L の貴金属層を形成した。得られた実施例 I - 15 の試料は、酸化マンガン (MnO_2) を 40 g/L 担持し、さらにロジウムを 0.06 g/L 担持した触媒である。

10

【0113】

(実施例 I - 16)

まず、実施例 I - 1 と同様の助触媒粒子を硝酸ニッケル水溶液に含浸し、次いで乾燥、焼成することにより、酸化ニッケル (NiO) を 26.7% 担持したセリウムジルコニウム複合酸化物を調製した。そして、上記酸化ニッケル担持セリウムジルコニウム複合酸化物を水に分散後、ビーズミルで平均粒子径が 150 nm になるまで粉砕することにより、セリウムジルコニウム複合酸化物粒子 C c を調製した。

【0114】

次に、バリア剤粒子として実施例 I - 1 と同様のベーマイトを使用し、このベーマイト 118.5 g をビーカーに入れ、水に分散させ、硝酸で pH 4 に調整した。そして、上記セリウムジルコニウム複合酸化物粒子 C c 135 g 分 (固形分として) を上記ベーマイトスラリーに加え、高速攪拌により分散させた。この後、このスラリーを乾燥、焼成して、セリウムジルコニウム複合酸化物粒子 C c をアルミナで隔てた粉末 c c - 1 を調製した。

20

【0115】

次に、この粉末 c c - 1 を 159.1 g と、ベーマイトアルミナ 15.9 g と、水 307.5 g と、10% 硝酸水溶液 17.5 g とをボールミルに投入した。そして粉末 c c - 1 を粉砕し、平均粒子径 3 μ m のスラリー c c - 1 を調製した。

【0116】

そして、実施例 I - 1 と同様のモノリス担体にスラリー c c - 1 を塗布し、乾燥、焼成することにより、275 g/L の遷移金属酸化物層を形成した。さらに、遷移金属酸化物層上に実施例 I - 14 の x - 1 を塗布し、乾燥、焼成することにより、55 g/L の貴金属層を形成した。得られた実施例 I - 16 の試料は、酸化ニッケル (NiO) を 40 g/L 担持し、さらにロジウムを 0.06 g/L 担持した触媒である。

30

【0117】

(実施例 I - 17)

まず、実施例 I - 1 と同様の助触媒粒子を硝酸コバルト水溶液に含浸し、次いで乾燥、焼成することにより、酸化コバルト (Co_2O_3) を 26.7% 担持したセリウムジルコニウム複合酸化物を調製した。そして、上記酸化コバルト担持セリウムジルコニウム複合酸化物を水に分散後、ビーズミルで平均粒子径が 150 nm になるまで粉砕することにより、セリウムジルコニウム複合酸化物粒子 D d を調製した。

40

【0118】

次に、バリア剤粒子として実施例 I - 1 と同様のベーマイトを使用し、このベーマイト 118.5 g をビーカーに入れ、水に分散させ、硝酸で pH 4 に調整した。そして、上記セリウムジルコニウム複合酸化物粒子 D d 135 g 分 (固形分として) を上記ベーマイトスラリーに加え、高速攪拌により分散させた。この後、このスラリーを乾燥、焼成して、セリウムジルコニウム複合酸化物粒子 D d をアルミナで隔てた粉末 d d - 1 を調製した。

【0119】

次に、この粉末 d d - 1 を 159.1 g と、ベーマイトアルミナ 15.9 g と、水 307.5 g と、10% 硝酸水溶液 17.5 g とをボールミルに投入した。そして、粉末 d d

50

－1を粉碎し、平均粒子径 $3\mu\text{m}$ のスラリーd d－1を調製した。

【0120】

そして、実施例I－1と同様のモノリス担体にスラリーd d－1を塗布し、乾燥、焼成することにより、 275g/L の遷移金属酸化物層を形成した。さらに、遷移金属酸化物層上に実施例I－14のx－1を塗布し、乾燥、焼成することにより、 55g/L の貴金属層を形成した。得られた実施例I－17の試料は、酸化コバルト(Co_2O_3)を 40g/L 担持し、さらにロジウムを 0.06g/L 担持した触媒である。

【0121】

(実施例I－18)

まず、アンカー剤粒子として実施例I－1と同様のセリウムジルコニウム複合酸化物粒子を使用し、この粒子をジニトロジアミン白金水溶液に含浸し、白金を 0.429% 担持した粒子Yを調製した。次に、バリア剤粒子として実施例I－1と同様のペーマイトを使用し、このペーマイト 50.8g をビーカーに入れ、水に分散させ、硝酸で $\text{pH}4$ に調整した。そして、上記粒子Y 90g を上記ペーマイトスラリーに加え、高速攪拌により分散させた。この後、このスラリーを乾燥、焼成して、粒子Yをアルミナで隔てた粉末y－1を調製した。

10

【0122】

次に、この粉末y－1を 159.1g と、ペーマイトアルミナ 15.9g と、水 307.5g と、 10% 硝酸水溶液 17.5g とをボールミルに投入した。そして粉末y－1を粉碎し、平均粒子径 $3\mu\text{m}$ のスラリーy－1を調製した。

20

【0123】

そして、実施例I－1と同様のモノリス担体に実施例I－14のスラリーa a－1を塗布し、乾燥、焼成することにより、 275g/L の遷移金属酸化物層を形成した。さらに、遷移金属酸化物層上にy－1を塗布し、乾燥、焼成することにより、 55g/L の貴金属層を形成した。得られた実施例I－18の試料は、酸化鉄(Fe_2O_3)を 40g/L 担持し、さらに白金を 0.15g/L 担持した触媒である。

【0124】

(実施例I－19)

まず、アンカー剤粒子として、実施例I－1と同様のセリウムジルコニウム複合酸化物粒子を使用し、この粒子をジニトロジアミンパラジウム水溶液に含浸し、パラジウムを 0.857% 担持した粒子Zを調製した。次に、バリア剤粒子として実施例I－1と同様のペーマイトを使用し、このペーマイト 50.8g をビーカーに入れ、水に分散させ、硝酸で $\text{pH}4$ に調整した。そして、上記粒子Z 90g を上記ペーマイトスラリーに加え、高速攪拌により分散させた。この後、このスラリーを乾燥、焼成して、粒子Zをアルミナで隔てた粉末z－1を調製した。

30

【0125】

次に、この粉末z－1を 159.1g と、ペーマイトアルミナ 15.9g と、水 307.5g と、 10% 硝酸水溶液 17.5g とをボールミルに投入した。そして粉末z－1を粉碎し、平均粒子径 $3\mu\text{m}$ のスラリーz－1を調製した。

【0126】

そして、実施例I－1と同様のモノリス担体に実施例I－14のスラリーa a－1を塗布し、乾燥、焼成することにより、 275g/L の遷移金属酸化物層を形成した。さらに、遷移金属酸化物層上にz－1を塗布し、乾燥、焼成することにより、 55g/L の貴金属層を形成した。得られた実施例I－19の試料は、酸化鉄(Fe_2O_3)を 40g/L 担持し、さらにパラジウムを 0.3g/L 担持した触媒である。

40

【0127】

(実施例I－20)

まず、実施例I－1と同様の助触媒粒子を水に分散させて、ビーズミルで平均粒子径 700nm になるまで粉碎した。次に酸化鉄粉末($\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$)を水に分散後、ビーズミルで平均粒子径 700nm になるまで粉碎した。次に、 γ アルミナ粉末 90g を水に分散

50

後、pH 4 に調製し、ビーズミルで平均粒子径が 700 nm になるまで粉碎した。このアルミナスラリーに、セリウムジルコニウム複合酸化物のスラリーを固形分として 72 g 分と、酸化鉄スラリーを固形分として 18 g 分と加え、高速攪拌し、分散させた。この後、このスラリーを乾燥、焼成して、セリウムジルコニウム複合酸化物粒子及び酸化鉄粒子をアルミナで隔てた粉末 T を調製した。

【0128】

次に、この粉末 T を 159.1 g と、ペーマイトアルミナ 15.9 g と、水 307.5 g と 10% 硝酸水溶液 17.5 g とをボールミルに投入した。そして粉末 T を粉碎し、平均粒子径 3 μ m のスラリー t-1 を調製した。

【0129】

そして、実施例 I-1 と同様のモノリス担体にスラリー t-1 を塗布し、乾燥、焼成した。これにより、モノリス担体に 440 g/L の遷移金属酸化物層を設けた実施例 I-20 の試料を調製した。得られた実施例 I-20 の試料は、酸化鉄 (α Fe₂O₃) を 40 g/L 担持した触媒である。

【0130】

(比較例 I-1)

まず、 γ アルミナ粉末を硝酸鉄水溶液に含浸し、乾燥、焼成して、酸化鉄 (Fe₂O₃) が 10% 担持された γ アルミナ粉末 S を調製した。次に、この粉末 S を 159.1 g と、ペーマイトアルミナ 15.9 g と、水 307.5 g と、10% 硝酸水溶液 17.5 g とをボールミルに投入した。そして粉末 S を粉碎し、平均粒子径 3 μ m のスラリー s-1 を調製した。

【0131】

そして、実施例 I-1 と同様のモノリス担体にスラリー s-1 を塗布し、乾燥、焼成した。これにより、モノリス担体に 440 g/L の遷移金属酸化物層を設けた比較例 I-1 の試料を調製した。得られた比較例 I-1 の試料は、酸化鉄 (Fe₂O₃) を 40 g/L 担持した触媒である。なお、X 線回折装置により分析した結果、上記酸化鉄 (Fe₂O₃) は、 α Fe₂O₃ であった。

【0132】

(比較例 I-2)

まず、 γ アルミナ粉末をジニトロジアミン白金水溶液に含浸し、白金を 0.116% 担持した粉末 U を調製した。次に、この粉末 U を 159.1 g と、ペーマイトアルミナ 15.9 g と、水 307.5 g と、10% 硝酸水溶液 17.5 g とをボールミルに投入した。そして粉末 U を粉碎し、平均粒子径 3 μ m のスラリー u-1 を調製した。

【0133】

次に、ジルコニウムを 3 wt% 含有した γ アルミナ粉末を硝酸ロジウム溶液に含浸し、ロジウムを 0.12% 担持した粉末 V を調製した。この粉末 V を 159.1 g と、ペーマイトアルミナ 15.9 g と、水 307.5 g と、10% 硝酸水溶液 17.5 g とをボールミルに投入した。そして粉末 V を粉碎し、平均粒子径 3 μ m のスラリー v-1 を調製した。

【0134】

そして、実施例 I-1 と同様のモノリス担体にスラリー u-1 を塗布し、乾燥、焼成することにより、275 g/L の白金触媒層を形成した。さらに、白金触媒層上にスラリー v-1 を塗布し、乾燥、焼成することにより、55 g/L のロジウム触媒層を形成した。得られた比較例 I-2 の試料は、白金を 0.29 g/L、ロジウムを 0.06 g/L 担持した触媒で、貴金属を合計で 0.35 g/L 担持した触媒である。

【0135】

[性能評価]

上記実施例 I-1 ~ I-20 及び比較例 I-21 ~ I-22 で調製した触媒を用いて、排気量 3500 cc の V 型エンジンの排気系に、片バンク当たり触媒を各 5 個ずつ装着した。次に、国内レギュラーガソリンを使用して、触媒入り口温度を 700 °C とし、50 時間運転して熱履歴を施した。そして、耐久後の各触媒を模擬排気ガス流通装置に組み込み

10

20

30

40

50

、表 1 に示す組成の模擬排気ガスを模擬排気ガス流通装置に流通させて、触媒温度を 30℃/分の速度で昇温させながら、HC、CO、NO_xの浄化率が 50%となる温度 (T50) を調べた。表 2～表 4 に、実施例 I-1～I-20 及び比較例 I-1～I-2 の各触媒の評価結果を示した。また、図 7～図 9 に実施例 I-1～I-20 及び比較例 I-1～I-2 の各触媒の評価結果として、HC の T50 を棒グラフで示した。

【0136】

【表 1】

反応ガス組成	
NO	1000ppm
O ₂	0.60%
H ₂	0.20%
HC(C ₃ H ₆)	1665ppmC
CO	0.60%
CO ₂	15.50%
H ₂ O	10%
N ₂	残り

空間速度：SV=60000/h

【0137】

【表 2】

	遷移金属酸化物		助触媒粒子		バリア剤粒子		耐久後のT50(℃) (50%浄化温度)		
	化合物名	粒子径 (nm)	化合物名	粒子径 (nm)	化合物名	粒子径 (nm)	HC	CO	NO _x
実施例 I-1	α-Fe ₂ O ₃	150	CeZr複合酸化物	150	アルミナ	60	415	408	425
実施例 I-2	MnO ₂	150	CeZr複合酸化物	150	アルミナ	60	430	420	439
実施例 I-3	NiO	150	CeZr複合酸化物	150	アルミナ	60	433	422	442
実施例 I-4	Co ₂ O ₃	150	CeZr複合酸化物	150	アルミナ	60	427	418	435
実施例 I-5	α-Fe ₂ O ₃	150	CeZr複合酸化物	150	シリカ	150	420	413	430
実施例 I-6	α-Fe ₂ O ₃	150	CeZr複合酸化物	150	アルミナシリカ混合物	150	418	415	432
実施例 I-7	α-Fe ₂ O ₃	150	CeZr複合酸化物	150	アルミナシリカ化合物	150	417	410	427
実施例 I-8	γ-Fe ₂ O ₃	150	CeZr複合酸化物	150	アルミナ	60	416	409	426
実施例 I-9	α-Fe ₂ O ₃	100	酸化セリウム	100	アルミナ	60	413	405	422
実施例 I-10	α-Fe ₂ O ₃	150	酸化プラセオジム	150	アルミナ	60	412	403	420
比較例 I-1	α-Fe ₂ O ₃	-----	-----	-----	-----	-----	570	530	567

【0138】

【表 3】

	遷移金属酸化物		助触媒粒子		バリア剤粒子		耐久後のT50(℃) (50%浄化温度)		
	化合物名	粒子径 (nm)	化合物名	粒子径 (nm)	化合物名	粒子径 (nm)	HC	CO	NO _x
実施例 I - 11	α -Fe ₂ O ₃	500	CeZr複合酸化物	150	アルミナ	60	430	425	437
実施例 I - 12	α -Fe ₂ O ₃	150	CeZr複合酸化物	500	アルミナ	60	429	423	435
実施例 I - 13	α -Fe ₂ O ₃	150	CeZr複合酸化物	150	アルミナ	500	427	422	431
実施例 I - 20	α -Fe ₂ O ₃	700	CeZr複合酸化物	700	アルミナ	700	475	470	480

