(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
2015 年 6 月 11 日(11.06.2015)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2015/083590 A1

(51) 国際特許分類:
B01J 23/63 (2006.01) *B01J 37/02* (2006.01)
B01D 53/94 (2006.01) *F01N 3/10* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2014/081205

(22) 国際出願日: 2014 年 11 月 26 日(26.11.2014)

(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 2013-249137 2013 年 12 月 2 日(02.12.2013) JP

(71) 出願人: 田中貴金属工業株式会社(TANAKA KIKINZOKU KOGYO K.K.) [JP/JP]; 〒1006422 東京都千代田区丸の内２丁目７番３号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 立見 明生(TATEMI, Akio); 〒3004247 茨城県つくば市和台２２番地 ティーシーキャタリスト株式会社内 Ibaraki (JP). 香川 勝(KAGAWA, Masaru); 〒3004247 茨城県つくば市和台２２番地 ティーシーキャタリスト株式会社内 Ibaraki (JP). 板谷 和人(ITAYA, Kazuto); 〒3004247 茨城県つくば市和台２２番地 ティーシーキャタリスト株式会社内 Ibaraki (JP). 武田 和剛(TAKEDA, Kazutaka); 〒3004247 茨城県つくば市和台２２番地 ティーシーキャタリスト株式会社内 Ibaraki (JP).

(74) 代理人: 特許業務法人田中・岡崎アンドアソシエイツ(TANAKA AND OKAZAKI); 〒1130033 東京都文京区本郷３丁目３０番１０号 本郷Ｋ＆Ｋビル Tokyo (JP).

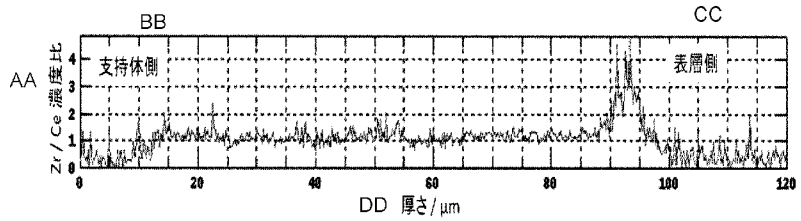
(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, 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).

[続葉有]

(54) **Title**: EXHAUST-GAS PURIFYING CATALYST AND METHOD FOR PRODUCING SAME

(54) 発明の名称 : 排ガス浄化触媒及びその製造方法



EE ※「厚さ」は、支持体中心付近を０μmとして触媒層表面までの触媒深さ方向の測定位置を示している。

AA Zr/Ce concentration ratio
BB Support-body side
CC Surface-layer side
DD Thickness/μm
EE "Thickness" refers to measurement position in catalyst thickness direction up to catalyst-layer surface with area near center of support body as 0μm

(57) Abstract: The purpose of the present invention is to provide an exhaust-gas purifying catalyst containing a plurality of catalyst metals, with the catalyst layer thereof comprising a single layer, wherein the degree of dispersion of the catalyst metals is high and the catalyst performance thereof is also high. An additional purpose of the present invention is to provide a method for producing this catalyst, which can be definitively supported, without using an alkali solution. The present invention pertains to an exhaust-gas purifying catalyst obtained by forming a single catalyst layer on a support body, wherein: the catalyst layer is obtained by supporting palladium and rhodium on a carrier obtained by mixing an inorganic oxide such as alumina and a ceria-zirconia composite oxide with one another; and the ratio (S_{Zr}/S_{Ce}) of the zirconium concentration to the cerium concentration in the surface of the catalyst layer is 1.05-6.0 times the ratio (C_{Zr}/C_{Ce}) of the zirconium concentration to the cerium concentration at the interface between the catalyst layer and the support body.

(57) 要約:

[続葉有]

WO 2015/083590 A1

添付公開書類:

— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

本発明は、複数の触媒金属を含み、触媒層が単一層からなる排ガス浄化触媒において、触媒金属の分散度が高く、触媒性能の高い触媒の提供を目的とする。また、かかる触媒の製造方法として、アルカリ溶液を用いることなく、確実に担持可能な触媒の製造方法の提供を目的とする。　本発明は、支持体上に単一の触媒層が形成されてなる排ガス浄化触媒であって、触媒層はアルミナ等の無機酸化物と、セリア - ジルコニア複合酸化物とを混合してなる担体に、パラジウム及びロジウムが担持されたものであり、触媒層の表面におけるジルコニウム濃度とセリウム濃度との比（S_{Zr}／S_{Ce}）が、触媒層の支持体との界面におけるジルコニウム濃度とセリウム濃度との比（C_{Zr}／C_{Ce}）に対して１．０５～６．０倍である排ガス浄化触媒に関する。

明　細　書

発明の名称 ： 排ガス浄化触媒及びその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、排ガス浄化触媒及びその製造方法に関し、特に排ガス中の一酸化炭素、炭化水素及び窒素酸化物を浄化する三元触媒として好適な触媒に関する。

背景技術

[0002] 排ガス浄化触媒として、排ガス中に含まれる有害物質である一酸化炭素（ＣＯ）、炭化水素（ＨＣ）及び窒素酸化物（ＮＯｘ）を酸化又は還元して同時に浄化する三元触媒が利用されている。この触媒の構成としては、触媒金属を担持させる担体として、アルミナ等の一般的な金属酸化物担体に加え、セリアージルコニア複合酸化物等の酸素貯蔵物質が用いられている。酸素貯蔵物質（ＯＳＭ）を含む触媒では、ＯＳＭによる酸素の吸排出能を利用し、３種の有害物質（ＣＯ、ＨＣ、及びＮＯｘ）の酸化還元反応を効率的に進行させやすい。また、三元触媒には、触媒金属として、白金、パラジウム、ロジウム等の貴金属を２種以上含むものが多い。これらの貴金属は、それぞれ浄化しやすい有害物質が異なるため、異なる貴金属を複数組み合わせて、３種の有害物質を効率的に除去可能とするものである。

