

(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9月16日(16.09.2010)

(10) 国際公開番号
WO 2010/103870 A1

PCT

(51) 国際特許分類:

B01J 23/63 (2006.01) *B01J 35/10* (2006.01)
B01D 53/94 (2006.01) *B01J 37/08* (2006.01)
B01J 23/58 (2006.01) *F01N 3/10* (2006.01)
B01J 35/04 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2010/050954

(22) 国際出願日: 2010年1月26日(26.01.2010)

(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 2009-055260 2009年3月9日(09.03.2009) JP

(71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 第一稀元素化学工業株式会社(DAIICHI KIGENSO KAGAKU KOGYO CO., LTD.) [JP/JP]; 〒5590025 大阪府大阪市住之江区平林南1丁目6番3号 Osaka (JP). エヌ・イー ケムキャット株式会社(N.E. CHEMCAT CORPORATION) [JP/JP]; 〒1056124 東京都港区浜松町2丁目4番1号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: および

(75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 小原 明(KOHARA Akira) [JP/JP]; 〒5590025 大阪府大阪市住之江区平林南1丁目6番3号 第一稀元素化学工業株式会社内 Osaka (JP). 平澤 佳朗(HIRASAWA Yoshiro) [JP/JP]; 〒4100314 静岡県沼津市一本松678 エヌ・イーケムキャット株式会社 沼津事業所内 Shizuoka (JP). 山田 貴志(YAMADA Takashi) [JP/JP]; 〒4100314 静岡県沼津市一本松678 エヌ・イーケムキャット株式会社 沼津事業所内 Shizuoka (JP).

(74) 代理人: 河備 健二(KAWABI Kenji); 〒1700013 東京都豊島区東池袋三丁目9番7号 東池袋織本ビル6階 Tokyo (JP).

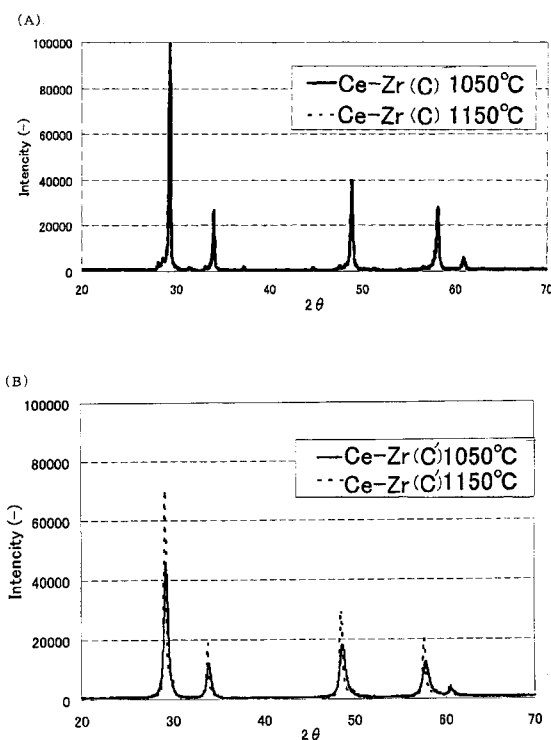
(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG,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

[続葉有]

(54) Title: EXHAUST GAS PURIFYING CATALYST, EXHAUST GAS PURIFYING APPARATUS USING SAME, AND METHOD FOR PURIFYING EXHAUST GAS

(54) 発明の名称: 排気ガス浄化触媒、それを用いた排気ガス浄化装置、及び排気ガス浄化方法

[図1]



(57) Abstract: Disclosed is an exhaust gas purifying catalyst which is suitable as a three-way catalyst for efficiently removing carbon monoxide (CO), hydrocarbon (HC) and nitrogen oxides (NOx) in an exhaust gas that is discharged from a gasoline-fueled automobile. Also disclosed are an exhaust gas purifying apparatus using the exhaust gas purifying catalyst, and a method for purifying an exhaust gas. Specifically disclosed is an exhaust gas purifying catalyst wherein a catalyst component for removing hydrocarbon (HC), carbon monoxide (CO) and nitrogen oxides (NOx) contained in an exhaust gas is coated over a honeycomb structure as a catalyst composition layer. The exhaust gas purifying catalyst is characterized in that the catalyst component contains, in the same catalyst composition layer, (A) an active metal, (B) a heat-resistant inorganic oxide and (C) a cerium-zirconium complex oxide containing a pyrochlore phase in the crystal structure, and that the active metal (A) is composed of palladium and rhodium, and does not contain platinum.

(57) 要約:

[続葉有]

WO 2010/103870 A1



PL, PT, RO, RS, RU, 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.

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).

- (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,

添付公開書類:

- 国際調査報告 (条約第 21 条(3))
- 補正された請求の範囲 (条約第 19 条(1))

ガソリン自動車から排出される排気ガス中の一酸化炭素 (CO)、炭化水素 (HC)、窒素酸化物 (NO_x) を効率的に浄化する三元触媒として好適な排気ガス浄化触媒、それを用いた排気ガス浄化装置、及び排気ガス浄化方法を提供する。排気ガス中に含まれる炭化水素 (HC)、一酸化炭素 (CO)、窒素酸化物 (NO_x) を浄化する触媒成分が、ハニカム型構造体上に触媒組成物層として被覆されている排気ガス浄化触媒であって、前記触媒成分は、活性金属 (A)、耐熱性無機酸化物 (B)、及び結晶構造中にパイロクロア相を含むセリウム-ジルコニウム複合酸化物 (C) を同一の触媒組成物層に含んでおり、かつ活性金属 (A) が、パラジウム及びロジウムであり白金を含まないことを特徴とする排気ガス浄化触媒により提供する。

明 細 書

発明の名称：

排気ガス浄化触媒、それを用いた排気ガス浄化装置、及び排気ガス浄化方法

技術分野

[0001] 本発明は、排気ガス浄化触媒、それを用いた排気ガス浄化装置、及び排気ガス浄化方法に関し、より詳しくは、ガソリン自動車から排出される排気ガス中の一酸化炭素（CO）、炭化水素（HC）、窒素酸化物（NO_x）を効率的に浄化する三元触媒として好適な排気ガス浄化触媒、それを用いた排気ガス浄化装置、及び排気ガス浄化方法に関する。

背景技術

[0002] 自動車等の内燃機関や、ボイラーなどの燃焼機関から排出される排気ガス中には、炭化水素（HC）、一酸化炭素（CO）、窒素酸化物（NO_x）などの有害物質が含まれており、これらを浄化するための様々な排気ガス浄化技術が提案されている。その一つとして、触媒を排気ガス流路中に設置し、排気ガス中の有害成分を浄化する排気ガス浄化技術がある。

自動車等の内燃機関から排出される排気ガスを浄化する触媒装置には、その目的に応じて様々な触媒が使用されてきた。この主要な触媒成分には白金族金属があり、通常、活性アルミナ等の高表面積の耐火性無機酸化物上に高分散状態で担持している（特許文献1参照）。

[0003] 触媒成分となる白金族金属には、白金（Pt）、パラジウム（Pd）、ロジウム（Rh）が知られており、自動車等の内燃機関における排気ガス浄化用触媒として広く使用されてきた。前述の三元触媒（TWC：Three Way Catalyst）においては、Pt、Pdなど酸化活性に優れる触媒活性種と、NO_xの浄化活性に優れるRhが組み合わせて使用されることが多い。近年、排気ガス中に含まれる有害物質、特にNO_xに対する規制が厳しさを増している。そのため、NO_xの浄化活性に優れるRhを効率的に

使用する必要があるが、Rhは産出量も少なく、高価であり、近年市場価格も高騰している。そのため、触媒活性種としてのRhは、資源保護の観点、またコスト面から使用量を減らしたい。

Rhの使用量を少なくするためには、Rhが排気ガスと接触し易い位置に配置するように、Pt、Pdを使用した触媒組成物層とは別に、Rhを使用した触媒組成物層を表層側に配置することが検討されている（特許文献8参照）。しかし、このように複数の層を構成すると排気ガス浄化触媒の製造コストが高くなってしまう。

Pt、Pdと、Rhは一つの触媒組成物層に含ませることも考えられるが、Pt、Pdなど酸化活性を発揮する触媒活性種と、Rhのように還元活性を発揮する触媒活性種を組み合わせると、一方の活性が他方の活性を阻害する場合があります、十分な浄化性能が得られないことがあった。

[0004] また、排気ガス浄化触媒では更なる浄化性能の向上を図るため、白金族金属の他、様々な助触媒成分が添加される。このような助触媒成分としては、酸素吸蔵放出成分（OSC：Oxygen Storage Component）、アルカリ土類金属、ジルコニウム酸化物、ゼオライト等が知られている。

このうち、OSCは排気ガス中の酸素を吸蔵放出するものであり、酸化セリウムが知られている。酸化セリウムは、排気ガス中の酸素濃度が高い時には CeO_2 として酸素を吸蔵し、酸素濃度の低い時には Ce_2O_3 になって酸素を放出する。放出された酸素は活性な酸素であり、PtやPdによる酸化作用に利用されることでHC、COの浄化を促進する。また、OSCは酸素の吸蔵放出により、排気ガス中の酸素濃度変化を緩衝する働きもする。この働きによりTWCでは排気ガスの浄化性能が向上する。

TWCは、一つの触媒で酸化と還元を行うものであり、設計上、浄化に適した排気ガス成分の範囲がある。この範囲は空燃比に依存することが多い。このような範囲はウインドといわれ、多くの場合、理論空燃比の近傍で燃焼した排気ガスをウインド域に設定している。排気ガス中の酸素濃度の変化が

緩衝されることで、このウインド域が長時間保たれて排気ガスの浄化が効率的に行なわれる。これは、特にRhによるNO_xの浄化性能に影響すると言われている。

[0005] このようなOSCとしては、純粋なセリウム酸化物でもよいが、ジルコニウムとの複合酸化物として使用されている（特許文献2参照）。セリウム－ジルコニウム複合酸化物は耐熱性が高く、酸素の吸蔵放出速度も速い。それはセリウム－ジルコニウム複合酸化物の結晶構造が安定で、主要なOSC成分であるセリウム酸化物の働きを阻害しないために粒子の内部までOSCとして働くためである。

また、このようなOSCは、一般に比表面積値が高いことが望ましい。高比表面積値であることは活性な表面が大きな事を意味し、OSCとしても高い活性を発揮するといわれている。

[0006] RhによるNO_xの浄化では、スチームリフォーミング反応がRh成分で以下のように促進される。



そして、ジルコニウム酸化物をRh成分と共に用いるとスチームリフォーミング反応を促進する（特許文献3参照）。

[0007] 助触媒成分としては、このほかにBa成分などのアルカリ土類金属も知られている（特許文献4参照）。Ba成分は、排気ガス中に含まれるNO_xをBa(NO₃)₂として一時的に吸蔵し、吸蔵したNO_xを排気ガスに含まれる還元成分によりN₂に還元して浄化する。

一般に、エンジンに供給される燃料が少ないとき、空気の量が多いとき、燃焼温度が高いときにNO_xが多量に発生する。Ba成分は、このように発生するNO_xを一時的に吸収する。

Ba成分に吸収されたNO_xは、排気ガス中のNO_xの濃度が低くCO濃度が高くなったときにBa成分から放出される。これは、前述のBa(NO₃)₂がCOと反応し、BaCO₃になるものであり化学平衡であるともいえる

。Ba成分から放出されたNO_xは、前述したようにRh成分表面で還元成分と反応して還元浄化される。

[0008] このような助触媒成分は、2つ以上を併用することもでき、例えば、Ba成分と酸化セリウムを使用したTWCが知られている（特許文献5参照）。ところが、触媒材料の組み合わせによっては浄化性能が低下してしまうことがあり、例えば、Rh成分とBa成分が同一組成中に存在するとNO_xの浄化性能が低下することが報告されている（特許文献6参照）。この理由は定かではないが、アルカリ土類金属成分がNO_xを吸蔵する作用を有するために、Rh成分におけるNO_xの浄化作用が妨害されること、Ba成分とRh成分が合金化するためと思われる。

このように、触媒成分は様々な組み合わせがあり、触媒成分相互が相関作用による複雑な反応経路を経ることから、これらを総合的に検討して、最も浄化性能が発揮される触媒成分の組み合わせが模索されている。

[0009] ところで、排気ガス浄化触媒は、排気ガス流路の中に1つ配置されれば良いが、2個以上配置される場合もある。これにより触媒の表面積が大きくなることから排気ガスの浄化性能が向上する。しかし、前述のとおりTWCのような排気ガス浄化触媒では設計上のウインド域があるから、単純に複数個の触媒を配置したのでは所望の浄化性能が得られない場合がある。それは、前段の触媒を通過した排気ガスの成分は、エンジンから排出された直後の排気ガスとはその組成を異にしており、後段の触媒はそのように変化した排気ガスの組成をウインド域として設計される必要があるためである。

そのため、本出願人は、白金族金属と特定の酸素吸蔵放出成分（OSC）を触媒成分とする触媒を排気ガス流路に2個配置した触媒系を用いることで、所望の浄化性能が得られるようにしている（特許文献7参照）。

[0010] 一般に、排気ガス浄化触媒は、ある程度温度が上昇したときに排気ガスの浄化活性が向上するため、エンジンが冷え切った状態から始動した場合、排気ガス浄化触媒が温まるまで十分な浄化能力を発揮できない場合がある。このような触媒技術によって自動車からの排気ガスを浄化する場合は、エンジ

ンが冷えた状態である始動時から、排気ガスが温まって触媒の温度が上昇するまでの広い温度域において、従来よりも有害成分を高効率で排気ガスが浄化できる性能が求められている。

また、近年、特にNO_xに対する規制値が厳しくなっており、TWCでもNO_xの浄化性能に優れた排気ガス浄化触媒の必要性が高まっている。

先行技術文献

特許文献

- [0011] 特許文献1：特開平5-237390号公報
特許文献2：特公平06-75675号公報
特許文献3：再公表特許2000/027508号公報、14頁
特許文献4：特開2007-319768号公報、段落0003
特許文献5：特開平03-106446号公報
特許文献6：特開2002-326033号公報、段落0013
特許文献7：特開2008-68225号公報
特許文献8：特開2006-159159号公報、請求項3