【 0 1 3 9 】

【表 4】

	流路側			担体側						耐久後のT50(℃) (50%浄化温度)		
	貴金属	アンカー剤 粒子	バリア剤 粒子	遷移金属酸化物		助触媒粒子		バリア剤粒子				
				化合物名	粒子径 (nm)	化合物名	粒子径 (nm)	化合物名	粒子径 (nm)			
実施例 I-14	Rh	ZrLa化合物	アルミナ	αFe ₂ O ₃	150	CeZr複合酸化物	150	アルミナ	60	341	334	334
実施例 I-15	Rh	ZrLa化合物	アルミナ	MnO ₂	150	CeZr複合酸化物	150	アルミナ	60	354	350	356
実施例 I-16	Rh	ZrLa化合物	アルミナ	NiO	150	CeZr複合酸化物	150	アルミナ	60	361	357	361
実施例 I-17	Rh	ZrLa化合物	アルミナ	Co ₂ O ₃	150	CeZr複合酸化物	150	アルミナ	60	345	338	337
実施例 I-18	Pt	CeZr複合酸化物	アルミナ	αFe ₂ O ₃	150	CeZr複合酸化物	150	アルミナ	60	353	351	353
実施例 I-19	Pd	CeZr複合酸化物	アルミナ	αFe ₂ O ₃	150	CeZr複合酸化物	150	アルミナ	60	349	345	347
比較例 I-2	ロジウム触媒層			白金触媒層						375	367	368

実施例 I-1~I-4 は、遷移金属酸化物として $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 、 MnO_2 、 NiO 及び Co_2O_3 を用いた触媒である。なお、これらの触媒では、助触媒粒子としてセリウムジルコニウム複合酸化物を用い、移動を抑止するバリア剤粒子としてアルミナを用いた。

【0141】

実施例 I-5~I-7 は、遷移金属酸化物として酸化鉄 ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) を用い、助触媒粒子としてセリウムジルコニウム複合酸化物を用いた触媒である。そして、バリア剤粒子としてシリカ、アルミナシリカ混合物及びアルミナシリカ化合物 (ムライト) を使用して、酸化鉄担持セリウムジルコニウム複合酸化物粒子を隔てたものである。

【0142】

実施例 I-8 は、遷移金属酸化物として酸化鉄 ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) を用い、助触媒粒子としてセリウムジルコニウム複合酸化物を用い、バリア剤粒子としてアルミナを用いた触媒である。実施例 I-9 は、共沈法により酸化鉄と酸化セリウムを接触させた状態の触媒で、それぞれの粒子径は 100 nm と他の実施例より粒子径が小さいが、その他は実施例 I-1 と同様である。実施例 I-10 は、実施例 I-1 のセリウムジルコニウム複合酸化物を酸化プラセオジムに変えた触媒である。

【0143】

これらを比較すると、実施例 I-1~I-10 はいずれも比較例 I-1 より T50 が良くなっており、遷移金属酸化物を助触媒粒子と接触させた粒子を、バリア剤粒子により隔てた効果が見られた。なお、比較例 I-1 の酸化鉄層を透過型電子顕微鏡 (TEM) で観察したところ、酸化鉄の凝集が確認された。また、実施例 I-1~I-10 の遷移金属酸化物層も TEM で観察したところ、遷移金属酸化物を助触媒粒子と接触させた粒子の凝集は殆ど見られなかった。

【0144】

実施例 I-5~I-7 は、遷移金属酸化物として酸化鉄 ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) を用い、さらにバリア剤粒子としてシリカ、アルミナシリカ混合物及びアルミナシリカ化合物 (ムライト) を用いて、酸化鉄を助触媒粒子と接触させた粒子を隔てた触媒である。T50 の結果から、シリカ、アルミナシリカ混合物及びアルミナシリカ化合物は、これらの粒子の凝集を抑制する効果があるといえる。

【0145】

実施例 I-8 は $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ を用いた触媒であるが、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ と同様の効果があるといえる。実施例 I-9 は共沈法により酸化鉄と酸化セリウムを接触させた粒子であり、接触粒子径は 100 nm と他の実施例より粒子径が小さい。しかし、触媒性能は $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ に比較して優れているため、この粒子径の効果 (分散の効果) が表れていると考えられる。

【0146】

実施例 I-10 は助触媒粒子として酸化プラセオジムを用いた触媒である。そして触媒性能は実施例 I-1~I-10 の中で最も良く、酸化プラセオジムによる Fe_2O_3 からの酸素放出の促進効果が大きいことを示していると考えられる。

【0147】

実施例 I-11 は、遷移金属酸化物として酸化鉄 ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) を用い、助触媒粒子としてセリウムジルコニウム複合酸化物を用い、バリア剤粒子としてアルミナを用いたものであるが、酸化鉄の平均粒子径を 500 nm とした触媒である。実施例 I-12 は同じく酸化鉄 ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) を用い、助触媒粒子としてセリウムジルコニウム複合酸化物を用い、バリア剤粒子としてアルミナを用いたものであるが、セリウムジルコニウム複合酸化物の平均粒子径を 500 nm としたものである。そして、実施例 I-13 は同じく酸化鉄 ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) を用い、助触媒粒子としてセリウムジルコニウム複合酸化物を用い、バリア剤粒子としてアルミナを用いたものであるが、アルミナの平均粒子径を 500 nm としたものである。実施例 I-20 は遷移金属酸化物として酸化鉄 ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) を用い、助触媒粒子としてセリウムジルコニウム複合酸化物を用い、バリア剤粒子としてアルミナを用いた触媒である。しかし、酸化鉄の平均粒子径を 700 nm とし、セリ

ウムジルコニウム複合酸化物の平均粒子径を700nmとし、アルミナの平均粒子径を700nmとした触媒である。

【0148】

実施例I-11~I-13と実施例I-20とを比べると、前者の方が性能が良い。また、これらの酸化物層をTEMにより観察したところ、実施例I-11~I-13ではいずれの酸化鉄粒子及びセリウムジルコニウム複合酸化物粒子も凝集が抑制されていることが確認された。一方、実施例I-20でも、酸化鉄粒子とセリウムジルコニウム複合酸化物粒子の凝集は抑制されているものの、僅かに凝集が見られた。これらより、遷移金属の酸化物粒子、助触媒粒子及びバリア剤粒子の平均粒子径は500nm以下であることが好ましいと考えられる。遷移金属酸化物粒子や助触媒粒子、バリア剤粒子の平均粒子径が大きくなると、大きい粒子と小さい粒子の粒径差が大きくなり、小さい粒子が大きい粒子と大きい粒子の隙間から通り抜けて、凝集する可能性が生じる。

10

【0149】

実施例I-14は、酸化鉄($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$)を用い、助触媒粒子としてセリウムジルコニウム複合酸化物を用い、バリア剤粒子としてアルミナを用いたものであるが、遷移金属酸化物層上にロジウム触媒層を設けた触媒である。実施例I-15は、二酸化マンガン(MnO_2)を用い、助触媒粒子としてセリウムジルコニウム複合酸化物を用い、バリア剤粒子としてアルミナを用いたものであるが、遷移金属酸化物層上にロジウム触媒層を設けた触媒である。実施例I-16は、酸化ニッケル(NiO)を用い、助触媒粒子としてセリウムジルコニウム複合酸化物を用い、バリア剤粒子としてアルミナを用いたものであるが、遷移金属酸化物層上にロジウム触媒層を設けた触媒である。実施例I-17は、酸化コバルト(Co_2O_3)を用い、助触媒粒子としてセリウムジルコニウム複合酸化物を用い、バリア剤粒子としてアルミナを用いたものであるが、遷移金属酸化物層上にロジウム触媒層を設けた触媒である。

20

【0150】

実施例I-18は、酸化鉄($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$)を用い、助触媒粒子としてセリウムジルコニウム複合酸化物を用い、バリア剤粒子としてアルミナを用いたものであるが、遷移金属酸化物層上に白金触媒層を設けた触媒である。実施例I-19は、酸化鉄($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$)を用い、助触媒粒子としてセリウムジルコニウム複合酸化物を用い、バリア剤粒子としてアルミナを用いたものであるが、遷移金属酸化物層上にパラジウム触媒層を設けた触媒である。

30

【0151】

比較例I-2は、担体に白金を担持した γ アルミナ層を設け、この上にロジウムを担持し、ジルコニウムを3wt%含有した γ アルミナ層を設けた触媒である。貴金属量としては比較例I-2が最も多く0.35g/Lであり、実施例I-14~I-19はこれより貴金属量が少ない触媒となっている。しかしながら、実施例I-14~I-19の触媒はいずれも、比較例I-2に比べ性能が良く、遷移金属酸化物層が貴金属と同様な働きをしていると考えられる。貴金属としての比較では、ロジウムが最も効果が大きく、次に白金やパラジウムの効果が大きいと考えられる。

【0152】

40

実施例I-1とI-14から推測すると、貴金属層が触媒の早期活性を促進し、活性化後は遷移金属酸化物層が浄化を担うようなメカニズムが考えられる。なお、比較例I-2の触媒において、TEMによる耐久後の白金触媒層を観察したところ、白金粒子の凝集が見られた(20nm程度)が、実施例I-14~I-19では貴金属の明確な凝集は見られなかった。

【0153】

[第二実施形態]

次に、第二実施形態の排気ガス浄化用触媒及びその製造方法について、図面に基づき詳細に説明する。なお、第一実施形態と同一構成には同一符号を付し、重複する説明は省略する。

50

【0154】

(排気ガス浄化用触媒)

本実施形態の排気ガス浄化用触媒は、第一実施形態と同様の遷移金属酸化物層及び貴金属層を有する。そして、本実施形態の触媒では、遷移金属酸化物層の配置位置が貴金属層の配置位置より先に排気ガスに接する位置であることを特徴とする。このような構成とすることにより、低温域において優れた触媒活性を発揮することができる。このような効果が得られる理由は定かではないが、現時点においては、貴金属層より先に排気ガスに接する遷移金属酸化物層において貴金属層における反応活性種を生成するという理由や、遷移金属酸化物層が優先的に昇温されるという理由が考えられる。

【0155】

本実施形態の触媒の具体例としては、以下のものを挙げるることができる。第1例の触媒としては、一体構造型担体上に貴金属層と遷移金属酸化物層とをこの順に積層して成るものを挙げるることができる。つまり、図10に示すように、貴金属層5上に遷移金属酸化物層3が設けられているものを挙げるることができる。なお、遷移金属酸化物層3は、排気ガスと最初に接触するために、最表層をとすることが好ましい。排気ガスが最初に遷移金属酸化物が接触することで、反応の開始を促進することができるからである。更に、遷移金属酸化物層3と貴金属層5との間には、浄化に関わる何らかの機能を有する層を積層することもできる。

【0156】

また、第2例の排気ガス浄化用触媒としては、一体構造型担体2上に遷移金属酸化物層3と貴金属層5とを排気ガス流路に対して前段側からこの順に配置して成るものを挙げるることができる。つまり、図11に示すように、上記遷移金属酸化物層3は、一体構造型担体2内の排気ガス流路4の上流側に配置され、上記貴金属層5は上記遷移金属酸化物層3よりも下流側に配置されているものを挙げるることができる。

【0157】

なお、本実施形態の排気ガス浄化用触媒の具体例としては、これらに限定されるものではない。すなわち、例えば一体構造型担体として、一端が閉塞した複数個のセルを有し、これらセルの閉塞端と開放端とが交互に配置された端面を有するハニカム担体、いわゆるチェッカードハニカム担体やディーゼルパティキュレートフィルタ(DPF)を用いても良い。ただ、このようなハニカム担体の排気ガス流れ方向の下流側に開放端を有するセルの内壁に排気ガス浄化用触媒を配設するときには、排気ガスが担体の内壁側から流れてくる。そのため、上述した第1例の排気ガス浄化用触媒とは積層配置の順序が逆になる。

【0158】

(排気ガス浄化用触媒の製造方法)

次に、本実施形態の排気ガス浄化用触媒の製造方法について説明する。本実施形態の触媒では、第一実施形態で説明した遷移金属酸化物粉末を含有する遷移金属酸化物スラリと、貴金属粉末を含有する貴金属スラリを使用することができる。そして、上記第1例の排気ガス浄化用触媒の製造方法においては、一体構造型担体2上に貴金属スラリを塗布し、乾燥した後、遷移金属酸化物スラリを塗布し、乾燥させれば良い。また、上記第2例の排気ガス浄化用触媒の製造方法においては、一体構造型担体の前段となる側を遷移金属酸化物スラリに浸漬して乾燥し、さらに後段となる側を貴金属スラリに浸漬して乾燥すれば良い。

【0159】

以下、本実施形態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。

【0160】

(実施例II-1)

まず、アンカー剤粒子として、ランタンジルコニウム酸化物粒子を準備した。そして、この粒子を硝酸ロジウム水溶液に含浸し、乾燥し、空気気流下400℃で1時間焼成して、所定量のロジウム粒子を担持したロジウム担持ランタンジルコニウム酸化物を調製した

。これを粉碎して、ロジウム担持ランタンジルコニウム酸化物粒子からなる貴金属粉末を調製した。次に、上記貴金属粉末と、ペーマイトアルミナと、10%硝酸水溶液と、イオン交換水とを磁性ポットに投入し、アルミナボールと共に振とう粉碎し、貴金属スラリを得た。

【0161】

次に、助触媒粒子として、セリウムジルコニウム酸化物粒子を準備した。そして、この粒子を硝酸鉄水溶液に含浸し、乾燥し、空気気流下400℃で1時間焼成して、所定量の酸化鉄粒子を担持した酸化鉄担持セリウムジルコニウム酸化物を調製した。これを粉碎して、酸化鉄担持セリウムジルコニウム酸化物粒子を調製した。

【0162】

次に、上記酸化鉄担持セリウムジルコニウム酸化物粒子と、ペーマイトアルミナと、硝酸と、イオン交換水とを混合し、スラリを得た。このスラリを乾燥し、空気気流下550℃で3時間焼成して、粉碎することにより、酸化鉄担持セリウムジルコニウム酸化物粒子をアルミナで隔てた遷移金属酸化物粉末を調製した。次に、上記遷移金属酸化物粉末と、ペーマイトアルミナと、10%硝酸水溶液と、イオン交換水とを磁性ポットに投入し、アルミナボールと共に振とう粉碎し、遷移金属酸化物スラリを得た。

【0163】

そして、セラミック製モノリス担体(400セル/6ミル、0.12L)に得られた貴金属スラリを塗布し、120℃で乾燥し、空気気流下400℃で焼成した。これにより、モノリス担体1L当たり55gの貴金属層を形成した。更に、得られた遷移金属酸化物スラリを上記貴金属層上に塗布し、120℃で乾燥し、空気気流下400℃で焼成した。これにより、モノリス担体1L当たり275gの遷移金属酸化物層を形成した。得られた実施例II-1の試料は、モノリス担体1L当たり、酸化鉄(Fe_2O_3)を40g担持し、ロジウム(Rh)を0.3g担持した触媒である。

