

(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
2010 年 6 月 24 日(24.06.2010)

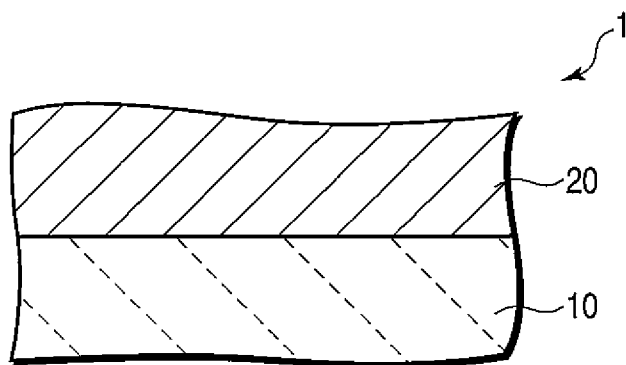
(10) 国際公開番号
WO 2010/071205 A1

- (51) 国際特許分類:
B01J 23/58 (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/JP2009/071172
- (22) 国際出願日: 2009 年 12 月 18 日(18.12.2009)
- (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 2008-324265 2008 年 12 月 19 日(19.12.2008) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社 キャタラー (CATALER CORPORATION) [JP/JP]; 〒4371492 静岡県掛川市千浜 7 8 0 0 番地 Shizuoka (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてののみ): 松枝 悟司 (MATSUEDA, Satoshi) [JP/JP]. 平井 章雅 (HIRAI, Akimasa) [JP/JP]. 滝 健一 (TAKI, Kenichi) [JP/JP]. 成田 慶一 (NARITA, Keiichi) [JP/JP]. 藪崎 祐司 (YABUZAKI, Yuji) [JP/JP]. 落合 大輔 (OCHIAI, Daisuke) [JP/JP].
- (74) 代理人: 鈴江 武彦, 外 (SUZUYE, Takehiko et al.); 〒1050001 東京都港区虎ノ門 1 丁目 1 2 番 9 号 鈴榮特許総合事務所内 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, 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, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (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, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: CATALYST FOR PURIFICATION OF EXHAUST GAS

(54) 発明の名称: 排ガス浄化用触媒

[図1]



(57) Abstract: Disclosed is a technique for achieving excellent exhaust gas purification performance. Specifically disclosed is a catalyst (1) for use in the purification of an exhaust gas. The catalyst (1) comprises: a support (10); and a catalyst layer (20) which is formed on the support (10) and comprises palladium and/or platinum and an alumina doped with an alkali earth metal element. The catalyst (1) has a correlation coefficient $\rho_{Al,AE}$ given by the equation (1) of 0.75 or greater.

(57) 要約: 優れた排ガス浄化性能を達成可能とする技術を提供する。本発明に係る排ガス浄化用触媒 (1) は、基材 (10) と、基材 (10) 上に形成され、パラジウム及び/又は白金と、アルカリ土類金属元素がドーブされたアルミナとを含んだ触媒層 (20) とを備えている。この排ガス浄化用触媒 (1) は、下式により与えられる相関係数 $\rho_{Al,AE}$ が 0.75 以上である。

$$\rho_{Al,AE} = \frac{C_{Al,AE}}{\sigma_{Al}\sigma_{AE}} \dots (1)$$

明 細 書

発明の名称： 排ガス浄化用触媒

技術分野

[0001] 本発明は、排ガス浄化用触媒に関する。

背景技術

[0002] 近年、自動車等に対する排ガス規制が強化されてきている。そのため、これに対応すべく、排ガス中の炭化水素（HC）、一酸化炭素（CO）及び窒素酸化物（NO_x）等を浄化するための種々の排ガス浄化用触媒が開発されている。

[0003] 排ガス浄化用触媒の多くは、触媒金属として、パラジウム及び／又は白金を含んでいる。パラジウム及び／又は白金は、HC及びCOの酸化反応並びにNO_xの還元反応を促進させる役割を担っている。

[0004] ところが、パラジウム及び白金には、排ガス中のHCによる被毒を受け易いという問題点がある。パラジウム及び／又は白金がHCにより被毒されると、これら貴金属上におけるNO_x還元反応が生じ難くなる。それゆえ、パラジウム及び／又は白金を含んだ触媒では、特に排ガス中のHC濃度が高いリッチ雰囲気下において、NO_x浄化率が不十分となることがある。

[0005] そこで、これを抑止すべく、これら貴金属を含んだ触媒に、アルカリ土類金属元素の塩を添加する技術が提案されている（例えば、特許文献1参照）。このような構成を採用すると、アルカリ土類金属元素の作用によってパラジウム及び白金のHCによる被毒が抑制され、NO_x浄化率などの排ガス浄化性能をある程度向上させることができる。

[0006] しかしながら、排ガス浄化用触媒の排ガス浄化性能については、更なる改良の余地がある。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：特開平11-207183号公報

発明の概要

[0008] 本発明の目的は、優れた排ガス浄化性能を達成可能とする技術を提供することにある。

[0009] 本発明の第1側面によると、基材と、前記基材上に形成され、パラジウム及び／又は白金と、アルカリ土類金属元素がドーピングされたアルミナとを含み、下記式(1)により与えられる相関係数 $\rho_{Al,AE}$ が0.75以上である第1触媒層とを具備した排ガス浄化用触媒が提供される。

[数1]

$$\rho_{Al,AE} = \frac{C_{Al,AE}}{\sigma_{Al}\sigma_{AE}} \quad \dots(1)$$

[0010] 前記式(1)中、 $C_{Al,AE}$ 、 σ_{Al} 及び σ_{AE} は、それぞれ、下記式(2)、(3)及び(4)により表される。

[数2]

$$C_{Al,AE} = \frac{1}{350} \sum_{i=1}^{350} (I_{Al,i} - I_{Al,av})(I_{AE,i} - I_{AE,av}) \quad \dots(2)$$

[数3]

$$\sigma_{Al} = \sqrt{\frac{1}{350} \sum_{i=1}^{350} (I_{Al,i} - I_{Al,av})^2} \quad \dots(3)$$

[数4]

$$\sigma_{AE} = \sqrt{\frac{1}{350} \sum_{i=1}^{350} (I_{AE,i} - I_{AE,av})^2} \quad \dots(4)$$

[0011] 前記式(2)乃至(4)中、 i は1乃至350の自然数であり、 $I_{Al,i}$ は、前記第1触媒層を厚み方向に350等分して得られる350個の点のうち i 番目の点において、電子線マイクロアナライザを用いて測定したアルミニウムの特性X線強度であり、 $I_{Al,av}$ は、下記式(5)により与えられる前記 $I_{Al,i}$

の相加平均値である。

[数5]

$$I_{Al,av} = \frac{1}{350} \sum_{i=1}^{350} I_{Al,i} \quad \cdots (5)$$

[0012] また、 $I_{AE,i}$ は、前記 i 番目の点において、前記電子線マイクロアナライザを用いて測定した前記アルカリ土類金属元素の特性X線強度であり、 $I_{AE,av}$ は、下記式（6）により与えられる前記 $I_{AE,i}$ の相加平均値である。

[数6]

$$I_{AE,av} = \frac{1}{350} \sum_{i=1}^{350} I_{AE,i} \quad \cdots (6)$$

[0013] 本発明の第2側面によると、基材と、パラジウム及び／又は白金と、アルカリ土類金属元素がドーブされたアルミナとを含んだスラリーを前記基材上に塗布することにより得られる触媒層とを具備した排ガス浄化用触媒が提供される。

図面の簡単な説明

[0014] [図1]本発明の第1態様に係る排ガス浄化用触媒を概略的に示す断面図。
 [図2]本発明の第2態様に係る排ガス浄化用触媒を概略的に示す断面図。
 [図3]本発明の第3態様に係る排ガス浄化用触媒を概略的に示す断面図。
 [図4]基材の単位容積当りのバリウムの量と NO_x 排出量との関係の一例を示すグラフ。