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0012] 本発明の目的は、上記の問題点に鑑み、自動車の内燃機関から排出される排気ガスに対して優れた浄化能力を発揮する触媒、それを用いた排気ガス浄化装置、及び排気ガス浄化方法を提供することにある。

課題を解決するための手段

- [0013] 本発明者等は、上記目的を達成するために鋭意研究した結果、ハニカム型構造体上に、触媒成分として、活性金属（A）、耐熱性無機酸化物（B）、及び結晶構造中にパイロクロア相を含むセリウム－ジルコニウム複合酸化物（C）を含む触媒組成物層を被覆し、前記活性金属（A）であるパラジウムとロジウムが同一の触媒組成物層に含まれ、白金を含まないようにすることで、低温時から高温時まで、排気ガス中のCO、HC、NO_xの優れた浄化

性能が発揮される事を確認して本発明を完成するに至った。

[0014] すなわち、本発明の第1の発明によれば、排気ガス中に含まれる炭化水素（HC）、一酸化炭素（CO）、窒素酸化物（NO_x）を浄化する触媒成分が、ハニカム型構造体上に触媒組成物層として被覆されている排気ガス浄化触媒であって、前記触媒成分は、活性金属（A）、耐熱性無機酸化物（B）、及び結晶構造中にパイロクロア相を含むセリウム－ジルコニウム複合酸化物（C）を同一の触媒組成物層に含んでおり、かつ活性金属（A）が、パラジウム及びロジウムであり白金を含まないことを特徴とする排気ガス浄化触媒が提供される。

[0015] また、本発明の第2の発明によれば、第1の発明において、前記触媒組成物層が、1層のみであることを特徴とする排気ガス浄化触媒が提供される。

また、本発明の第3の発明によれば、第1の発明において、更に、触媒成分として、主要な結晶構造が立方晶及び／又は正方晶のセリウム含有酸化物（C'）を含むことを特徴とする排気ガス浄化触媒が提供される。

また、本発明の第4の発明によれば、第1の発明において、セリウム－ジルコニウム複合酸化物（C）は、1050℃及び1150℃の耐久試験後に、X線回折装置（XRD）により測定すると、（2θ）29°付近におけるピーク波形が略重複することを特徴とする排気ガス浄化触媒が提供される。

さらに、本発明の第5の発明によれば、第1の発明において、活性金属（A）の含有量が、ハニカム型構造体の単位体積あたり、パラジウム、ロジウムともに0.01～10g/Lであることを特徴とする排気ガス浄化触媒が提供される。

[0016] また、本発明の第6の発明によれば、第1の発明において、耐熱性無機酸化物（B）が、アルミナ、ジルコニア、シリカ、チタニア、シリカーアルミナ、又はゼオライト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触媒が提供される。

また、本発明の第7の発明によれば、第6の発明において、耐熱性無機酸化物（B）が、ジルコニアを主成分とする無機母材と、アルミナを主成分と

する無機母材を含むことを特徴とする排気ガス浄化触媒が提供される。

また、本発明の第 8 の発明によれば、第 1 の発明において、セリウム－ジルコニウム系複合酸化物（C）が、原料混合物をその融点以上の温度で加熱熔融した後、冷却して形成されるインゴットを粉砕して得られ、平均粒径 $1 \sim 100 \mu\text{m}$ の時、その比表面積が $20 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下であることを特徴とする排気ガス浄化触媒が提供される。

また、本発明の第 9 の発明によれば、第 1 又は 8 の発明において、セリウム－ジルコニウム複合酸化物（C）のセリウムとジルコニウムが、酸化物換算のモル比基準で、 $\text{CeO}_2 / (\text{ZrO}_2 + \text{CeO}_2) = 1/9 \sim 9/1$ の割合で含有されることを特徴とする排気ガス浄化触媒が提供される。

また、本発明の第 10 の発明によれば、第 1、4、8 又は 9 のいずれかの発明において、セリウム－ジルコニウム系複合酸化物（C）の含有量が、ハニカム型構造体の単位体積あたり、 $3 \sim 200 \text{ g/L}$ であることを特徴とする排気ガス浄化触媒が提供される。

[0017] また、本発明の第 11 の発明によれば、第 3 の発明において、セリウム含有酸化物（C'）が、原料混合物をその融点未満の温度で加熱焼成した後、冷却、粉砕して得られ、平均粒径 $1 \sim 100 \mu\text{m}$ の時、その比表面積値が $10 \sim 300 \text{ m}^2/\text{g}$ であることを特徴とする排気ガス浄化触媒が提供される。

さらに、本発明の第 12 の発明によれば、第 3 又は 11 の発明において、セリウム含有酸化物（C'）の含有量が、ハニカム型構造体の単位体積あたり、 $5 \sim 200 \text{ g/L}$ であることを特徴とする排気ガス浄化触媒が提供される。

[0018] 一方、本発明の第 13 の発明によれば、第 1 の発明において、触媒組成物には、さらにバリウム成分が含まれ、その含有量が酸化物換算で $1 \sim 30 \text{ g/L}$ であることを特徴とする排気ガス浄化触媒が提供される。

また、本発明の第 14 の発明によれば、第 1 の発明において、ハニカム型構造体が、セル密度 $10 \sim 1500 \text{ cells/inch}^2$ のフロースルー型担体であることを特徴とする排気ガス浄化触媒が提供される。

[0019] 一方、本発明の第 15 の発明によれば、第 1 ～ 14 のいずれかの発明に係り、前記排気ガス浄化触媒を、内燃機関から排出される排気ガスの流路中に配置してなる排気ガス浄化装置が提供される。

また、本発明の第 16 の発明によれば、第 15 の発明において、内燃機関が、ガソリンエンジンであることを特徴とする排気ガス浄化装置が提供される。

さらに、本発明の第 17 の発明によれば、第 15 又は 16 の発明に係り、前記排気ガス浄化装置に、内燃機関から排出される排気ガスを接触させることによって、排気ガス中に含まれる炭化水素（HC）、一酸化炭素（CO）、窒素酸化物（NO_x）を浄化することを特徴とする排気ガス浄化方法が提供される。

発明の効果

[0020] 本発明の排気ガス浄化触媒は、排気ガス温度が低温から高温まで変動する環境で、排気ガス中の有害成分である HC、CO、NO_x を浄化する事が可能であり、特に TWC として用いた時に優れた浄化性能を発揮する事ができる。

また、この排気ガス浄化触媒を内燃機関から排出される排気ガスの流路中に配置すれば、自動車排気ガス中の NO_x を効率的に浄化できる排気ガス浄化装置を容易に作製することができる。また、酸素濃度、HC 濃度が変動する環境で、排気ガス中の有害成分である HC、CO、NO_x を浄化する事が可能である。

図面の簡単な説明

[0021] [図1] 図 1 は、セリウム－ジルコニウム系複合酸化物（C）の加熱耐久試験前後における構造の変化を X 線回析装置（XRD）により測定した結果（A）、及び、セリウム－ジルコニウム系複合酸化物（C'）の場合の結果（B）を示すチャートである。

[図2] 図 2 は、セリウム－ジルコニウム系複合酸化物（C'）、（C）から放出される酸素量の経時変化を示すチャートである。

[図3] 図3は、排気ガス浄化装置の「Cold Bag」中におけるNMHC、THC、NO_x、CO成分の量（1／10量）を測定したグラフである。

[図4] 図4は、排気ガス浄化装置の「Hot Bag」中におけるNMHC、THC、NO_x、CO成分の量（1／100量）を測定したグラフである。

[図5] 図5は、図1とは異なるセリウム－ジルコニウム系複合酸化物（C）を用いて、加熱耐久試験前後における構造の変化をX線回析装置（XRD）により測定した結果（A）、及び図1とは異なるセリウム－ジルコニウム系複合酸化物（C'）を用いた場合の結果（B）を示すチャートである。

[図6] 図6は、図1、5とは異なるセリウム－ジルコニウム系複合酸化物（C）を用いて、加熱耐久試験前後における構造の変化をX線回析装置（XRD）により測定した結果（A）、及び図1、5とは異なるセリウム－ジルコニウム系複合酸化物（C'）を用いた場合の結果（B）を示すチャートである。

発明を実施するための形態

[0022] 以下に、本発明の排気ガス浄化触媒、それを用いた排気ガス浄化装置、及び排気ガス浄化方法について、自動車用の排気ガス浄化触媒のうちTWCを中心に、図面を用いて詳細に説明する。

[0023] 1. 自動車用排気ガス浄化触媒

本発明の排気ガス浄化触媒は、触媒成分として、活性金属（A）、耐熱性無機酸化物（B）、及び結晶構造中にパイロクロア相を含むセリウム－ジルコニウム複合酸化物（C）からなる触媒組成物層でハニカム構造型担体を被覆し、この活性金属（A）であるパラジウムとロジウムが同一層となり、白金を含まないようにしている。また、この触媒組成物層にはセリウム含有酸化物（C'）を含むことができる。

[0024] [触媒活性金属（A）]

本発明では、触媒活性金属（以下、活性金属種あるいは金属触媒成分ともいう）としてロジウム、パラジウムが使用される。このような触媒活性金属は、熱や雰囲気に対して安定で、活性も高い事が望ましいから、母材となる

耐熱性無機酸化物に担持されていることが望ましい。

ロジウムは、TWC用途でNO_xの浄化性能を向上させる成分である。ロジウム成分の含有量は、ハニカム構造型担体の単位体積あたり0.01～10 g/Lが好ましく、0.1～5 g/Lがより好ましい。ロジウム成分が少なすぎるとNO_xの十分な浄化性能が得られず、多すぎると使用量に見合った性能の向上が見られない事がある。ロジウム成分は、水蒸気改質反応や、水性ガスシフト反応により生成した水素によってNO_xの浄化を促進する作用がある。

[0025] NO_x浄化における水蒸気改質反応の働きは、以下の式(1)、(2)で示されるとおりである。



活性金属であるロジウムは、ジルコニウムと共に用いる事で水蒸気改質反応を促進するので(WO2000/027508公報、14頁参照)、この働きをNO_xの還元に利用できる。本発明でも、これに類するメカニズムが少なくとも一部生起しているものと思われる。

[0026] 水性ガスシフト反応は、排気ガス中のCOを利用し、下記の式(3)のようにして水素を生成するもので、比較的低温時に促進される(特開2007-196146、段落0008等)。



[0027] 本発明において使用されるパラジウム成分の含有量は、ハニカム構造型担体の単位体積あたり、0.01～10 g/Lが好ましく、0.5～10 g/Lがより好ましい。0.01 g/Lよりも少ないと十分なCO、HCの浄化性能が得られないことがあり、10 g/Lよりも多いと使用量に見合った性能の向上が見られない事がある。

本発明では、触媒活性金属として、パラジウムを使用することで白金よりもNO_x浄化性能が向上することが確認された。理由は定かではないが、低硫黄化が進んだガソリンでは、パラジウムのほうが白金よりも触媒活性が高

く維持される傾向があるためではないかと思われる。

[0028] 本発明に使用される金属触媒成分は、ロジウム、パラジウムであるが、この他、遷移金属、希土類金属などを含有することができる。遷移金属としては、鉄、ニッケル、コバルト、ジルコニウム、銅など、また希土類金属であるランタン、プラセオジウム、ネオジウムのほか、金、銀等の貴金属を挙げることができ、これらの中から一種以上を適宜選択できる。

[0029] [耐熱性無機酸化物 (B)]

本発明では、触媒活性金属 (A) が、耐熱性無機酸化物 (以下、無機母材、あるいは単に母材ともいう) に担持されていることが望ましい。

母材としては、耐熱性が高く、比表面積の大きな多孔質の無機材料が好ましく、例えば、 γ -アルミナ、 θ -アルミナなどの活性アルミナ、ジルコニア、セリウム-ジルコニウム複合酸化物、セリア、酸化チタン、シリカ、各種ゼオライトなどを用いることができる。このような多孔質無機母材には、ランタン、セリウム、バリウム、プラセオジウム、ストロンチウム等の希土類や、アルカリ土類金属を添加し、耐熱性を更に向上させたものを用いてもよい。

[0030] そして、ロジウム成分の母材としては、水蒸気改質反応を促進させるという観点からジルコニア成分を含むことが好ましく、純粋なジルコニアの他、ジルコニアとアルミナとの複合酸化物が使用できるが、このような複合酸化物の場合もジルコニアを主成分とするのが好ましい。また、パラジウム成分の母材としては γ - Al_2O_3 、又はランタン添加 γ - Al_2O_3 から選ばれる一種以上であることが好ましい。ランタンが添加された γ -アルミナは、耐熱性に優れ、パラジウムなどの白金族金属を担持させた場合、高温時にも高い触媒活性を維持することが可能である (特開 2004-290827)。

γ -アルミナとしては、比表面積 (BET 法による、以下同様) が、 $30 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上であるもの、更には、 $90 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上であるものが好ましい。 γ -アルミナの比表面積値が $30 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上であると、貴金属を高分散状態で安定化することができる。セリウム-ジルコニウム系複合酸化物 (C) は

、優れた高温耐性を有することから、これをランタンが添加された γ -アルミナと併用することで、高温安定性に優れた触媒組成物を得る事が出来る。

[0031] [セリウム-ジルコニウム複合酸化物 (C)]

セリウム-ジルコニウム複合酸化物、すなわち $Ce \cdot Zr$ (C) は、結晶構造中にパイロクロア相を含むものである。このような $Ce \cdot Zr$ (C) としては、原料混合物をその融点以上の温度で加熱熔融した後、冷却して形成されるインゴットを粉砕して得られるセリウム-ジルコニウム系複合酸化物であることが望ましい。このように融点以上の温度で加熱熔融したセリウム-ジルコニウム系複合酸化物は以下のようにして得られる。