【0164】

(実施例II-2)

まず、実施例II-1で得られた遷移金属酸化物粉末を用い、実施例II-1と同様にして遷移金属酸化物スラリを調製した。なお、このスラリは、モノリス担体に塗布しやすいように、イオン交換水で濃度調整を行った。次に、実施例II-1で用いたモノリス担体に、上記遷移金属酸化物スラリを塗布し、120℃で乾燥し、空気気流下400℃で焼成した。これにより、モノリス担体に遷移金属酸化物層のみを設けた第一触媒を得た。

【0165】

次に、実施例II-1で得られた貴金属粉末を用い、実施例II-1と同様にして貴金属スラリを調製した。なお、このスラリもモノリス担体に塗布しやすいように、イオン交換水で濃度調整を行った。次に、実施例II-1で用いたモノリス担体に、上記貴金属スラリを塗布し、120℃で乾燥し、空気気流下400℃で焼成した。これにより、モノリス担体に貴金属層のみを設けた第二触媒を得た。

【0166】

そして、得られた第一及び第二触媒をそれぞれ半分に切断して各0.06Lとした。さらに、遷移金属酸化物層のみを設けた第一触媒を上流側に、貴金属層のみを設けた第二触媒を下流側に配置することにより、全体として0.12Lの触媒を形成した。得られた実施例II-2の試料は、遷移金属酸化物層及び貴金属層がモノリス担体1L当たり330g/L塗布されていた。また、この試料は、モノリス担体1L当たり、酸化鉄(Fe_2O_3)が40g担持されており、ロジウム(Rh)が0.3g担持されている。

【0167】

(比較例II-1)

まず、実施例II-1で得られた貴金属粉末を用い、実施例II-1と同様にして貴金属スラリを調製した。なお、このスラリもモノリス担体に塗布しやすいように、イオン交換水で濃度調整を行った。次に、実施例II-1で用いたモノリス担体に、上記貴金属スラリを塗布し、120℃で乾燥し、空気気流下400℃で焼成した。得られた比較例II

10

20

30

40

50

ー 1 の試料は、モノリス担体 1 L 当たり、330 g の貴金属層が形成されており、ロジウム (Rh) が 0.3 g/L 担持されている。

【0168】

(参考例 II-1)

まず、実施例 II-1 で得られた遷移金属酸化物粉末を用い、実施例 II-1 と同様にして遷移金属酸化物スラリーを調製した。なお、このスラリーは、モノリス担体に塗布しやすいように、イオン交換水で濃度調整を行った。次に、実施例 II-1 で用いたモノリス担体に、上記遷移金属酸化物スラリーを塗布し、120℃で乾燥し、空気気流下 400℃で焼成した。得られた参考例 II-1 の試料は、モノリス担体 1 L 当たり、330 g/L の遷移金属酸化物層が形成されており、酸化鉄 (Fe_2O_3) が 40 g/L 担持されている。

10

【0169】

[性能評価]

実施例 II-1 ~ 22、比較例 II-1 及び参考例 II-1 の試料を模擬排気ガス流通装置に組み込んだ。そして、第一実施形態の表 1 に示す組成の模擬排気ガスを模擬排気ガス流通装置に流通させて、触媒温度を 30℃/分の速度で昇温させながら、炭化水素 (HC)、一酸化炭素 (CO) 及び窒素酸化物 (NO_x) の転化率 (浄化率) を調べた。

【0170】

図 12 に実施例 II-1、比較例 II-1 及び参考例 II-1 における入口温度と HC 転化率、CO 転化率及び NO_x 転化率との関係を示す。図 12 から分かるように、実施例 II-1 は、比較例 II-1 及び参考例 II-1 と比較して、低温域における触媒活性が優れていることが分かる。実施例 II-1 は、比較例 II-1 に対して HC 転化における活性化温度を 50℃程度、CO 転化における活性化温度を 20℃程度、 NO_x 転化における活性化温度を 5℃程度低温化させている。

20

【0171】

また、図 13 に実施例 II-2、比較例 II-1 及び参考例 II-1 における入口温度と HC 転化率、CO 転化率及び NO_x 転化率との関係を示す。図 13 から分かるように、実施例 II-2 は、比較例 II-1 及び参考例 II-1 と比較して、低温域における触媒活性が優れていることが分かる。これは遷移金属酸化物層に排気ガスが先に接触し、貴金属層に排気ガスが後で接触することで反応の開始が促進されることを明確に示すものである。

30

【0172】

[第三実施形態]

次に、第三実施形態の排気ガス浄化用触媒及びその製造方法について、図面に基づき詳細に説明する。なお、第一及び第二実施形態と同一構成には同一符号を付し、重複する説明は省略する。

【0173】

(排気ガス浄化用触媒)

本実施形態の排気ガス浄化用触媒は、図 14 に示すように、一体構造型担体 2 と、該一体構造型担体 2 上に形成された少なくとも 1 層の触媒層 6 とを有するものである。そして、かかる触媒層 6 は、第一実施形態の遷移金属酸化物層と貴金属層が一体化された、単層の混合層であることを特徴とする。つまり、本実施形態の触媒層 6 は、第一実施形態の貴金属粉末と遷移金属酸化物粉末とが均一に混合された層である。このような排気ガス浄化用触媒とすることにより、高温域において優れた NO_x 浄化性能を発揮することができる。また、これにより貴金属使用量を低減することができる。このような効果が得られる理由は定かではないが、現時点においては、以下の理由により NO_x 浄化性能が向上すると考えられる。

40

【0174】

(1) NO_2 生成の促進

NO_x の浄化メカニズムは、 NO_x を酸化し NO_2 とした後に、 NO_2 の還元反応により N_2 への浄化が進行する。遷移金属酸化物層と貴金属層を同一層内 (近傍) に配置する

50

ことによって、 NO_x から NO_2 への酸化反応が遷移金属酸化物上で進行する。そして NO_x から NO_2 へ酸化する反応は可逆反応であるため、 NO_2 から NO_x への反応が進行する前に、活性点である貴金属粒子で NO_2 の還元反応が進行するため、 NO_x の浄化率が向上する。

【0175】

(2) 水素生成による NO_x 還元の促進

遷移金属酸化物上で水性ガスシフト反応 ($\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$) が進み、水素 (H_2) が生成し、これが NO_x 種と反応するため NO_x の浄化率が向上する。

【0176】

(3) 酸素吸蔵能 (OSC) の増進

遷移金属酸化物周囲にバリア剤粒子を配置することで、遷移金属酸化物の凝集が抑制される。その結果、耐久後でも遷移金属酸化物の酸素吸蔵能が発揮されることで、活性点近傍の雰囲気変動を緩和することが可能となり、結果として NO_x の浄化率が向上する。

【0177】

また、本実施形態においては、触媒層 6 上に、更に他の触媒層を有していることが NO_x 浄化性能向上の観点から望ましい。かかる他の触媒層としては、図 5 に示す貴金属層 5 を好適例として挙げることができる。

【0178】

(排気ガス浄化用触媒の製造方法)

次に、本実施形態の排気ガス浄化用触媒の製造方法について説明する。本実施形態の触媒では、第一実施形態で説明した遷移金属酸化物粉末と貴金属粉末を使用することができる。つまり、遷移金属酸化物粉末と貴金属粉末とを含有するスラリーを用いて、一体構造型担体上に触媒層を形成する。具体的には、上記第一実施形態で説明した遷移金属酸化物粉末と貴金属粉末に、溶媒とバインダを混合することにより、触媒層用スラリーを調製する。そして、一体構造型担体に上記触媒層用スラリーを塗布し、乾燥及び焼成すれば良い。また、上述した他の触媒層を形成するには、第一実施形態の製造方法と同様に、貴金属スラリーを上記触媒層 6 上に塗布し、乾燥及び焼成すれば良い。

【0179】

以下、本実施形態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。

【0180】

(実施例 I I I - 1)

まず、助触媒粒子としてセリウムジルコニウム酸化物 (CZ) 粒子を準備した。そして、この粒子を硝酸鉄水溶液に含浸し、乾燥し、空気気流下 400°C で 1 時間焼成して、所定量の酸化鉄粒子を担持した酸化鉄担持セリウムジルコニウム酸化物を調製した。これを粉砕して、酸化鉄担持セリウムジルコニウム酸化物粒子を調製した。次に、ベーマイトアルミナと、硝酸と、イオン交換水とを混合して得られたスラリーに、上記酸化鉄担持セリウムジルコニウム酸化物粒子を投入し、攪拌した。得られた混合物を乾燥し、空気気流下 550°C で 3 時間焼成して、粉砕することにより、酸化鉄担持セリウムジルコニウム酸化物粒子をアルミナで隔てた遷移金属酸化物粉末を調製した。

【0181】

次に、アンカー剤粒子として、ランタンジルコニウム酸化物 (ZL) 粒子を準備した。そして、この粒子を硝酸ロジウム水溶液に含浸し、乾燥し、空気気流下 400°C で 1 時間焼成して、所定量のロジウム粒子を担持したロジウム担持ランタンジルコニウム酸化物を調製した。これを粉砕して、ロジウム担持ランタンジルコニウム酸化物粒子からなる貴金属粉末を調製した。

【0182】

次に、上記貴金属粉末と、遷移金属酸化物粉末と、ベーマイトアルミナと、10%硝酸水溶液と、イオン交換水とを磁性ポットに投入し、アルミナボールと共に振とう粉砕し、触媒層用スラリーを得た。得られた触媒層用スラリーをセラミック製モノリス担体 (400セ

10

20

30

40

50

ル／6ミル、0.12L)に塗布し、120℃で乾燥し、空気気流下400℃で焼成した。これにより、モノリス担体1L当たり330gの触媒層を形成した。得られた実施例ⅠⅠⅠ-1の試料は、モノリス担体1L当たり、酸化鉄(Fe_2O_3)が40g担持されており、ロジウム(Rh)が0.3g担持されていた。

【0183】

(実施例ⅠⅠⅠ-2)

貴金属粉末を調製するにあたり、硝酸ロジウムに代えてジニトロジアミン白金溶液を用い、ランタンジルコニウム酸化物(ZL)に代えてセリウムジルコニウム酸化物(CZ)を用いたこと以外は、実施例ⅠⅠⅠ-1と同様の操作を繰り返して、本例の触媒を得た。得られた実施例ⅠⅠⅠ-2の試料は、モノリス担体1L当たり、酸化鉄(Fe_2O_3)が40g担持されており、白金(Pt)が1.4g担持されていた。

10

【0184】

(実施例ⅠⅠⅠ-3)

貴金属粉末を調製するにあたり、硝酸ロジウムに代えてジニトロジアミンパラジウム溶液を用い、ランタンジルコニウム酸化物(ZL)に代えてセリウムランタンジルコニウム酸化物(ZLC)を用いたこと以外は、実施例ⅠⅠⅠ-1と同様の操作を繰り返して、本例の触媒を得た。得られた実施例ⅠⅠⅠ-3の試料は、モノリス担体1L当たり、酸化鉄(Fe_2O_3)が40g担持されており、パラジウム(Pd)が0.06g担持されていた。

20

【0185】

(実施例ⅠⅠⅠ-4)

実施例ⅠⅠⅠ-1で得られた遷移金属酸化物粉末及び貴金属粉末と、ベーマイトアルミナと、10%硝酸水溶液と、イオン交換水とを磁性ポットに投入し、アルミナボールと共に振とう粉碎し、触媒層(内層)用スラリを得た。得られた内層用スラリを実施例ⅠⅠⅠ-1で用いたモノリス担体に塗布し、120℃で乾燥し、空気気流下400℃で焼成した。これにより、モノリス担体1L当たり305gの内層を形成した。

【0186】

次に、実施例ⅠⅠⅠ-1で得られた貴金属粉末と、ベーマイトアルミナと、10%硝酸水溶液と、イオン交換水とを磁性ポットに投入し、アルミナボールと共に振とう粉碎し、触媒層(表層)用スラリを得た。得られた表層用スラリを内層を形成したモノリス担体に塗布し、120℃で乾燥し、空気気流下400℃で焼成した。これにより、モノリス担体1L当たり25gの表層を形成した。得られた実施例ⅠⅠⅠ-4の試料は、モノリス担体1L当たり酸化鉄(Fe_2O_3)が40g担持されており、ロジウム(Rh)が内層及び表層にそれぞれ0.15g/L担持されている。

30

【0187】

(参考例ⅠⅠⅠ-1)

実施例ⅠⅠⅠ-1で得られた遷移金属酸化物粉末と、ベーマイトアルミナと、10%硝酸水溶液と、イオン交換水とを磁性ポットに投入し、アルミナボールと共に振とう粉碎し、触媒層用スラリ得た。得られた触媒層用スラリを実施例ⅠⅠⅠ-1で用いたモノリス担体に塗布し、120℃で乾燥し、空気気流下400℃で焼成した。これにより、モノリス担体1L当たり275gの触媒層(遷移金属酸化物層)を形成した。得られた参考例ⅠⅠⅠ-1の試料は、モノリス担体1L当たり酸化鉄(Fe_2O_3)が40g担持されている。

40

【0188】

(比較例ⅠⅠⅠ-1)

実施例ⅠⅠⅠ-1で得られた貴金属粉末と、ベーマイトアルミナと、10%硝酸水溶液と、イオン交換水とを磁性ポットに投入し、アルミナボールと共に振とう粉碎し、触媒層用スラリを得た。得られた触媒層用スラリを実施例ⅠⅠⅠ-1で用いたモノリス担体に塗布し、120℃で乾燥し、空気気流下400℃で焼成した。これにより、モノリス担体1L当たり330g塗布して、本例の排気ガス浄化用触媒を得た。得られた排気ガス浄化用

50

触媒においては、モノリス担体 1 L 当たりロジウム (Rh) が 0.3 g 担持されていた。

【0189】

(比較例 I I I - 2)

実施例 I I I - 2 で得られた貴金属粉末と、ベーマイトアルミナと、10%硝酸水溶液と、イオン交換水とを磁性ポットに投入し、アルミナボールと共に振とう粉碎し、触媒層用スラリを得た。得られた触媒層用スラリを実施例 I I I - 1 で用いたモノリス担体に塗布し、120℃で乾燥し、空気気流下 400℃で焼成し、モノリス担体 1 L 当たり 330 g の触媒層 (貴金属層) を形成した。得られた比較例 I I I - 2 は、モノリス担体 1 L 当たり、白金 (Rh) が 1.4 g 担持されている。