[0003] ここで、触媒金属として複数の貴金属を含む触媒で問題となるのは、触媒金属同士の合金化が生じた場合、目的とした触媒性能が十分に発揮されないことである。このため、複数の触媒金属を適用する場合、触媒層を複数層からなる構造とし、各触媒層に別々の触媒金属を配置させてなる排ガス浄化触媒が一般的となっている。例えば、特許文献１には、第１被覆層にパラジウム、第２被覆層にプラチナ及びロジウムを配置させた排ガス浄化触媒が記載されている。

[0004] しかしながら、このように複数の触媒層を形成した触媒は、触媒の作製にあたり、スラリーの調整、支持体への塗布、及び焼成といった製造工程を、

形成する触媒層ごとに個別に行う必要が生じ、単一の触媒層からなる触媒に比べ製造工程数が多くなり、コスト高の触媒となる。

[0005] このような背景の下、複数の触媒金属を用い、且つ、触媒層を単一層とした触媒として、特許文献２に、触媒金属としてロジウム及びパラジウムを用い、担体として２種類のセリア－ジルコニア複合酸化物を用いた触媒が記載されている。かかる触媒では、２種類の担体それぞれに異なる触媒金属を担持することで、触媒金属合金化の抑制を図っている。

[0006] 以上説明した排ガス浄化触媒を製造するための方法としては、一般的に、担体を含むスラリーに触媒金属塩を添加後、アルカリ溶液でスラリーのｐＨを上昇させて、触媒金属を不溶性化合物として析出させる方法が適用されている。アルカリ溶液により触媒金属塩の添加で酸性となったスラリーのｐＨを上昇させることで、触媒金属が担体上に固定化される。この点、特許文献２には、アルカリ溶液として水酸化テトラエチルアンモニウム（ＴＥＡＨ）を用いた触媒金属の担持方法が記載されている。具体的には、２種類の担体それぞれに異なる触媒金属を担持すべく、まず１種目の担体を含むスラリーにロジウム塩を添加して強酸性となった際、ＴＥＡＨを添加してｐＨを上昇させてロジウムを析出させている。次に、当該スラリーに２種目の担体を懸濁させ、パラジウム塩を添加して再び酸性となったスラリーにＴＥＡＨを添加してｐＨを再上昇させ、パラジウムを析出させている。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：特開平１１－１５１４３９号公報

特許文献2：特表２０１０－５２１３０２号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] しかしながら、特許文献２の触媒は、排ガス浄化触媒としての実用化に際し充分な浄化性能を有しておらず、さらなる触媒活性の向上が期待されるも

のであった。特に、かかる触媒の製造方法として、アルカリ溶液を用いて触媒金属を析出させた触媒は、触媒活性の高いものとなりにくかった。

[0009] そこで本発明は、複数の触媒金属を含み、触媒層が単一層からなる排ガス浄化触媒において、更に高い浄化性能を有する触媒の提供を目的とする。また、かかる触媒の製造方法として、アルカリ溶液を用いることなく、触媒金属を担体に確実に析出させることのできる製造方法の提供を目的とする。

課題を解決するための手段

[0010] このため本発明者等は、触媒性能が良好となる排ガス浄化触媒について鋭意検討し、担体に対する触媒金属の担持状態に着目した。この際、上記した特許文献２の触媒では、触媒金属の段階的な担持や、アルカリ溶液によるｐＨ調整等により、析出した触媒金属の脱落や再配置を生じるものと想定した。具体的には、２種目の触媒金属を析出させるための触媒金属塩添加や、アルカリ溶液を添加する段階において、一旦は担体上に析出した１種目の触媒金属が溶出し、別の担体上に再配置すると考えられる。また、アルカリ溶液を用いて析出させた触媒金属は水酸化物として沈殿し、互いに結合して粗大化しやすい。このことから、本発明者等は、上記した触媒金属の再配置や、水酸化物としての沈殿を抑制しつつ、触媒金属を確実に担持することにより、更なる触媒性能の向上が実現可能になると考え、本発明の排ガス浄化触媒を得るに至った。その結果、得られた触媒について詳細に分析したところ、触媒層表面においてジルコニウム濃度とセリウム濃度との比（ジルコニウム濃度／セリウム濃度）が高いものであると、触媒金属の担体への担持状態が確実となることを見出し本発明の排ガス浄化触媒に想到した。

[0011] すなわち、本発明は、支持体上に、単一の触媒層が形成されてなる排ガス浄化触媒であって、触媒層は、アルミナ、セリア、ジルコニアの少なくともいずれかよりなる無機酸化物と、セリア－ジルコニア複合酸化物とを混合してなる担体に、パラジウム及びロジウムが担持されたものであり、更に、触媒層の表面におけるジルコニウム濃度（S_{Zr}）とセリウム濃度（S_{Ce}）との比（S_{Zr}/S_{Ce}）が、触媒層の支持体との界面におけるジルコニウム濃度（

C_{Zr}）とセリウム濃度（C_{Ce}）との比（C_{Zr}/C_{Ce}）に対して１．０５～６．０である排ガス浄化触媒に関する。

[0012] 本発明の排ガス浄化触媒は、触媒層を単一層としつつ、触媒金属としてパラジウム及びロジウムの２種が担体に担持されたものである。そして本発明の触媒は、ジルコニウム濃度とセリウム濃度との比（ジルコニウム濃度／セリウム濃度）が、触媒層の表面付近において支持体との界面付近よりも高い点に特徴を有する。このような本発明の触媒は、触媒金属の分散度が高く、触媒性能（特にＣＯ酸化やＮＯｘ還元能）の高いものとなる。