[0032] 使用する原料混合物の元素材料は、以下に示す複合酸化物の製造工程において、元素材料を加熱したときに、その少なくとも一つが熔融するものであれば良い。セリウム原料、ジルコニウム原料は、酸化物である事が好ましい。酸化セリウムの融点は $2200^{\circ}C$ 、酸化ジルコニウムの融点は $2720^{\circ}C$ である。このように元素材料の酸化物は融点が高いわけであるが、元素材料として酸化セリウム、酸化ジルコニウムを用いる場合、融点降下の影響があるので、酸化物の融点よりも低い加熱温度であっても熔融状態を得ることができる場合がある。これら原料には、少量のセリウムまたはジルコニウムの硝酸塩、炭酸塩、硫酸塩、塩化物、臭化物が配合されても良い。このような酸化物以外の原料化合物を配合すると製造工程で熔融が促進される事がある。

また、融点を下げるためには、微量のフラックスなど第三成分を配合する場合もある。これら元素材料を混合したときの、原料混合物の融点は、セリア/ジルコニアのモル比により異なり、具体的には、 CeO_2/ZrO_2 (モル比) = $1/9$ の場合は約 $2600^{\circ}C$ 、モル比が $5/5$ の場合は約 $2200^{\circ}C$ 、モル比が $9/1$ の場合は約 $2000^{\circ}C$ である。

第三成分としてセリウム元素材料、ジルコニウム元素材料以外の材料を併せて用いる場合は、得られるOSC材の特性を損なわない範囲であれば、アルカリ、アルカリ土類、希土類、貴金属成分などを加える事ができる。より

具体的には、カリウム、ルビジウム、セシウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、アンチモン、ハフニウム、タンタル、レニウム、ビスマス、プラセオジウム、ネオジウム、サマリウム、ガドリニウム、ホルミウム、ツリウム、イッテルビウム、ゲルマニウム、セレン、カドミウム、インジウム、スカンジウム、チタン、ニオブ、クロム、鉄、銀、ロジウム、白金などがあげられる。また、このような第三成分は、セリウム元素材料、ジルコニウム元素材料中の不純物に由来して含まれていても良い。ただし、このような第三成分が有害性の規制対象である場合は、その量を低減するか、除去する事が望ましい事は言うまでもない。

[0033] 上記セリウム原料とジルコニウム原料は、所定の割合で混合し熔融装置に装入する。熔融方法については、原料混合物の少なくとも一種が熔融する方法であれば特に限定されず、アーク式、高周波熱プラズマ式等が例示される。中でも一般的な電融法、すなわちアーク式電気炉を用いた熔融方法を好ましく利用することができる。

アーク式電気炉を用いた熔融方法であれば、セリウム原料とジルコニウム原料の混合割合により変化するが、混合されたセリウム原料とジルコニウム原料に、必要に応じ、初期の通電を促すために導電材としてのコークスを所定量添加する。その後、例えば、二次電圧70～100Vで平均負荷電力を80～100kWとし、2400℃以上の温度で加熱する。セリウム-ジルコニウム系複合酸化物の原料混合物が、0.5～3時間加熱熔融されることが望ましい。原料が熔融状態となってから、0.5時間以上保持することにより、均一に熔融させることが出来る。加熱温度は、2000℃以上であればよいが、原料の融点以上、特に2600～2800℃が好ましい。熔融状態での保持時間は、1～2時間とすることが好ましい。なお、熔融時の雰囲気については、特に限定されず、大気中の他、窒素、アルゴン、あるいはヘリウムなどの不活性ガス中とする。また、圧力は特に限定されず、常圧、加圧、減圧のいずれでもよいが、通常、大気圧下で行うことが出来る。

熔融終了後、電気炉に炭素蓋をして、20～30時間徐冷しインゴットを

得る。熔融物の冷却方法は、特に限定されないが、通常、熔融装置から取り出して、大気中で 100°C 以下、好ましくは 50°C 以下となるように放冷する。

これにより、セリウム原料とジルコニウム原料が均一になったセリウム–ジルコニウム系複合酸化物のインゴットを得ることが出来る。このようにして得られたセリウム–ジルコニウム系複合酸化物のセリウムとジルコニウムの含有率は、特に限定されるものではないが、モル比を基準として、 $[\text{CeO}_2/\text{ZrO}_2]$ が $1/9 \sim 9/1$ であり、さらには、 $2/3 \sim 3/2$ が好ましい。このような組成比であれば、優れた酸素吸蔵放出性能と耐熱性を得ることができる。

[0034] 熔融後のインゴットは、次いで粉砕される。インゴットの粉砕については、特に限定されないが、セリウム–ジルコニウム系複合酸化物の粒径が、 3 mm 以下であるように粉砕することが望ましい。インゴットは、ジョークラッシャーまたはロールクラッシャー等の粉砕機で粉砕することができる。後工程での取り扱いを考慮して、インゴットが 1 mm 以下の粉体になるまで粉砕し、分級するのが好ましい。

なお、得られた粉末は、磁力選鉱して不純物などを分離した後、所望に応じて、電気炉などにいれ、熔融工程での亜酸化物や過冷却による結晶内の歪みを酸化焼成によって除去することができる。酸化焼成の条件は、インゴットまたは粉末が酸化される条件であれば特に限定されないが、通常、 $100^{\circ}\text{C} \sim 1000^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $600^{\circ}\text{C} \sim 800^{\circ}\text{C}$ で焼成することができる。また、焼成時間については、特に限定されないが、 $1 \sim 5$ 時間、好ましくは $1 \sim 3$ 時間とすることができる。

上記方法で得られた粉末を用途に合わせて、さらに微粉砕することができる。微粉砕については、特に限定されないが、遊星ミル、ボールミルまたはジェットミル等の粉砕機で $5 \sim 30$ 分間、微粉砕することができる。この微粉砕により、セリウム–ジルコニウム系複合酸化物の平均粒径を $0.3 \sim 2.0\text{ }\mu\text{m}$ 、特に $0.5 \sim 1.5\text{ }\mu\text{m}$ とすることが好ましい。詳細な理由は不

明であるが、微粉碎されることで複合酸化物の表面積が大きくなり、低い温度域で大きな酸素放出が可能となるものと考えられる。なお、平均粒径の測定はレーザー回折散乱装置などで分析できる。

また、この範囲で平均粒径を小さくすると、表2に示すように、結晶子サイズが小さくなる傾向がある。「Ce-Zr(C)」の結晶子サイズが、粉碎の程度で大きく変わる理由は定かではないが、原料混合物を超高温で熔融する工程で、「Ce-Zr(C)」の単一な粗大結晶を形成することに由来するものではないかと考えられる。このような粗大結晶が粉碎されることで細分化され、粒径が小さくなる程、結晶子サイズも小さくなるのではないかと考えられる。

これにより、酸化物換算のモル比：CeO₂/ZrO₂）基準として、1/9～9/1の割合でセリウムとジルコニウムを含有するセリウム-ジルコニウム複合酸化物の粉末が得られる。この粉末は、平均粒径1～100μmの時、その比表面積が20m²/g以下であり、10m²/g以下が好ましく、5m²/g以下がより好ましい。

[0035] このセリウム-ジルコニウム系複合酸化物は、加熱耐久試験を行い、その前後における構造の変化をX線回析装置(XRD)により測定すると、図1、5、6の(A)に示すような結果となる。1050℃及び1150℃の高温大気中で、焼成後のメインピーク(Zr_{0.5}Ce_{0.5}O₂に相当)の波形が同じように重なっていることから、十分な熱的安定性を有すると同時に、ピークが極めてシャープであることから、大きな結晶構造を有することが明らかである。

このようなCe・Zr(C)は、本発明の排気ガス浄化触媒において、その含有量がハニカム型構造体の単位体積あたり、3～200g/Lであることが好ましく、5～100g/Lであることがより好ましい。Ce・Zr(C)が多すぎるとハニカム型構造体の通孔の断面積が小さくなり、背圧が上昇してしまい、エンジンの性能が低下してしまうことがあり、少なすぎるとCe・Zr(C)の性能が発揮されないことがある。

[0036] [セリウム含有酸化物 (C')]

TWCでは、CO、HCなどの還元成分を排気ガス中の酸素と反応させて酸化除去し、NO_xを還元して浄化する。ここで、自動車から排出される排気ガス中の酸素濃度は刻々と変化する。また、NO_xの浄化は、理論空燃比以下で燃焼された排気ガス雰囲気中で促進する。これは、排気ガス中におけるNO_xを還元するための成分が増えるためである。

しかし、自動車エンジンでは、燃料が理論空燃比以上の薄い空燃比で燃焼されることがある。近年、環境への配慮から燃費の向上が望まれ、益々その傾向が増している。このような環境ではNO_xの浄化が促進されづらい。そこで、このような排気ガス中の酸素濃度の変化を緩衝することを主目的として、排気ガス浄化触媒の組成中にOSCを配合し、排気ガス中の酸素濃度が高い時には酸素を吸収することで還元成分の濃度を増し、NO_xの浄化を促進する。また、OSCに吸収された酸素は、排気ガス中の酸素濃度が薄い時には排気ガス中に酸素を供給し、CO、HCを酸化するために使用される。

このように通常、OSCとしては、原料混合物の熔融温度以下の温度で焼成されたCe・Zr (C') が使用されており、その結晶構造は、立方晶及び／又は正方晶型であることが知られている（特開2002-336703、段落0012、段落0029）。

[0037] 本発明の排気ガス浄化触媒には、セリウム-ジルコニウム複合酸化物 (C) に加え、OSCとしてのセリウム含有酸化物 (C') を使用することが好ましい。このセリウム含有酸化物 (C') としては、セリウム-ジルコニウム複合酸化物 (Ce・Zr (C')) が好ましい。

Ce・Zr (C') は、高温での耐熱性に優れており、特公平6-75675号公報に記載されているように、原料としてセリウム塩、ジルコニウム塩を混合し、1000℃以下、高くても1300℃の温度で熔融物が生成しない条件で焼成することで得られる。また、各原料は混合ではなく共沈法等によって混合原料としても良い。

こうして得られたCe・Zr (C') を用いて、加熱耐久試験を行い、そ

の前後における構造の変化をX線回析装置（XRD）により測定すると、図1、5、6の（B）に示すような結果となる。このように、原料混合物の融点以上の高温で加熱溶融しないで得られた $Ce \cdot Zr (C')$ では、 $1050^{\circ}C$ 及び $1150^{\circ}C$ の高温大気中で焼成後に観測されるメインピーク（ $Zr_{0.5}Ce_{0.5}O_2$ に相当）は、徐々にシャープとなっており、高温耐久時の物理的状況変化が著しい。また、熱的安定性が前記セリウム-ジルコニウム系複合酸化物（C）よりも明らかに低いことがわかる。

この $Ce \cdot Zr (C')$ は、その比表面積が $10 \sim 300 m^2/g$ であり、 $20 \sim 200 m^2/g$ が好ましく、 $30 \sim 100 m^2/g$ がより好ましい。比表面積が $10 m^2/g$ 未満であるものは、十分な活性を示さないことがあり、一方、比表面積が $300 m^2/g$ を超えるものは、熱安定性が不十分であり好ましくない。また、この範囲で平均粒径を小さくしても、表2に示すように、結晶子サイズはあまり変わらない。「 $Ce-Zr (C')$ 」の結晶子サイズが、粉碎の程度によりさほど変わらない理由は定かではないが、「 $Ce-Zr (C')$ 」が原料混合物の融点より低い温度で焼成して得られるので、結晶が粗大化しないことに由来するものではないかと考えられ、このような結晶が粉碎されてもさほど細分化されないのではないかと考えられる。

$Ce \cdot Zr (C')$ の使用量は、ハニカム型構造体の単位体積あたり、 $5 \sim 200 g/L$ とし、 $10 \sim 100 g/L$ であることが好ましい。 $Ce \cdot Zr (C')$ が多すぎるとハニカム型構造体の通孔の断面積が小さくなり、背圧が上昇してしまい、エンジンの性能が低下してしまうことがあり、少なすぎると $Ce \cdot Zr (C')$ の性能が発揮されないことがある。

[0038] [ハニカム型構造体]

本発明の排気ガス浄化触媒は、前記の各触媒成分をハニカム型構造体の表面に被覆したハニカム構造型触媒として使用される。

ハニカム型構造体の形状は、特に限定されるものではなく、公知のハニカム型構造体（一体構造型担体）の中から選択可能である。このような一体構造型担体の材質としては金属、セラミックスがある。金属の場合はステンレ

ス製のものが一般的であるが、その形状はハニカム状をしたものが一般的である。セラミックスの材質は、コーゼライト、ムライト、アルミナ、マグネシア、スピネル、炭化ケイ素などがあるが、ハニカムを作製するための成形性が良く、耐熱性や機械的強度にも優れる点からコーゼライト製であることが好ましい。

TWC用途では、製造の容易さ、構造体としての強度、構造触媒の設置に伴う圧力損失の抑制（排気ガス抜けの良さの維持）、触媒成分の被覆量などを高め安定性を向上しうる点から、コーゼライト製フロースルー型担体が好ましい。

[0039] この一体構造型担体の外部形状は、任意であり、断面真円または楕円の円柱型、四角柱型、六角柱型など触媒を適用する排気系の構造に応じて適宜選択できる。一体構造型担体の開口部の孔数についても、処理すべき排気ガスの種類、ガス流量、圧力損失あるいは除去効率などを考慮して適正な孔数が決められるが、自動車用排気ガス浄化装置では1平方インチ当たり10～1500個程度である事が望ましい。

フロースルー型担体のようなハニカム形状の担体では、その構造的特徴がセル密度であらわされる。本発明では、ハニカム型構造体が、セル密度10～1500 cell/inch²であり、特に300～900 cell/inch²のフロースルー型担体である事が好ましい。セル密度が10 cell/inch²以上であれば、浄化に必要な排気ガスと触媒の接触面積を確保する事ができ、構造上の強度にも優れた排気ガスの浄化性能が得られ、セル密度が1500 cell/inch²以下であれば内燃機関の排気ガスの圧力を大きく損失することなく、内燃機関の性能を損なう事がなく、排気ガスと触媒の接触面積も十分に確保する事ができる。特に、ガソリンエンジン用のTWCでは、300～900 cell/inch²のフロースルー型担体が、圧力損失の抑制の点から好ましい。