【0190】

10

(比較例 I I I - 3)

実施例 I I I - 3 で得られた貴金属粉末と、ベーマイトアルミナと、10%硝酸水溶液と、イオン交換水とを磁性ポットに投入し、アルミナボールと共に振とう粉碎し、触媒層用スラリを得た。得られた触媒層用スラリを実施例 I I I - 1 で用いたモノリス担体に塗布し、120℃で乾燥し、空気気流下 400℃で焼成した。これにより、モノリス担体 1 L 当たり、330 g の触媒層 (貴金属層) を形成した。得られた比較例 I I I - 3 の試料は、モノリス担体 1 L 当たり、パラジウム (Pd) が 0.06 g 担持されていた。各例の仕様の一部を表 5 に示す。

【0191】

[性能評価]

20

上記各例の排気ガス浄化用触媒を日産自動車株式会社製エンジン (形式: KA24) のエキゾーストマニホールドの直下に配置した。そして、触媒入口温度を 480℃となるように定常走行した。その際、走行中のエキゾーストマニホールド出口及び触媒出口のガス組成を分析計にて測定し、NO_x 転化率を算出した。なお、NO_x 転化率は、触媒出口の NO_x 濃度をエキゾーストマニホールド出口の NO_x 濃度で除算することにより算出できる。得られた結果を表 5 に併記する。

【0192】

【表 5】

	内層								表層			NOx 転化率 (%)
	遷移金属酸化物粉末				貴金属粉末末				貴金属粉末末			
	遷移金属種	遷移金属量 (g/L)	助触媒種	バリア剤種	貴金属種	貴金属量 (g/L)	助触媒種	貴金属種	貴金属量 (g/L)	助触媒種		
実施例Ⅲ－1	Fe	40	CZ	Al	Rh	0.3	ZL	-	-	-	89	
実施例Ⅲ－2	Fe	40	CZ	Al	Pt	1.4	CZ	-	-	-	87	
実施例Ⅲ－3	Fe	40	CZ	Al	Pd	0.06	ZLC	-	-	-	88	
実施例Ⅲ－4	Fe	40	CZ	Al	Rh	0.15	ZL	Rh	0.15	ZL	93	
参考例Ⅲ－1	Fe	40	CZ	Al	-	-	-	-	-	-	67	
比較例Ⅲ－1	-	-	-	-	Rh	0.3	ZL	-	-	-	69	
比較例Ⅲ－2	-	-	-	-	Pt	1.4	CZ	-	-	-	85	
比較例Ⅲ－3	-	-	-	-	Pd	0.06	ZLC	-	-	-	81	

【0193】

表5から分かるように、実施例Ⅲ－1～Ⅲ－4は、参考例Ⅲ－1及び比較例Ⅲ－1～Ⅲ－3と比較して、NOx転化率が優れていることが分かる。また、

10

20

30

40

50

実施例ⅠⅠⅠ－１～ⅠⅠⅠ－３と比較例ⅠⅠⅠ－１～ⅠⅠⅠ－３とは、それぞれ貴金属使用量が同じであるが、これらを比較すると、実施例ⅠⅠⅠ－１～ⅠⅠⅠ－３の NO_x 転化率が優れていることが分かり、貴金属使用量を低減できることが分かる。更に、実施例ⅠⅠⅠ－１と実施例ⅠⅠⅠ－４とは、それぞれ貴金属使用量が同じであるが、これらを比較すると実施例ⅠⅠⅠ－４の NO_x 転化率が更に優れていることが分かり、貴金属使用量を更に低減できることが分かる。

【０１９４】

[第四実施形態]

次に、第四実施形態の排気ガス浄化用触媒及びその製造方法について、図面に基づき詳細に説明する。なお、第一乃至第三実施形態と同一構成には同一符号を付し、重複する説明は省略する。

【０１９５】

(排気ガス浄化用触媒)

本実施形態の排気ガス浄化用触媒は、担体２の内表面上に、少なくとも２層の触媒層を形成してなる。具体的には、第二実施形態の図１０に示すように、担体２の内表面上に、遷移金属酸化物を含有する遷移金属酸化物層３Ａと、貴金属層５とを備える。そして、貴金属層５はモノリス担体２上に形成され、遷移金属酸化物層３Ａは貴金属層５上に形成されている。ここで、上記遷移金属酸化物層３Ａに含有される遷移金属酸化物としては、内燃機関から排出される排気ガス中の有害ガス、つまり炭化水素（ HC ）、一酸化炭素（ CO ）及び窒素酸化物（ NO_x ）が遷移金属酸化物層３Ａを通過する際に、上記有害ガスを活性化する酸化物であることが好ましい。また、貴金属層５に含有される貴金属粉末としては、遷移金属酸化物により活性化された有害ガスを高効率で浄化することができる貴金属粉末であることが好ましい。

【０１９６】

そして、本実施形態の遷移金属酸化物層３Ａは、第一及び第二実施形態の遷移金属酸化物層３とは異なり、助触媒粒子２０を含有していない。つまり、遷移金属酸化物層３Ａは、遷移金属酸化物粒子１０からなる層や、遷移金属酸化物粒子１０及びバリア剤粒子３０からなる層である。第一及び第二実施形態の遷移金属酸化物層３では、助触媒粒子２０上に遷移金属酸化物粒子１０を担持することにより、助触媒粒子２０が遷移金属酸化物粒子１０の移動を抑制し、遷移金属酸化物粒子同士のシンタリングを防ぐことができる。しかし、助触媒粒子を用いない場合でも、遷移金属酸化物粒子１０は上記有害ガスを活性化する能力を有する。そのため、貴金属層５上に遷移金属酸化物粒子からなる層を設けることにより、遷移金属酸化物により有害ガスを活性化し、その後、下層にある貴金属層５により高効率で酸化及び還元することができる。

【０１９７】

遷移金属酸化物層３Ａに含有される遷移金属酸化物としては、上述のように、排気ガス中の炭化水素、一酸化炭素及び窒素酸化物が遷移金属酸化物層３Ａを通過する際に、これらを活性化する酸化物であることが好ましい。具体的には、遷移金属酸化物として、鉄（ Fe ）、マンガン（ Mn ）、ニッケル（ Ni ）及びコバルト（ Co ）からなる群から選ばれる少なくとも一種の元素を含む酸化物であることが好ましい。

【０１９８】

ここで、遷移金属酸化物層３Ａは、上記遷移金属酸化物の粒子がバインダにより互いに結合されることによって形成された層であっても、上記有害ガスを活性化する機能を発揮することができる。しかし、遷移金属酸化物も貴金属と同様に、熱により凝集し、肥大化することにより上記機能が低下する恐れがある。また、遷移金属酸化物が凝集した場合、遷移金属酸化物層３Ａの空隙が減少し、排気ガスの通過及び拡散を阻害する恐れもある。したがって、本実施形態では、上記貴金属粉末と同様に、遷移金属酸化物の粒子をバリア剤粒子で覆い、内包する形態とすることが好ましい。具体的には、図３に示すように、バリア剤粒子３０内に内包された遷移金属酸化物粒子１０ａからなる遷移金属酸化物粉末を使用することが好ましい。

【0199】

詳細には、遷移金属酸化物粉末は、遷移金属酸化物粒子10aと、上記遷移金属酸化物粒子10a同士の接触に伴う遷移金属酸化物粒子10aの凝集を抑制するバリア剤粒子30と、により構成される。そして、上記遷移金属酸化物粒子の単体（一次粒子）又は集合体（二次粒子）は、上記バリア剤粒子30により隔てられた区画内に内包されている。この遷移金属酸化物粉末でも、上記貴金属粉末と同様に、遷移金属酸化物粒子10aがバリア剤粒子30により隔てられた区画内に含まれることにより、バリア剤粒子30により隔てられた区画を越えて遷移金属酸化物粒子10aの粒子同士が直接接触し、肥大化することを防止できる。そのため、高温状態でも遷移金属酸化物粒子10aの表面積の低下を抑制し、有害ガスの活性化を促すことができる。

10

【0200】

さらに、本実施形態の排気ガス浄化用触媒では、上記遷移金属酸化物層3Aが上記貴金属層5よりも排気ガス流路側にあることが好ましい。具体的には、図10に示すように、遷移金属酸化物層3Aが貴金属層5よりも上層にあることが好ましい。このような構成とすることにより、セル2a内に流入した排気ガスが、貴金属層5よりも先に遷移金属酸化物層3Aを通過する。これにより、排気ガスが遷移金属酸化物層3Aにより活性化された後、貴金属層5に到達することから、より高効率に排気ガスを浄化することができる。

【0201】

なお、上記説明は各層の相対的位置関係を示しているにすぎないため、遷移金属酸化物層3Aと貴金属層5との間には、他に排気ガス浄化に関わる機能を有する層が有ってもかまわない。しかし、本実施形態の触媒では、上記遷移金属酸化物層3Aと上記貴金属層5とが隣接していることが好ましい。これにより、排気ガスが遷移金属酸化物層3Aにより活性化された直後に、貴金属層5と接触することから、排気ガスの活性化状態を維持しつつ、貴金属と接触することができるため、浄化効率を向上させることができる。

20

【0202】

また、排気ガスを早期に活性化させる観点から、遷移金属酸化物層3Aは排気ガス流路4に面していることが好ましい。つまり、遷移金属酸化物層3Aが全ての層の最上層にあることが好ましい。これにより、セル2a内に流入した排気ガスが、まず遷移金属酸化物層3Aを通過し、活性化された後、遷移金属酸化物層3Aの下層に設けた貴金属層5により浄化されるため、浄化効率を高めることができる。

30

【0203】

本実施形態の触媒では、図15のように、触媒層の最下層に耐熱性の無機酸化物から成るアンダーコート層7を設けることができる。アンダーコート層7は、主として、モノリス担体2のセル2aの角に配置されている。これにより、アンダーコート層7の上に被覆される触媒層中の活性成分がセル角へ局所的に偏在したり、セル平坦部（セル壁部分）にコートされるべき活性成分量が低減したり、触媒層が担体上から脱落することを防ぐことができる。アンダーコート層における耐熱性無機酸化物としては、アルミナやシリカ、ゼオライトなどを使用することができる。

【0204】

さらに、本実施形態の触媒では、図15のように、貴金属層5を二層にし、それぞれ異なる種類の貴金属を配置しても良い。具体的には、触媒層5aにロジウムを配置し、触媒層5bに白金を配置しても良い。また、触媒層5aにロジウムを配置し、触媒層5bにパラジウムを配置しても良い。なお、本実施形態の触媒では、貴金属層5中の貴金属粒子40としてはロジウムが好ましい。つまり、遷移金属酸化物層の下層には、貴金属としてロジウムを含む層を配置することが好適である。ロジウムは少量でも高い排気ガス浄化性能を発揮することができる。さらに、本実施形態では上層の遷移金属酸化物層が排気ガスを活性化するため、遷移金属酸化物層とロジウムを含有する貴金属層とを組み合わせることで、排気ガス浄化能を高めることができる。

40

【0205】

（排気ガス浄化用触媒の製造方法）

50

次に、本実施形態の排気ガス浄化用触媒の製造方法について説明する。まず、遷移金属酸化物粉末の調製方法について説明する。遷移金属酸化物粉末では、まず、平均一次粒子径30nm以下の遷移金属酸化物の粒子が凝集して、2μm程度の二次粒子径になっている集合体を溶媒中に分散させ、粒径が500nm以下、より具体的には100nm～300nm程度、一例としては150nmにまで粉碎する。これにより、遷移金属酸化物が500nm以下、好ましくは100nm～300nmの微粒子状で含有しているスラリーを調製する。なお、この粉碎は、湿式の粉碎机、具体的にはビーズミルを用いて行うことができる。また、溶媒としては水を用いることができる。

【0206】

次に、バリア剤粒子の前駆体を溶媒に分散させたスラリーを第一実施形態で説明した方法により調製する。次に、遷移金属酸化物が微粒子状で含有しているスラリーと、前駆体のスラリーとを混合し、高速攪拌することにより、バリア剤粒子の前駆体で遷移金属酸化物粒子を包囲する。その後、前駆体により包囲された遷移金属酸化物粒子を含むスラリーを乾燥、焼成することにより、遷移金属酸化物粉末を得ることができる。

【0207】

そして、この得られた遷移金属酸化物粉末とバインダとを混合して、スラリー化するすることにより、遷移金属酸化物スラリーを調製する。また、貴金属スラリーは第一実施形態で説明した方法により調製することができる。その後、遷移金属酸化物スラリーと貴金属スラリーのいずれか一方をモノリス担体の内表面に塗布し、乾燥させ、次に他方を塗布して、乾燥し、焼成することによって、本実施形態の排気ガス浄化用触媒を得ることができる。

【0208】

なお、遷移金属酸化物層3Aとして、バリア剤粒子により遷移金属酸化物粒子が隔てられていない層を調製する際には、まず、市販の遷移金属酸化物粒子を水等の溶媒に分散させ、ボールミルで数μmに粉碎後、バインダを添加して高速攪拌することにより、遷移金属酸化物のスラリーを得る。そして、調製した遷移金属酸化物のスラリーを塗布し、乾燥することにより、遷移金属酸化物粒子がバリア剤粒子で隔てられていない排気ガス浄化用触媒を得ることができる。

【0209】

また、上記遷移金属酸化物粉末及び貴金属粉末の調製方法では、遷移金属酸化物、アンカー剤粒子及びバリア剤粒子をビーズミルで粉碎することにより調製したスラリーを用いている。しかし、PVS法(Physical Vapor Synthesis法)等により、数十nmまで微細化された遷移金属酸化物、アンカー剤粒子及びバリア剤粒子を用いて、上記スラリーを調製して使用しても良い。ちなみにPVS法とは、まず原料(金属)を熱エネルギーによって金属原子の蒸気とし、金属原子の蒸気と反応ガス(酸素)との接触により、金属酸化物の分子並びにクラスタを形成し、その後、瞬時に冷却することにより、粒径の増大を抑えた超微粒子材料を製造する方法である。

【0210】

さらに、上記貴金属層及び遷移金属酸化物層を多孔質の触媒層とするために、遷移金属酸化物スラリーや貴金属スラリーに、カーボンプラック粉末を混合しても良い。具体的には、これらのスラリーにカーボンプラック粉末を添加し、モノリス担体に塗布して焼成する。これにより、カーボンプラック粉末が熱により酸化して除去されるため、カーボンプラック粉末が存在していた部分が空隙となり、多孔質の触媒層を得ることができる。

【0211】

以下、本実施形態を実施例及び比較例により更に詳細に説明する。

【0212】

[触媒の調製]

