

(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
2017 年 4 月 13 日(13.04.2017)



(10) 国際公開番号

WO 2017/061234 A1

- (51) 国際特許分類:
B01J 29/74 (2006.01) *F01N 3/10* (2006.01)
B01D 53/94 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/076640
- (22) 国際出願日: 2016 年 9 月 9 日(09.09.2016)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2015-199069 2015 年 10 月 7 日(07.10.2015) JP
- (71) 出願人: 株式会社キャタラー(CATALER CORPORATION) [JP/JP]; 〒4371492 静岡県掛川市千浜 7800 番地 Shizuoka (JP).
- (72) 発明者: 山下 嘉典(YAMASHITA, Yoshinori); 〒4371492 静岡県掛川市千浜 7800 番地 株式会社キャタラー内 Shizuoka (JP). 青野 紀彦(AONO, Norihiko); 〒4371492 静岡県掛川市千浜 7800 番地 株式会社キャタラー内 Shizuoka (JP).
- (74) 代理人: 蔵田 昌俊, 外(KURATA, Masatoshi et al.); 〒1050014 東京都港区芝 3 丁目 2 3 番 1 号 セレスティン芝三井ビルディング 11 階 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, 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, KW, 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).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: EXHAUST GAS PURIFYING CATALYST

(54) 発明の名称: 排ガス浄化用触媒

(57) Abstract: Provided is an exhaust gas purifying catalyst which exhibits excellent purification performance in a low temperature range. An exhaust gas purifying catalyst according to the present invention is configured such that a catalyst layer 3 comprises a mixture of: a first supported catalyst 31 which comprises a first carrier 311 that is formed of alumina, and platinum and palladium 312 supported by the first carrier 311, and wherein the mass ratio of the platinum to the palladium is within the range from 2 to 7, the alloying ratio between the platinum and the palladium is 40% or more, and the average particle diameter of the platinum is 13 nm or less; a second supported catalyst 32 which comprises a second carrier 321 that is formed of a cerium-containing oxide wherein the ratio of the cerium in all the elements other than oxygen is 15% by mass or more, and palladium 322 supported by the second carrier 321; and zeolite 33. The ratio of the palladium contained in the second supported catalyst 32 in the total amount of the platinum contained in the first supported catalyst 31 and the palladium contained in the second supported catalyst 32 is within the range from 20% by mass to 50% by mass.

(57) 要約: 低温域において、優れた浄化性能を有する排ガス浄化用触媒を提供する。本発明の排ガス浄化用触媒は、触媒層 3 が、アルミナからなる第 1 担体 311 と、前記第 1 担体 311 に担持された、白金及びパラジウム 312 とを含み、白金とパラジウムとの質量比は 2 乃至 7 の範囲内にあり、白金及びパラジウムの合金化率は 40% 以上であり、白金の平均粒径は 13 nm 以下である第 1 担持触媒 31 と、酸素以外の全元素に占めるセリウムの割合は 15 質量%以上であるセリウム含有酸化物からなる第 2 担体 321 と、前記第 2 担体 321 に担持されたパラジウム 322 とを含んだ第 2 担持触媒 32 と、ゼオライト 33 との混合物を含み、前記第 1 担持触媒 31 が含む白金と前記第 2 担持触媒 32 が含むパラジウムとの合計量に占める前記第 2 担持触媒 32 が含むパラジウムの割合は 20 乃至 50 質量%の範囲内にある。

WO 2017/061234 A1

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] 自動車等の内燃機関から排出される排ガスには、炭化水素（HC）、一酸化炭素（CO）及び窒素酸化物（NO_x）等の有害成分が含まれている。ディーゼル機関から排出される排ガスには、硫黄酸化物（SO_x）、粒子状物質（PM）及び可溶性有機成分（SOF）等の有害成分が更に含まれている。

[0003] これらの有害成分を浄化するために、様々な触媒技術が研究されてきた。例えば、ディーゼル酸化触媒（DOC）は、炭化水素と一酸化炭素とを酸化し、水（H₂O）及び二酸化炭素（CO₂）等の無害成分へと浄化する。