発明を実施するための形態

[0015] 以下、本発明の態様について、図面を参照しながら説明する。なお、全ての図面を通じて同様又は類似した機能を発揮する構成要素には同一の参照符号を付し、重複する説明は省略する。また、ここで「複合酸化物」とは、複数の酸化物が単に物理的に混合されたものではなく、複数の酸化物が固溶体を形成しているものを意味することとする。そして、「アルカリ土類金属」には、ベリリウム及びマグネシウムが含まれるものとする。

[0016] 図 1 は、本発明の第 1 態様に係る排ガス浄化用触媒を概略的に示す断面図である。

この排ガス浄化用触媒 1 は、基材 10 と、基材 10 上に形成された触媒層 20 とを備えている。

[0017] 基材 10 としては、例えば、モノリスハニカム型の基材を使用する。典型的には、基材は、コーゼライトなどのセラミックス製である。

[0018] 触媒層 20 は、パラジウム及び／又は白金と、アルカリ土類金属元素がドーピングされたアルミナとを含んでいる。

パラジウム及び／又は白金は、典型的には、アルカリ土類金属元素がドーピングされたアルミナ上に担持されている。このパラジウム及び／又は白金は、HC 及び CO の酸化反応並びに NO_x の還元反応を触媒する役割を担っている。

[0019] アルカリ土類金属元素がドーピングされたアルミナは、アルカリ土類金属元素が各アルミナ粒子の内部に位置した構造を備えている。これらアルカリ土類金属元素は、アルミナの結晶格子を構成している原子の一部を置換していてもよく、これら原子間の空隙に位置していてもよい。また、アルカリ土類金属元素の一部がアルミナの結晶格子を構成している原子の一部を置換していると共に、アルカリ土類金属元素の他の一部がこれら原子間の空隙に位置していてもよい。

[0020] アルミナにドーピングされたアルカリ土類金属元素は、パラジウム及び／又は白金の HC 被毒を抑制する役割を担っている。このアルカリ土類金属元素としては、例えば、バリウム、カルシウム、ストロンチウム又はこれらの 2 以上の組み合わせを使用する。

[0021] ここで、触媒層 20 の材料としてアルミナとアルカリ土類金属元素の塩との混合物を使用した場合、アルミナ上に担持されたパラジウム及び／又は白金とアルカリ土類金属元素との接触は、比較的生じ難い。即ち、アルカリ土類金属元素の一部は上記パラジウム及び／又は白金と接触するものの、アルカリ土類金属元素の他の一部は上記パラジウム及び／又は白金と接触しない

。そして、パラジウム及び／又は白金と接触しないアルカリ土類金属元素は、パラジウム及び／又は白金のHC被毒の抑制に寄与しない。それゆえ、このようなアルカリ土類金属元素が多く存在する場合には、触媒の排ガス浄化性能を向上させることが困難となる場合がある。

[0022] これに対し、アルカリ土類金属元素がドーピングされたアルミナを使用した場合、アルミナの構造中に、アルカリ土類金属元素を高い均一性で分布させることができる。この場合、アルミナにドーピングされたアルカリ土類金属元素と、アルミナ上に担持されたパラジウム及び／又は白金とは、互いに近接して存在している。即ち、この場合、アルミナとアルカリ土類金属元素の塩との混合物を使用する場合と比較して、アルカリ土類金属元素とパラジウム及び／又は白金との接触が生じ易い。それゆえ、この場合、パラジウム及び／又は白金のHC被毒を、より効率的に抑制することが可能となる。従って、このような構成を採用することにより、特に優れた排ガス浄化性能を達成し得る。

[0023] 触媒層20におけるアルカリ土類金属元素の分布の均一性は、以下のようにして評価する。

まず、触媒層20の表面と触媒層20の基材10側の面との間を350等分して得られる350個の面を考える。そして、これら350個の面と触媒層20の主面に垂直な直線との350個の交点を考える。以下、これら350個の交点を、点 P_i ($i = 1, 2, \dots, 350$; 以下同様)と呼ぶ。

[0024] 次に、これら350個の点 P_i の各々において、電子線マイクロアナライザ (EPMA) を用いて、アルミニウムに対応した特性X線強度 $I_{Al,i}$ と、アルカリ土類金属元素に対応した特性X線強度 $I_{AE,i}$ とを測定する。そして、これら測定値に基づいて、下記式(1)により与えられる相関係数 $\rho_{Al,AE}$ を求める。

[数7]

$$\rho_{Al,AE} = \frac{C_{Al,AE}}{\sigma_{Al}\sigma_{AE}} \dots (1)$$

[0025] 上記式（１）において、 $C_{Al,AE}$ は強度 $I_{Al,i}$ と強度 $I_{AE,i}$ との共分散であり、 σ_{Al} は強度 $I_{Al,i}$ の標準偏差であり、 σ_{AE} は強度 $I_{AE,i}$ の標準偏差である。共分散 $C_{Al,AE}$ 並びに標準偏差 σ_{Al} 及び σ_{AE} は、それぞれ、下記式（２）乃至（４）により与えられる。

[数8]

$$C_{Al,AE} = \frac{1}{350} \sum_{i=1}^{350} (I_{Al,i} - I_{Al,av})(I_{AE,i} - I_{AE,av}) \quad \cdots(2)$$

[数9]

$$\sigma_{Al} = \sqrt{\frac{1}{350} \sum_{i=1}^{350} (I_{Al,i} - I_{Al,av})^2} \quad \cdots(3)$$

[数10]

$$\sigma_{AE} = \sqrt{\frac{1}{350} \sum_{i=1}^{350} (I_{AE,i} - I_{AE,av})^2} \quad \cdots(4)$$

[0026] 上記各式において、 $I_{Al,av}$ は、下記式（５）により与えられる強度 $I_{Al,i}$ の相加平均値であり、 $I_{AE,av}$ は、下記式（６）により与えられる強度 $I_{AE,i}$ の相加平均値である。

[数11]

$$I_{Al,av} = \frac{1}{350} \sum_{i=1}^{350} I_{Al,i} \quad \cdots(5)$$

[数12]

$$I_{AE,av} = \frac{1}{350} \sum_{i=1}^{350} I_{AE,i} \quad \cdots(6)$$

[0027] 式（１）により表される相関係数 $\rho_{Al,AE}$ は、触媒層 20 におけるアルミニウムの分布とアルカリ土類金属元素の分布との相関を表す指標となる。即ち、

アルカリ土類金属元素が触媒層 20 において比較的均一に分布している場合、この相関係数 $\rho_{Al, AE}$ は、1 以下の大きな正の値となる。他方、アルカリ土類金属元素が触媒層 20 において比較的不均一に分布している場合、この相関係数 $\rho_{Al, AE}$ は、0 に近い小さな値となる。

[0028] このように、相関係数 $\rho_{Al, AE}$ を用いると、触媒層 20 におけるアルカリ土類金属元素の分布の均一性を評価することができる。排ガス浄化用触媒 1 では、触媒層 20 の相関係数 $\rho_{Al, AE}$ は、0.75 以上であり、典型的には 0.79 以上である。

[0029] 触媒層 20 は、酸素貯蔵材を更に含んでいてもよい。この酸素貯蔵材としては、例えば、セリウム酸化物、ジルコニウム酸化物又はこれらの複合酸化物を使用する。或いは、酸素貯蔵材として、プラセオジウム酸化物、ランタン酸化物及びイットリウム酸化物などの希土類酸化物、酸化鉄及び酸化マンガンなどの遷移金属酸化物、又はこれらの複合酸化物を使用してもよい。或いは、酸素貯蔵材として、上記化合物の混合物又は複合酸化物を使用してもよい。典型的には、酸素貯蔵材として、セリウム酸化物とジルコニウム酸化物との複合酸化物、セリウム酸化物とジルコニウム酸化物とランタン酸化物との複合酸化物、又は、セリウム酸化物とジルコニウム酸化物とランタン酸化物とイットリウム酸化物との複合酸化物を使用する。

[0030] 触媒層 20 は、希土類元素を更に含んでいてもよい。希土類元素は、排ガス浄化用触媒 1 の HC 浄化性能を低下させることなく、その NO_x 浄化性能を向上させる機能を有している。この希土類元素としては、例えば、ネオジム、ランタン、プラセオジウム又はイットリウムを使用することができる。