(参考例IV-1)

まず、γアルミナ粉末180gとベーマイトアルミナ20gをボールミルに投入した後、さらに水282.5gと10%硝酸水溶液17.5gを投入して、粉碎し、平均粒子径3μmのスラリーc-1を調製した。

【0213】

次に、アンカー剤粒子として平均粒子径30nmのセリウムジルコニウム複合酸化物粒子($\text{CeO}_2:\text{ZrO}_2=78:22$ (重量比))を使用し、この粒子をジニトロジアミン白金水溶液に含浸して、白金(Pt)を1.0wt%担持したセリウムジルコニウム複合酸化物粒子Aを調製した。さらに、直方体状のベーマイト(20nm×20nm×60nm)118.5g(水分を24%含有)をビーカーに入れ、水に分散させ、硝酸でpH4に調整し、これに上記セリウムジルコニウム複合酸化物粒子Aを90g加え、高速攪拌により分散させた。この後、このスラリを乾燥、焼成することにより、セリウムジルコニウム複合酸化物粒子Aをアルミナで隔てた貴金属粉末a-1を調製した。そして、上記貴金属粉末a-1を168gと、ベーマイトアルミナ7gと、カーボンブラック粉末38.41gとをボールミルに投入した後、さらに水307.5gと10%硝酸水溶液17.5gを投入して、粉末a-1を粉碎し、平均粒子径3μmのスラリa-1を調製した。

10

【0214】

次に、平均粒子径20nmのジルコニウムランタン複合酸化物粒子($\text{ZrO}_2:\text{La}_2\text{O}_3=97:3$ (重量比))を硝酸ロジウム水溶液に含浸し、ロジウムを0.2wt%担持した粒子Bを調製した。そして、直方体状の上記ベーマイト50.8gをビーカーに入れ、水に分散させ、硝酸でpH4に調整し、さらに上記粒子Bを90g加え、高速攪拌により分散させた。この後、このスラリを乾燥、焼成して粒子Bをアルミナで隔てた貴金属粉末b-1を調製した。この貴金属粉末b-1を168gと、ベーマイトアルミナ7gと、カーボンブラック粉末38.41gとをボールミルに投入した後、さらに水307.5gと、10%硝酸水溶液17.5gを投入して粉碎し、平均粒子径3μmのスラリb-1を調製した。

20

【0215】

次に、酸化鉄($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$)を水に分散させた後、ボールミルで粉碎し、平均粒子径3μmのスラリを調製した。このスラリ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ として90g分)に、バインダとしてベーマイトアルミナ(Al_2O_3 として10g分)を加え、硝酸でpH4に調整し、高速攪拌により分散させ、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ スラリf-1を調製した。

【0216】

そして、直径φ36mm、400セル6ミルのモノリス担体(容量0.04L)にスラリc-1をコーティングし、乾燥、焼成することにより、50g/Lのアンダーコート層(アルミナ層)を形成した(第1層)。次に、スラリa-1をコーティングして、乾燥、焼成することにより、80g/Lの貴金属層を形成した(第2層)。この後、スラリb-1をコーティングして、乾燥、焼成することにより、80g/Lの貴金属層を形成した(第3層)。さらに、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ スラリf-1をコーティングし、乾燥、焼成することにより、27.8g/Lの酸化鉄層(遷移金属酸化物層)を形成した(第4層)。このようにして、参考例IV-1の排気ガス浄化用触媒を得た。得られた参考例IV-1の触媒は、Ptを0.4g/L、Rhを0.112g/L、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ を25g/L担持した触媒である。

30

【0217】

(参考例IV-2)

40

まず、酸化マンガン(MnO_2)を水に分散させた後、ボールミルで粉碎し、平均粒子径3μmのスラリを調製した。このスラリ(MnO_2 として90g分)に、バインダとしてベーマイトアルミナ(Al_2O_3 として10g分)を加え、硝酸でpH4に調整し、高速攪拌により分散させ、 MnO_2 スラリf-2を調製した。そして、参考例IV-1の $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ スラリf-1の代わりに上記 MnO_2 スラリf-2を用いた以外は参考例IV-1と同様にして、参考例IV-2の排気ガス浄化用触媒を得た。得られた参考例IV-2の触媒は、Ptを0.4g/L、Rhを0.112g/L、 MnO_2 を25g/L担持した触媒である。

【0218】

(参考例IV-3)

50

まず、酸化ニッケル (NiO) を水に分散させた後、ボールミルで粉碎し、平均粒子径 $3\text{ }\mu\text{m}$ のスラリを調製した。このスラリ (NiO として 90 g 分) に、バインダとしてペーマイトアルミナ (Al_2O_3 として 10 g 分) を加え、硝酸で $\text{pH} 4$ に調整し、高速攪拌により分散させ、 NiO スラリ $f-3$ を調製した。そして、参考例 I V-1 の $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ スラリ $f-1$ の代わりに上記 NiO スラリ $f-3$ を用いた以外は 参考例 I V-1 と同様にして、参考例 I V-3 の排気ガス浄化用触媒を得た。得られた 参考例 I V-3 の触媒は、 Pt を 0.4 g/L 、 Rh を 0.112 g/L 、 NiO を 25 g/L 担持した触媒である。

【0219】

(参考例 I V-4)

まず、酸化コバルト (Co_2O_3) を水に分散させた後、ボールミルで粉碎し、平均粒子径 $3\text{ }\mu\text{m}$ のスラリを調製した。このスラリ (Co_2O_3 として 90 g 分) に、バインダとしてペーマイトアルミナ (Al_2O_3 として 10 g 分) を加え、硝酸で $\text{pH} 4$ に調整し、高速攪拌により分散させ、 Co_2O_3 スラリ $f-4$ を調製した。そして、参考例 I V-1 の $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ スラリ $f-1$ の代わりに上記 Co_2O_3 スラリ $f-4$ を用いた以外は 参考例 I V-1 と同様にして、参考例 I V-4 の排気ガス浄化用触媒を得た。得られた 参考例 I V-4 の触媒は、 Pt を 0.4 g/L 、 Rh を 0.112 g/L 、 Co_2O_3 を 25 g/L 担持した触媒である。

【0220】

(参考例 I V-5)

まず、酸化鉄 ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) を水に分散させた後、ビーズミルで粉碎し、平均粒子径 150 nm の $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ スラリを調製した。さらに、直方体状のペーマイト ($20\text{ nm} \times 20\text{ nm} \times 60\text{ nm}$) 118.4 g (水分 24% 含有) をビーカーに入れ、水に分散させ、硝酸で $\text{pH} 4$ に調整し、これに上記 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ スラリ ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ として 90 g 分) を加え、高速攪拌により分散させた。この後、このスラリを乾燥、焼成することにより、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ をアルミナで隔てた粉末 $d-1$ を調製した。そして、この粉末 $d-1$ を 168 g と、ペーマイトアルミナ 7 g とをボールミルに投入した後、さらに水 307.5 g と 10% 硝酸水溶液 17.5 g を投入して、粉末 $d-1$ を粉碎し、平均粒子径 $3\text{ }\mu\text{m}$ のスラリ $d-1$ を調製した。

【0221】

そして、参考例 I V-1 と同様のモノリス担体に、参考例 I V-1 と同様にスラリ $c-1$ 、スラリ $a-1$ 及びスラリ $b-1$ をコーティングして、第1層から第3層を形成した。この後、上記スラリ $d-1$ をコーティングし、乾燥、焼成することにより、 50 g/L の酸化鉄層 (遷移金属酸化物層) を形成した (第4層)。このようにして、参考例 I V-5 の排気ガス浄化用触媒を得た。得られた 参考例 I V-5 の触媒は、 Pt を 0.4 g/L 、 Rh を 0.112 g/L 、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ を 25 g/L 担持した触媒である。

【0222】

(参考例 I V-6)

まず、酸化鉄 ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) を水に分散させた後、ビーズミルで粉碎し、平均粒子径 150 nm の $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ スラリを調製した。さらに、 BET 比表面積 $630\text{ m}^2/\text{g}$ のメソポーラスシリカを水に分散させた後、ビーズミルで粉碎し、平均粒子径 150 nm のシリカスラリを調製した。このシリカスラリ (シリカ分として 90 g 分) に、上記 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ スラリ ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ として 90 g 分) を加え、高速攪拌により分散させた。この後、このスラリを乾燥、焼成することにより、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ をシリカで隔てた粉末 $d-2$ を調製した。そして、この粉末 $d-2$ を 168 g と、シリカゾル 35 g (シリカ分 $20\text{ wt}\%$) とをボールミルに投入した後、さらに水 307.5 g と 10% 硝酸水溶液 17.5 g を投入して、粉末 $d-2$ を粉碎し、平均粒子径 $3\text{ }\mu\text{m}$ のスラリ $d-2$ を調製した。

【0223】

そして、参考例 I V-5 のスラリ $d-1$ の代わりに上記スラリ $d-2$ を用いた以外は参

10

20

30

40

50

考例 I V-5 と同様にして、参考例 I V-6 の排気ガス浄化用触媒を得た。得られた参考例 I V-6 の触媒は、Pt を 0.4 g/L、Rh を 0.112 g/L、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ を 25 g/L 担持した触媒である。

【0224】

(参考例 I V-7)

まず、酸化鉄 ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) を水に分散させた後、ビーズミルで粉砕し、平均粒子径 150 nm の $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ スラリを調製した。さらに、BET 比表面積 630 m²/g のメソポーラスシリカを水に分散させた後、ビーズミルで粉砕し、平均粒子径 150 nm のシリカスラリを調製した。次に、直方体状のベーマイト (20 nm × 20 nm × 60 nm) 118.4 g (水分 24% 含有) をビーカーに入れ、水に分散させ、硝酸で pH 4 に調整し、これに上記シリカスラリ (シリカ分として 45 g 分) を加え、攪拌した。そして、このアルミナとシリカの混合スラリ (固形分として 90 g 分) に、上記 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ スラリ ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ として 90 g 分) を加え、高速攪拌により分散させた。この後、このスラリを乾燥、焼成することにより、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ をアルミナとシリカの混合物で隔てた粉末 d-3 を調製した。そして、この粉末 d-3 を 168 g と、ベーマイトアルミナ 7 g とをボールミルに投入した後、さらに水 307.5 g と 10% 硝酸水溶液 17.5 g を投入して、粉末 d-3 を粉砕し、平均粒子径 3 μm のスラリ d-3 を調製した。

【0225】

そして、参考例 I V-5 のスラリ d-1 の代わりに上記スラリ d-3 を用いた以外は参考例 I V-5 と同様にして、参考例 I V-7 の排気ガス浄化用触媒を得た。得られた参考例 I V-7 の触媒は、Pt を 0.4 g/L、Rh を 0.112 g/L、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ を 25 g/L 担持した触媒である。

【0226】

(参考例 I V-8)

まず、酸化鉄 ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) を水に分散させた後、ビーズミルで粉砕し、平均粒子径 150 nm の $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ スラリを調製した。さらに、ムライト ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) を水に分散させた後、ビーズミルで粉砕し、平均粒子径 150 nm のムライトスラリを調製した。このムライトスラリ (ムライトとして 90 g 分) に、上記 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ スラリ ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ として 90 g 分) を加え、高速攪拌により分散させた。この後、このスラリを乾燥、焼成することにより、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ をムライトで隔てた粉末 d-4 を調製した。そして、この粉末 d-4 を 168 g と、ベーマイトアルミナ 7 g とをボールミルに投入した後、さらに水 307.5 g と 10% 硝酸水溶液 17.5 g を投入して、粉末 d-4 を粉砕し、平均粒子径 3 μm のスラリ d-4 を調製した。

【0227】

そして、参考例 I V-5 のスラリ d-1 の代わりに上記スラリ d-4 を用いた以外は参考例 I V-5 と同様にして、参考例 I V-8 の排気ガス浄化用触媒を得た。得られた参考例 I V-8 の触媒は、Pt を 0.4 g/L、Rh を 0.112 g/L、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ を 25 g/L 担持した触媒である。

【0228】

(参考例 I V-9)

まず、酸化鉄 ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) を水に分散させた後、ビーズミルで粉砕し、平均粒子径 150 nm の $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ スラリを調製した。さらに、直方体状のベーマイト (20 nm × 20 nm × 60 nm) 118.4 g (水分 24% 含有) をビーカーに入れ、水に分散させ、硝酸で pH 4 に調整し、これに上記 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ スラリ ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ として 90 g 分) を加え、高速攪拌により分散させた。この後、このスラリを乾燥、焼成することにより、 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ をアルミナで隔てた粉末 d-5 を調製した。そして、この粉末 d-5 を 168 g と、ベーマイトアルミナ 7 g とをボールミルに投入した後、さらに水 307.5 g と 10% 硝酸水溶液 17.5 g を投入して、粉末 d-5 を粉砕し、平均粒子径 3 μm のスラリ d-5 を調製した。

【0229】

そして、参考例 I V-5のスラリ d-1 の代わりに上記スラリ d-5 を用いた以外は参考例 I V-5と同様にして、参考例 I V-9の排気ガス浄化用触媒を得た。得られた参考例 I V-9の触媒は、Pt を 0.4 g/L、Rh を 0.112 g/L、 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ を 25 g/L 担持した触媒である。

【0230】

(参考例 I V-10)

まず、酸化マンガン (MnO_2) を水に分散させた後、ビーズミルで粉碎し、平均粒子径 150 nm の MnO_2 スラリを調製した。さらに、直方体状のペーマイト (20 nm × 20 nm × 60 nm) 118.4 g (水分 24% 含有) をビーカーに入れ、水に分散させ、硝酸で pH 4 に調整し、これに上記 MnO_2 スラリ (MnO_2 として 90 g 分) を加え、高速攪拌により分散させた。この後、このスラリを乾燥、焼成することにより、 MnO_2 をアルミナで隔てた粉末 d-6 を調製した。そして、この粉末 d-6 を 168 g と、ペーマイトアルミナ 7 g とをボールミルに投入した後、さらに水 307.5 g と 10% 硝酸水溶液 17.5 g を投入して、粉末 d-6 を粉碎し、平均粒子径 3 μm のスラリ d-6 を調製した。

10

【0231】

そして、参考例 I V-5のスラリ d-1 の代わりに上記スラリ d-6 を用いた以外は参考例 I V-5と同様にして、参考例 I V-10の排気ガス浄化用触媒を得た。得られた参考例 I V-10の触媒は、Pt を 0.4 g/L、Rh を 0.112 g/L、 MnO_2 を 25 g/L 担持した触媒である。

20

【0232】

(参考例 I V-11)