[0013] ジルコニウム／セリウム濃度（S_{Zr}/S_{Ce}、C_{Zr}/C_{Ce}）は、触媒層の表面における値（S_{Zr}/S_{Ce}）が、触媒層の支持体との界面における値（C_{Zr}/C_{Ce}）に対して（（S_{Zr}/S_{Ce}）／（C_{Zr}/C_{Ce}））、１．０５～６．０であり、１．１～５．０が好ましく、１．１～３．５が特に好ましい。１．０５未満であると触媒金属の耐久性が不十分になる傾向があり、６．０を超えると触媒金属の分散度が低くなる傾向となる。

[0014] 触媒層の表面のジルコニウム／セリウム濃度比（S_{Zr}/S_{Ce}）としては、触媒層表面から支持体との界面までにおける触媒層の深さ方向の測定位置において、触媒層の最表面から支持体側に５～１０μｍの深さの測定位置における分析結果を適用できる。また、触媒層の支持体との界面のジルコニウム／セリウム濃度（C_{Zr}/C_{Ce}）としては、支持体との界面より表面側に５～１０μｍの深さの測定位置における分析結果を適用できる。以上のジルコニウム濃度／セリウム濃度（S_{Zr}/S_{Ce}、C_{Zr}/C_{Ce}）は、電子線マイクロアナライザ（ＥＰＭＡ）によって測定できる。

[0015] 以下、本発明の排ガス浄化触媒の各構成につき、詳細に説明する。

担体としては、アルミナ等の無機酸化物とともに、酸素貯蔵物質であるセリア-ジルコニア複合酸化物（ＣＺ）を用いる。ＣＺは、セリウム酸化物に対するジルコニウム酸化物の比率（ジルコニア／セリア）が質量比で９５／５～５／９５であると好ましい。また、添加物としてイットリウム、ランタン、プラセオジム等の希土類元素の酸化物や、マグネシウム、カルシウム等の

アルカリ土類元素の酸化物うち１種以上を含むものでもよい。ＣＺの含有量は、触媒全体の質量に対し２０～８０質量％が好ましい。

[0016] 無機酸化物としては、アルミナ、セリア、ジルコニア等のいずれか１種以上を用いることができ、特にアルミナが好適である。アルミナとしては、γ－アルミナが好適であり、イットリウム、ランタン、プラセオジム等の希土類元素をドープしたものでもよい。無機酸化物の含有量は、触媒層全体の質量に対し２０～８０質量％が好ましい。

[0017] 触媒金属としては、パラジウムとロジウムの双方を含む。触媒金属の担持量は、担体に対して０．１～２．５質量％とするのが好ましい。０．１質量％未満では十分な触媒性能が得にくく、２．５質量％を超えると経済的でなく、且つ触媒金属の凝集が起きやすくなる。

[0018] 触媒層には、上記担体及び触媒金属に加え、バリウム化合物を含むことが好ましい。ジルコニウム／セリウム比が上述の範囲であることに加え、バリウムも含む触媒であると、ＣＯ酸化力及びＮＯｘ還元力の更に高い触媒となりやすい。バリウム化合物としては、硫酸バリウム、炭酸バリウム、酸化バリウムのいずれかが好ましい。これらバリウム塩は、未使用の排ガス浄化触媒においては硫酸バリウム又は炭酸バリウムとして存在し、触媒使用後は炭酸バリウム又は酸化バリウムとして触媒層中に存在することが多い。

[0019] バリウム化合物の含有量は、触媒層中の全成分を酸化物として換算した質量に対する酸化バリウムとして換算した質量で０．１～１０質量％が好ましく、より好適には１．０～６．０質量％である。０．１質量％未満であるとバリウム化合物の添加効果が得られ難い。含有量上限は特に制限不要であるが、１０質量％以上添加しても、バリウム化合物の添加効果は、それ以上向上し難い。バリウム化合物の粒径は０．０１μｍ以上２．０μm未満が好ましい。粒径０．０１μｍ未満としても、添加効果の更なる向上は期待しにくく、触媒層中にバリウム化合物の凝集塊が形成しやすいものとなる。このような凝集塊が形成した場合、触媒層の密着性が低下する。バリウム化合物の粒径が２．０μｍ以上であると、触媒性能が向上しにくい。粒子形状は、球状

又は板状が好ましい。

[0020] 本発明の排ガス浄化触媒は、以上説明した触媒層を、セラミックハニカム、メタルハニカム、不織布等の構造体からなる支持体上に備えるものである。

[0021] 以上説明した本発明の排ガス浄化触媒を製造する方法としては、セリア－ジルコニア複合酸化物及び無機酸化物を懸濁した担体スラリーに、パラジウム塩及びロジウム塩を添加して触媒層の前駆体となる混合スラリーを調整する工程と、混合スラリーを支持体に塗布して、単層の触媒前駆体層を形成する工程と、を含み、混合スラリーを調整する工程のパラジウム塩及びロジウム塩を添加する段階の担体スラリー内に、ジルコニウム化合物を含むものとする製造方法を適用できる。

[0022] 本発明の製造方法は、触媒金属塩であるパラジウム塩及びロジウム塩を添加する段階において、担体を懸濁したスラリー内に、添加剤としてジルコニウム化合物を含むものである。本発明の製法で得られた触媒は、触媒活性の高い触媒となり、特に浄化成分（ＣＯ、ＨＣ、ＮＯｘ）の浄化率が５０％に達する温度（T_{50}）の低温化に効果が見られる。これは、パラジウム及びロジウムが、担体上で再配置しにくく、確実に担持されるためと考えられる。このように触媒金属が確実な担持状態となるのは、アルカリ溶液を用いて担持する場合のように、触媒金属が水酸化物として沈殿することを抑制でき、触媒金属がイオンとして担体に担持されるためと考えられる。そして、触媒金属が水酸化物として沈殿する場合のように、水酸化物同士の結合による触媒金属の粗大化も生じにくい。

[0023] 以下、本発明の製造方法について詳細に説明する。担体であるセリア－ジルコニア複合酸化物及び無機酸化物を水に懸濁し、担体スラリーを調製する。各担体の添加量は、得られる触媒層全体に対し無機酸化物を２０～７０質量％、セリア－ジルコニア複合酸化物を２０～７０質量％とすることが好ましい。担体スラリーを調製する際は、粉砕・混合して担体を均一かつ所定の粒度分布とすることが好ましい。粒度分布は、０．１～２０μｍにすること