[0031] 触媒層 20 は、ゼオライトを更に含んでいてもよい。ゼオライトは、高い比表面積を有し、排ガス中の HC を吸着する性能に優れている。従って、ゼオライトを含有させることにより、排ガス浄化用触媒 1 の HC 浄化性能を更に向上させることができる。

[0032] 触媒層 20 は、バインダを更に含んでいてもよい。バインダは、触媒層 20 を構成している複数の粒子間の結合をより強固にして触媒の耐久性を向上

させる役割を担っている。バインダとしては、例えば、アルミナゾル、チタニアゾル又はシリカゾルを使用する。

[0033] 排ガス浄化用触媒 1 では、基材 10 の単位容積当りのアルカリ土類金属元素の含有量は、例えば 0.1 g/L 乃至 80 g/L の範囲内とし、典型的には 1 g/L 乃至 40 g/L の範囲内とする。この含有量を 0.1 g/L より少なくすると、アルカリ土類金属元素によるパラジウム及び／又は白金の HC 被毒の抑制が不十分となることがある。この含有量を 80 g/L より多くすると、触媒層 20 の耐熱性が低下し、パラジウム及び／又は白金の凝集が生じ易くなる可能性がある。

[0034] 排ガス浄化用触媒 1 では、アルカリ土類金属元素のドーピング量は、アルカリ土類金属元素がドーピングされたアルミナの質量を基準として、例えば 0.1 質量% 乃至 20 質量% の範囲内とし、典型的には 1 質量% 乃至 10 質量% の範囲内とする。このドーピング量を 0.1 質量% より少なくすると、アルカリ土類金属元素によるパラジウム及び／又は白金の HC 被毒の抑制が不十分となることがある。このドーピング量を 20 質量% より多くすると、アルカリ土類金属元素がドーピングされたアルミナの耐熱性が低下し、パラジウム及び／又は白金の凝集が生じ易くなる可能性がある。

[0035] また、排ガス浄化用触媒 1 では、触媒層 20 におけるパラジウム及び／又は白金の含有量に対するアルカリ土類金属元素の含有量の質量比は、例えば 0.1 乃至 80 の範囲内とし、典型的には 0.5 乃至 40 の範囲内とする。この質量比を 0.1 より小さくすると、アルカリ土類金属元素によるパラジウム及び／又は白金の HC 被毒の抑制が不十分となることがある。この質量比を 80 より大きくすると、パラジウム及び／又は白金の凝集が生じ易くなる可能性がある。

[0036] アルカリ土類金属元素がドーピングされたアルミナは、例えば、以下のようにして調製する。即ち、まず、硝酸アルミニウムとアルカリ土類金属元素の炭酸塩とクエン酸とを含んだ混合水溶液を準備する。次に、この混合水溶液に、ヒドラジンを添加する。その後、反応系を加熱攪拌し、沈殿物を得る。こ

の沈殿物を濾別し、得られた濾過ケーキを乾燥させる。次いで、得られた固体を焼成する。このようにして、アルカリ土類金属元素がドーピングされたアルミナを得る。

[0037] 排ガス浄化用触媒 1 の触媒層 20 は、例えば、パラジウム及び／又は白金とアルカリ土類金属元素がドーピングされたアルミナとを含んだスラリーを、基材 10 上に塗布することにより得られる。

[0038] 触媒層 20 の構成成分としてパラジウムを使用する場合、上記スラリーの材料としては、例えば、硝酸パラジウム等のパラジウム塩又はパラジウム錯体を使用する。触媒層 20 の構成成分として白金を使用する場合、上記スラリーの材料としては、例えば、ジニトロジアミン白金硝酸等の白金錯体又は白金塩を使用する。

[0039] 排ガス浄化用触媒 1 は、触媒層 20 上又は触媒層 20 と基材 10 との間に、他の触媒層を更に含んでもよい。この場合、触媒層 20 と他の触媒層とでは、例えば、触媒金属の種類及び含量などを互いに異ならせる。これにより、排ガス浄化用触媒 1 の排ガス浄化性能を最適化することができる。

[0040] 図 2 は、本発明の第 2 態様に係る排ガス浄化用触媒を概略的に示す断面図である。

この排ガス浄化用触媒 1 は、基材 10 と、基材 10 上に形成された第 1 触媒層 20 A と、第 1 触媒層 20 A 上に形成された第 2 触媒層 20 B とを含んでいる。この第 1 触媒層 20 A は、図 1 を参照しながら説明した触媒層 20 と同様の構成を有している。即ち、この排ガス浄化用触媒 1 は、第 2 触媒層 20 B を更に備えていること以外は、図 1 を参照しながら説明した排ガス浄化用触媒と同様の構成を有している。

[0041] 第 2 触媒層 20 B は、ロジウムを含んでいる。ロジウムは、HC 及び CO の酸化反応並びに NO_x の還元反応を触媒する役割を担っている。

[0042] 第 2 触媒層 20 B は、アルミナを更に含んでもよい。

第 2 触媒層 20 B は、典型的には、アルカリ土類金属元素がドーピングされたアルミナを含んでいない。第 2 触媒層 20 B は、アルカリ土類金属元素がド

ープされたアルミナを含んでいてもよい。但し、この場合、典型的には、第2触媒層20Bにおける基材10の単位容積当りのアルカリ土類金属元素の含有量は、第1触媒層20Aにおける基材10の単位容積当りのアルカリ土類金属元素の含有量と比較してより少なくする。

[0043] 第2触媒層20Bは、酸素貯蔵材を更に含んでいてもよい。この酸素貯蔵材としては、図1を参照しながら説明した排ガス浄化用触媒1の触媒層20について述べたのと同様の材料を使用することができる。この酸素貯蔵材としては、典型的には、セリウム酸化物とジルコニウム酸化物との複合酸化物を使用する。

[0044] 第2触媒層20Bは、希土類元素、ゼオライト又はバインダを更に含んでいてもよい。これら元素又は材料としては、先に触媒層20について述べたのと同様のものを使用することができる。

[0045] 図3は、本発明の第3態様に係る排ガス浄化用触媒を概略的に示す断面図である。

この排ガス浄化用触媒1は、基材10と、基材10上に形成された第2触媒層20Bと、第2触媒層20B上に形成された第1触媒層20Aとを含んでいる。即ち、この排ガス浄化用触媒1は、第1触媒層20Aと第2触媒層20Bとの積層順が逆転していること以外は、図2を参照しながら説明した排ガス浄化用触媒と同様の構成を有している。

[0046] なお、図2及び図3を参照しながら説明した構成を採用する場合、第1触媒層20A及び第2触媒層20Bの各々におけるアルカリ土類金属元素の分布の均一性は、例えば、以下のようにして評価することができる。以下では、一例として、触媒層20A及び20Bが図2に示すような構成で配置されている場合について説明する。

[0047] まず、第1触媒層20Aの第2触媒層20B側の面と第1触媒層20Aの基材10側の面との間を350等分して得られる350個の面を考える。そして、これら350個の面と第1触媒層20Aの主面に垂直な直線との350個の交点を考える。そして、これら350個の交点 P_j ($j = 1, 2, \dots$,

350) について、EPMAによる測定を行う。その後、先に触媒層20について述べたのと同様に、第1触媒層20Aにおける相関係数 $\rho_{Al, AE}$ を計算する。

[0048] また、第2触媒層20Bの表面と第2触媒層20Bの第1触媒層20A側の面との間を350等分して得られる350個の面を考える。そして、これら350個の面と第2触媒層20Bの主面に垂直な直線との350個の交点を考える。これら350個の交点 P_k ($k=1, 2, \dots, 350$) について、EPMAによる測定を行う。その後、先に触媒層20について述べたのと同様に、第2触媒層20Bにおける相関係数 $\rho_{Al, AE}$ を計算する。

[0049] 図2及び図3を参照しながら説明した排ガス浄化用触媒1では、第1触媒層20Aにおける相関係数 $\rho_{Al, AE}$ は、0.75以上であり、典型的には0.79以上である。即ち、これら排ガス浄化用触媒1では、少なくとも第1触媒層20Aにおいて、アルカリ土類金属元素が比較的均一に分布している。