[0004] ディーゼル機関を備えた自動車において、ディーゼル酸化触媒へ供給される排ガスの温度は、始動時、アイドリング運転時又は低速走行時にはおよそ100乃至200℃の低温であり、高速走行時にはおよそ200乃至700℃の高温である。ディーゼル酸化触媒には、このような幅広い温度域にわたり、炭化水素及び一酸化炭素を高い効率で浄化可能であることが求められる。

[0005] ディーゼル酸化触媒として、例えば、特開2014-117702号公報には、白金（Pt）を担持したアルミナ（Al₂O₃）とゼオライトとを基材の上流側部分に配置し、パラジウム（Pd）を担持した二酸化セリウム（CeO₂）を基材の下流側部分に配置したディーゼル酸化触媒が記載されている。この文献には、このディーゼル酸化触媒は、180℃未満の温度で優れた一酸化炭素浄化性能を発揮することが記載されている。

発明の概要

[0006] 近年、燃費向上のための技術導入又は設計変更に伴い、ディーゼル機関からはより低い温度の排ガスが排出されるようになった。そのため、より低い

温度域で、優れた一酸化炭素浄化性能を達成可能とする技術が求められている。

[0007] そこで、本発明は、低温域における一酸化炭素の浄化性能に優れた排ガス浄化用触媒を提供することを目的とする。

[0008] 本発明の一側面によると、基材と、前記基材に支持された触媒層とを具備し、前記触媒層は、アルミナからなる第1担体と、前記第1担体に担持された、白金及びパラジウムとを含み、白金とパラジウムとの質量比は2乃至7の範囲内にあり、白金及びパラジウムの合金化率は40%以上であり、白金の平均粒径は13nm以下である第1担持触媒と、酸素以外の全元素に占めるセリウムの割合は15質量%以上であるセリウム含有酸化物からなる第2担体と、前記第2担体に担持されたパラジウムとを含んだ第2担持触媒と、ゼオライトとの混合物を含み、前記第1担持触媒が含む白金と前記第2担持触媒が含むパラジウムとの合計量に占める前記第2担持触媒が含むパラジウムの割合は20乃至50質量%の範囲内にある排ガス浄化用触媒が提供される。

図面の簡単な説明

[0009] [図1]本発明の一態様に係る排ガス浄化用触媒を概略的に示す斜視図。

[図2]図1に示す排ガス浄化用触媒に採用可能な構造の一例を概略的に示す断面図。

[図3]図1及び図2に示す排ガス浄化用触媒の触媒層を拡大して示す図。

実施形態

[0010] 以下、本発明の態様について説明する。

[0011] 図1は、本発明の一態様に係る排ガス浄化用触媒を概略的に示す斜視図である。図2は、図1に示す排ガス浄化用触媒に採用可能な構造の一例を概略的に示す断面図である。図3は、図1及び図2に示す排ガス浄化用触媒の触媒層を拡大して示す図である。

[0012] 図1及び図2に示す排ガス浄化用触媒1は、モノリス触媒である。この排ガス浄化用触媒1は、燃焼機関が排出する排ガスを浄化するための触媒とし

て使用する。

[0013] 例えば、この排ガス浄化用触媒 1 は、ディーゼル機関が排出する排ガスを浄化するためのディーゼル酸化触媒（DOC）として使用する。この場合、典型的には、この排ガス浄化用触媒 1 は、ディーゼルパーティキュレートフィルタ（DPF）、選択触媒還元（SCR）システム、及びNO_x吸蔵還元触媒の 1 以上と組み合わせられて、排ガス浄化システムを構成する。この排ガス浄化システムは、排ガス浄化用触媒 1 を最上流部に含んでもよい。或いは、この排ガス浄化システムは、排ガス浄化用触媒 1 を選択触媒還元システムの下流に含んでもよい。或いは、この排ガス浄化システムは、排ガス浄化用触媒 1 を、最上流部と選択触媒還元システムの下流とに含んでもよい。

[0014] なお、この排ガス浄化システムは、目詰まりしたディーゼルパーティキュレートフィルタを再生するための装置、例えば、ディーゼル機関から排出された排ガスに燃料を噴射する装置を含んでもよく、含んでいなくてもよい。但し、ここで説明する技術は、そのような再生装置を含んでいない排ガス浄化システムに特に有用である。

[0015] また、ここで説明する技術は、ディーゼル機関と排ガス浄化システムとを含んだ燃焼システム、特には、ディーゼル酸化触媒に供給される排ガスの最高温度が 550℃以下である燃焼システムに特に有用である。