が好ましい。尚、セリア－ジルコニア複合酸化物及び無機酸化物は、排ガス浄化触媒の構成として上記した種類、粒径と同様のものを適用できる。

[0024] 上記担体スラリーの調製の際、セリア-ジルコニア複合酸化物及び無機酸化物と共に、添加剤として不溶性バリウム化合物を混合してスラリー化することが好ましい。ジルコニウム化合物に加え、不溶性バリウム化合物を添加することで、更に触媒性能の高い触媒を得やすい。不溶性バリウム化合物は、触媒金属添加前であれば、担体スラリーの調製前後を問わず、いつ添加してもよいが、担体スラリー調製時に、担体であるセリア-ジルコニア複合酸化物や無機酸化物と共に添加することが好ましい。不溶性バリウム化合物は粒子状であるため、同じく粒子状の担体と共に粉砕・混合してスラリー化することで、粒度分布の均一な混合スラリーを調整しやすい。

[0025] 不溶性バリウム化合物としては、硫酸バリウム又は炭酸バリウムが好ましく、硫酸バリウムが特に好ましい。不溶性バリウム化合物の添加量は、得られる触媒層中の全成分を酸化物として換算した質量に対する酸化バリウムとして換算した質量で１．０～１０質量％が好ましい。ここで、本発明では、バリウム化合物として不溶性の化合物を適用するものである。可溶性バリウム化合物は、セリア-ジルコニア複合酸化物の表面に微分散し、酸素吸放出能を阻害する傾向がある上、偏析しやすく、触媒層中に均一に分散しにくい。一方、本発明のように不溶性バリウム化合物を適用した場合、担体スラリー中で粒子形状を維持できるため、セリア－ジルコニア複合酸化物表面で酸素吸放出能を阻害することがなく、触媒層中にバリウム成分を均一に分散させることも可能である。尚、不溶性バリウム化合物としては、排ガス浄化触媒の構成として上記した粒径と同様のものを適用できる。

[0026] そして、上記担体スラリーに触媒金属塩としてパラジウム塩及びロジウム塩を添加し、触媒層の前駆体となる混合スラリーを調整する。触媒金属塩としては、硝酸塩、酢酸塩などの一般的な水溶性の化合物を用いることができ、好ましくは硝酸塩である。各触媒金属塩の添加量は、担体に対しパラジウムを０．１～２．５質量％、ロジウムを０．１～０．５質量％の範囲にする

ことが好ましい。

[0027] ジルコニウム化合物を添加するタイミングとしては、上記した混合スラリー調整の際、パラジウム塩及びロジウム塩を添加する前が好ましい。ジルコニウム化合物は、オキシ硝酸ジルコニウム、酢酸ジルコニウム、ジルコニアゾルのいずれか１種以上が好ましく、オキシ硝酸ジルコニウムが特に好ましい。ジルコニウム化合物の添加量は、得られる触媒層中の全成分を酸化物として換算した質量に対する酸化ジルコニウムとして換算した質量で０．５～５．０質量％となるように加えるのが好ましい。この添加量であると、上述したＺｒ／Ｃｅ比の触媒を得ることが可能となり、得られた触媒における触媒金属の分散度が高く、触媒性能も高いものとなりやすい。

[0028] 本発明の製造方法では、ジルコニウム塩を添加することにより、特許文献２記載の製造方法のようにアルカリ溶液を用いることなく、触媒金属を担体上に固定化することができるため、触媒金属が水酸化物として沈殿することを抑制できる。触媒金属塩添加後の混合スラリーのｐＨは、触媒金属塩の添加量により変化する値ではあるが、本発明の実施条件では、約２．５～６．０の範囲内となることが多く、約３．０～５．０であることが特に多い。本発明によれば、触媒金属塩の添加後、アルカリ溶液を添加することなく、触媒金属を担体に確実に析出させることができる。触媒金属の析出が確実でない場合、触媒金属を添加した混合スラリーを乾燥・焼成させる工程において、触媒金属が脱落する場合があるが、本発明の製造方法で析出させた触媒金属は、乾燥・焼成等の際にも触媒金属の脱落は生じにくい。

[0029] 以上で調製する混合スラリーは、混合スラリーに対し、スラリー中の全触媒成分の固形分量が２０～５０質量％になるように調製することが好ましい。得られた混合スラリーは、支持体に塗布して単層の触媒前駆体層を形成させた後、焼成して触媒層を形成して排ガス浄化触媒を製造できる。支持体の焼成温度は４００～７００℃が好適である。混合スラリーは、支持体への塗布に際し、酢酸、水等の調整剤を用いてスラリー粘度の調整を行ってもよい。ただし、粘度調整の際にも、触媒金属の分散性を低下させる傾向となるア

ルカリ溶液の添加は避ける。混合スラリーを塗布した支持体は、焼成前に乾燥させることが好ましい。乾燥温度は９０～２００℃が好適である。

発明の効果

[0030] 本発明の排ガス浄化触媒は、複数の触媒金属の特性を利用しつつ、触媒性能の特に優れたものである。

図面の簡単な説明

[0031] [図1]第一実施形態における排ガス浄化触媒のＥＰＭＡ分析図。

発明を実施するための形態

[0032] 以下、本発明における最良の実施形態について説明する。

[0033] 第一実施形態：無機酸化物である活性アルミナ（ランタンドープγ－アルミナ）１００ｇ、セリア-ジルコニア複合酸化物（ＣｅＺｒＬａＹ、ジルコニア／セリア比が６５／３５）６０ｇと、酢酸バリウム（純度９９％以上）７．０ｇを、酢酸１．８ｇ及び純水０．１７Ｌの混合溶液中に加え、アルミナメディアミルにより粉砕及び混合して担体スラリーを調整した。ジルコニウム塩を添加する場合、この担体スラリーにオキシ硝酸ジルコニウム（純度９９．０％以上）等を添加混合し、更に硝酸パラジウム（田中貴金属工業（株）製）８．３ｇ及び硝酸ロジウム（田中貴金属工業（株）製）１．７ｇを添加混合して混合スラリーを調整した。このスラリーのｐＨは約４．４であった。当該スラリーに、酢酸、水を添加して粘度調整し、支持体（コーディエライト製モノリス、容積１Ｌ、セル数６００ｃｐｓｉ、壁厚４．３ｍｉｌ）に塗布した。以上説明した混合スラリー調整後、支持体への塗布までの段階において、アルカリ溶液は添加しなかった。９５℃で３０分乾燥後、５００℃で２時間焼成して排ガス浄化触媒を得た（試験Ｎｏ．１－２）。