実施例

[0050] <アルカリ土類金属元素がドーピングされたアルミナの調製>

アルカリ土類金属元素がドーピングされたアルミナを、以下のようにして調製した。即ち、まず、硝酸アルミニウムとアルカリ土類金属元素の炭酸塩とクエン酸とを含んだ混合水溶液を準備した。次に、この混合水溶液に、ヒドランを添加した。その後、反応系を70℃で24時間に亘って攪拌し、沈殿物を得た。この沈殿物を濾別し、得られた濾過ケーキを乾燥させた。次いで、得られた固体を、900℃で5時間に亘って焼成した。このようにして、アルカリ土類金属元素がドーピングされたアルミナを得た。

[0051] なお、アルカリ土類金属元素のドーピング量は、硝酸アルミニウムとアルカリ土類金属元素の炭酸塩との質量比を変化させることにより、適宜調整した。

[0052] <例1：触媒C1の製造>

10質量%のバリウムがドーピングされたアルミナを準備した。以下、これを「BaアルミナBA1」と呼ぶ。

[0053] また、セリウム酸化物とジルコニウム酸化物との複合酸化物を準備した。

この複合酸化物では、ジルコニウム元素に対するセリウム元素のモル比は、 $7/3$ とした。以下、この複合酸化物を「C Z 酸化物」と呼ぶ。

[0054] 加えて、コージェライトからなり、全長が100mmであり、容積が1Lであり、セル数が1平方インチ当り900セルであるモノリスハニカム基材を準備した（1インチ=2.54cm）。

[0055] 100gのBaアルミナBA1と、100gのC Z 酸化物と、1gのパラジウムを含んだ硝酸パラジウム水溶液とを混合して、スラリーを調製した。以下、このスラリーを「スラリーS1」と呼ぶ。

[0056] 次に、このスラリーS1を、上記基材上に塗布した。次いで、これを250℃で1時間に亘り乾燥させた後、500℃で1時間に亘り焼成した。

[0057] 以上のようにして、排ガス浄化用触媒を製造した。以下、この触媒を「触媒C1」と呼ぶ。

[0058] <例2：触媒C2の製造>

0. 1質量%のバリウムがドーピングされたアルミナを準備した。以下、これを「BaアルミナBA2」と呼ぶ。

[0059] BaアルミナBA1の代わりにBaアルミナBA2を使用したこと以外は、スラリーS1と同様にして、スラリーを調製した。以下、このスラリーを「スラリーS2」と呼ぶ。

[0060] そして、スラリーS1の代わりにスラリーS2を使用したこと以外は、触媒C1と同様にして、排ガス浄化用触媒を製造した。以下、この触媒を「触媒C2」と呼ぶ。

[0061] <例3：触媒C3の製造>

20質量%のバリウムがドーピングされたアルミナを準備した。以下、これを「BaアルミナBA3」と呼ぶ。

[0062] BaアルミナBA1の代わりにBaアルミナBA3を使用したこと以外は、スラリーS1と同様にして、スラリーを調製した。以下、このスラリーを「スラリーS3」と呼ぶ。

[0063] そして、スラリーS1の代わりにスラリーS3を使用したこと以外は、触

媒 C 1 と同様に、排ガス浄化用触媒を製造した。以下、この触媒を「触媒 C 3」と呼ぶ。

[0064] <例 4 : 触媒 C 4 の製造>

100 g の Ba アルミナ BA 3 の代わりに 400 g の Ba アルミナ BA 3 を使用し、100 g の CZ 酸化物の代わりに 50 g の CZ 酸化物を使用したこと以外は、スラリー S 3 と同様に、スラリーを製造した。以下、このスラリーを「スラリー S 4」と呼ぶ。

[0065] そして、スラリー S 3 の代わりにスラリー S 4 を使用したこと以外は、触媒 C 3 と同様に、排ガス浄化用触媒を製造した。以下、この触媒を「触媒 C 4」と呼ぶ。

[0066] <例 5 : 触媒 C 5 の製造>

100 g の Ba アルミナ BA 1 の代わりに 50 g の Ba アルミナ BA 1 を使用し、100 g の CZ 酸化物の代わりに 50 g の CZ 酸化物を使用し、1 g のパラジウムを含んだ硝酸パラジウムの代わりに 0.5 g のパラジウムを含んだ硝酸パラジウムを使用したこと以外は、スラリー S 1 と同様に、スラリーを調製した。以下、このスラリーを「スラリー S 5」と呼ぶ。

[0067] セリウム酸化物とジルコニウム酸化物との複合酸化物を準備した。この複合酸化物では、ジルコニウム元素に対するセリウム元素のモル比は、3/7 とした。以下、この複合酸化物を「ZC 酸化物」と呼ぶ。

[0068] 50 g のアルミナと、50 g の ZC 酸化物と、0.5 g のロジウムを含んだ硝酸ロジウム水溶液とを混合して、スラリーを調製した。以下、このスラリーを「スラリー S 6」と呼ぶ。

[0069] スラリー S 5 を、上記基材上に塗布した。次いで、これを 250℃で1時間に亘り乾燥させた後、500℃で1時間に亘り焼成した。その後、スラリー S 5 が塗布された基材上に、スラリー S 6 を塗布した。続いて、これを 250℃で1時間に亘り乾燥させた後、500℃で1時間に亘り焼成した。

[0070] 以上のようにして、排ガス浄化用触媒を製造した。以下、この触媒を「触媒 C 5」と呼ぶ。

[0071] <例 6 : 触媒 C 6 の製造>

スラリー S 6 を、上記基材上に塗布した。次いで、これを 250℃で 1 時間に亘り乾燥させた後、500℃で 1 時間に亘り焼成した。その後、スラリー S 6 が塗布された基材上に、スラリー S 5 を塗布した。続いて、これを 250℃で 1 時間に亘り乾燥させた後、500℃で 1 時間に亘り焼成した。

[0072] 以上のようにして、排ガス浄化用触媒を製造した。即ち、スラリー S 5 とスラリー S 6 との塗布の順序を逆転させたこと以外は、触媒 C 5 と同様にして、排ガス浄化用触媒を製造した。以下、この触媒を「触媒 C 6」と呼ぶ。

[0073] <例 7 : 触媒 C 7 の製造>

1 g のパラジウムを含んだ硝酸パラジウム水溶液の代わりに、1 g の白金を含んだジニトロジアミン白金硝酸水溶液を使用したこと以外は、スラリー S 1 と同様にして、スラリーを調製した。以下、このスラリーを「スラリー S 7」と呼ぶ。

[0074] そして、スラリー S 1 の代わりにスラリー S 7 を使用したこと以外は、触媒 C 1 と同様にして、排ガス浄化用触媒を製造した。以下、この触媒を「触媒 C 7」と呼ぶ。

[0075] <例 8 : 触媒 C 8 の製造>

1 g のパラジウムを含んだ硝酸パラジウム水溶液の代わりに、0.5 g のパラジウムを含んだ硝酸パラジウムと 0.5 g の白金を含んだジニトロジアミン白金硝酸との混合物の水溶液を使用したこと以外は、スラリー S 1 と同様にして、スラリーを調製した。以下、このスラリーを「スラリー S 8」と呼ぶ。

[0076] そして、スラリー S 1 の代わりにスラリー S 8 を使用したこと以外は、触媒 C 1 と同様にして、排ガス浄化用触媒を製造した。以下、この触媒を「触媒 C 8」と呼ぶ。

[0077] <例 9 : 触媒 C 9 の製造>

10 質量%のストロンチウムがドーパされたアルミナを準備した。以下、これを「Sr アルミナ」と呼ぶ。

[0078] B a アルミナ B A 1 の代わりに S r アルミナを使用したこと以外は、スラリー S 1 と同様にして、スラリーを調製した。以下、このスラリーを「スラリー S 9」と呼ぶ。

[0079] そして、スラリー S 1 の代わりにスラリー S 9 を使用したこと以外は、触媒 C 1 と同様にして、排ガス浄化用触媒を製造した。以下、この触媒を「触媒 C 9」と呼ぶ。