まず、酸化ニッケル (NiO) を水に分散させた後、ビーズミルで粉碎し、平均粒子径 150 nm の NiO スラリを調製した。さらに、直方体状のペーマイト (20 nm × 20 nm × 60 nm) 118.4 g (水分 24% 含有) をビーカーに入れ、水に分散させ、硝酸で pH 4 に調整し、これに上記 NiO スラリ (NiO として 90 g 分) を加え、高速攪拌により分散させた。この後、このスラリを乾燥、焼成することにより、 NiO をアルミナで隔てた粉末 d-7 を調製した。そして、この粉末 d-7 を 168 g と、ペーマイトアルミナ 7 g とをボールミルに投入した後、さらに水 307.5 g と 10% 硝酸水溶液 17.5 g を投入して、粉末 d-7 を粉碎し、平均粒子径 3 μm のスラリ d-7 を調製した。

30

【0233】

そして、参考例 I V-5のスラリ d-1 の代わりに上記スラリ d-7 を用いた以外は参考例 I V-5と同様にして、参考例 I V-11の排気ガス浄化用触媒を得た。得られた参考例 I V-11の触媒は、Pt を 0.4 g/L、Rh を 0.112 g/L、 NiO を 25 g/L 担持した触媒である。

【0234】

(参考例 I V-12)

まず、酸化コバルト (Co_2O_3) を水に分散させた後、ビーズミルで粉碎し、平均粒子径 150 nm の Co_2O_3 スラリを調製した。さらに、直方体状のペーマイト (20 nm × 20 nm × 60 nm) 118.4 g (水分 24% 含有) をビーカーに入れ、水に分散させ、硝酸で pH 4 に調整し、これに上記 Co_2O_3 スラリ (Co_2O_3 として 90 g 分) を加え、高速攪拌により分散させた。この後、このスラリを乾燥、焼成することにより、 Co_2O_3 をアルミナで隔てた粉末 d-8 を調製した。そして、この粉末 d-8 を 168 g と、ペーマイトアルミナ 7 g とをボールミルに投入した後、さらに水 307.5 g と 10% 硝酸水溶液 17.5 g を投入して、粉末 d-8 を粉碎し、平均粒子径 3 μm のスラリ d-8 を調製した。

40

【0235】

そして、参考例 I V-5のスラリ d-1 の代わりに上記スラリ d-8 を用いた以外は参考例 I V-5と同様にして、参考例 I V-12の排気ガス浄化用触媒を得た。得られた参考例 I V-12の触媒は、Pt を 0.4 g/L、Rh を 0.112 g/L、 Co_2O_3 を

50

25 g/L担持した触媒である。

【0236】

(参考例 I V-13)

まず、酸化鉄 ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) を水に分散させた後、ビーズミルで粉碎し、平均粒子径 500 nm の $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ スラリを調製した。さらに、直方体状のペーマイト (20 nm × 20 nm × 60 nm) 118.4 g (水分 24% 含有) をビーカーに入れ、水に分散させ、硝酸で pH 4 に調整し、これに上記 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ スラリ ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ として 90 g 分) を加え、高速攪拌により分散させた。この後、このスラリを乾燥、焼成することにより、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ をアルミナで隔てた粉末 d-9 を調製した。そして、この粉末 d-9 を 168 g と、ペーマイトアルミナ 7 g とをボールミルに投入した後、さらに水 307.5 g と 10% 硝酸水溶液 17.5 g を投入して、粉末 d-9 を粉碎し、平均粒子径 3 μm のスラリ d-9 を調製した。

10

【0237】

そして、参考例 I V-5 のスラリ d-1 の代わりに上記スラリ d-9 を用いた以外は参考例 I V-5 と同様にして、参考例 I V-13 の排気ガス浄化用触媒を得た。得られた参考例 I V-13 の触媒は、Pt を 0.4 g/L、Rh を 0.112 g/L、粒子径が 500 nm の $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ を 25 g/L 担持した触媒である。

【0238】

(参考例 I V-14)

まず、酸化鉄 ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) を水に分散させた後、ビーズミルで粉碎し、平均粒子径 150 nm の $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ スラリを調製した。さらに、 γ アルミナ粉末を水に分散させた後、ビーズミルで粉碎し、平均粒子径 500 nm のアルミナスラリを調製した。このアルミナスラリ (アルミナとして 90 g 分) に、上記 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ スラリ ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ として 90 g 分) を加え、高速攪拌により分散させた。この後、このスラリを乾燥、焼成することにより、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ をアルミナで隔てた粉末 d-10 を調製した。そして、この粉末 d-10 を 168 g と、ペーマイトアルミナ 7 g とをボールミルに投入した後、さらに水 307.5 g と 10% 硝酸水溶液 17.5 g を投入して、粉末 d-10 を粉碎し、平均粒子径 3 μm のスラリ d-10 を調製した。

20

【0239】

そして、参考例 I V-5 のスラリ d-1 の代わりに上記スラリ d-10 を用いた以外は参考例 I V-5 と同様にして、参考例 I V-14 の排気ガス浄化用触媒を得た。得られた参考例 I V-14 の触媒は、Pt を 0.4 g/L、Rh を 0.112 g/L、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ を 25 g/L 担持した触媒である。

30

【0240】

(参考例 I V-15)

まず、ベータゼオライト 180 g とシリカゾル 100 g (シリカ分 20 wt%) をボールミルに投入した後、さらに水 220 g を投入して、粉碎し、平均粒子径 3 μm のスラリ c-2 を調製した。

【0241】

そして、参考例 I V-5 の触媒におけるスラリ c-1 の代わりに上記スラリ c-2 を用いた以外は参考例 I V-5 と同様にして、参考例 I V-15 の排気ガス浄化用触媒を得た。得られた参考例 I V-15 の触媒は、Pt を 0.4 g/L、Rh を 0.112 g/L、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ を 25 g/L 担持した触媒である。

40

【0242】

(参考例 I V-16)

参考例 I V-5 の触媒におけるスラリ c-1 を用いないこと以外は参考例 I V-5 と同様にして、参考例 I V-16 の排気ガス浄化用触媒を得た。得られた参考例 I V-16 の触媒は、Pt を 0.4 g/L、Rh を 0.112 g/L、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ を 25 g/L 担持した触媒である。

【0243】

50

(参考例 I V-17)

まず、アンカー剤粒子として平均粒子径 30 nm のセリウムジルコニウム複合酸化物粒子 ($\text{CeO}_2 : \text{ZrO}_2 = 78 : 22$ (重量比)) を使用し、この粒子を硝酸パラジウム水溶液に含浸して、パラジウム (Pd) を 1.0% 担持したセリウムジルコニウム複合酸化物粒子 A2 を調製した。さらに、直方体状のベーマイト ($20 \text{ nm} \times 20 \text{ nm} \times 60 \text{ nm}$) 118.5 g (水分を 24% 含有) をビーカーに入れ、水に分散させ、硝酸で pH 4 に調整し、これに上記セリウムジルコニウム複合酸化物粒子 A2 を 90 g 加え、高速攪拌により分散させた。この後、このスラリーを乾燥、焼成することにより、セリウムジルコニウム複合酸化物粒子 A2 をアルミナで隔てた貴金属粉末 a-2 を調製した。そして、上記貴金属粉末 a-2 を 168 g と、ベーマイトアルミナ 7 g と、カーボンブラック粉末 38.41 g とをボールミルに投入した後、さらに水 307.5 g と 10% 硝酸水溶液 17.5 g を投入して、粉末 a-2 を粉碎し、平均粒子径 $3 \mu\text{m}$ のスラリー a-2 を調製した。

10

【0244】

そして、参考例 I V-5 の触媒におけるスラリー a-1 の代わりに上記スラリー a-2 を用いた以外は参考例 I V-5 と同様にして、参考例 I V-17 の排気ガス浄化用触媒を得た。得られた参考例 I V-17 の触媒は、Pd を 0.4 g/L 、Rh を 0.112 g/L 、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ を 25 g/L 担持した触媒である。

【0245】

(参考例 I V-18)

参考例 I V-10 の触媒におけるスラリー a-1 の代わりに上記スラリー a-2 を用いた以外は参考例 I V-10 と同様にして、参考例 I V-18 の排気ガス浄化用触媒を得た。得られた参考例 I V-18 の触媒は、Pd を 0.4 g/L 、Rh を 0.112 g/L 、 MnO_2 を 25 g/L 担持した触媒である。

20

【0246】

(参考例 I V-19)

参考例 I V-11 の触媒におけるスラリー a-1 の代わりに上記スラリー a-2 を用いた以外は参考例 I V-11 と同様にして、参考例 I V-19 の排気ガス浄化用触媒を得た。得られた参考例 I V-19 の触媒は、Pd を 0.4 g/L 、Rh を 0.112 g/L 、NiO を 25 g/L 担持した触媒である。

【0247】

30

(参考例 I V-20)

参考例 I V-12 の触媒におけるスラリー a-1 の代わりに上記スラリー a-2 を用いた以外は参考例 I V-12 と同様にして、参考例 I V-20 の排気ガス浄化用触媒を得た。得られた参考例 I V-20 の触媒は、Pd を 0.4 g/L 、Rh を 0.112 g/L 、 Co_2O_3 を 25 g/L 担持した触媒である。

【0248】

(比較例 I V-1)

参考例 I V-5 の触媒におけるスラリー d-1 を用いないこと以外は参考例 I V-5 と同様にして、比較例 I V-1 の排気ガス浄化用触媒を得た。つまり、比較例 I V-1 は参考例 I V-5 の触媒に対し、遷移金属酸化物層が形成されていない構成となっている。得られた比較例 I V-1 の触媒は、Pt を 0.4 g/L 、Rh を 0.112 g/L 担持した触媒である。

40

【0249】

(比較例 I V-2)

まず、酸化鉄 ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) を水に分散させた後、ビーズミルで粉碎し、平均粒子径 700 nm の $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ スラリーを調製した。さらに、 γ アルミナ粉末を水に分散させた後、ビーズミルで粉碎し、平均粒子径 700 nm のアルミナスラリーを調製した。このアルミナスラリー (アルミナとして 90 g 分) に、上記 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ スラリー ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ として 90 g 分) を加え、高速攪拌により分散させた。この後、このスラリーを乾燥、焼成することにより、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ をアルミナで隔てた粉末 e-1 を調製した。そして

50

、この粉末 e-1 を 168 g と、ペーマイトアルミナ 7 g とをボールミルに投入した後、さらに水 307.5 g と 10% 硝酸水溶液 17.5 g を投入して、粉末 e-1 を粉碎し、平均粒子径 3 μ m のスラリー e-1 を調製した。

そして、参考例 I V-5 のスラリー d-1 の代わりに上記スラリー e-1 を用いた以外は参考例 I V-5 と同様にして、比較例 I V-2 の排気ガス浄化用触媒を得た。得られた比較例 I V-2 の触媒は、Pt を 0.4 g/L、Rh を 0.112 g/L、粒子径が 700 nm の α -Fe₂O₃ を 25 g/L 担持した触媒である。

【0250】

(比較例 I V-3)

参考例 I V-15 の触媒におけるスラリー d-1 を用いないこと以外は参考例 I V-15 と同様にして、比較例 I V-3 の排気ガス浄化用触媒を得た。つまり、比較例 I V-3 は参考例 I V-15 の触媒に対し、遷移金属酸化物層が形成されていない構成となっている。得られた比較例 I V-3 の触媒は、Pt を 0.4 g/L、Rh を 0.112 g/L 担持した触媒である。

10

【0251】

(比較例 I V-4)

参考例 I V-16 の触媒におけるスラリー d-1 を用いないこと以外は参考例 I V-16 と同様にして、比較例 I V-4 の排気ガス浄化用触媒を得た。つまり、比較例 I V-4 は参考例 I V-16 の触媒に対し、遷移金属酸化物層が形成されていない構成となっている。得られた比較例 I V-4 の触媒は、Pt を 0.4 g/L、Rh を 0.112 g/L 担持した触媒である。

20

【0252】

(比較例 I V-5)

参考例 I V-17 の触媒におけるスラリー d-1 を用いないこと以外は参考例 I V-17 と同様にして、比較例 I V-5 の排気ガス浄化用触媒を得た。つまり、比較例 I V-5 は参考例 I V-17 の触媒に対し、遷移金属酸化物層が形成されていない構成となっている。得られた比較例 I V-5 の触媒は、Pd を 0.4 g/L、Rh を 0.112 g/L 担持した触媒である。

【0253】

以下の表 6 では参考例 I V-1 ~ I V-12 及び比較例 I V-1 の排気ガス浄化用触媒の構成を示す。表 7 では参考例 I V-13 ~ I V-14 及び比較例 I V-2 の排気ガス浄化用触媒の構成を示す。表 8 では参考例 I V-15 及び比較例 I V-3 の排気ガス浄化用触媒の構成を示す。表 9 では参考例 I V-16 及び比較例 I V-4 の排気ガス浄化用触媒の構成を示す。表 10 では参考例 I V-17 ~ I V-20 及び比較例 I V-5 の排気ガス浄化用触媒の構成を示す。

30

【0254】

【表 6】

	第4層(通路側層)				第3層			第2層			第1層(最下層)	
	遷移金属 酸化物	遷移金属酸化物 の粒子径 (nm)	バリア剤粒子	バリア剤粒子 の粒子径(nm)	アンカー剤 粒子	貴金属	バリア剤 粒子	アンカー剤 粒子	貴金属	バリア剤 粒子	材料	
参考例Ⅳ-1	α -Fe ₂ O ₃	-----	-----	-----	ZrLa化合物	Rh	アルミナ	CeZr化合物	Pt	アルミナ	アルミナ	
参考例Ⅳ-2	MnO ₂	-----	-----	-----	ZrLa化合物	Rh	アルミナ	CeZr化合物	Pt	アルミナ	アルミナ	
参考例Ⅳ-3	NiO	-----	-----	-----	ZrLa化合物	Rh	アルミナ	CeZr化合物	Pt	アルミナ	アルミナ	
参考例Ⅳ-4	Co ₂ O ₃	-----	-----	-----	ZrLa化合物	Rh	アルミナ	CeZr化合物	Pt	アルミナ	アルミナ	
参考例Ⅳ-5	α -Fe ₂ O ₃	150	アルミナ	60	ZrLa化合物	Rh	アルミナ	CeZr化合物	Pt	アルミナ	アルミナ	
参考例Ⅳ-6	α -Fe ₂ O ₃	150	シリカ	150	ZrLa化合物	Rh	アルミナ	CeZr化合物	Pt	アルミナ	アルミナ	
参考例Ⅳ-7	α -Fe ₂ O ₃	150	アルミナシリカ混合物	150	ZrLa化合物	Rh	アルミナ	CeZr化合物	Pt	アルミナ	アルミナ	
参考例Ⅳ-8	α -Fe ₂ O ₃	150	アルミナシリカ化合物	150	ZrLa化合物	Rh	アルミナ	CeZr化合物	Pt	アルミナ	アルミナ	
参考例Ⅳ-9	γ -Fe ₂ O ₃	150	アルミナ	60	ZrLa化合物	Rh	アルミナ	CeZr化合物	Pt	アルミナ	アルミナ	
参考例Ⅳ-10	MnO ₂	150	アルミナ	60	ZrLa化合物	Rh	アルミナ	CeZr化合物	Pt	アルミナ	アルミナ	
参考例Ⅳ-11	NiO	150	アルミナ	60	ZrLa化合物	Rh	アルミナ	CeZr化合物	Pt	アルミナ	アルミナ	
参考例Ⅳ-12	Co ₂ O ₃	150	アルミナ	60	ZrLa化合物	Rh	アルミナ	CeZr化合物	Pt	アルミナ	アルミナ	
比較例Ⅳ-1	-----	-----	-----	-----	ZrLa化合物	Rh	アルミナ	CeZr化合物	Pt	アルミナ	アルミナ	