[0016] この排ガス浄化用触媒 1 は、モノリスハニカム基材等の基材 2 を含んでいる。基材 2 は、典型的には、コージェライト等のセラミックス製である。基材 2 は、排ガスの流れ方向に対して略平行な方向に各々が延びた貫通孔を含んでいる。

[0017] 基材 2 の隔壁上には、触媒層 3 が形成されている。触媒層 3 は、図 3 に示すように、第 1 担持触媒 3 1 と、第 2 担持触媒 3 2 と、ゼオライト 3 3 との混合物を含んでいる。

[0018] 第 1 担持触媒 3 1 は、第 1 担体 3 1 1 と、第 1 担体 3 1 1 に担持された第 1 貴金属 3 1 2 とを含んでいる。第 1 担持触媒 3 1 は、第 2 担持触媒 3 2 と

比較して、高温域で優れた酸化活性を有する。

[0019] 第1担体311は、アルミナからなる。アルミナは、耐熱性及び機械的強度に優れている。

[0020] 第1担体311の平均粒径は、例えば、1乃至15 μm であり、典型的には2乃至8 μm である。

[0021] 第1担体311の平均粒径は、以下の方法により得られる値である。即ち、触媒層3の異なる5つの表面を、走査電子顕微鏡（SEM）で撮影する。倍率は、1000倍乃至10000倍の範囲内とする。そして、各SEM像に写っている第1担体311の中から10個を無作為に選択し、それらの面積を求める。なお、選択した第1担体311の一部が他の第1担体311の陰になって見えない場合、その第1担体311の代わりに、他の第1担体311を無作為に選択する。以上のようにして、50個の第1担体311について各々の面積を求め、それらの平均値を計算する。その後、先の平均値と等しい面積を有している円の直径を求める。この直径を、第1担体311の平均粒径とする。

[0022] 第1貴金属312は、白金及びパラジウムである。これら白金及びパラジウムは、第1担体311に担持されている。白金の少なくとも一部とパラジウムの少なくとも一部とは、合金を形成している。

[0023] 白金は、炭化水素及び一酸化炭素の酸化反応を促進する役割を果たす。パラジウムは、炭化水素及び一酸化炭素の酸化反応を促進する補助的な役割を果たすのに加え、白金のシンタリングを抑制する役割を果たす。

[0024] 第1担体311に担持された白金とパラジウムとの質量比は、2乃至7の範囲内にあり、典型的には3乃至6の範囲内にあり、好ましくは4乃至6の範囲内にある。この質量比を小さくすると、十分な浄化性能が得られにくくなる傾向にある。この質量比を大きくすると、白金のシンタリングが生じ易くなる傾向にある。

[0025] 第1担体311に担持された白金及びパラジウムの合金化率は、40%以上であり、典型的には55%以上であり、好ましくは75%以上であり、更

に好ましくは80%以上である。この合金化率が高いと、白金とパラジウムとの質量比が大きい場合であっても、白金のシンタリングを抑制する効果が大きい。なお、この合金化率の上限値は、100%であり、一例によれば82.5%である。

[0026] この合金化率は、X線回折（XRD）を用いた測定により求める。X線回折を用いた測定によって得られる白金の回折ピークの位置は、白金がパラジウムと合金化すると、単体金属としての白金について得られる回折ピークの位置からシフトする。白金とパラジウムとの合金では、白金の結晶格子中の白金原子の一部が、パラジウム原子によって置換されている。パラジウム原子は白金原子よりも小さいことから、白金原子の一部がパラジウム原子によって置換されると、結晶格子の面間隔が縮小する。この縮小により、白金のピーク位置が高角側に変化する。従って、このピーク位置の変化の程度を調べることにより、白金とパラジウムとの合计量に占めるそれらの合金の割合を推定することができる。

[0027] この合金化率は、具体的には、以下の数式から求めることができる。

先ず、単体金属としての白金についてX線回折測定をした場合に得られる第1回折光の回折角を $2\theta_1$ とする。次に、第1担持触媒が含む白金及びパラジウムの質量比と同じ質量比を有する白金-パラジウム合金についてX線回折測定をした場合に得られる、第1回折光に対応した第2回折光の回折角を $2\theta_2$ とする。そして、第1担持触媒についてX線回折測定をした場合に得られる、前記第1回折光に対応した第3回折光の回折角を $2\theta_3$ とする。合金化率は、比 $(\theta_3 - \theta_1) / (\theta_2 - \theta_1)$ である。