[0040] 本発明では、排気ガス中に含まれる炭化水素（HC）、一酸化炭素（CO）、窒素酸化物（NO_x）を浄化するために、1種類の触媒組成物層が、ハ

ニカム型構造体上に被覆される。

[0041] 本発明の排気ガス浄化触媒の触媒組成物層は、活性金属（A）、耐熱性無機酸化物（B）、及び結晶構造中にパイロクロア相を含むセリウム−ジルコニウム複合酸化物（C）を含み、活性金属（A）がパラジウムとロジウムであり、白金を含まない触媒組成物からなる。すなわち、活性金属種としてのPd成分、Rh成分と、それらの分散媒や母材としての耐熱性無機酸化物と、OSC成分としてのCe・Zr（C）とが含まれる。

[0042] また、Ce・Zr（C）を使用することで、Ce・Zr（C'）だけを使用するよりもNO_x浄化性能が向上する理由は定かではないが、両者のOSC性能の違いが影響しているのではないかと考えられる。

Ce・Zr（C'）、Ce・Zr（C）のOSC性能を調べると、図2のような結果になった。Y軸は試料から放出される酸素量を表し、X軸は時間の経過を表す。なお、リーン（lean）雰囲気は大気であり、リッチ（rich）雰囲気は濃度5mol%の水素を含み残余がヘリウムからなるガスであり、測定中水素濃度は一定に保たれている。ここで、lean雰囲気：大気、rich雰囲気：5%H₂/Heバランスガス、温度：600℃、試料重量：10mg、試料形状：粉末とし、示差熱天秤として株式会社リガク製Thermo plus TG 8120を用いて測定した。

図2からわかるように、lean雰囲気からrich雰囲気への切り替えで、Ce・Zr（C'）が急速に酸素を放出しているのに対し、Ce・Zr（C）では穏やかに酸素を放出している。また、Ce・Zr（C'）は、rich雰囲気への切り替え後、速やかに酸素を放出しきっているのに対し、Ce・Zr（C）は長時間に渡って酸素を放出し続けており、酸素の放出量も多い。

このようなOSC能力の違いが影響して、Ce・Zr（C）を必須とする本発明の排気ガス浄化触媒は、NO_xの浄化性能が向上したものと考えられる。

[0043] 触媒組成物層におけるロジウム成分の含有量は、ハニカム構造型担体の単

位体積あたり金属換算で0.01～10 g/Lであり、0.1～5 g/Lが好ましい。また、Ce・Zr (C)の含有量は、ハニカム型構造体の単位体積あたり、3～200 g/Lであり、5～100 g/Lであることが好ましい。

[0044] 本発明の排気ガス浄化触媒の触媒組成物層には、活性金属 (A)、耐熱性無機酸化物 (B)、Ce・Zr (C)に加え、主要な結晶構造が立方晶及び／又は正方晶のセリウム含有酸化物 (C')を含むことが好ましい。

酸化活性を発揮する触媒金属種のPd成分は、Rh、Ptに比べて安価であるから比較的多量に使用しうる。そのため、本発明の触媒はPtを使用する触媒よりも安価に作ることができる。

ただし、Pdは硫黄成分により被毒され触媒の活性が低下し易い（特開2005-021793、段落0005）。そのため、Pdの使用量を増加するか、硫黄含有量が少ない燃料を使用した内燃機関での使用が望ましい。燃料の低硫黄化はガソリン、軽油の両方で進んでいるが、特にガソリンにおいて推進されている。従って、本発明の排気ガス浄化触媒は、ガソリンエンジンからの排気ガスを浄化するTWCとして使用することが好ましい。

[0045] また、本発明の排気ガス浄化触媒の触媒組成物層には、Pd成分とRh成分が使用される。Pd成分のような酸化活性を有する金属と、還元活性を有するRh成分を同一層中に存在させると、互いの活性を相殺してしまうことがある（特開平11-169712、段落0011）。また、Pdは、Rhとの合金化や焼結が懸念される金属でもあり、焼結して活性が低下することがある（特開2005-021793、段落0005；特開2002-326033、段落0004）。そのためPd成分がRh成分と同一の触媒組成物層に存在しないようにすることが検討されている。

しかしながら、驚くべき事に、本発明ではPd成分とRh成分が同一の触媒組成物層に含まれていても優れた排気ガス浄化性能を発揮することができる。このように単一の触媒組成物層を形成することで高性能の排気ガス浄化触媒が得られるから、触媒の製造コストを低減することができる。

[0046] また、本発明に使用される排気ガス浄化触媒の触媒組成物層には、 $Ce \cdot Zr (C')$ が使用されることが好ましい。触媒組成物層に $Ce \cdot Zr (C')$ が含まれることで、 $Ce \cdot Zr (C)$ のみの場合よりも NO_x 浄化性能が向上する理由は定かではないが、前記した両者のOSC性能の違いが影響しているのではないかと考えられる。すなわち、リーン (lean) 雰囲気からリッチ (rich) 雰囲気への切り替えで、 $Ce \cdot Zr (C')$ が急速に酸素を放出し、 $Ce \cdot Zr (C)$ よりも酸素の放出量も少なくなるためと考えられる。

[0047] また、アルカリ土類金属成分であるBa成分が、触媒組成物層に含まれることが望ましい。アルカリ土類金属成分は、 NO_x 吸蔵成分であるが、Rh成分とアルカリ土類金属成分が同一組成中に存在すると、 NO_x の浄化性能が低下することが知られている（特開2002-326033、段落0013）。このように NO_x 浄化性能が低下する理由は定かではないが、アルカリ土類金属成分が NO_x 吸蔵作用を有することから、Rh成分による NO_x 浄化作用を妨害するためではないかと思われる。従って、従来はアルカリ土類金属成分とRh成分が異なる触媒組成物層中に含まれるように、複数の層構成としていた。

しかしながら、驚くべき事に、本発明ではBa成分とRh成分が同一の触媒組成物層に含まれていても優れた排気ガス浄化性能を発揮することができる。

バリウム成分の量は、酸化物換算でハニカム型構造体の単位体積あたり、0.1～50 g/Lであり、1～30 g/Lがより好ましい。バリウム成分は、少量でも効果を発揮するが、使用量が増えてPdと等モル数になると使用量に見合った効果の向上が望めなくなることがある。

[0048] [触媒の調製]

本発明の排気ガス浄化触媒に使用される触媒組成物は、製法によって特に限定されるものではなく、公知の方法を用いて調製される。その一例としては、触媒金属成分のPd成分原料、Rh成分原料として、これらの硝酸塩、

硫酸塩、炭酸塩、酢酸塩等の塩溶液を用意する。これら塩溶液を母材とする耐熱性無機酸化物に混合する。この混合物を乾燥して溶媒を除去し、触媒金属成分が担持した耐熱性無機酸化物母材を得る。ここで、この混合物の乾燥後に焼成工程を加えても良い。焼成工程を経た焼成物は、粉碎等の手段により粉体にすることが望ましい。

具体的に貴金属を γ -アルミナや酸化ジルコニウム等へ担持させる場合、ジニトロジアンミンパラジウム、硝酸パラジウム、塩化パラジウム、塩化ロジウム（I I I）、硝酸ロジウム（I I I）など金属塩の水溶液と、 γ -アルミナや酸化ロジウム等を混合して乾燥、焼成を行うことができる。

[0049] 次いで、触媒金属成分が担持した耐熱性無機酸化物母材のそれぞれに、水などの媒体を混合し、貴金属スラリーを形成し、セリウム-ジルコニウム系複合酸化物（C）、必要により水などの媒体、セリウム含有酸化物（C'）、Ba成分、他の触媒成分原料を加え、粉碎混合工程を経て触媒組成物スラリーを得る。

Ba成分は、ハニカム構造型触媒中では酸化バリウムとして存在することが多いが、触媒組成物スラリーを製造するにあたっては、硫酸バリウム、炭酸バリウム、硝酸バリウムなど他のバリウム塩の形で添加しても良く、酸化バリウム、硫酸バリウム、炭酸バリウム、硝酸バリウムを含む複合酸化物で有ってもよい。このうち、硫酸バリウムを用いると、触媒組成物スラリーの粘度が低下し、ウォッシュコートでの塗工性が向上することがある。ハニカム構造型担体は、多数の通孔が集まった形をしており、粘度の高いスラリーは、これら通孔内への触媒組成物スラリーの被覆を困難にする。硫酸バリウムの使用によりスラリーの粘度が低下する事は、Ba成分のみならず、多量の触媒成分をスラリーに添加し易くなることを意味し、活性の高いハニカム型構造触媒の製造を容易にする。

上記「他の触媒成分」としては、触媒成分そのものでも良いが、後段の焼成工程において触媒成分となる触媒成分原料であっても良い。また、触媒成分を水などの媒体と混合する際には、分散剤、pH調整剤などを配合しても

良い。また、特定の機能を持つ触媒成分や助触媒成分の他、ハニカム型構造体への被覆を強固なものとするためバインダー用無機酸化物等を混合することができる。

[0050] 本発明に使用されるハニカム構造型触媒は、前記の方法で得られた触媒組成物スラリーをハニカム構造型担体へ一度に塗工して、乾燥、焼成する事により製造することができる。

ハニカム構造型担体への塗工方法は、特に限定されないがウォッシュコート法が好ましい。乾燥温度は、 $100 \sim 300^{\circ}\text{C}$ が好ましく、 $100 \sim 200^{\circ}\text{C}$ がより好ましい。また、焼成温度は、 $300 \sim 1200^{\circ}\text{C}$ が好ましく、 $400 \sim 800^{\circ}\text{C}$ 、特に $400 \sim 600^{\circ}\text{C}$ が好ましい。加熱手段については、電気炉やガス炉等の公知の加熱手段によって行う事ができる。

本発明では、このようにしてハニカム型構造体表面に直接本発明の触媒組成物層のみを被覆すればよいが、触媒組成物層の上になる排気ガス流れ側や、触媒組成物層の下になるハニカム構造型担体側に別途被覆層を設けても良い。別途設けられる被覆層としては、触媒組成物層とハニカム型構造体の密着性を向上するためのベースコート層や、触媒組成物層の被毒防止層等があげられる。

[0051] 2. 排気ガス浄化装置

本発明の排気ガス浄化装置は、上記排気ガス浄化触媒を、自動車用ガソリンエンジンから排出される排気ガス流れの中に配置したものである。本発明の排気ガス浄化触媒は、酸化系の活性種としてPd成分を、また還元系の活性種としてRh成分を含んでいることから、排気ガス中に含まれるHC、CO、NO_xを浄化するためのTWCとして好ましく使用される。

[0052] 前記の通り、本発明の排気ガス浄化触媒の触媒組成物層には、酸化機能を有するPd成分が使用される。一般的に、Pt成分は、硫黄成分で被毒してもPd成分よりも活性が持続できるため、高硫黄濃度の燃料で発生した排気ガスを浄化できるとされている。

[0053] ところが、硫黄成分を含まない排気ガス中では、Pd成分はPt成分に比

べてCO、HC、NO_xの浄化に優れた活性を発揮し、このPd成分の優位性は、理論空燃比近傍において顕著である（1989年、触媒学会発行、触媒、vol. 31、No. 8、p566-567）。近年、燃料の低硫黄化が進んでいることから、本発明では、サルファフリー燃料として流通しているガソリンを使用した内燃機関の排気ガス浄化装置に、本発明の触媒を使用することで優れた効果を発揮させることを意図している。

[0054] 自動車用ガソリンエンジンは、混合気の燃料濃度がリーン、リッチを繰り返す状態で稼働される。本排気ガス浄化触媒は、触媒組成物層の結晶構造中にパイロクロア相を含むセリウムジルコニウム複合酸化物（C）を含むことで、排気ガス浄化装置としての顕著な作用効果が発揮される。また、加えて、主要な結晶構造が立方晶及び／又は正方晶のセリウム含有酸化物（C'）を含むことで、より優れた排気ガス浄化性能を発揮することができる。

本発明の排気ガス浄化装置においては、本排気ガス浄化触媒を一つ使用すればよい。触媒を2つ以上使用する場合は、本排気ガス浄化触媒を排気ガス流路の上流側と下流側のいずれに配置してもよい。

近年の自動車用排気ガス浄化触媒では、2以上の触媒を使用することが一般的であるが、本発明では、新たな触媒レイアウトを検討する必要はなく、既存の自動車だけでなく将来市販される自動車に対しても容易に適用可能である。また上流側触媒と下流側触媒の後段に、同様な機能を有する触媒、あるいは全く異なる触媒を組み合わせる等、適宜設計変更して用いる事ができる。

[0055] 3. 排気ガス浄化方法

本発明の排気ガス浄化方法は、上記の排気ガス浄化装置を用いて、内燃機関から排出される排気ガスを接触させることによって、炭化水素（HC）、一酸化炭素（CO）、窒素酸化物（NO_x）を浄化する方法である。

[0056] 本発明の排気ガス浄化方法は、上記排気ガス浄化触媒1個だけでもHC、CO、NO_xが浄化されるものであり、本発明の排気ガス浄化触媒とは別の排気ガス浄化触媒を併用し2個以上とする場合は、本発明の排気ガス浄化触

媒を上流側に用いても下流側に用いても同様な作用効果を得ることができる。

本出願人は、結晶構造中にパイロクロア相を含むセリウムジルコニウム複合酸化物（C）を含む触媒を排気ガス流れの下流に配置し、上流側には公知のOSCを含むTWCを配置することで優れた排気ガス浄化性能を発揮する触媒系を提案している（前記特許文献7）。本発明はそのような使用方法に限られず、上流側の触媒としても使用できるものである。