[0034] 下記表１のように、バリウム塩及びジルコニウム塩を添加していない触媒（試験Ｎｏ．１－１）、ジルコニウム塩の添加量を変化させた触媒（試験Ｎｏ．１－３～１－５）、オキシ硝酸ジルコニウムに替えて酢酸ジルコニウム、水酸化ジルコニウム、ジルコニアゾルを用いた触媒（試験Ｎｏ．１－６～１－８）についても、上記と同様の方法で製造した。また、オキシ硝酸ジル

コニウムを含むとともに、バリウム塩として、酢酸バリウムに替えて硫酸バリウムを用いた触媒（試験Ｎｏ．１－９）も製造した。

[0035] [表1]

試験No.	Ｂａ塩		Ｚｒ塩	
	種類	添加量※/wt%	種類	添加量※/wt%
1-1	添加せず		添加せず	
1-2	酢酸塩	2.1	添加せず	
1-3	添加せず	-	オキシ硝酸塩	1.1
1-4				2.8
1-5		-		4.1
1-6		-	酢酸塩	1.1
1-7		-	水酸化物	
1-8		-	ゾル	
1-9	硫酸塩	2.8	オキシ硝酸塩	2.8

※Ba塩及びZr塩の添加量は、酸化物換算した割合とした。

[0036] 上記で得られた触媒について、触媒層中のジルコニウム／セリウム濃度比を分析し、触媒金属の担体への担持状態も確認した。また、触媒性能として、ＣＯ、ＮＯ、ＨＣの排ガス浄化能力を評価した。

[0037] 上記試験Ｎｏ．１－３～１－５の触媒について、電子線マイクロアナライザ（ＥＰＭＡ）を用いて触媒層中のジルコニウム／セリウム濃度比を分析した。電子線照射条件は加速電圧２０ｋＶ、照射電流１．０×１０$^{-8}$Ａとし、支持体中心付近から触媒層表層に向かって０．２μｍ毎に、触媒層に対する電子線の照射位置を移動させて線分析を行った。触媒層表層から支持体側に５～１０μｍの深さの測定位置におけるジルコニウム／セリウム濃度比の平均（X_1）と、支持体と触媒層の界面から表層側に５～１０μｍの深さの測定

位置におけるジルコニウム／セリウム濃度比の平均（X_2）を求めた。本試験では、ＺｒのＸ線強度が１０以下になる測定位置を触媒層の最表面とした。得られた表層側ジルコニウム／セリウム比（X_1）と支持体側ジルコニウム／セリウム比（X_2）との比を求め、触媒層表層側と支持体側のジルコニウム濃度比（X_1／X_2）とした。Ｎｏ．１－５についてのＥＰＭＡ測定結果を図１に示す。

[0038] [表2]

試験 No.	Zr 塩		X_1 (表面付近 Zr/Ce 比)	X_2 (界面付近 Zr/Ce 比)	X_1／X_2
	種類	添加量※ /wt%			
1-3	オキシ硝酸Zr	1.1wt%	1.2	1.0	1.2
1-4		2.8wt%	1.5	1.2	1.3
1-5		4.1wt%	2.8	1.2	2.3

※Zr塩の添加量は、酸化物換算した割合とした。

[0039] 図１、表２より、Ｚｒ塩を添加して製造した触媒は、触媒層表層付近のＺｒ／Ｃｅが、支持体との界面付近よりも高いことを確認できた。

[0040] 次に、Ｂａ塩及びＺｒ塩の添加有無による、触媒金属の担体に対する担持状態を確認した。この確認試験には、試験Ｎｏ．１－１、１－２、１－９の各触媒を製造する工程において、触媒金属塩添加後の混合スラリーを用いた。具体的には、硝酸パラジウム及び硝酸ロジウム添加後の混合スラリーを遠心分離後、フィルター濾過して得た上澄み液について、液中に含まれる貴金属（Ｐｄ及びＲｈ）の濃度を高周波誘導結合プラズマ法（ＩＣＰ）により分析した。上澄み液中の貴金属濃度から、スラリーに添加した貴金属のうち無機酸化物担体上に固定された割合を求めた。

[0041] 上記の結果、ジルコニウム塩及びバリウム塩を添加しなかった触媒（試験Ｎｏ．１－１）の製造工程における混合スラリーでは、担体に固定化されたパラジウム及びロジウムの割合は８７％であった。これに対し、バリウム塩を添加した触媒（試験Ｎｏ．１－２）では、固定化されたパラジウム及びロジウムの割合は７０％であった。また、ジルコニウム塩及びバリウム塩の双方を添加した触媒（試験Ｎｏ．１－９）では、ほぼ１００％のパラジウム及びロジウムが固定化されていた。