[0080] <例 1 0 : 触媒 C 1 0 の製造>

1 0 質量%のカルシウムがドーピングされたアルミナを準備した。以下、これを「C a アルミナ」と呼ぶ。

[0081] B a アルミナ B A 1 の代わりに C a アルミナを使用したこと以外は、スラリー S 1 と同様にして、スラリーを調製した。以下、このスラリーを「スラリー S 1 0」と呼ぶ。

[0082] そして、スラリー S 1 の代わりにスラリー S 1 0 を使用したこと以外は、触媒 C 1 と同様にして、排ガス浄化用触媒を製造した。以下、この触媒を「触媒 C 1 0」と呼ぶ。

[0083] <例 1 1 : 触媒 C 1 1 の製造>

5 質量%のバリウムと 5 質量%のストロンチウムとがドーピングされたアルミナを準備した。以下、これを「B a S r アルミナ」と呼ぶ。

[0084] B a アルミナ B A 1 の代わりに B a S r アルミナを使用したこと以外は、スラリー S 1 と同様にして、スラリーを調製した。以下、このスラリーを「スラリー S 1 1」と呼ぶ。

[0085] そして、スラリー S 1 の代わりにスラリー S 1 1 を使用したこと以外は、触媒 C 1 と同様にして、排ガス浄化用触媒を製造した。以下、この触媒を「触媒 C 1 1」と呼ぶ。

[0086] <例 1 2 : 触媒 C 1 2 の製造>

0. 0 5 質量%のバリウムがドーピングされたアルミナを準備した。以下、これを「B a アルミナ B A 4」と呼ぶ。

[0087] B a アルミナ B A 1 の代わりに B a アルミナ B A 4 を使用したこと以外は

、スラリーS 1と同様にして、スラリーを調製した。以下、このスラリーを「スラリーS 1 2」と呼ぶ。

[0088] そして、スラリーS 1の代わりにスラリーS 1 2を使用したこと以外は、触媒C 1と同様にして、排ガス浄化用触媒を製造した。以下、この触媒を「触媒C 1 2」と呼ぶ。

[0089] <例 1 3 : 触媒C 1 3の製造>

2 1 質量%のバリウムがドーパされたアルミナを準備した。以下、これを「Ba アルミナBA 5」と呼ぶ。

[0090] Ba アルミナBA 3の代わりにBa アルミナBA 5を使用したこと以外は、スラリーS 4と同様にして、スラリーを調製した。以下、このスラリーを「スラリーS 1 3」と呼ぶ。

[0091] そして、スラリーS 4の代わりにスラリーS 1 3を使用したこと以外は、触媒C 4と同様にして、排ガス浄化用触媒を製造した。以下、この触媒を「触媒C 1 3」と呼ぶ。

[0092] <例 1 4 : 触媒C 1 4の製造（比較例）>

9 0 g のアルミナと、1 0 0 g のC Z 酸化物と、1 7 g の硫酸バリウムと、1 g のパラジウムを含んだ硝酸パラジウム水溶液とを混合し、スラリーを調製した。以下、このスラリーを「スラリーS 1 4」と呼ぶ。

[0093] そして、スラリーS 1の代わりにスラリーS 1 4を使用したこと以外は、触媒C 1と同様にして、排ガス浄化用触媒を製造した。以下、この触媒を「触媒C 1 4」と呼ぶ。

[0094] なお、この触媒C 1 4では、アルミナの質量とバリウムの質量との和に対するバリウムの質量の比は、1 0 質量%であった。

[0095] <例 1 5 : 触媒C 1 5の製造（比較例）>

9 0 g のアルミナの代わりに4 5 g のアルミナを使用し、1 0 0 g のC Z 酸化物の代わりに5 0 g のC Z 酸化物を使用し、1 7 g の硫酸バリウムの代わりに8. 5 g の硫酸バリウムを使用し、1 g のパラジウムを含んだ硝酸パラジウムの代わりに0. 5 g のパラジウムを含んだ硝酸パラジウムを使用し

たこと以外は、スラリーS 1 4と同様にして、スラリーを調製した。以下、このスラリーを「スラリーS 1 5」と呼ぶ。

[0096] そして、スラリーS 5の代わりにスラリーS 1 5を使用したこと以外は、触媒C 5と同様にして、排ガス浄化用触媒を製造した。以下、この触媒を「触媒C 1 5」と呼ぶ。

[0097] なお、この触媒C 1 5では、アルミナの質量とバリウムの質量との和に対するバリウムの質量の比は、1 0質量%であった。

[0098] <例 1 6 : 触媒C 1 6の製造(比較例)>

スラリーS 5の代わりにスラリーS 1 5を使用したこと以外は、触媒C 6と同様にして、排ガス浄化用触媒を製造した。以下、この触媒を「触媒C 1 6」と呼ぶ。

[0099] なお、この触媒C 1 6では、アルミナの質量とバリウムの質量との和に対するバリウムの質量の比は、1 0質量%であった。

[0100] <例 1 7 : 触媒C 1 7の製造(比較例)>

1 gのパラジウムを含んだ硝酸パラジウム水溶液の代わりに、1 gの白金を含んだジニトロジアミン白金硝酸水溶液を使用したこと以外は、スラリーS 1 4と同様にして、スラリーを調製した。以下、このスラリーを「スラリーS 1 6」と呼ぶ。

[0101] そして、スラリーS 1 4の代わりにスラリーS 1 6を使用したこと以外は、触媒C 1 4と同様にして、排ガス浄化用触媒を製造した。以下、この触媒を「触媒C 1 7」と呼ぶ。

[0102] なお、この触媒C 1 7では、アルミナの質量とバリウムの質量との和に対するバリウムの質量の比は、1 0質量%であった。

[0103] <例 1 8 : 触媒C 1 8の製造(比較例)>

1 gのパラジウムを含んだ硝酸パラジウム水溶液の代わりに、0. 5 gのパラジウムを含んだ硝酸パラジウムと0. 5 gの白金を含んだジニトロジアミン白金硝酸との混合物の水溶液を使用したこと以外は、スラリーS 1 4と同様にして、スラリーを調製した。以下、このスラリーを「スラリーS 1 7」と呼ぶ。

」と呼ぶ。

[0104] そして、スラリーS 1 4の代わりにスラリーS 1 7を使用したこと以外は、触媒C 1 4と同様にして、排ガス浄化用触媒を製造した。以下、この触媒を「触媒C 1 8」と呼ぶ。

[0105] なお、この触媒C 1 8では、アルミナの質量とバリウムの質量との和に対するバリウムの質量の比は、1 0質量%であった。

[0106] <例 1 9 : 触媒C 1 9の製造>

1質量%のバリウムがドーパされたアルミナを準備した。以下、これを「BaアルミナBA 6」と呼ぶ。

[0107] BaアルミナBA 1の代わりにBaアルミナBA 6を使用したこと以外は、スラリーS 1と同様にして、スラリーを調製した。以下、このスラリーを「スラリーS 1 8」と呼ぶ。

[0108] そして、スラリーS 1の代わりにスラリーS 1 8を使用したこと以外は、触媒C 1と同様にして、排ガス浄化用触媒を製造した。以下、この触媒を「触媒C 1 9」と呼ぶ。

[0109] <例 2 0 : 触媒C 2 0の製造>

BaアルミナBA 3の代わりにBaアルミナBA 1を使用したこと以外は、スラリーS 4と同様にして、スラリーを調製した。以下、このスラリーを「スラリーS 1 9」と呼ぶ。

[0110] そして、スラリーS 4の代わりにスラリーS 1 9を使用したこと以外は、触媒C 1と同様にして、排ガス浄化用触媒を製造した。以下、この触媒を「触媒C 1 9」と呼ぶ。

[0111] <例 2 1 : 触媒C 2 1の製造>

BaアルミナBA 1の代わりにBaアルミナBA 6を使用したこと以外は、スラリーS 5と同様にして、スラリーを調製した。以下、このスラリーを「スラリーS 2 0」と呼ぶ。

[0112] そして、スラリーS 5の代わりにスラリーS 2 0を使用したこと以外は、触媒C 5と同様にして、排ガス浄化用触媒を製造した。以下、この触媒を「

触媒 C 2 1」と呼ぶ。

[0113] <例 2 2 : 触媒 C 2 2 の製造>

セリウム酸化物とジルコニウム酸化物とランタン酸化物との複合酸化物を準備した。この複合酸化物では、セリウム元素とジルコニウム元素とランタン元素とのモル比は、5 : 3 : 2 とした。以下、この複合酸化物を「C Z L 酸化物」と呼ぶ。