排気ガスの温度は、例えば、室温のように低くても、また、700℃のように高い場合であっても、触媒機能を期待できる。典型的には、通常、70～800℃であり、100～600℃の温度で用いることが好ましい。排気ガス温度によって触媒活性には、ある程度の差が生じるものの、このように幅広い温度範囲において触媒機能が発揮される。

本発明は、前記のようなTWCに限られるものではなく、HCを還元剤として用いるディーゼルエンジン排気ガス中のNO_x浄化法、すなわちHC-SCR（Selective Catalytic Reduction：選択的触媒還元法）等にも適用できる。HC-SCRは、還元剤としてHCを使用し希薄燃焼される排気ガス中のNO_xを浄化するものであり、その際使用されるHCは、燃焼室へ供給される燃料混合空気の空気／燃料比を一時的に小さくして排気ガス中のHC濃度を高くすることや、排気ガス中に直接燃料を噴霧して供給するものである。

[0057] 本発明は、ガソリン機関に適用される事が好ましいが、ディーゼル、LPG等、化石燃料やバイオディーゼル燃料を使用する自動車用内燃機関や、ボイラー、ガスタービン等に適用してもよい。

実施例

[0058] 以下に実施例及び比較例を示し、本発明の特徴を一層明確にする。なお、本発明は、これら実施例の態様に限定されるものではない。なお、触媒成分であるセリウムジルコニウム系複合酸化物（C）、（C'）、及びそれを含む触媒組成物スラリーは次に示す方法によって調製した。

[0059] [セリウム－ジルコニウム系複合酸化物 (C)]

Zrの原料として高純度酸化ジルコニウム（純度99.9%）を、Ceの原料として高純度酸化セリウム（純度99.9%）を用い、次に示す手順に従って本発明に係るセリウム－ジルコニウム系複合酸化物粉末を製造した。

まず、粉末10kgを調製するために高純度酸化ジルコニウム（4.2kg）と高純度酸化セリウム（5.8kg）を分取・混合し、アーク式電気炉を用い、二次電圧85V、平均負荷電力99.5kW、通電時間2時間、総電力量182kWhを印加して、2250℃以上で熔融を行った。

なお、初期の通電を促すためにコークス500gを使用した。熔融終了後、電気炉に炭素蓋をして、大気中で24時間徐冷しインゴットを得た。得られたインゴットをジョークラッシャーおよびロールクラッシャーで3mm以下まで粉砕した後、篩で1mm以下の粉末を捕集し、セリウム－ジルコニウム系複合酸化物を得た。

次に、熔融工程での亜酸化物や過冷却による結晶内の歪みを除去するために電気炉を用いて大気中、800℃で3時間焼成し、遊星ミルで10分間粉砕し、平均粒径が1.3μmの粉末、Ce・Zr (C)を得た。なお、平均粒径の測定は、レーザー回折散乱装置（COULTER Co., LTD, LS230）で分析した。これは、XRDによって結晶構造中にパイロクロア相を含むことが確認された。また、比表面積が1.3m²/gであった。

[0060] [セリウム－ジルコニウム系複合酸化物 (C')]

市販の硝酸セリウム（純度99.0%）およびオキシ硝酸ジルコニウム（純度99.0%）をイオン交換水で溶解し、CeO₂換算20wt%およびZrO₂換算25wt%の水溶液を調製した。

次に、58wt%CeO₂－42wt%ZrO₂複合酸化物を調製するための必要な各硝酸溶液を混合し、5%アンモニア水を添加し、最終的にpH＝10.2とし、水酸化セリウムと水酸化ジルコニウムを共沈させた。

そして、吸引ろ過を行った後、純水で水洗した。これを500℃で2時間

焼成し、セリウム－ジルコニウム系複合酸化物を得た。ついで、上記 $Ce \cdot Zr (C)$ の製造と同様の工程を経て、粒子径 $2.0 \mu m$ 以下の非熔融型のセリウム－ジルコニウム系複合酸化物、 $Ce \cdot Zr (C')$ をえた。これは、XRDによって結晶構造中に正方晶を単一に含むことが確認された。また、比表面積が $74 m^2/g$ であった。

[0061] [Rhスラリー]

以下の原料を用意し、Rhスラリーを製造した。スラリーの混合はボールミルによる粉碎混合によった。

= Rhスラリーの原料 =

- ・硝酸Rh水溶液（金属換算：7 wt %）
- ・ ZrO_2 （比表面積値： $60 m^2/g$ ）
- ・水

硝酸Rh水溶液を含浸法により ZrO_2 に含浸させRhを担持した。これを乾燥後、 $300^\circ C$ で1時間焼成し、Rh担持 ZrO_2 （以下、Rh/ $[ZrO_2]$ ）ということがある。）を得た。

[0062] [Pdスラリー]

以下の原料を用意し、Pdスラリーを製造した。スラリーの混合はボールミルによる粉碎混合によった。

= Pdスラリーの原料 =

- ・硝酸Pd水溶液（金属換算：20 wt %）
- ・ γ -アルミナ（比表面積値： $220 m^2/g$ ）
- ・水

Pd塩水溶液を γ -アルミナに含浸させPdを担持した。これを乾燥後、 $300^\circ C$ で1時間焼成し、Pd担持 γ -アルミナ（以下、Pd/ $[\gamma\text{-アルミナ}]$ ）ということがある。）を得た。

[0063] [Ptスラリー]

以下の原料を用意し、Ptスラリーを製造した。スラリーの混合はボールミルによる粉碎混合によった。

=Ptスラリーの原料=

- ・亜硝酸ジアンミン白金（I I）水溶液（金属換算：20wt%）
- ・ γ -アルミナ（比表面積値：220m²/g）
- ・水

Pt塩水溶液を γ -アルミナに含浸させPtを担持した。これを乾燥後、300℃で1時間焼成し、Pt担持 γ -アルミナ（以下、Pt/[γ -アルミナ] ということがある。）を得た。

[0064] [触媒組成物スラリー1] : Pd, Rh, Ce・Zr (C), Ce・Zr (C')

このようにして得られた各貴金属スラリーと、上記Ce・Zr (C) など以下の原料を用意し、触媒組成物スラリー1を製造した。スラリーの混合はボールミルによる粉碎混合によった。

=触媒組成物スラリー1の原料=

- ・Rh/[ZrO₂]
- ・Pd/[γ -アルミナ]
- ・Ce・Zr (C)、平均粒径1.3 μ m、比表面積値1.3m²/g
- ・Ce・Zr (C')、平均粒径2.0 μ m、比表面積値76m²/g
- ・水酸化バリウム (Ba(OH)₂)
- ・ γ -アルミナ（比表面積値：220m²/g）
- ・水

バインダーとしての γ -アルミナを含むこれらの原料をボールミルにより粉碎混合し、触媒組成物スラリー1を得た。

[0065] [触媒組成物スラリー2] : Pd, Rh, Ce・Zr (C)

Ce・Zr (C') をCe・Zr (C) に代えた以外は、触媒組成物スラリー1と同様にして、触媒組成物スラリー2を製造した。スラリーの混合はボールミルによる粉碎混合によった。

[0066] [触媒組成物スラリー3] : Pt, Rh, Ce・Zr (C), Ce・Zr (C')

Pd / [γ-アルミナ] を Pt / [γ-アルミナ] に代えたことを除き、触媒組成物スラリー 1 と同様にして触媒組成物スラリー 3 を得た。

[0067] [触媒組成物スラリー 4] : Pt, Rh, Ce · Zr (C)

Ce · Zr (C') を Ce · Zr (C) に、Pd / [γ-アルミナ] を Pt / [γ-アルミナ] に代えたことを除き、触媒組成物スラリー 2 と同様にして触媒組成物スラリー 4 を得た。

[0068] [触媒組成物スラリー 5] : Pd, Rh, Ce · Zr (C')

Ce · Zr (C) を Ce · Zr (C') に代えたことを除き、触媒組成物スラリー 1 と同様にして触媒組成物スラリー 5 を得た。

[0069] (実施例 1、2) (比較例 1、2、3)

上記触媒組成物スラリー 2、又は触媒組成物スラリー 1 を下記ハニカム型構造体にウォッシュコート法により積層し、下記条件で乾燥焼成した後、下記条件で加熱して、耐久性が向上した本発明のハニカム構造型触媒 (実施例 1、2) を得た。

また、触媒組成物スラリー 4、触媒組成物スラリー 3、又は触媒組成物スラリー 5 を用いて、同様にして、比較用のハニカム構造型触媒 (比較例 1、2、3) を得た。

各ハニカム構造型触媒における層の構成と各成分の組成を表 1 に示す。表 1 中の括弧内の数字は、各触媒成分の単位体積あたりの成分量「g / L」を表し、Pd 成分、Rh 成分、Pt 成分の量は金属換算の値である。

[0070] =ハニカム型構造体=

- ・材質：コーディエライト製
- ・サイズ：118.4φ × 50 [mm] (容積：550 cc)
- ・セル密度：900 cel / inch²
- ・セル壁の厚み：2.5 mil

[0071] =乾燥・焼成条件=

- ・乾燥温度：150℃
- ・焼成炉：ガス炉

・焼成温度：500℃

・焼成時間：2時間

[0072] =耐久条件=

・耐久：ストイキオー燃料カット耐久（下記「測定条件」におけるエンジンを使用）

・温度：950℃

・耐久時間：40時間

[0073] [表1]

	成分の組成
実施例 1	○触媒組成物スラリー 2 Pd(6.25)/[γ -アルミナ(75)], Rh(0.25)/[ZrO ₂ (70)], Ce·Zr(C)(30)、 γ -アルミナ(25)、Ba(OH) ₂ (10)
実施例 2	○触媒組成物スラリー 1 Pd(6.25)/[γ -アルミナ(75)], Rh(0.25)/[ZrO ₂ (70)], Ce·Zr(C)(10)、Ce·Zr(C')(20)、 γ -アルミナ(25)、Ba(OH) ₂ (10)
比較例 1	○触媒組成物スラリー 4 Pt(6.25)/[γ -アルミナ(75)], Rh(0.25)/[ZrO ₂ (70)], Ce·Zr(C)(30)、 γ -アルミナ(25)、Ba(OH) ₂ (10)
比較例 2	○触媒組成物スラリー 3 Pt(6.25)/[γ -アルミナ(75)], Rh(0.25)/[ZrO ₂ (70)], Ce·Zr(C)(10)、Ce·Zr(C')(20)、 γ -アルミナ(25)、Ba(OH) ₂ (10)
比較例 3	○触媒組成物スラリー 5 Pd(6.25)/[γ -アルミナ(75)], Rh(0.25)/[ZrO ₂ (70)], Ce·Zr(C')(30)、 γ -アルミナ(25)、Ba(OH) ₂ (10)

[0074] 次に、実施例 1、実施例 2、比較例 1、比較例 2、比較例 3 について触媒の浄化性能を比較するため、各触媒通過後の排気ガスに含まれる NMHC（ノンメタン hidrocarbon）、NO_x、THC（トータル hidrocarbon）、CO（[Cold Bag] では排出量の 1/10 の値、[Hot Bag] では排出量の 1/100 の値）の排出量を測定した。測定条件は下記の条件に従った。

「測定条件」

・評価エンジン：NA 2.4 L ガソリンエンジン

・燃料：市販レギュラーガソリン（硫黄分 10 ppm）

・測定モード：JC08 モード、[ホットフェイズ]、[コールドフェイズ]

ズ]

・排気ガスの測定機器：H O R I B A 社製 M E X A 9 4 0 0

[0075] J C O 8 モードは、従来の 1 0 ・ 1 5 モードに比べると、より実際の走行パターンに近い内容であり、米国の F T P モードと同様に実際の「過渡モード」の一種で、加減速も一定ではなく微妙に変化させている。しかも、あらかじめエンジンを暖機しておいた状態（ホットフェイズ）と、完全に冷えきった状態（コールドフェイズ）での両方で試験が行われる。

このうちコールドフェイズにおいて採取した排気ガスを「C o l d B a g」、ホットフェイズにおいて採取した排気ガスを「H o t B a g」という。「C o l d B a g」、「H o t B a g」は、排気ガス浄化触媒装置の評価において広く一般的に採用されており、本発明でも「C o l d B a g」、「H o t B a g」中の T H C（トータルハイドロカーボン）成分量、N M H C（ノンメタンハイドロカーボン）成分量、N O x 成分量、C O 成分量を測定した。N M H C は、メタン以外の炭化水素（脂肪族飽和炭化水素、不飽和炭化水素、芳香族炭化水素）を総称するもので、光化学オキシダントの原因物質として自動車排気ガスにおける排出規制物質として定められている。

得られた「C o l d B a g」の結果を図 3 に、「H o t B a g」の結果を図 4 に示す。図中、縦軸の数値は $[g/km]$ を表し、走行距離あたりの排出量を表す。

[0076]（実施例 3、4）（比較例 4、5）

前記の要領で C e ・ Z r（C）を調製し、平均粒径 $0.5 \mu m$ 又は $1.1 \mu m$ に粉碎し、それぞれ $1050^{\circ}C$ と、 $1150^{\circ}C$ で加熱耐久試験を行い、各試料について X 線回折法（X R D）によってピーク強度を測定し、結晶子サイズを導き出した。

本測定には、X R D 装置として「ブルカー・エイエックスエス株式会社製、M X P 2 1 V A H F 2 2 M D S - I I I」を使用した。また、結晶子サイズの測定は、 $(2\theta) 29^{\circ}$ 付近に現れるセリウム・ジルコニウム複合酸

化物固有のピークからScherrer式を用いて計算した。平均粒径 $0.5\mu\text{m}$ のCe・Zr(C)のXRDチャートを図5(A)に、平均粒径 $1.1\mu\text{m}$ のCe・Zr(C)XRDチャートを図6(A)に示した。