[0042] そして、以上の試験Ｎｏ．１－１～１－９の触媒について、排ガス浄化性能（T_{50}）を評価した。性能評価には支持体から円筒状にコア抜きされた触媒を用いた。コア抜きされた触媒は性能評価の前に雰囲気炉を用いて９００℃、１０ｈの劣化処理を行った。性能評価の反応ガスはエンジン排ガスを模擬する為、Ｒｉｃｈガスとして、CO_2 １０％，ＣＯ ０．７７％，H_2 ０．２％，C_3H_8 １００ｐｐｍ，C_3H_6 ３００ｐｐｍ，ＮＯ ８００ｐｐｍ，O_2 ０．４％，H_2O １０．０％を用い、Ｌｅａｎガスとして、CO_2 １０％，ＣＯ ０．７７％，H_2 ０．２％，C_3H_8 １００ｐｐｍ，C_3H_6 ３００ｐｐｍ，ＮＯ ８００ｐｐｍ，O_2 ０．４％，H_2O １０．０％を用いた。いずれの雰囲気ガスも残部はN_2とした。触媒へ供給する反応ガスは空間速度（ＳＶ）９０，０００h^{-1}で、Ｒｉｃｈ／Ｌｅａｎを１秒毎に連続的に切替えた。触媒入口温度を１００～６００℃まで４０℃／分で温度上昇させる昇温反応試験において、触媒入口と出口の反応ガス組成を分析し、一酸化炭素、炭化水素、窒素酸化物の浄化率を計測した。浄化率が５０％に達する温度をT_{50}として浄化能力を評価した。T_{50}が低い程、触媒の浄化能力が高いことが示される。

[0043]

[表3]

試験No.	Ba塩		Zr塩		触媒活性 T_{50}		
	種類	添加量※/wt%	種類	添加量※/wt%	CO	NO	HC
1-1	添加せず		添加せず		287	292	320
1-2	酢酸塩	2.1	添加せず		282	284	302
1-3	添加せず	-	オキシ硝酸塩	1.1	252	252	283
1-4				2.8	263	261	298
1-5		-		4.1	264	263	296
1-6		-	酢酸塩	1.1	267	272	291
1-7		-	水酸化物		286	290	308
1-8		-	ゾル		250	253	274
1-9	硫酸塩	2.8	オキシ硝酸塩	2.8	248	245	280

※Ba塩及びZr塩の添加量wt%は、酸化物換算した割合とした。

[0044] 以上より、ジルコニウム塩を含む触媒（試験Ｎｏ．１－３～１－９）は、T_{50}が低く、ＣＯ、ＮＯ、ＨＣのいずれの浄化性能においても触媒活性の高いことが示された。また、バリウム及びジルコニアの双方を含む（試験Ｎｏ．１－９）と、T_{50}が特に低く、良好な触媒活性を示した。

[0045] 以上より、ジルコニウム塩を添加した触媒は、ジルコニウム塩を添加しなかった触媒と比べ、担体に固定化された触媒金属の量が多く、触媒活性が良好であった。バリウム及びジルコニアの双方を添加した触媒では、用いた触媒金属のほとんどが固定化され、触媒活性も特に高かった。

[0046] 第二実施形態：下記表４に示す粒径の硫酸バリウムを用いて触媒を製造した。その他の製造条件、性能評価は、第一実施形態と同様の方法で行った。

[0047]

[表4]

試験No.	硫酸Ba		Zr塩		触媒活性T_{50}		
	粒径/μm	添加量※/wt%	種類	添加量※/wt%	CO	NO	HC
2-1	0.01	2.8	オキシ硝酸Zr	1.1	246	245	277
2-2	0.06				245	244	272
2-3	0.5				248	245	280
2-4	0.7				246	244	275
2-5	2.0				253	253	290

※Ba塩及びZr塩の添加量wt%は、酸化物換算した割合とした。

[0048] 以上より、バリウム化合物の粒径０．０１μｍ以上２μｍ未満において、T_{50}が特に低く、良好な触媒活性が示された。

[0049] 第三実施形態：ＣＯ吸着法により、触媒層における触媒金属の分散度を評価した。また、劣化処理を行った触媒についても評価した。

[0050] 下記表５に示すバリウム塩及びジルコニウム塩を用いて触媒を製造した。試験Ｎｏ．３－１は、担体スラリーに硝酸パラジウム及び硝酸ロジウムを添加した後、アルカリ溶液としてＴＥＡＨを添加しｐＨを７．０に上昇させた。試験Ｎｏ．３－３～３－５の触媒については、触媒製造後、９５０℃、１０ｈ劣化処理を行った。その他の触媒製造条件は、第一実施形態と同様として触媒を製造した。

[0051] 以上で得られた触媒について、触媒金属の単位分散度及び平均粒子径をＣＯパルス吸着法により測定した。具体的には、触媒を酸素雰囲気中、４００℃で１５分保持し、次いで水素雰囲気中でも、４００℃で１５分保持し、さらにヘリウム雰囲気で５０℃まで冷却した後、ＣＯパルス法によりＣＯ吸着

量を測定した。この測定により、触媒層表面に露出した触媒金属の原子数を測定できる。そして、単位分散度は、担体に担持された触媒金属の量のうち、触媒層表面に露出している量の割合（％）を示すものであり、ＣＯ吸着量より算出した。単位分散度が大きいほど、触媒層表面において触媒金属の露出した部分の表面積が大きいため、性能の良好な触媒となりやすい。また、平均粒子径は、ＣＯ吸着量より算出した触媒金属の表面積より、触媒金属の形状を球状と仮定して算出した。

[0052] [表5]

試験No.	Ba塩		Zr塩		劣化処理	単位分散度/%	平均粒子径/nm
	種類	添加量※2/wt%	種類	添加量※2/wt%			
3-1※1	酢酸塩	1.4	添加せず		なし	26	4.3
3-2	硫酸塩	2.7	オキシ硝酸塩	1.1		69	1.6
3-3	酢酸塩	1.4	添加せず		950℃ 10h	N.D.※3	N.D.※3
3-4	添加せず		オキシ硝酸塩	1.1		1.3	87
3-5	硫酸塩	2.7				1.5	74