[0028] この合金化率は、具体的には、以下の手順により求めることができる。

先ず、サンプルSA3として第1担持触媒31を準備する。次いで、X線回折測定を行い、このサンプルSA3について回折角 $2\theta_3$ を求める。

[0029] 次に、白金とパラジウムとの合金化率が100%であるサンプルSA2を準備する。具体的には、サンプルSA3を、900℃に加熱された空気中で50時間加熱処理する。そして、X線回折測定を行い、このサンプルSA2

について、回折角 $2\theta_2$ を求める。

[0030] 次に、アルミナに白金のみを担持させたサンプル S A 1 を準備する。そして、X線回折測定を行い、サンプル S A 1 について、回折角 $2\theta_1$ を求める。

[0031] このようにしてサンプル S A 1 乃至 S A 3 について得られた回折角 $2\theta_1$ 、 $2\theta_2$ 及び $2\theta_3$ と、前述した数式とから、サンプル S A 3 の合金化率を求める。

[0032] 第1担体 3 1 1 に担持された白金の平均粒径は、13 nm 以下であり、典型的には12 nm 以下であり、好ましくは11.5 nm 以下であり、より好ましくは11 nm 以下であり、更に好ましくは10.5 nm 以下である。なお、この平均粒径に下限値はないが、例えば、6 nm 以上であり、典型的には8 nm 以上である。

[0033] この平均粒径は、X線回折測定又はCOパルス吸着法を利用して求めることができる。即ち、第1担持触媒 3 1 に対してX線回折測定を行い、これによって得られる回折スペクトルから白金のピークを選択し、シェラー式を利用して平均粒径を算出する。白金粒子の粒径がX線回折測定の検出限界以下である場合は、COパルス吸着法を利用して平均粒径を求める。即ち、第1担持触媒 3 1 に対し、COパルス吸着法による測定を行い、これによって得られるCO吸着量より白金の表面積を算出する。そして、白金粒子は粒径が同一の球状粒子であると仮定して、算出された白金の表面積と、白金の質量と、白金の比重とにより、粒子の直径を求める。この直径を白金の平均粒径とする。なお、X線回折測定の検出限界値は、7 nm である。

[0034] 第1担持触媒 3 1 に占める白金及びパラジウムの合計量の割合は、例えば、1乃至15質量%の範囲内にあり、典型的には2.5乃至9.0質量%の範囲内にある。この割合が小さい場合、十分な浄化性能が得られない傾向にある。この割合が大きい場合、白金及びパラジウムのシンタリングが生じ易くなる傾向にある。

[0035] 第2担持触媒 3 2 は、第2担体 3 2 1 と、第2担体 3 2 1 に担持された第2貴金属 3 2 2 とを含んでいる。第2担持触媒 3 2 は、第1担持触媒 3 1 と

比較して、低温で優れた酸化活性を有する。

[0036] 第2担体321は、セリウム含有酸化物を含んでいる。セリウム含有酸化物は、酸素貯蔵能（OSC）を有しており、燃料リーン状態においては酸素を吸蔵し、燃料リッチ状態において貯蔵していた酸素を放出する。セリウム含有酸化物において、酸素以外の全元素に占めるセリウムの割合は15質量%以上であり、典型的には、20質量%以上である。

[0037] セリウム含有酸化物は、ジルコニウムを更に含んでいることが好ましい。ジルコニウムは、セリウム含有酸化物の耐熱性向上に寄与する。

[0038] セリウム含有酸化物は、ジルコニウムに加え、アルミニウムを更に含んでいることが好ましい。そのようなセリウム含有酸化物を使用すると、第2担持触媒32の浄化性能が向上する傾向にある。

[0039] セリウム含有酸化物は、セリウム以外の希土類元素を更に含んだ複合酸化物であってもよい。希土類元素は、例えば、イットリウム、ネオジム、ランタン、プラセオジム、テルビウム、又はこれらの2以上の組み合わせである。この場合、セリウム含有酸化物は、ジルコニウムを更に含んでいることが好ましい。