[0077] 図5(A)、図6(A)から明らかなように、Ce-Zr(C)は、加熱耐久試験前後ともXRDチャートの形状に大きな変化は見られず、安定で大きな結晶構造を有することが判る。また、表2から明らかなように、Ce-Zr(C)が粉砕によって大きくその結晶子サイズが変わっている。その理由は定かではないが、Ce-Zr(C)が超高温で熔融する工程で単一の粗大結晶を形成することに由来し、このような粗大結晶が粉砕されることで細分化され、粒径が小さくなる程、結晶子サイズも小さくなるのではないかと考えられる。

次に、このCe・Zr(C)を用いて、実施例2と同様にして、上記触媒組成物スラリー1を調製し、ハニカム型構造体にウォッシュコート法により積層し、乾燥焼成した後、前記条件で加熱して、本発明のハニカム構造型触媒(実施例3、4)を得た。

その後、触媒の浄化性能を比較するため、各触媒通過後の排気ガスに含まれるNMHC(ノンメタン hidrocarbon)、NO_x、THC(トータル hidrocarbon)、COの排出量を測定した。実施例2と同様な傾向を示すことが確認された。

[0078] これに対し、前記の要領でCe・Zr(C')を調製した。平均粒径 $0.5\mu\text{m}$ のCe・Zr(C')のXRDチャートを図5(B)に、平均粒径 $1.1\mu\text{m}$ のCe・Zr(C')XRDチャートを図6(B)に示し、各結晶子サイズを表2にまとめた。

平均粒径 $0.5\mu\text{m}$ 又は $1.1\mu\text{m}$ に粉砕した場合では、図5(B)、図6(B)のように加熱耐久試験前後でXRDチャートの形状は大きく異なった。表2から明らかなように、加熱耐久試験後の結晶子サイズは、ほぼ2倍程度に大きくなっている。Ce-Zr(C')では、粉砕によって結晶子サイズが大きくなることは変わらないことが分かる。これは、Ce-Zr(C')が、

原料混合物の融点より低い温度で焼成して得られるので、結晶が粗大化しないことに由来し、このような結晶が粉碎されてもさほど細分化されないのではないかと考えられる。

次に、 $\text{Ce} \cdot \text{Zr} (\text{C}')$ を用いて、比較例 2 と同様にして、上記触媒組成物スラリー 3 を調製し、ハニカム型構造体にウォッシュコート法により積層し、乾燥焼成した後、前記条件で加熱して、比較用のハニカム構造型触媒（比較例 4、5）を得た。

その後、触媒の浄化性能を比較するため、各触媒通過後の排気ガスに含まれる NMHC（ノンメタン hidroカーボン）、 NO_x 、THC（トータル hidroカーボン）、CO の排出量を測定した。比較例 2 と同様な傾向を示すことが確認された。

[0079] [表2]

	平均粒径:1.1 μm		平均粒径:0.5 μm	
	1050 $^{\circ}\text{C}$	1150 $^{\circ}\text{C}$	1050 $^{\circ}\text{C}$	1150 $^{\circ}\text{C}$
Ce-Zr(C)	78.91	82.74	47.89	55.83
Ce-Zr(C')	13.33	28.63	13.46	30.89

[0080] 「評価」

上記の結果から、本発明の特定触媒組成物を用いた層構成を有する実施例 1～4 では、高温時、低温時を問わず NMHC、THC、 NO_x 、CO に対して優れた浄化性能を発揮することがわかる。

特に、 $\text{Ce} \cdot \text{Zr} (\text{C})$ 、 $\text{Ce} \cdot \text{Zr} (\text{C}')$ を併用した触媒では、光化学スモッグや酸性雨などを引き起こす大気汚染原因物質として排出規制が強化されている NO_x について、その浄化性能が優れていることがわかる。これに対して、比較例 1～5 では、本発明とは異なる触媒組成物を用いたために、所望の浄化性能が得られていない。

産業上の利用分野

[0081] 本発明の排気ガス浄化触媒は、炭化水素（HC）、一酸化炭素（CO）、窒素酸化物（ NO_x ）を浄化する三元触媒（TWC）として有効であり、ま

た、HCを還元剤として用いるディーゼルエンジン排気ガス中のNO_x浄化法（HC-SCR：選択的触媒還元法）等にも適用できる。本発明は、ガソリン機関に適用される事が好ましいが、ディーゼル、LPG等、化石燃料やバイオディーゼル燃料を使用する自動車用内燃機関や、ボイラー、ガスタービン等にも適用できる。

請求の範囲

- [請求項1] 排気ガス中に含まれる炭化水素（HC）、一酸化炭素（CO）、窒素酸化物（NO_x）を浄化する触媒成分が、ハニカム型構造体上に触媒組成物層として被覆されている排気ガス浄化触媒であって、
- 前記触媒成分は、活性金属（A）、耐熱性無機酸化物（B）、及び結晶構造中にパイロクロア相を含むセリウム－ジルコニウム複合酸化物（C）を同一の触媒組成物層に含んでおり、かつ活性金属（A）が、パラジウム及びロジウムであり白金を含まないことを特徴とする排気ガス浄化触媒。
- [請求項2] 前記触媒組成物層が、1層のみであることを特徴とする請求項1に記載の排気ガス浄化触媒。
- [請求項3] 更に、触媒成分として、主要な結晶構造が立方晶及び／又は正方晶のセリウム含有酸化物（C'）を含むことを特徴とする請求項1に記載の排気ガス浄化触媒。
- [請求項4] セリウム－ジルコニウム複合酸化物（C）は、1050℃及び1150℃の耐久試験後に、X線回折装置（XRD）により測定すると、（2θ）29°付近におけるピーク波形が略重複することを特徴とする請求項1に記載の排気ガス浄化触媒。
- [請求項5] 活性金属（A）の含有量が、ハニカム型構造体の単位体積あたり、パラジウム、ロジウムともに0.01～10g/Lであることを特徴とする請求項1に記載の排気ガス浄化触媒。
- [請求項6] 耐熱性無機酸化物（B）が、アルミナ、ジルコニア、シリカ、チタニア、シリカーアルミナ、又はゼオライト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触媒。
- [請求項7] 耐熱性無機酸化物（B）が、ジルコニアを主成分とする無機母材と、アルミナを主成分とする無機母材を含むことを特徴とする請求項6に記載の排気ガス浄化触媒。
- [請求項8] セリウム－ジルコニウム系複合酸化物（C）が、原料混合物をその

融点以上の温度で加熱熔融した後、冷却して形成されるインゴットを粉砕して得られ、平均粒径 $1 \sim 100 \mu\text{m}$ の時、その比表面積が $20 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下であることを特徴とする請求項 1 に記載の排気ガス浄化触媒。

[請求項9] セリウム-ジルコニウム複合酸化物 (C) のセリウムとジルコニウムが、酸化物換算のモル比基準で、 $\text{CeO}_2/\text{ZrO}_2 = 1/9 \sim 9/1$ の割合で含有されることを特徴とする請求項 1 又は 8 に記載の排気ガス浄化触媒。

[請求項10] セリウム-ジルコニウム系複合酸化物 (C) の含有量が、ハニカム型構造体の単位体積あたり、 $3 \sim 200 \text{ g/L}$ であることを特徴とする請求項 1、8 又は 9 のいずれかに記載の排気ガス浄化触媒。

[請求項11] セリウム含有酸化物 (C') が、原料混合物をその融点未満の温度で加熱焼成した後、冷却、粉砕して得られ、平均粒径 $1 \sim 100 \mu\text{m}$ の時、その比表面積値が $10 \sim 300 \text{ m}^2/\text{g}$ であることを特徴とする請求項 3 又は 10 に記載の排気ガス浄化触媒。

[請求項12] セリウム含有酸化物 (C') の含有量が、ハニカム型構造体の単位体積あたり、 $5 \sim 200 \text{ g/L}$ であることを特徴とする請求項 3、10 又は 11 に記載の排気ガス浄化触媒。

[請求項13] 触媒組成物には、さらにバリウム成分が含まれ、その含有量が酸化物換算で $1 \sim 30 \text{ g/L}$ であることを特徴とする請求項 1 に記載の排気ガス浄化触媒。

[請求項14] ハニカム型構造体が、セル密度 $10 \sim 1500 \text{ cel/inch}^2$ のフロースルー型担体であることを特徴とする請求項 1 に記載の排気ガス浄化触媒。

[請求項15] 請求項 1 ～ 14 のいずれかに記載の触媒を、内燃機関から排出される排気ガスの流路中に配置してなる排気ガス浄化装置。

[請求項16] 内燃機関が、ガソリンエンジンであることを特徴とする請求項 15 に記載の排気ガス浄化装置。

[請求項17] 請求項 1 5 又は 1 6 に記載の排気ガス浄化装置に、内燃機関から排出される排気ガスを接触させることによって、排気ガス中に含まれる炭化水素（HC）、一酸化炭素（CO）、窒素酸化物（NO_x）を浄化することを特徴とする排気ガス浄化方法。

補正された請求の範囲
[2010年6月24日(24.06.2010)国際事務局受理]

- [請求項1] (補正後) 排気ガス中に含まれる炭化水素(HC)、一酸化炭素(CO)、窒素酸化物(NO_x)を浄化する触媒成分が、ハニカム型構造体上に触媒組成物層として被覆されている排気ガス浄化触媒であって
- 前記触媒組成物層は、1層のみとすることで、前記触媒成分である活性金属(A)、耐熱性無機酸化物(B)、及び結晶構造中にパイロクロア相を含むセリウム-ジルコニウム複合酸化物(C)が、同一の触媒組成物層に含まれるようにし、かつ活性金属(A)が、パラジウム及びロジウムをハニカム型構造体の単位体積あたり、ともに0.01~10g/L含有し、白金を含まないことを特徴とする排気ガス浄化触媒。
- [請求項2] (削除)
- [請求項3] 更に、触媒成分として、主要な結晶構造が立方晶及び/又は正方晶のセリウム含有酸化物(C')を含むことを特徴とする請求項1に記載の排気ガス浄化触媒。
- [請求項4] セリウム-ジルコニウム複合酸化物(C)は、1050℃及び1150℃の耐久試験後に、X線回折装置(XRD)により測定すると、(2θ) 29°付近におけるピーク波形が略重複することを特徴とする請求項1記載の排気ガス浄化触媒。
- [請求項5] (削除)
- [請求項6] 耐熱性無機酸化物(B)が、アルミナ、ジルコニア、シリカ、チタニア、シリカーアルミナ、又はゼオライト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触媒。
- [請求項7] 耐熱性無機酸化物(B)が、ジルコニアを主成分とする無機母材と、アルミナを主成分とする無機母材を含むことを特徴とする請求項6に記載の排気ガス浄化触媒。
- [請求項8] セリウム-ジルコニウム系複合酸化物(C)が、原料混合物をその融点以上の温度で加熱熔融した後、冷却して形成されるインゴットを粉砕

して得られ、平均粒径 $1 \sim 100 \mu\text{m}$ の時、その比 表面積が $20 \text{m}^2/\text{g}$ 以下であることを特徴とする請求項 1 に記載の排気ガス浄化触媒。

[請求項9] セリウム－ジルコニウム複合酸化物 (C) のセリウムとジルコニウムが、酸化物換算のモル比基準で、 $\text{CeO}_2/\text{ZrO}_2 = 1/9 \sim 9/1$ の割合で含有されることを特徴とする請求項 1 又は 8 に記載の排気ガス浄化触媒。

[請求項10] セリウム－ジルコニウム系複合酸化物 (C) の含有量が、ハニカム型構造体の単位体積あたり、 $3 \sim 200 \text{g/L}$ であることを特徴とする請求項 1、8 又は 9 のいずれかに記載の排気ガス浄化触媒。

[請求項11] セリウム含有酸化物 (C') が、原料混合物をその融点未満の温度で加熱焼成した後、冷却、粉碎して得られ、平均粒径 $1 \sim 100 \mu\text{m}$ の時、その比表面積値が $10 \sim 300 \text{m}^2/\text{g}$ であることを特徴とする請求項 3 又は 10 に記載の排気ガス浄化触媒。

[請求項12] セリウム含有酸化物 (C') の含有量が、ハニカム型構造体の単位体積あたり、 $5 \sim 200 \text{g/L}$ であることを特徴とする請求項 3、10 又は 11 に記載の排気ガス浄化触媒。

[請求項13] 触媒組成物には、さらにバリウム成分が含まれ、その含有量が酸化物換算で $1 \sim 30 \text{g/L}$ であることを特徴とする請求項 1 に記載の排気ガス浄化触媒。

[請求項14] ハニカム型構造体が、セル密度 $10 \sim 1500 \text{cel/inch}^2$ のフロースルー型担体であることを特徴とする請求項 1 に記載の排気ガス浄化触媒。

[請求項15] 請求項 1 ～ 14 のいずれかに記載の触媒を、内燃機関から排出される排気ガスの流路中に配置してなる排気ガス浄化装置。

[請求項16] (追加) 前記触媒が、排気ガスの流路中に 1 つだけ配置されていることを特徴とする請求項 15 に記載の排気ガス浄化触媒。

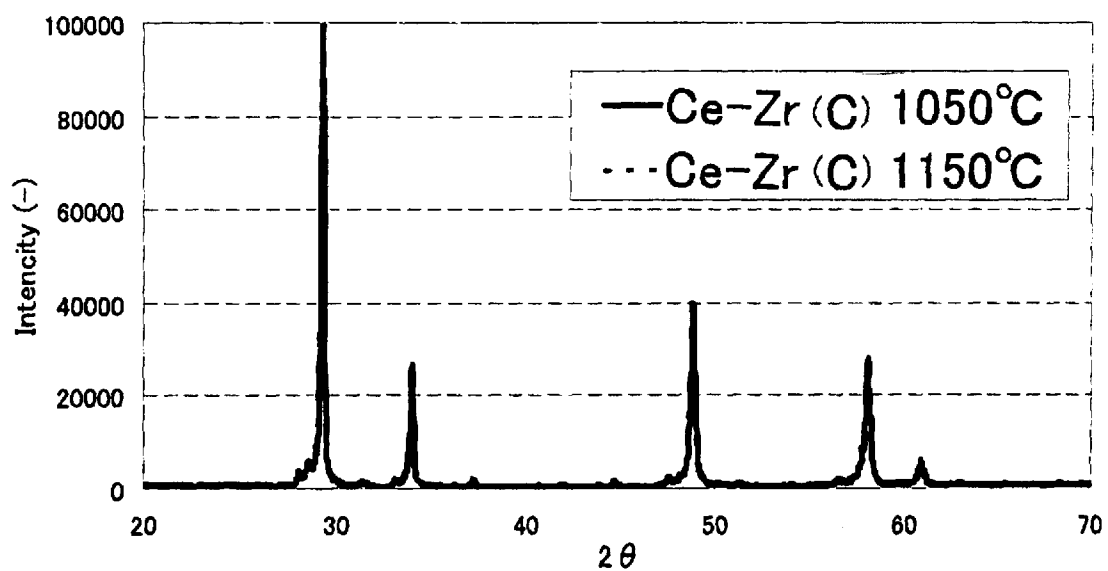
[請求項17] (補正後) 内燃機関が、ガソリンエンジンであることを特徴とする請