※１：アルカリ溶液（TEAH）でのｐＨ調整を行った。
※２：Ba塩及びZr塩の添加量wt%は、酸化物換算した割合とした。
※３：試験No.3-3では、触媒金属の凝集が著しく、ＣＯパルス法による
ＣＯ吸着量が極端に少なかったために検出できなかった。

[0053] 劣化処理をしていない触媒（試験Ｎｏ．３－１、３－２）についてみると、ジルコニウム塩を添加し、アルカリ溶液を用いなかった触媒（試験Ｎｏ．３－２）は、アルカリ溶液でｐＨを調整した触媒（試験Ｎｏ．３－１）に比べ、触媒金属の単位分散度が高く、平均粒子径も小さなものであった。アルカリ溶液を添加した触媒では、触媒金属が水酸化物として沈降したため、触媒金属が大粒径化したものと考えられる。

[0054] ９００℃で１０時間劣化処理を行った触媒（試験Ｎｏ．３－３～３－５）では、ジルコニウム塩を添加していない触媒（試験Ｎｏ．３－３）において、触媒金属の大規模な凝集がみられ、ＣＯパルス法での分散度及び粒子径の

算出が行えなかった。これに対し、ジルコニウム塩を添加した触媒（試験Ｎｏ．３－４、３－５）は、劣化処理をしていない触媒と比べ、分散度の低下と粒子径の増大がみられたものの、ジルコニウム塩を添加していない触媒と比べ、触媒金属の凝集は抑制されていることが示された。このことから、ジルコニウム塩を添加した触媒では、触媒の使用等により触媒が劣化した場合にも、触媒金属の凝集を抑制する効果が期待できる。

産業上の利用可能性

[0055] 本発明によれば、排ガス浄化触媒として触媒性能が高く、製造コストも安い触媒を提供することが可能となる。本発明の排ガス浄化触媒は、特に三元触媒として好適である。

請求の範囲

[請求項1] 支持体上に、単一の触媒層が形成されてなる排ガス浄化触媒であって、

前記触媒層は、アルミナ、セリア、ジルコニアの少なくともいずれかよりなる無機酸化物と、セリア－ジルコニア複合酸化物とを混合してなる担体に、パラジウム及びロジウムが担持されたものであり、

更に、前記触媒層の表面におけるジルコニウム濃度（S_{Zr}）とセリウム濃度（S_{Ce}）との比（S_{Zr}/S_{Ce}）が、触媒層の支持体との界面におけるジルコニウム濃度（C_{Zr}）とセリウム濃度（C_{Ce}）との比（C_{Zr}/C_{Ce}）に対して１．０５～６．０である排ガス浄化触媒。

[請求項2] 触媒層は、更に、バリウム化合物を含む請求項１記載の排ガス浄化触媒。

[請求項3] バリウム化合物は、硫酸バリウム、炭酸バリウム、酸化バリウムのいずれかからなる請求項２に記載の排ガス浄化触媒。

[請求項4] バリウム化合物は、粒径０．０１μｍ以上２．０μm未満である請求項２又は請求項３記載の排ガス浄化触媒。

[請求項5] 請求項１～請求項４のいずれかに記載の排ガス浄化触媒の製造方法であって、

無機酸化物とセリア－ジルコニア複合酸化物とを懸濁した担体スラリーに、パラジウム塩及びロジウム塩を添加して触媒層の前駆体となる混合スラリーを調整する工程と、

前記混合スラリーを支持体に塗布して、単層の触媒前駆体層を形成する工程と、を含み、

前記混合スラリーを調整する工程のパラジウム塩及びロジウム塩を添加する段階の担体スラリー内に、ジルコニウム化合物を含むものとする排ガス浄化触媒の製造方法。

[請求項6] 混合スラリーを調整する工程のパラジウム塩及びロジウム塩を添加

する段階の担体スラリー内に、不溶性バリウム化合物を更に含む請求項５記載の製造方法。

[請求項7] 不溶性バリウム化合物は、硫酸バリウム又は炭酸バリウムである請求項６に記載の製造方法。

[請求項8] 不溶性バリウム化合物の添加量は、触媒層中の全成分を酸化物として換算した質量に対する酸化バリウムとして換算した質量で１．０～１０質量%である請求項６又は請求項７に記載の製造方法。

[請求項9] ジルコニウム化合物は、オキシ硝酸ジルコニウム、酢酸ジルコニウム、ジルコニアゾルのいずれか１種以上である請求項５～請求項８のいずれかに記載の製造方法。

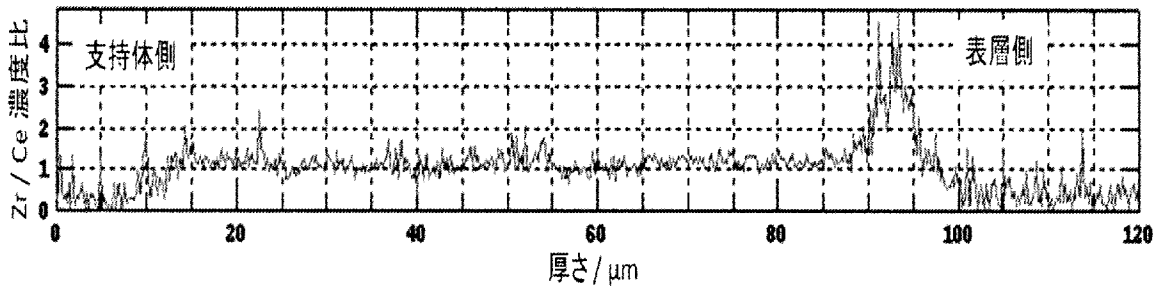
[請求項10] ジルコニウム化合物の添加量は、触媒層中の全成分を酸化物として換算した質量に対する酸化ジルコニウムとして換算した質量で０．５～５．０質量%である請求項５～請求項９のいずれかに記載の製造方法。

[請求項11] 不溶性バリウム化合物を、セリア－ジルコニア複合酸化物及び無機酸化物と共に混合した後にスラリー化して担体スラリーを調整する請求項６～請求項１０のいずれかに記載の製造方法。