[0040] 第2担体321の平均粒径は、例えば、1乃至15 μm であり、典型的には2乃至8 μm である。なお、この平均粒径は、第1担体の平均粒径の測定方法と同様の方法によって得られる値である。

[0041] 第2貴金属322は、パラジウムである。パラジウムは、第2担体321に担持されている。パラジウムは、炭化水素及び一酸化炭素の酸化反応を促進する役割を果たす。

[0042] 第2担体321に担持されたパラジウムの平均粒径は、例えば、8nm以下であり、典型的には5nm以下であり、好ましくは2nm以下である。なお、この平均粒径に下限値はないが、例えば、0.5nm以上であり、典型的には0.8nm以上である。

[0043] この平均粒径は、COパルス吸着法を利用して求めることができる。即ち、第2担持触媒32に対し、COパルス吸着法の測定を行い、これによって

得られるCO吸着量よりパラジウムの表面積を算出する。そして、パラジウム粒子は粒径が同一の球状粒子であると仮定して、算出されたパラジウムの表面積と、パラジウムの質量と、パラジウムの比重とにより、粒子の直径を求める。この直径をパラジウムの平均粒径とする。

[0044] 第2担持触媒32に占めるパラジウムの量は、例えば、0.5乃至5.0質量%の範囲内にあり、典型的には0.8乃至3.0質量%の範囲内にある。この割合を小さくすると、十分な浄化性能が得られにくくなる傾向にある。この割合を大きくすると、パラジウムのシンタリングが生じ易くなる傾向にある。

[0045] 第1担持触媒31の質量M1と第2担持触媒32の質量M2との比 $M1/M2$ は、例えば、0.1乃至1.5の範囲内にあり、典型的には0.3乃至0.8の範囲内にある。この比を大きくすると、低温域での一酸化炭素の浄化性能が低下する傾向にある。この比を小さくすると、高温域での一酸化炭素の浄化性能が低下する傾向にある。

[0046] 第1担持触媒31が含む白金と第2担持触媒32が含むパラジウムとの合計量に占める第2担持触媒32が含むパラジウムの割合は、20乃至50質量%の範囲内にあり、典型的には30乃至45質量%の範囲内にあり、好ましくは35乃至45質量%の範囲内にあり、更に好ましくは35乃至41質量%の範囲内にある。第2担持触媒32が含むパラジウムの割合を大きくするか又は小さくすると、低温域での一酸化炭素の浄化性能が低下する傾向にある。

[0047] ゼオライト33は、排ガス中の炭化水素を吸着する。

第1担持触媒31及び第2担持触媒32の合計質量M12と、ゼオライト33の質量M3との比 $M12/M3$ は、例えば、1.0乃至5.0の範囲内にあり、典型的には1.5乃至3.5の範囲内にある。この比を小さくするか又は大きくすると、低温域での浄化性能が低下する傾向にある。

[0048] この排ガス浄化用触媒1は、例えば、以下の方法により製造することができる。

[0049] 先ず、白金とパラジウムと有機塩基とを含む処理液を調製する。

具体的には、例えば、白金を含む酸性溶液とパラジウムを含む酸性溶液とを混合する。白金を含む酸性溶液としては、例えば、硝酸白金水溶液を使用する。パラジウムを含む酸性溶液としては、例えば、硝酸パラジウム水溶液を使用する。これら溶液を混合してなる混合溶液における白金の濃度及びパラジウムの濃度は、例えば、それぞれ、1.0乃至15.0%及び0.5乃至10.0%の範囲内とする。

[0050] 次いで、この混合溶液を攪拌しながら、これに、有機塩基を15乃至100質量%の濃度で含んだ水溶液を、混合溶液のpHが、例えば、8乃至14の範囲内になるまで徐々に添加する。そして、この混合液を十分に攪拌する。

[0051] 上記の混合溶液に有機塩基を加えると、白金及びパラジウムが同時に析出するか、又は、先ず、白金及びパラジウムの一方が析出し、次いで、それらの他方が析出する。これにより、白金とパラジウムとの複合体が形成される。これら複合体は沈殿するが、有機塩基を更に添加しながら攪拌することにより、極めて小さな粒子の形態で液中に分散する。このようにして、白金とパラジウムとの複合体が極めて小さな粒子の形態で分散した処理液を得ることができる。以下、この粒子の形態にある複合体を複合化粒子という。