[0114] C Z 酸化物の代わりに C Z L 酸化物を使用したこと以外は、スラリー S 1 と同様にして、スラリーを調製した。以下、このスラリーを「スラリー S 2 1」と呼ぶ。

[0115] そして、スラリー S 1 の代わりにスラリー S 2 1 を使用したこと以外は、触媒 C 1 と同様にして、排ガス浄化用触媒を製造した。以下、この触媒を「触媒 C 2 2」と呼ぶ。

[0116] <例 2 3 : 触媒 C 2 3 の製造>

セリウム酸化物とジルコニウム酸化物とランタン酸化物とイットリウム酸化物との複合酸化物を準備した。この複合酸化物では、セリウム元素とジルコニウム元素とランタン元素とイットリウム元素とのモル比は、5 : 3 : 1 : 1 とした。以下、この複合酸化物を「C Z L Y 酸化物」と呼ぶ。

[0117] C Z 酸化物の代わりに C Z L Y 酸化物を使用したこと以外は、スラリー S 1 と同様にして、スラリーを調製した。以下、このスラリーを「スラリー S 2 2」と呼ぶ。

[0118] そして、スラリー S 1 の代わりにスラリー S 2 2 を使用したこと以外は、触媒 C 1 と同様にして、排ガス浄化用触媒を製造した。以下、この触媒を「触媒 C 2 3」と呼ぶ。

[0119] <触媒層におけるアルカリ土類金属元素の分散性の評価>

触媒 C 1 乃至 C 2 3 の各々について、上述した相関係数 $\rho_{Al, AE}$ を、以下のようにして求めた。

[0120] まず、触媒 C 1 乃至 C 2 3 の各々を 1 cm × 1 cm × 1 cm の立方体形状に切断して、EPMA 測定用のサンプルとした。そして、先に述べたように

して決定した350個の点 P_i 又は P_j ($i = 1, 2, \dots, 350$; $j = 1, 2, \dots, 350$)の各々について、EPMA測定を行った。具体的には、これから各点において、アルミニウムに対応した特性X線強度 $I_{Al, i}$ 又は $I_{Al, j}$ と、アルカリ土類金属元素に対応した特性X線強度 $I_{AE, i}$ 又は $I_{AE, j}$ とを測定した。そして、上述した式に基づいて、各々が備えた触媒層の相関係数 $\rho_{Al, AE}$ を計算した。このようにして得られた相関係数 $\rho_{Al, AE}$ を、他の物性値と共に、下記表1乃至表3に纏める。

[表1]

表 1

触媒	アルカリ 土類金属 元素	アルカリ 土類金属 元素の量 (g/L)	アルカリ土 類金属元素 のドーピング (質量%)	触媒金属	触媒金属 の量 (g/L)	相関 係数 $\rho_{Al, AE}$	排出量		
							NMHC (g/km)	CO (g/km)	NOx (g/km)
C1	Ba	10	10	Pd	1	0.82	0.015	0.120	0.020
C2	Ba	0.1	0.1	Pd	1	0.78	0.018	0.129	0.025
C3	Ba	20	20	Pd	1	0.79	0.017	0.125	0.022
C4	Ba	80	20	Pd	1	0.78	0.018	0.130	0.027
C5	Ba	5	10	Rh(上層)	0.5	$\frac{0.82}{0.81}$	0.020	0.102	0.010
				Pd(下層)	0.5				
C6	Ba	5	10	Pd(上層)	0.5	0.82	0.018	0.106	0.012
				Rh(下層)	0.5				
C7	Ba	10	10	Pt	1	0.80	0.021	0.162	0.042
C8	Ba	10	10	Pd, Pt	0.5, 0.5	0.82	0.017	0.115	0.018
C9	Sr	10	10	Pd	1	0.80	0.016	0.122	0.019
C10	Ca	10	10	Pd	1	0.81	0.018	0.123	0.022
C11	Ba, Sr	5, 5	5, 5	Pd	1	0.80	0.015	0.121	0.020

[表2]

表 2

触媒	アルカリ 土類金属 元素	アルカリ 土類金属 元素の量 (g/L)	アルカリ土 類金属元素 のドーピング (質量%)	触媒金属	触媒金属 の量 (g/L)	相関 係数 ρ Al, AE	排出量		
							NMHC (g/km)	CO (g/km)	NOx (g/km)
C12	Ba	0.05	0.05	Pd	1	0.75	0.025	0.142	0.035
C13	Ba	84	21	Pd	1	0.76	0.026	0.147	0.040
C14	Ba	10	0 (硫酸 Ba)	Pd	1	0.59	0.029	0.167	0.043
C15	Ba	5	0 (硫酸 Ba)	Rh (上層)	0.5	0.57	0.035	0.122	0.017
				Pd (下層)	0.5				
C16	Ba	5	0 (硫酸 Ba)	Pd (上層)	0.5	0.57	0.033	0.124	0.020
				Rh (下層)	0.5				
C17	Ba	10	0 (硫酸 Ba)	Pt	1	0.58	0.041	0.213	0.091
C18	Ba	10	0 (硫酸 Ba)	Pd, Pt	0.5, 0.5	0.58	0.031	0.159	0.039

[表3]

表 3

触媒	アルカリ土類金属元素	アルカリ土類金属元素の量 (g/L)	アルカリ土類金属元素のドーピング量 (質量%)	触媒金属	触媒金属の量 (g/L)	相関係数 $\rho_{Al, AE}$	排出量		
							NMHC (g/km)	CO (g/km)	NOx (g/km)
C19	Ba	1	1	Pd	1	0.80	0.017	0.123	0.021
C20	Ba	40	10	Pd	1	0.80	0.017	0.126	0.022
C21	Ba	0.5	1	Rh (上層)	0.5		0.022	0.106	0.011
				Pd (下層)	0.5				
C22	Ba	10	10	Pd	1	0.82	0.012	0.103	0.014
C23	Ba	10	10	Pd	1	0.81	0.010	0.099	0.011

[0121] 表 1 乃至表 3 中、「アルカリ土類金属元素の量」の列には、基材の単位容

積当りのアルカリ土類金属元素の質量を記載している。「アルカリ土類金属元素のドーピング量」の列には、アルミナの質量を基準としたアルカリ土類金属元素のドーピング量を記載している。また、「触媒金属の量」の列には、基材の単位容積当りの触媒金属の質量を記載している。

[0122] <排ガス浄化性能の評価>

まず、触媒 C 1 乃至 C 2 3 の各々について、6 万 km の走行に相当する耐久試験を行った。次に、これらを 1.0 L の排気量を有するエンジンを備えた実機車両に搭載した。続いて、この実機車両を J C O 8 C モード（コールドスタートによる J C O 8 モード）及び J C O 8 H モード（ホットスタートによる J C O 8 モード）で走行させ、各モードにおける非メタン炭化水素（NMHC）、CO 及び NO_x の排出量を測定した。そして、各モードで得られた排出量を次式に代入し、J C O 8 モードによる NMHC、CO 及び NO_x 排出量のコンバイン値を求めた。

[数13]

$$E = 0.25 \times E_c + 0.75 \times E_H$$

[0123] ここで、E は J C O 8 モードによる各排ガスの排出量のコンバイン値であり、E_c は J C O 8 C モードによる各排ガスの排出量の測定値であり、E_H は J C O 8 H モードによる各排ガスの排出量の測定値である。このようにして得られた各排ガスの排出量のコンバイン値を、他の物性値と共に、上記表 1 乃至表 3 に示す。

[0124] 表 1 乃至表 3 から分かるように、触媒 C 1 乃至 C 1 3 及び C 1 9 乃至 C 2 3 は、触媒 C 1 4 乃至 C 1 8 と比較してより優れた HC 浄化性能を有していた。

[0125] また、触媒 C 1 と触媒 C 1 4、触媒 C 5 と触媒 C 1 5、触媒 C 6 と触媒 C 1 6、触媒 C 7 と触媒 C 1 7、及び、触媒 C 8 と触媒 C 1 8 との比較により、以下のことが明らかとなった。即ち、基材の単位容積当りのアルカリ土類金属元素の量が同一であっても、このアルカリ土類金属元素をアルミナにド