求項 15 に記載の排気ガス浄化装置。

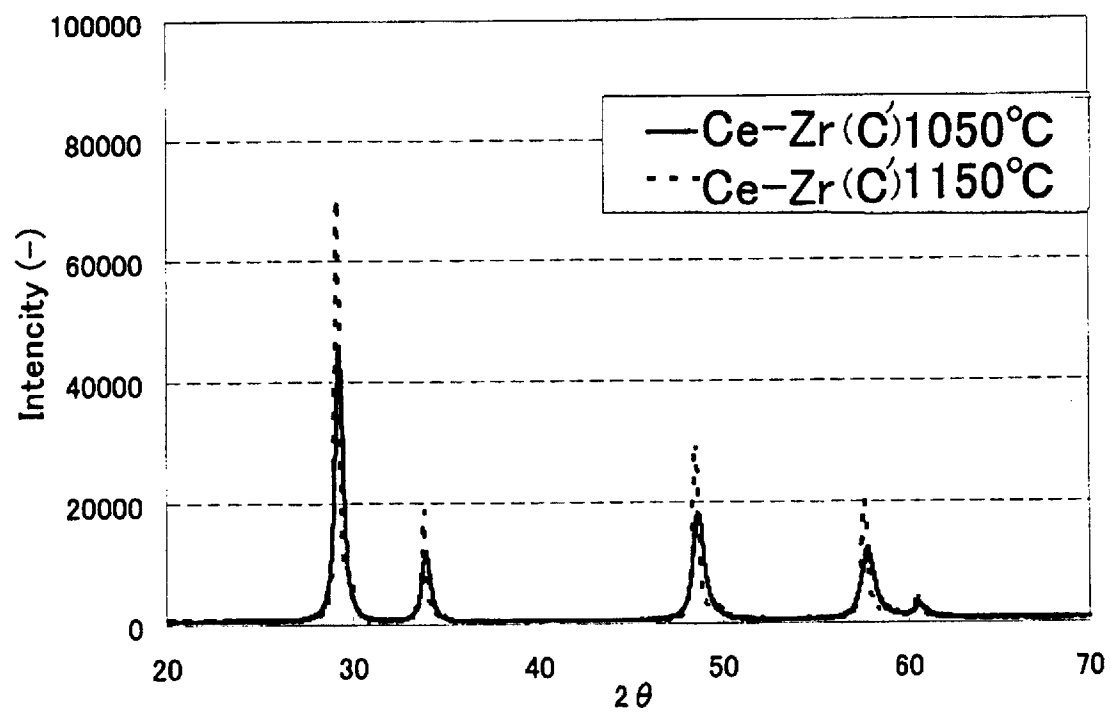
[請求項18] (補正後) 請求項 15 又は 16 に記載の排気ガス浄化装置に、内燃機関から排出される排気ガスを接触させることによって、排気ガス中に含まれる炭化水素 (HC)、一酸化炭素 (CO)、窒素酸化物 (NO_x) を浄化することを特徴とする排気ガス浄化方法。

[図1]

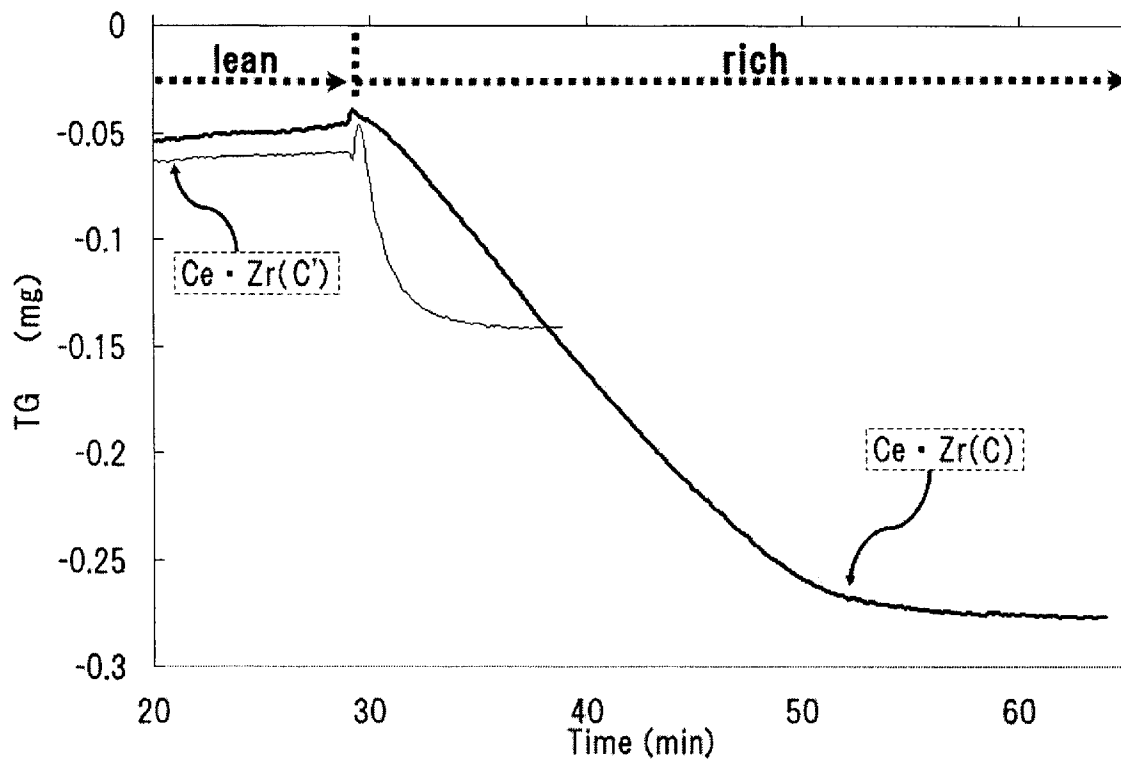
(A)



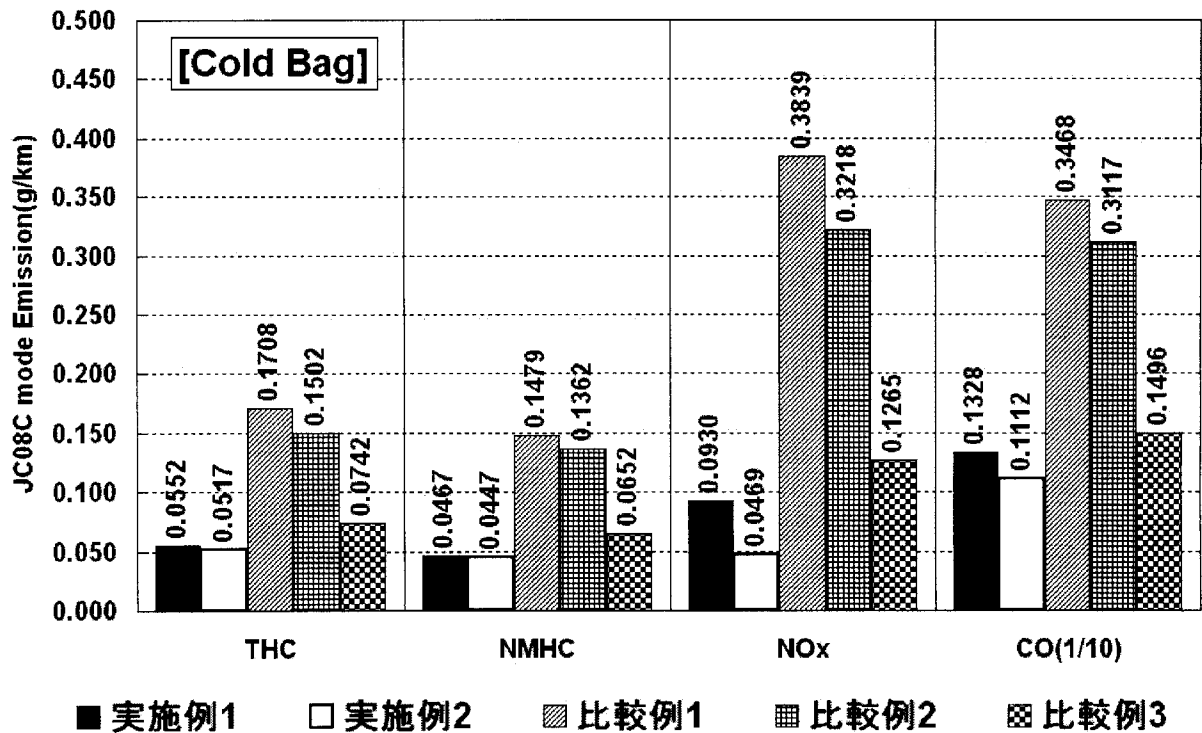
(B)



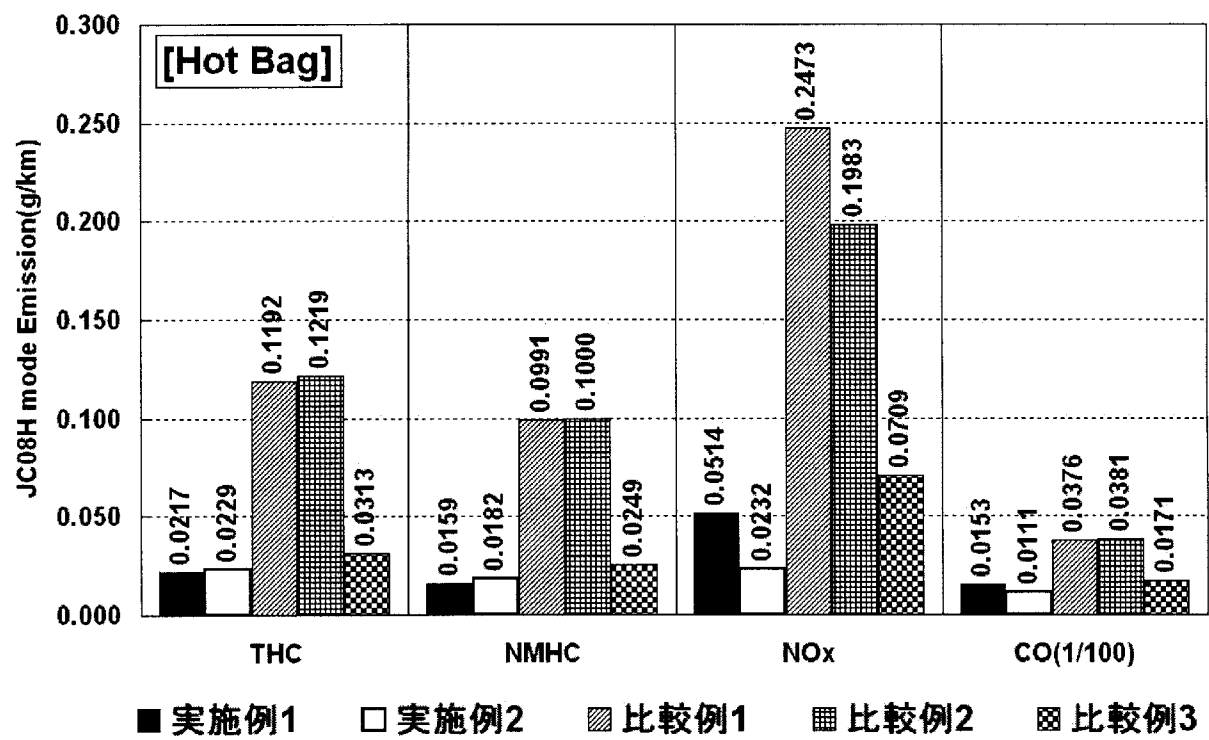
[図2]



[図3]

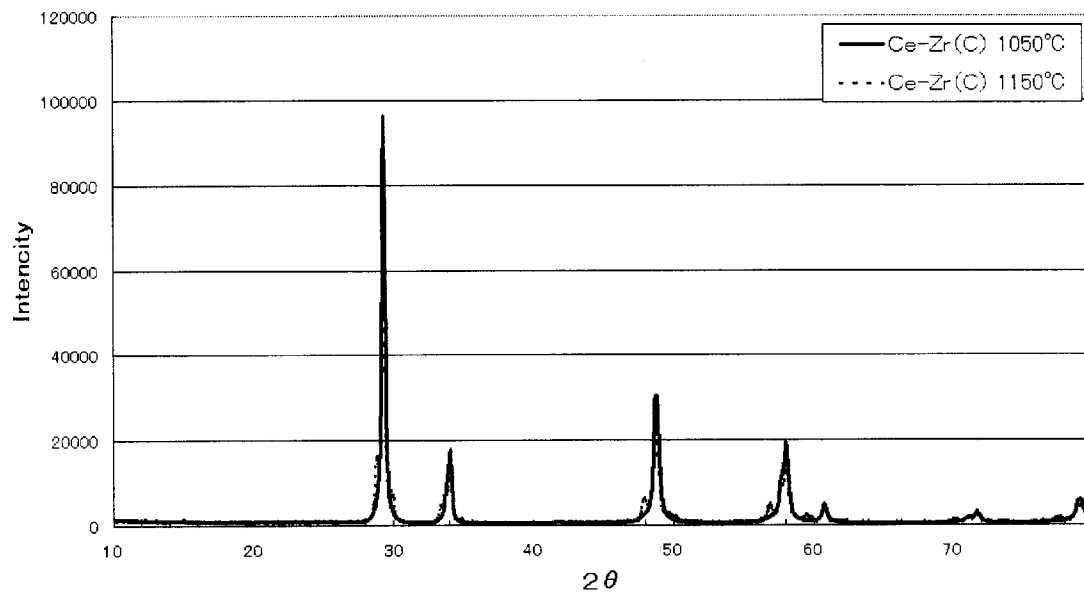


[図4]