【表 7】

	第4層(通路側層)					第3層			第2層			第1層(最下層)	
	遷移金属 酸化物	遷移金属酸化物 の粒子径 (nm)	バリア剤粒子	バリア剤粒子 の粒子径 (nm)	アンカー剤 粒子	貴金属	バリア剤 粒子	アンカー剤 粒子	貴金属	バリア剤 粒子	材料		
参考例IV-13	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	500	アルミナ	60	ZrLa化合物	Rh	アルミナ	CeZr化合物	Pt	アルミナ	アルミナ		
参考例IV-14	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	150	アルミナ	500	ZrLa化合物	Rh	アルミナ	CeZr化合物	Pt	アルミナ	アルミナ		
比較例IV-2	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	700	アルミナ	700	ZrLa化合物	Rh	アルミナ	CeZr化合物	Pt	アルミナ	アルミナ		

【表 8】

	第4層(通路側層)				第3層			第2層			第1層(最下層)	
	遷移金属 酸化物	遷移金属酸化物 の粒子径 (nm)	バリア剤粒子	バリア剤粒子 の粒子径(nm)	アンカー剤 粒子	貴金属	バリア剤 粒子	アンカー剤 粒子	貴金属	バリア剤 粒子	材料	
参考例IV-15	$\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$	150	アルミナ	60	ZrLa化合物	Rh	アルミナ	CeZr化合物	Pt	アルミナ	β ゼオライト	
比較例IV-3	----	----	----	----	ZrLa化合物	Rh	アルミナ	CeZr化合物	Pt	アルミナ	β ゼオライト	

【表 9】

	第4層(通路側層)					第3層			第2層			第1層(最下層)
	遷移金属 酸化物	遷移金属酸化物 の粒子径 (nm)	バリア剤粒子	バリア剤粒子 の粒子径(nm)	アンカー剤 粒子	貴金属	バリア剤 粒子	アンカー剤 粒子	貴金属	バリア剤 粒子	材料	
参考例IV-16	α -Fe ₂ O ₃	150	アルミナ	60	ZrLa化合物	Rh	アルミナ	CeZr化合物	Pt	アルミナ	---	
比較例IV-4	---	---	---	---	ZrLa化合物	Rh	アルミナ	CeZr化合物	Pt	アルミナ	---	

10

20

30

40

【表 10】

	第4層(通路側層)					第3層			第2層		第1層(最下層)	
	遷移金属 酸化物	遷移金属酸化物 の粒子径 (nm)	バリア剤粒子	バリア剤粒子 の粒子径(nm)	アンカー剤 粒子	貴金属	バリア剤 粒子	アンカー剤 粒子	貴金属	バリア剤 粒子	材料	
参考例IV-17	α -Fe ₂ O ₃	150	アルミナ	60	ZrLa化合物	Rh	アルミナ	CeZr化合物	Pd	アルミナ	アルミナ	
参考例IV-18	MnO ₂	150	アルミナ	60	ZrLa化合物	Rh	アルミナ	CeZr化合物	Pd	アルミナ	アルミナ	
参考例IV-19	NiO	150	アルミナ	60	ZrLa化合物	Rh	アルミナ	CeZr化合物	Pd	アルミナ	アルミナ	
参考例IV-20	Co ₂ O ₃	150	アルミナ	60	ZrLa化合物	Rh	アルミナ	CeZr化合物	Pd	アルミナ	アルミナ	
比較例IV-5	-----	-----	-----	-----	ZrLa化合物	Rh	アルミナ	CeZr化合物	Pd	アルミナ	アルミナ	

10

20

30

40

〔触媒評価〕

上記参考例ⅠⅤ－１～ⅠⅤ－２０及び比較例ⅠⅤ－１～ⅠⅤ－５において調製した触媒を、排気量３５００ｃｃのＶ型エンジンの排気系に、片バンク当たり触媒を５個ずつ装着した。次に、国内レギュラーガソリンを使用して、触媒入り口温度を６５０℃とし、３０時間運転して耐久により熱履歴を施した。そして、耐久後の各触媒を模擬排気ガス流通装置に組み込み、第一実施形態の表１に示す組成の模擬排気ガスを模擬排気ガス流通装置に流通させて、触媒温度を３０℃／分の速度で昇温させながら、ＨＣ、ＣＯ、ＮＯ_xの浄化率が５０％となる温度（Ｔ５０）を調べた。表１１～表１５に、参考例ⅠⅤ－１～ⅠⅤ－２０及び比較例ⅠⅤ－１～ⅠⅤ－５の各触媒の評価結果を示した。

【０２６０】

【表１１】

	第４層（通路側層）				T50(°C) (50%浄化温度)		
	遷移金属 酸化物	遷移金属酸化物 の粒子径 (nm)	バリア剤粒子	バリア剤粒子 の粒子径 (nm)	HC	CO	NO _x
参考例Ⅳ－１	αFe ₂ O ₃	-----	-----	-----	331	327	323
参考例Ⅳ－２	MnO ₂	-----	-----	-----	341	337	333
参考例Ⅳ－３	NiO	-----	-----	-----	343	339	335
参考例Ⅳ－４	Co ₂ O ₃	-----	-----	-----	338	334	330
参考例Ⅳ－５	αFe ₂ O ₃	150	アルミナ	60	328	324	320
参考例Ⅳ－６	αFe ₂ O ₃	150	シリカ	150	326	322	318
参考例Ⅳ－７	αFe ₂ O ₃	150	アルミナシリカ混合物	150	327	323	319
参考例Ⅳ－８	αFe ₂ O ₃	150	アルミナシリカ化合物	150	329	325	321
参考例Ⅳ－９	γFe ₂ O ₃	150	アルミナ	60	327	323	319
参考例Ⅳ－１０	MnO ₂	150	アルミナ	60	338	334	330
参考例Ⅳ－１１	NiO	150	アルミナ	60	340	336	332
参考例Ⅳ－１２	Co ₂ O ₃	150	アルミナ	60	335	331	327
比較例Ⅳ－１	-----	-----	-----	-----	346	344	339

【０２６１】

【表１２】

	第４層（通路側層）				T50(°C) (50%浄化温度)		
	遷移金属 酸化物	遷移金属酸化物 の粒子径 (nm)	バリア剤粒子	バリア剤粒子 の粒子径 (nm)	HC	CO	NO _x
参考例Ⅳ－１３	αFe ₂ O ₃	500	アルミナ	60	331	327	323
参考例Ⅳ－１４	αFe ₂ O ₃	150	アルミナ	500	330	326	322
比較例Ⅳ－２	αFe ₂ O ₃	700	アルミナ	700	347	345	340

【０２６２】

【表 1 3】

	第4層(通路側層)				第1層(最下層)	T50(°C)(50%浄化温度)		
	遷移金属 酸化物	遷移金属酸化物 の粒子径(nm)	バリア剤 粒子	バリア剤粒子 の粒子径(nm)		HC	CO	NOx
参考例Ⅳ－15	α -Fe ₂ O ₃	150	アルミナ	60	βゼオライト	327	323	319
比較例Ⅳ－3	----	----	----	----	βゼオライト	346	344	339

【 0 2 6 3】

【表 1 4】

	第4層(通路側層)				第1層(最下層)	T50(°C)(50%浄化温度)		
	遷移金属 酸化物	遷移金属酸化物 の粒子径 (nm)	バリア剤 粒子	バリア剤粒子 の粒子径(nm)		HC	CO	NOx
参考例Ⅳ－16	α -Fe ₂ O ₃	150	アルミナ	60	---	331	337	323
比較例Ⅳ－4	---	---	---	---	---	348	346	341

【 0 2 6 4】

【表 1 5】

	第4層(通路側層)					第2層			T50(°C)(50%浄化温度)		
	遷移金属 酸化物	遷移金属酸化物 の粒子径(nm)	バリア剤 粒子	バリア剤粒子 の粒子径(nm)	アンカー剤 粒子	貴金属	バリア剤 粒子	HC	CO	NOx	
参考例IV-17	$\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$	150	アルミナ	60	CeZr化合物	Pd	アルミナ	331	327	323	
参考例IV-18	MnO_2	150	アルミナ	60	CeZr化合物	Pd	アルミナ	339	335	331	
参考例IV-19	NiO	150	アルミナ	60	CeZr化合物	Pd	アルミナ	341	337	333	
参考例IV-20	Co_2O_3	150	アルミナ	60	CeZr化合物	Pd	アルミナ	336	332	328	
比較例IV-5	-----	-----	-----	-----	CeZr化合物	Pd	アルミナ	349	347	342	

【0265】

参考例IV-1～IV-4は、遷移金属酸化物として、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 、 MnO_2 、NiO及び Co_2O_3 を用いたものである。参考例IV-5～IV-8は、遷移金属酸化物

10

20

30

40

50

として酸化鉄 ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) を用い、バリア剤粒子としてアルミナ、シリカ、アルミナとシリカの混合物及びアルミナとシリカの複合酸化物であるムライトを用いて、酸化鉄粒子同士を隔てた酸化鉄層を最表層に配置したものである。比較例 I V-1 は、参考例 I V-1 ~ I V-12 の遷移金属酸化物層を形成していない触媒である。なお、これらの触媒では、アンダーコートとして、アルミナを最下層にコーティングしている。

【0266】

これらを比べると、表 11 より、参考例 I V-1 ~ I V-4 は、いずれも比較例 I V-1 より T 50 が良くなっており、最表層の遷移金属酸化物の効果が見られた。しかし、これらの酸化物層を TEM により観察したところ、遷移金属酸化物の凝集が確認された。また、参考例 I V-5 ~ I V-8 は、遷移金属酸化物として酸化鉄 ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) を用いたものであるが、いずれも比較例 I V-1 より T 50 が良くなっている。

10

【0267】

また、表 11 より、参考例 I V-1 と 参考例 I V-5 ~ I V-8 を比べた場合、参考例 I V-5 ~ I V-8 の方が T 50 が良くなっている。参考例 I V-5 ~ I V-8 の酸化鉄層を TEM により観察したところ、酸化鉄の凝集が抑制されていることが確認された。これらより、バリア剤粒子としてのアルミナ、シリカ、アルミナとシリカの混合物及びムライト ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) により酸化鉄粒子、すなわち遷移金属酸化物粒子を隔てることは、これらの粒子の凝集を抑制する効果があると言える。

【0268】

参考例 I V-9 ~ I V-12 は、遷移金属酸化物として、 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 、 MnO_2 、 NiO 及び Co_2O_3 を用い、バリア剤粒子としてアルミナを用いて、遷移金属酸化物の粒子同士を隔てたものである。なお、これらの触媒では、アンダーコートとして、アルミナを最下層にコーティングしている。参考例 I V-9 ~ I V-12 と比較例 I V-1 を比べると、表 11 より、参考例 I V-9 ~ I V-12 は、いずれも比較例 I V-1 より T 50 が良くなっており、 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 、 MnO_2 、 NiO 及び Co_2O_3 の効果がみられる。そのため、これらの酸化物層は、活性向上に効果があると言える。なお、これらの酸化物層を TEM により観察したところ、いずれの酸化物粒子も凝集が抑制されていることが確認された。

20

【0269】

参考例 I V-13 は、遷移金属酸化物として酸化鉄 ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) を用い、バリア剤粒子としてアルミナを用いたものであるが、酸化鉄の粒子径を 500 nm とした触媒である。参考例 I V-10 は、同じく酸化鉄 ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) を用い、バリア剤粒子としてアルミナを用いたものであるが、アルミナの粒子径を 500 nm としたものである。比較例 I V-2 は、遷移金属酸化物として酸化鉄 ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) を用い、バリア剤粒子としてアルミナを用いたものであるが、酸化鉄の粒子径を 700 nm とし、さらにバリア剤粒子のアルミナの粒子径を 700 nm としたものである。なお、これらの触媒では、アンダーコートとして、アルミナを最下層にコーティングしている。

30

【0270】

参考例 I V-13 及び I V-14 と、比較例 I V-2 とを比べると、表 12 より、参考例 I V-13 及び I V-14 の方が性能が向上しており、効果が認められる。なお、これらの酸化物層を TEM により観察したところ、参考例 I V-13 及び I V-14 では、いずれの酸化鉄粒子も凝集が抑制されていることが確認された。しかし、比較例 I V-2 では、酸化鉄粒子が凝集しているものが見られた。これらより、遷移金属酸化物粒子の大きさ及びバリア剤粒子の大きさは、500 nm 付近が限度と考えられる。遷移金属酸化物粒子やバリア剤粒子の粒子が 700 nm と大きくなると、これら粒子径は平均粒子径であるので、小さい粒子も存在し、これらの小さい粒子は、大きな粒子と大きな粒子の隙間から通り抜け、凝集しやすくなるものと考えられる。このため、遷移金属酸化物粒子及びバリア剤粒子は、あまり大きな粒子でないほうが良い。

40

【0271】

参考例 I V-15 は、遷移金属酸化物として酸化鉄 ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) を用い、バリア

50

剤粒子としてアルミナを用いたものであるが、アンダーコートとして、 β ゼオライトを最下層にコーティングしている。比較例 I V-3 は、遷移金属酸化物の層が無く、さらにアンダーコートは β ゼオライトである触媒である。参考例 I V-15 と比較例 I V-3 を比べると、表 13 より、参考例 I V-15の方が性能が向上しており、アンダーコートとして β ゼオライトを使用した場合でも性能を向上させることができる。