ープすることにより、より優れたHC、CO及びNO_x浄化性能を達成できることが明らかとなった。

[0126] 図4は、基材の単位容積当りのバリウムの量とNO_x排出量との関係の一例を示すグラフである。図4には、触媒C1乃至C4、C12及びC13、並びにC19及びC20のNO_x排出量を示している。

[0127] 図4から分かるように、基材の単位容積当りのバリウムの量を0.1 g/L乃至80 g/Lの範囲内とすることにより、特に優れたNO_x浄化性能を達成することができた。また、基材の単位容積当りのバリウムの量を1 g/L乃至40 g/Lの範囲内とすることにより、更に優れたNO_x浄化性能を達成することができた。

[0128] 更なる利益及び変形は、当業者には容易である。それゆえ、本発明は、そのより広い側面において、ここに記載された特定の記載や代表的な態様に限定されるべきではない。従って、添付の請求の範囲及びその等価物によって規定される本発明の包括的概念の真意又は範囲から逸脱しない範囲内で、様々な変形が可能である。

請求の範囲

[請求項1]

基材と、

前記基材上に形成され、パラジウム及び／又は白金と、アルカリ土類金属元素がドーブされたアルミナとを含み、下記式（１）により与えられる相関係数 $\rho_{Al,AE}$ が0.75以上である第１触媒層とを具備した排ガス浄化用触媒。

[数1]

$$\rho_{Al,AE} = \frac{C_{Al,AE}}{\sigma_{Al}\sigma_{AE}} \quad \dots(1)$$

前記式（１）中、 $C_{Al,AE}$ 、 σ_{Al} 及び σ_{AE} は、それぞれ、下記式（２）、（３）及び（４）により表される。

[数2]

$$C_{Al,AE} = \frac{1}{350} \sum_{i=1}^{350} (I_{Al,i} - I_{Al,av})(I_{AE,i} - I_{AE,av}) \quad \dots(2)$$

[数3]

$$\sigma_{Al} = \sqrt{\frac{1}{350} \sum_{i=1}^{350} (I_{Al,i} - I_{Al,av})^2} \quad \dots(3)$$

[数4]

$$\sigma_{AE} = \sqrt{\frac{1}{350} \sum_{i=1}^{350} (I_{AE,i} - I_{AE,av})^2} \quad \dots(4)$$

前記式（２）乃至（４）中、

i は 1 乃至 350 の自然数であり、

$I_{Al,i}$ は、前記第１触媒層を厚み方向に 350 等分して得られる面と前記第１触媒層の主面に垂直な線との 350 個の交点のうち i 番目の交点において、電子線マイクロアナライザを用いて測定したアルミ

ニウム特性×線強度であり、

$I_{Al,av}$ は、下記式（５）により与えられる前記 $I_{Al,i}$ の相加平均値であり、

[数5]

$$I_{Al,av} = \frac{1}{350} \sum_{i=1}^{350} I_{Al,i} \quad \cdots (5)$$

$I_{AE,i}$ は、前記 i 番目の交点において、前記電子線マイクロアナライザを用いて測定した前記アルカリ土類金属元素の特性×線強度であり、

$I_{AE,av}$ は、下記式（６）により与えられる前記 $I_{AE,i}$ の相加平均値である。

[数6]

$$I_{AE,av} = \frac{1}{350} \sum_{i=1}^{350} I_{AE,i} \quad \cdots (6)$$

[請求項2] 前記相関係数 $\rho_{Al,AE}$ は 0.79 以上である請求項 1 に記載の排ガス浄化用触媒。

[請求項3] 前記アルカリ土類金属元素はバリウムである請求項 1 又は 2 に記載の排ガス浄化用触媒。

[請求項4] 前記第 1 触媒層における前記基材の単位容積当りの前記アルカリ土類金属元素の含有量は 0.1 g/L 乃至 80 g/L の範囲内にある請求項 1 乃至 3 の何れか 1 項に記載の排ガス浄化用触媒。

[請求項5] 前記アルカリ土類金属元素のドーピング量は、前記アルカリ土類金属元素がドーピングされたアルミナの質量を基準として 0.1 質量% 乃至 20 質量% の範囲内にある請求項 1 乃至 4 の何れか 1 項に記載の排ガス浄化用触媒。

[請求項6] 前記第 1 触媒層における前記パラジウム及び／又は白金の含有量に対する前記アルカリ土類金属元素の含有量の質量比は 0.1 乃至 80

の範囲内にある請求項 1 乃至 5 の何れか 1 項に記載の排ガス浄化用触媒。

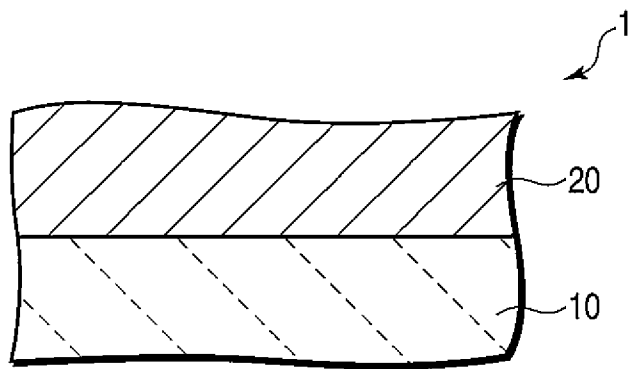
[請求項7] 前記第 1 触媒層上に形成され且つロジウムを含んだ第 2 触媒層を更に具備した請求項 1 乃至 6 の何れか 1 項に記載の排ガス浄化用触媒。

[請求項8] 前記基材と前記第 1 触媒層との間に介在し且つロジウムを含んだ第 2 触媒層を更に具備した請求項 1 乃至 6 の何れか 1 項に記載の排ガス浄化用触媒。

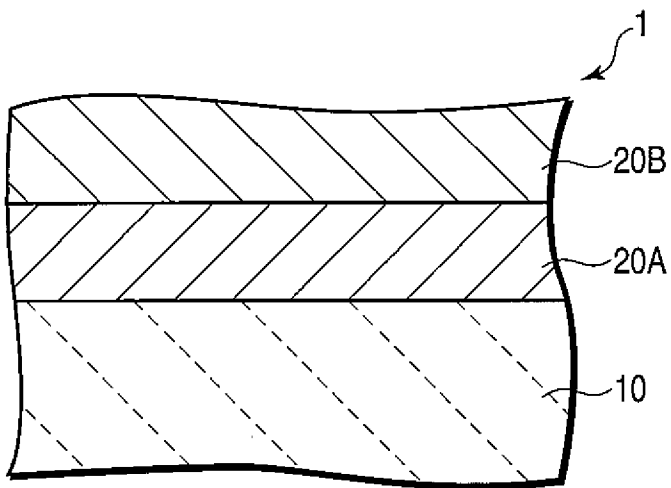
[請求項9] 前記第 2 触媒層は前記アルカリ土類金属元素がドーピングされたアルミナを含んでいないか、又は、前記第 2 触媒層は前記アルカリ土類金属元素がドーピングされたアルミナを更に含み、前記第 2 触媒層における前記基材の単位容積当りの前記アルカリ土類金属元素の含有量は、前記第 1 触媒層における前記基材の単位容積当りの前記アルカリ土類金属元素の含有量と比較してより少ない請求項 7 又は 8 に記載の排ガス浄化用触媒。

[請求項10] 基材と、
パラジウム及び／又は白金と、アルカリ土類金属元素がドーピングされたアルミナとを含んだスラリーを前記基材上に塗布することにより得られる触媒層と
を具備した排ガス浄化用触媒。