[請求項12] ジルコニウム化合物の添加は、セリア－ジルコニア複合酸化物及び無機酸化物を混合し、スラリー化して担体スラリーを調整後、パラジウム塩及びロジウム塩の添加前に行う請求項５～請求項１１のいずれかに記載の製造方法。

[請求項13] 触媒前駆体層の形成工程後、支持体を４００～７００℃で焼成して触媒層を形成する請求項５～請求項１２のいずれかに記載の製造方法。

[図1]



※「厚さ」は、支持体中心付近を０μｍとして触媒層表面までの触媒深さ方向の測定位置を示している。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2014/081205

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
B01J23/63(2006.01)i, *B01D53/94*(2006.01)i, *B01J37/02*(2006.01)i, *F01N3/10*(2006.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
B01J23/63, B01D53/94, B01J37/02, F01N3/10

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2015
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2015	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2015

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.
Y	WO 2009/116468 A1 (ICT Co., Ltd.), 24 September 2009 (24.09.2009), claims; paragraphs [0028], [0029]; example 8; comparative example 5 & US 2011/0027155 A1 & EP 2255875 A1 & CN 101977682 A & KR 10-2010-0134605 A & RU 2010135263 A	1-13
Y	JP 64-58347 A (Nippon Engelhard Ltd.), 06 March 1989 (06.03.1989), claims; page 3, upper right column, the last line to page 3, lower left column, line 5; page 4, lower left column, line 11 to page 4, lower right column, line 19; examples & US 4965243 A & EP 305119 A2 & DE 3850827 C & KR 10-1996-0012558 B	1-13

☒ 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	Date of mailing of the international search report
09 February 2015 (09.02.15)	24 February 2015 (24.02.15)
Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3,Kasumigaseki,Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915,Japan	Authorized officer Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 2009)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2014/081205

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 11-151439 A (Daihatsu Motor Co., Ltd.), 08 June 1999 (08.06.1999), claims; paragraph [0018]; examples & EP 1053779 A1 & DE 69935710 D	3,4,6-8,11
A	JP 9-131530 A (ICT Co., Ltd.), 20 May 1997 (20.05.1997), claims; examples (Family: none)	1-13
A	JP 2006-263583 A (Mazda Motor Corp.), 05 October 2006 (05.10.2006), claims; examples & US 2006/0217263 A1 & EP 1704910 A2	1-13
A	WO 1990/014888 A1 (N.E. Chemcat Corp.), 13 December 1990 (13.12.1990), claims; examples & US 5147842 A & US 5200384 A & EP 428753 A1 & EP 428752 A1 & WO 1990/014887 A1 & DE 69012059 C & DE 69018571 C	1-13
A	JP 2003-526493 A (Engelhard Corp.), 09 September 2003 (09.09.2003), paragraphs [0076] to [0079] & US 2001/0027165 A1 & US 2002/0128151 A1 & US 2003/0165414 A1 & US 2004/0009106 A1 & US 2004/0038819 A1 & US 2005/0163677 A1 & EP 1082169 A & WO 1999/056853 A1 & DE 69936777 D & CN 1302221 A & CN 101239331 A & KR 10-0670875 B1	1-13

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１４／０８１２０５

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, B01J37/02(2006.01)i, F01N3/10(2006.01)i

Ｂ．　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　B01J23/63, B01D53/94, B01J37/02, F01N3/10

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０１５年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１５年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１５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
Y	WO 2009/116468 A1（株式会社アイシーティー）2009.09.24, 請求の範囲、［００２８］、［００２９］、実施例８、比較例５ & US 2011/0027155 A1 & EP 2255875 A1 & CN 101977682 A & KR 10-2010-0134605 A & RU 2010135263 A	1-13
Y	JP 64-58347 A（日本エンゲルハルド株式会社）1989.03.06, 特許請求の範囲、３ページ右上欄最下行～３ページ左下欄５行、４ページ左下欄１１行～４ページ右下欄１９行、実施例 & US 4965243 A & EP 305119 A2 & DE 3850827 C & KR 10-1996-0012558 B	1-13

☑　Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。　　☐　パテントファミリーに関する別紙を参照。

＊　引用文献のカテゴリー
「Ａ」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「Ｅ」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「Ｌ」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「Ｏ」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「Ｐ」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
「Ｔ」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「Ｘ」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Ｙ」特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「＆」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
０９．０２．２０１５	２４．０２．２０１５

国際調査機関の名称及びあて先	特許庁審査官（権限のある職員）	
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ） 郵便番号１００－８９１５ 東京都千代田区霞が関三丁目４番３号	山口　俊樹	４Ｇ　５０７７
	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
Y	JP 11-151439 A（ダイハツ工業株式会社）1999.06.08, 特許請求の範囲、［００１８］、実施例 & EP 1053779 A1 & DE 69935710 D	3,4,6-8,11
A	JP 9-131530 A（株式会社アイシーティー）1997.05.20, 特許請求の範囲、実施例（ファミリーなし）	1-13
A	JP 2006-263583 A（マツダ株式会社）2006.10.05, 特許請求の範囲、実施例 & US 2006/0217263 A1 & EP 1704910 A2	1-13
A	WO 1990/014888 A1（エヌ・イーケムキャット株式会社）1990.12.13, 請求の範囲、実施例 & US 5147842 A & US 5200384 A & EP 428753 A1 & EP 428752 A1 & WO 1990/014887 A1 & DE 69012059 C & DE 69018571 C	1-13
A	JP 2003-526493 A（エンゲルハード・コーポレーション）2003.09.09, ［００７６］～［００７９］ & US 2001/0027165 A1 & US 2002/0128151 A1 & US 2003/0165414 A1 & US 2004/0009106 A1 & US 2004/0038819 A1 & US 2005/0163677 A1 & EP 1082169 A & WO 1999/056853 A1 & DE 69936777 D & CN 1302221 A & CN 101239331 A & KR 10-0670875 B1	1-13