【0272】

参考例 I V-16 は、遷移金属酸化物として酸化鉄 ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) を用い、バリア剤粒子としてアルミナを用いたものであるが、アンダーコートの無い触媒である。比較例 I V-4 は、遷移金属酸化物層が無く、さらにアンダーコートも無い触媒である。参考例 I V-16 と比較例 I V-4 を比べると、表 14 より、酸化鉄層が形成された参考例 I V-16の方が性能が良く、アンダーコートが無い場合でも酸化鉄層（遷移金属酸化物層）の効果が認められる。

10

【0273】

参考例 I V-17 ~ I V-20 は、遷移金属酸化物として、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 、 MnO_2 、 NiO 及び Co_2O_3 を用い、バリア剤粒子としてアルミナを用いて、遷移金属酸化物の粒子同士を隔てたものである。さらに、これらは、第2層として Pd を含む層を設けた触媒である。比較例 I V-5 は、遷移金属酸化物層が無く、第2層として Pd を含む層を設けた触媒である。なお、これらの触媒では、アンダーコートとして、アルミナを最下層にコーティングしている。参考例 I V-17 ~ I V-20 と比較例 I V-5 を比べると、表 15 より、参考例 I V-17 ~ I V-20の方が性能が良く、Pd を含む触媒においても、遷移金属酸化物層を設けた触媒の方が性能が良いと言える。

20

【0274】

上記参考例及び比較例より、遷移金属酸化物層が表層にあることで、排気ガスが遷移金属酸化物層を通る際に活性化され、ロジウム層（第3層）の浄化作用を促進しているものと考えられる。また、遷移金属酸化物自体にも浄化作用があると考えられ、遷移金属酸化物層の最上層配置は好ましいものである。しかしながら、遷移金属酸化物のみの層では、耐久等の熱履歴などにより、遷移金属酸化物が凝集しやすく、遷移金属酸化物層の空隙が減少し、排気ガスの通過、拡散を阻害しやすくなるおそれがある。そのため、バリア剤粒子により遷移金属酸化物の粒子同士を隔てることが好ましい。

【0275】

30

特願 2008-175664 号（出願日：2008 年 7 月 4 日）、特願 2008-287967 号（出願日：2008 年 11 月 10 日）、特願 2009-055013 号（出願日：2009 年 3 月 9 日）及び特願 2009-055005 号（出願日：2009 年 3 月 9 日）の全内容は、ここに引用される。

【0276】

以上、実施例及び比較例に沿って本発明の内容を説明したが、本発明はこれらの記載に限定されるものではなく、種々の変形及び改良が可能であることは、当業者には自明である。具体的には、第四実施形態で記載したアンダーコート層を、第一乃至第三実施形態の触媒に設けても良い。また、第四実施形態で記載した PVS 法で調製した遷移金属酸化物粒子、アンカー剤粒子及びバリア剤粒子を、第一乃至第三実施形態の触媒に使用しても良い。さらに、第四実施形態で記載したカーボンブラック粉末を、第一乃至第三実施形態の触媒調製に使用しても良い。また、第三実施形態の混合層に第一、第二及び第四実施形態で説明した貴金属層及び遷移金属酸化物層を組み合わせても良い。

40

【0277】

なお、請求の範囲において、第一化合物は助触媒粒子 20 に相当し、第二化合物は遷移金属酸化物粒子 10 と助触媒粒子 20 とを内包するバリア剤粒子 30 に相当し、第三化合物はアンカー剤粒子 50 に相当し、第四化合物は貴金属粒子 40 とアンカー剤粒子 50 とを内包するバリア剤粒子 30 に相当する。

【産業上の利用可能性】

【0278】

50

本発明によれば、遷移金属酸化物粒子を別の化合物で隔てて移動を抑制することで、熱履歴による遷移金属酸化物粒子の凝集を抑制し、遷移金属酸化物の比表面積の減少に起因する触媒活性の低下が抑止された排気ガス浄化用触媒を提供することができる。

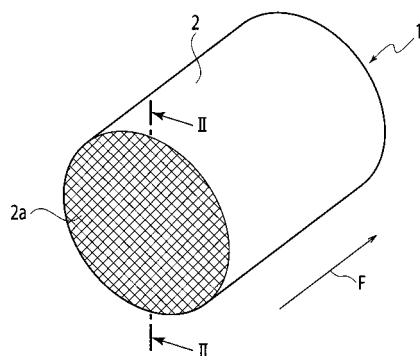
【符号の説明】

【0279】

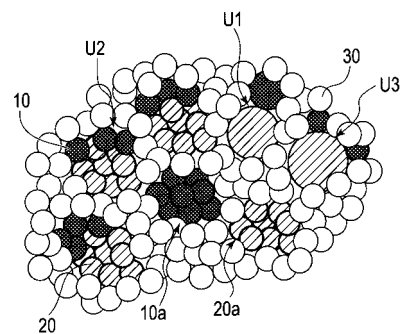
- 1 排気ガス浄化用触媒
- 2 一体構造型担体
- 3 遷移金属酸化物層
- 4 排気ガス流路
- 5 貴金属層
- 10 遷移金属酸化物粒子
- 20 助触媒粒子（第一化合物）
- 30 バリア剤粒子（第二化合物、第四化合物）
- 40 貴金属粒子
- 50 アンカー剤粒子（第三化合物）

10

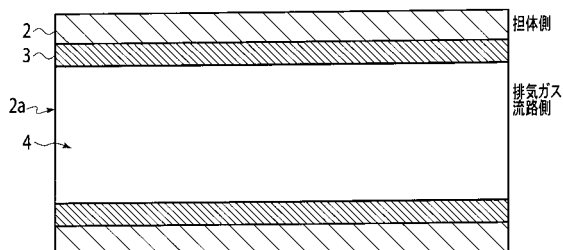
【図1】



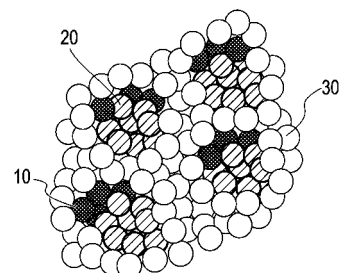
【図3】



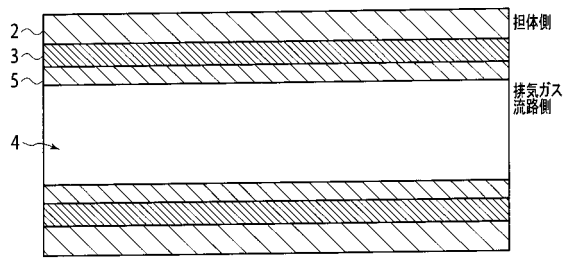
【図2】



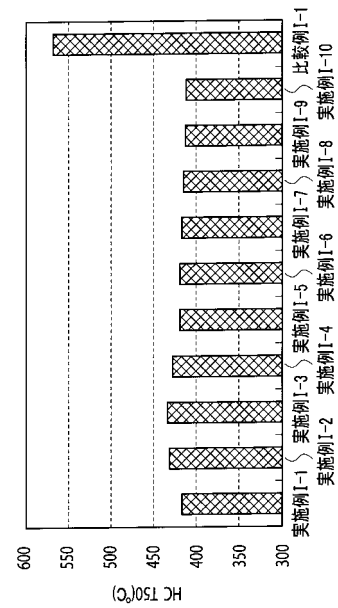
【図4】



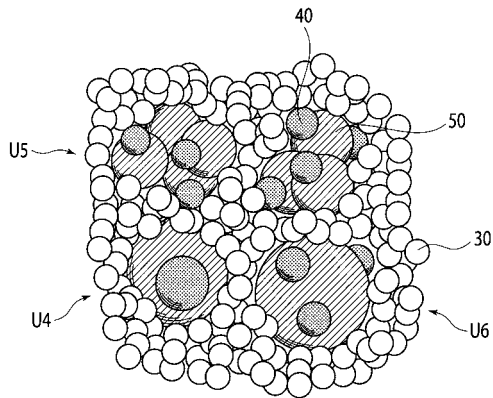
【図 5】



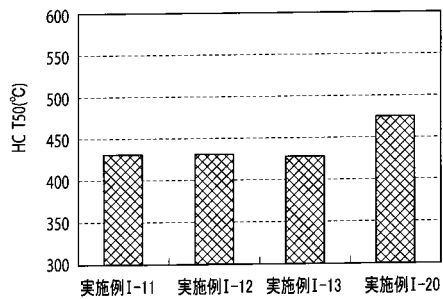
【図 7】



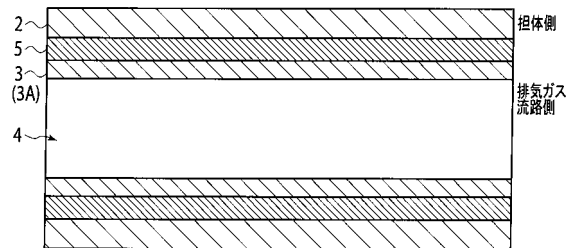
【図 6】



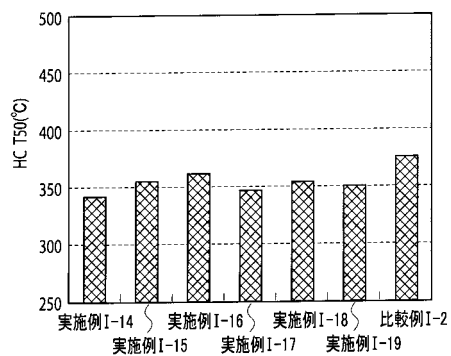
【図 8】



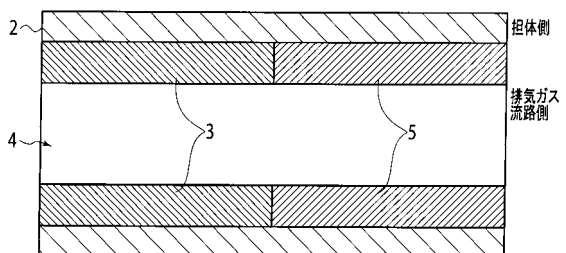
【図 10】



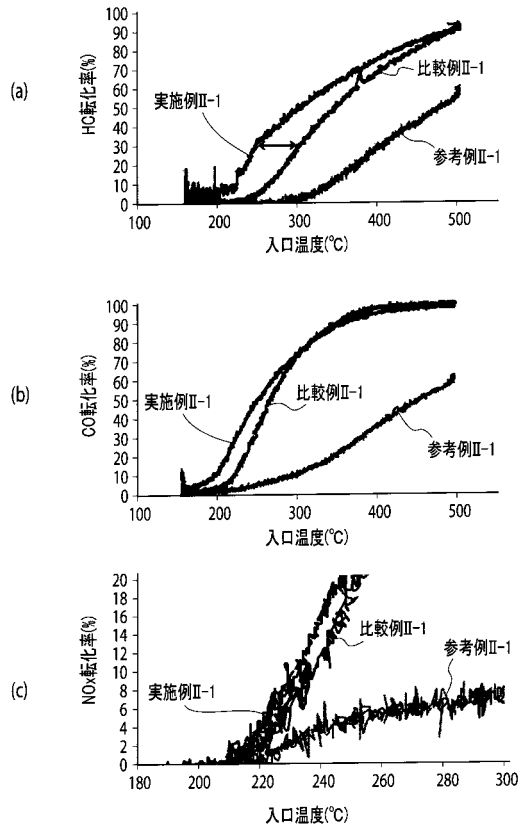
【図 9】



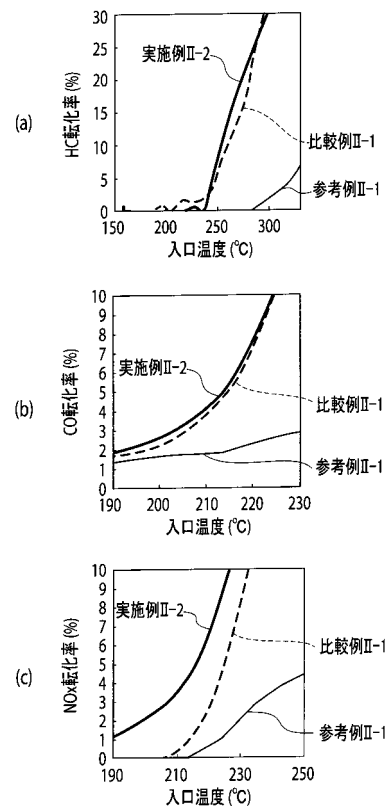
【図 11】



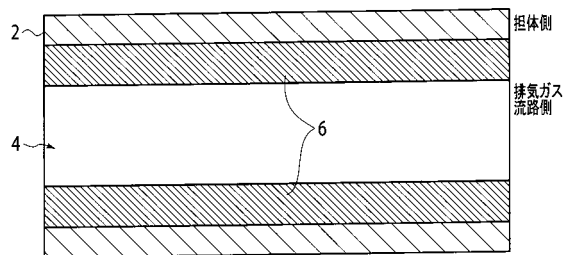
【図 1 2】



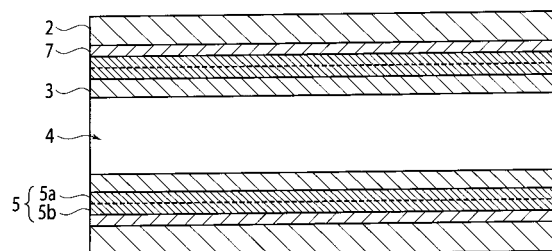
【図 1 3】



【図 1 4】



【図 1 5】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I	
B 0 1 D	53/94	(2006.01)	B 0 1 D 53/36 1 0 4 A
F 0 1 N	3/10	(2006.01)	F 0 1 N 3/10 A
F 0 1 N	3/28	(2006.01)	F 0 1 N 3/28 3 0 1 P

(31)優先権主張番号 特願2009-55013(P2009-55013)

(32)優先日 平成21年3月9日(2009.3.9)

(33)優先権主張国 日本国(JP)

(72)発明者 菊地 博人
神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地 日産自動車株式会社内

(72)発明者 中村 雅紀
神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地 日産自動車株式会社内

(72)発明者 若松 広憲
神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地 日産自動車株式会社内

(72)発明者 菅 克雄
神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地 日産自動車株式会社内

(72)発明者 宮村 利春
神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地 日産自動車株式会社内

(72)発明者 池澤 純
神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地 日産自動車株式会社内

(72)発明者 内藤 哲郎
神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地 日産自動車株式会社内

(72)発明者 伊藤 淳二
神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地 日産自動車株式会社内

審査官 後藤 政博

(56)参考文献 特開2007-000697(JP, A)

特開2007-050382(JP, A)

特開2007-313493(JP, A)

特開2008-018322(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B 0 1 J 2 1 / 0 0 — 3 8 / 7 4

B 0 1 D 5 3 / 8 6

B 0 1 D 5 3 / 8 8

B 0 1 D 5 3 / 9 4