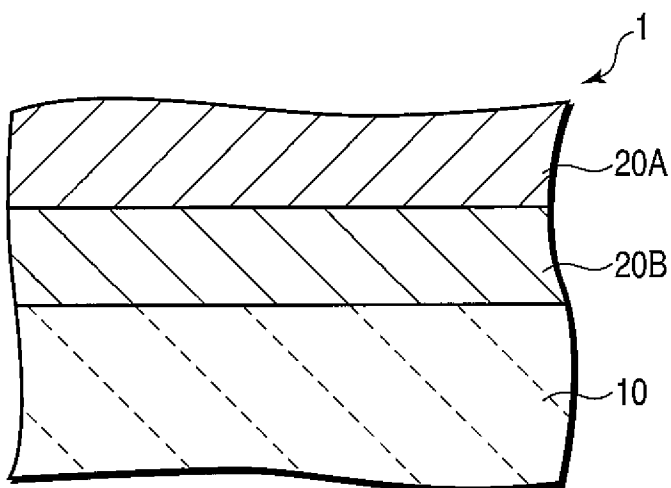
[図1]



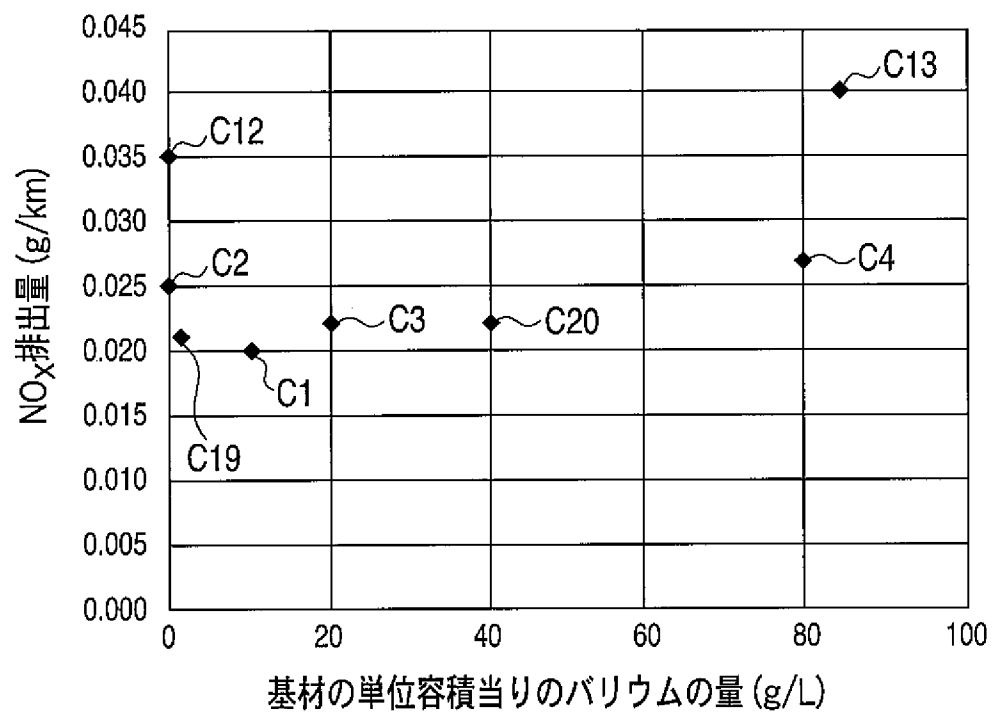
[図2]



[図3]



[図4]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2009/071172

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B01J23/58(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)

B01J21/00-38/74, B01D53/86, 53/94, F01N3/00-3/38

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	1996-2010
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2010	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2010

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2008-100230 A (Umicore AG. & Co. KG.),	10
Y	01 May 2008 (01.05.2008),	10
A	claims 1 to 3, 13, 21, 22; paragraphs [0047], [0051], [0056]; examples; fig. 13 & US 2003/0125202 A1 & EP 1316354 A1 & CA 2413171 A1	1-9
Y	JP 07-289896 A (Hitachi, Ltd.),	10
A	07 November 1995 (07.11.1995), claims 2, 6; paragraphs [0006] to [0011], [0018], [0021], [0022], [0026], [0064]; examples (Family: none)	1-9

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

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

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

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

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

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

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

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

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

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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
17 February, 2010 (17.02.10)

Date of mailing of the international search report
02 March, 2010 (02.03.10)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2009/071172

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y A	JP 2008-253921 A (Cataler Corp.), 23 October 2008 (23.10.2008), examples & WO 2008/126662 A1	10 1-9
Y A	JP 2001-070791 A (Daihatsu Motor Co., Ltd.), 21 March 2001 (21.03.2001), examples (Family: none)	10 1-9

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2009/071172

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

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

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

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

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

The inventions in claims 1-9 (referred to as "invention group 1", hereinbelow) relate to a catalyst for use in the purification of an exhaust gas, which comprises: a support; and a first catalyst layer which is formed on the support and comprises palladium and/or platinum and an alumina doped with an alkali earth metal element. The "special technical feature" of the invention group 1 resides in a matter that, with regard to the uneven distribution of the alumina and the alkali earth metal element in the first catalyst layer, the catalyst layer has a correlation coefficient $\rho_{AL,AE}$ given by the equation (1) as recited in claim 1 of 0.75 or greater".

(continued to extra sheet)

1. ☒ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

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

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2009/071172

Continuation of Box No.III of continuation of first sheet (2)

The invention in claim 10 (referred to as "invention group 2", hereinbelow), on the other hand, relates to a catalyst for use in the purification of an exhaust gas, which comprises: a support; and a catalyst layer comprising palladium and/or platinum and an alumina doped with an alkali earth metal element. The invention group 2 does not have the above-stated special technical feature of the invention group 1.

Consequently, there is no technical relationship involving one or more of the same or corresponding special technical features between the two invention groups, and the two invention groups cannot be regarded as being so linked to each other as to form a single general inventive concept.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. B01J23/58(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（I P C））

Int.Cl. B01J21/00-38/74, B01D53/86, 53/94, F01N3/00-3/38

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 0 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 0 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 0 年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X Y A	JP 2008-100230 A (ユミコア・アクチエンゲゼルシャフト・ウント・ コムパニー・コマンディットゲゼルシャフト) 2008.05.01, 請求項 1-3, 13, 21, 22, 段落【0047】 , 【0051】 , 【0056】 , 実施例, 図 13 & US 2003/0125202 A1 & EP 1316354 A1 & CA 2413171 A1	10 10 1-9

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

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の 1 以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

1 7 . 0 2 . 2 0 1 0

国際調査報告の発送日

0 2 . 0 3 . 2 0 1 0

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目 4 番 3 号

特許庁審査官（権限のある職員）

廣野 知子

4 G

3 8 3 6

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 1 6

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 A	JP 07-289896 A (株式会社日立製作所) 1995. 11. 07, 請求項 2, 6, 段落【0006】 - 【0011】 , 【0018】 , 【0021】 , 【0022】 , 【0026】 , 【0064】 , 実施例 (ファミリーなし)	10 1-9
Y A	JP 2008-253921 A (株式会社キャタラー) 2008. 10. 23, 実施例等 & WO 2008/126662 A1	10 1-9
Y A	JP 2001-070791 A (ダイハツ工業株式会社) 2001. 03. 21, 実施例等 (ファミリーなし)	10 1-9

第Ⅱ欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見（第1ページの2の続き）

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

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

第Ⅲ欄 発明の単一性が欠如しているときの意見（第1ページの3の続き）

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

請求項1-9に係る発明（以下「発明群1」という）は、基材と、前記基材上に形成され、パラジウム及び／又は白金と、アルカリ土類金属元素がドーピングされたアルミナを含む第1触媒層とを具備した排ガス浄化用触媒に係る発明であり、前記第1触媒層中のアルミナ及びアルカリ土類金属元素の偏在分布に関して、請求項1記載の式(1)により与えられる相関係数 $\rho_{Al,AE}$ が0.75以上である点に「特別な技術的特徴」を有する。

一方、請求項10に係る発明（以下「発明群2」という）は、基材と、パラジウム及び／又は白金と、アルカリ土類金属元素がドーピングされたアルミナを含む触媒層とを具備した排ガス浄化用触媒に係る発明であるが、発明群1が有する上記特別な技術的特徴を有さない。

よって、上記2つの発明群は、一又は二以上の同一又は対応する特別な技術的特徴を含む技術的な関係にないから、単一の一般的発明概念を形成するように連関しているものとは認められない。

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

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

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