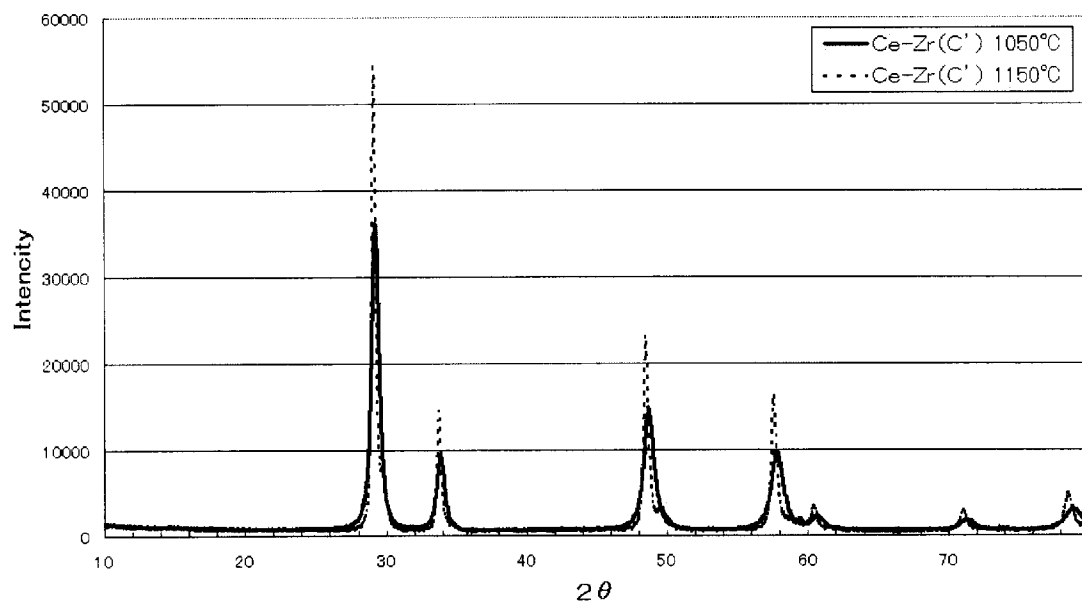


[図5]

(A)

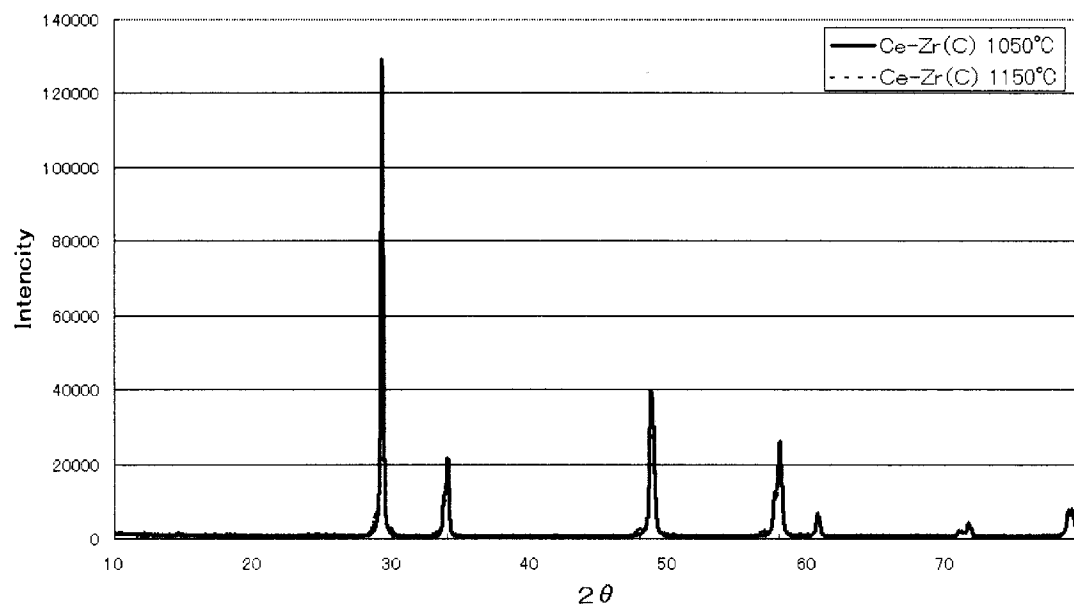


(B)

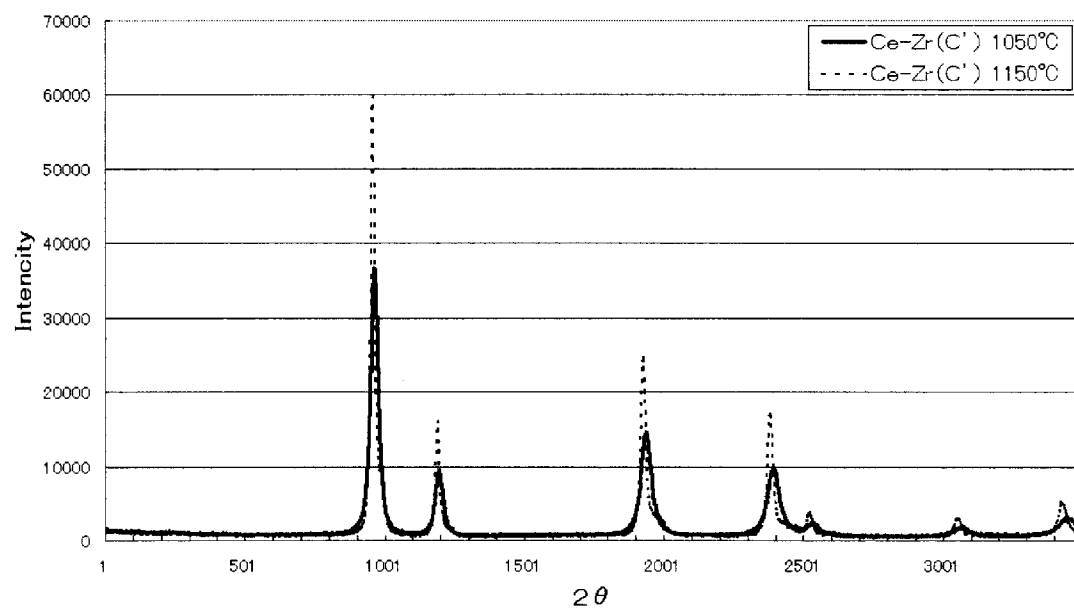


[図6]

(A)



(B)



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/050954

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B01J23/63(2006.01)i, B01D53/94(2006.01)i, B01J23/58(2006.01)i, B01J35/04(2006.01)i, B01J35/10(2006.01)i, B01J37/08(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, B01J23/58, B01J35/04, B01J35/10, B01J37/08, 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	1996-2010
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	WO 2006/030763 A1 (Daiichi Kigenso Kagaku Kogyo Co., Ltd.),	1, 2, 4-10,
Y	23 March 2006 (23.03.2006), paragraphs [0016] to [0018], [0023], [0028], [0031] to [0042], [0047], [0048]; examples; fig. 6(A) & US 2007/0155624 A1 & EP 1801074 A1 & CN 101018740 A	13-17 1, 3, 13, 14

☒ 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
22 April, 2010 (22.04.10)

Date of mailing of the international search report
11 May, 2010 (11.05.10)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/050954

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	WO 2008/093471 A1 (Daiichi Kigenso Kagaku Kogyo Co., Ltd.), 07 August 2008 (07.08.2008), claims 1, 5 to 8, 10, 12 to 19; paragraphs [0021], [0029] to [0038], [0041] to [0044], [0050], [0052] to [0054], [0059], [0060]; examples; fig. 3 & US 2010/0061903 A1 & EP 2127744 A1 & CN 101568381 A	1-17 1,3,13,14
Y A	JP 09-215922 A (Toyota Motor Corp.), 19 August 1997 (19.08.1997), claims; example 4 (Family: none)	1,13,14 2-12,15-17
Y A	JP 01-210032 A (Nippon Engelhard Ltd.), 23 August 1989 (23.08.1989), claims; examples & US 5202300 A & EP 329302 A2 & KR 10-0153448 B1	1,14 2-13,15-17
A	JP 2008-068225 A (Daiichi Kigenso Kagaku Kogyo Co., Ltd.), 27 March 2008 (27.03.2008), paragraphs [0031] to [0037], [0067]; fig. 3 & US 2008/0066458 A1 & EP 1900427 A1	1-17
A	JP 06-205976 A (Nissan Motor Co., Ltd.), 26 July 1994 (26.07.1994), entire text (Family: none)	1-17
A	JP 2001-500780 A (Engelhard Corp.), 23 January 2001 (23.01.2001), entire text & US 5981427 A & US 5948377 A & US 5948723 A & US 5989507 A & EP 951352 A1 & WO 1998/009726 A1 & WO 1998/045026 A1 & WO 1998/045037 A1	1-17
A	JP 2006-036576 A (Daiichi Kigenso Kagaku Kogyo Co., Ltd.), 09 February 2006 (09.02.2006), entire text & US 2006/0018822 A1 & US 2008/0312075 A1 & EP 1621251 A1	1-17
A	JP 2008-081392 A (Daiichi Kigenso Kagaku Kogyo Co., Ltd.), 10 April 2008 (10.04.2008), entire text & US 2008/0050593 A1 & EP 1894620 A1 & CN 101372420 A	1-17

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/050954

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 invention in claim 1 does not have a novelty and a special technical feature, since the invention is described in the documents 1, 2. Consequently, the invention in claim 1 does not satisfy the requirement of unity of invention. The inventions in claims as indicated below are relevant to main invention.

Claims 1, 2

Document 1: WO 2006/030763 A1 (Daiichi Kigenso Kagaku Kogyo Co., Ltd.),
23 March 2006 (23.03.2006)

Document 2: WO 2008/093471 A1 (Daiichi Kigenso Kagaku Kogyo Co., Ltd.),
7 August 2008 (07.08.2008)

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

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

Remark on Protest

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

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. B01J23/63(2006.01)i, B01D53/94(2006.01)i, B01J23/58(2006.01)i, B01J35/04(2006.01)i,
B01J35/10(2006.01)i, B01J37/08(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. B01J23/63, B01D53/94, B01J23/58, B01J35/04, B01J35/10, B01J37/08, 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	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	WO 2006/030763 A1 (第一稀元素化学工業株式会社) 2006.03.23, [0016] - [0018]、[0023]、[0028]、[0031] - [0042]、[0047]、[0048]、	1, 2, 4-10, 13-17
Y	実施例、図 6 (A) & US 2007/0155624 A1 & EP 1801074 A1 & CN 101018740 A	1, 3, 13, 14
X	WO 2008/093471 A1 (第一稀元素化学工業株式会社) 2008.08.07, 請 求の範囲 1, 5 - 8, 10, 12 - 19、[0021]、[0029] - [0038]、	1-17
Y	[0041] - [0044]、[0050]、[0052] - [0054]、[0059]、[0060]、実施 例、図 3 & US 2010/0061903 A1 & EP 2127744 A1 & CN 101568381 A	1, 3, 13, 14

☒ 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

2 2 . 0 4 . 2 0 1 0

国際調査報告の発送日

1 1 . 0 5 . 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)

大城 公孝

4 G

4 4 8 8

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 09-215922 A (トヨタ自動車株式会社) 1997. 08. 19, 特許請求の 範囲、実施例 4 (ファミリーなし)	1, 13, 14 2-12, 15-17
Y A	JP 01-210032 A (日本エンゲルハルド株式会社) 1989. 08. 23, 特許 請求の範囲、実施例 & US 5202300 A & EP 329302 A2 & KR 10-0153448 B1	1, 14 2-13, 15-17
A	JP 2008-068225 A (第一稀元素化学工業株式会社) 2008. 03. 27, 【O O 3 1】 - 【O O 3 7】、【O O 6 7】、図 3 & US 2008/0066458 A1 & EP 1900427 A1	1-17
A	JP 06-205976 A (日産自動車株式会社) 1994. 07. 26, 全文 (ファミ リーなし)	1-17
A	JP 2001-500780 A (エンゲルハルド・コーポレーション) 2001. 01. 23, 全文 & US 5981427 A & US 5948377 A & US 5948723 A & US 5989507 A & EP 951352 A1 & WO 1998/009726 A1 & WO 1998/045026 A1 & WO 1998/045037 A1	1-17
A	JP 2006-036576 A (第一稀元素化学工業株式会社) 2006. 02. 09, 全 文 & US 2006/0018822 A1 & US 2008/0312075 A1 & EP 1621251 A1	1-17
A	JP 2008-081392 A (第一稀元素化学工業株式会社) 2008. 04. 10, 全 文 & US 2008/0050593 A1 & EP 1894620 A1 & CN 101372420 A	1-17

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（PCT 17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に係る発明は、文献1、2に記載されており、新規性がなく、特別な技術的特徴を有さず、事後的に単一性の要件を満たさない。

以下に示す請求項に係る発明が主発明である。

請求項1、2

文献1：WO 2006/030763 A1（第一稀元素化学工業株式会社）2006.03.23,

文献2：WO 2008/093471 A1（第一稀元素化学工業株式会社）2008.08.07,

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

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

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