[0052] 有機塩基は、低分子量であることが好ましい。有機塩基の分子量は、例えば、30乃至500である。

[0053] 有機塩基は、例えば、ジアザビシクロウンデセン、ジアザビシクロノネン、プロピルアミン、メチルアミン、エチルアミン、ジメチルアミン、トリエチルアミン、水酸化テトラメチルアンモニウム、水酸化テトラエチルアンモニウム、水酸化テトラプロピルアンモニウム、水酸化テトラブチルアンモニウム、モノエタノールアミン、N,N-ジメチル-2-アミノエタノール、3-アミノ-1-プロパノール、及びシクロヘキシルアミンからなる群から選択される少なくとも1種である。

[0054] 複合化粒子の粒子径は、例えば、0.8乃至10nmである。複合化粒子

の粒子径は、動的光散乱法により求めることができる。なお、複合化粒子は、例えば、ラマン分光法により得られるスペクトルにおいて、 550 乃至 700 cm^{-1} の範囲内にピークを有する。

[0055] 次に、この処理液を用いて、第1担持触媒31を準備する。具体的には、例えば、この処理液にアルミナ粉末を加え、この混合液のpHが7乃至3になるまで硝酸を加え、これを十分に攪拌する。次いで、この混合液を乾燥させ、その後、例えば、 450°C 乃至 650°C で1乃至12時間焼成し、第1担持触媒31を得る。ここで、焼成処理は、大気中又は不活性雰囲気中で行うことができる。不活性雰囲気は、例えば、窒素ガスである。焼成処理を不活性雰囲気中で行うと、第1担体311に担持される白金及びパラジウムの合金化率が向上する傾向にある。

[0056] 続いて、第2担持触媒32を準備する。具体的には、例えば、パラジウムを含む酸性溶液とセリウム含有酸化物の粉末とを混合し、十分に攪拌する。次いで、この混合液を乾燥させ、その後、大気中で 400 乃至 550°C で1乃至5時間焼成し、第2担持触媒32を得る。

[0057] このようにして得られた第1担持触媒31及び第2担持触媒32と、ゼオライト33とを水に分散させ、この分散中の粒子の平均粒径が 2.0 乃至 $8.0\text{ }\mu\text{m}$ となるようボールミル等の粉砕機で処理して、スラリーを調製する。その後、ハニカム基材に、このスラリーをコートする。そして、コート層を乾燥させ、大気中で焼成することによってモノリス触媒としての排ガス浄化用触媒1を得る。

[0058] 以上のようにして得られる排ガス浄化用触媒1は、低温域において、優れた浄化性能を発揮する。その理由は、例えば、以下に説明する通りであると考えられる。ここでは、燃焼機関がディーゼル機関であるとして説明する。

[0059] 低速走行時などのように、ディーゼル機関から排出される排ガスが低温である場合、ゼオライト33は、平衡状態になるまで排ガス中の炭化水素を吸着する。

[0060] 上記の通り、第2担持触媒32は、第1担持触媒31と比較して、低温で

優れた酸化活性を有している。低温時には、第2貴金属322は、排ガス中の酸素濃度が十分に高いときには、排ガス中の酸素を利用して、排ガス中の一酸化炭素及び炭化水素の酸化反応を促進し、排ガス中の酸素濃度が低いときには、排ガス中の酸素と第2担体321が放出する酸素とを利用して、排ガス中の一酸化炭素及び炭化水素の酸化反応を促進する。

[0061] この燃焼によって生じた熱は、第2担持触媒32自体の温度を上昇させるのに加え、第1担持触媒31の温度も上昇させる。第1担持触媒31及び第2担持触媒32は単一の層内で混ざり合っているため、熱は均一且つ効率的に第2担持触媒32へと伝わる。

[0062] 第1担持触媒31は、白金とパラジウムとが合金を形成していないこと以外は同様の担持触媒と比較して、より低温で高い酸化活性を示す。それ故、上記の熱が供給されることにより、第1担持触媒31についても、酸化活性が速やかに向上する。このようにして第1担持触媒31の酸化活性が向上すると、第1担持触媒31も、第2担持触媒32と同様に、排ガス中の一酸化炭素や炭化水素の酸化浄化を効率的に行うことが可能となる。従って、この排ガス浄化用触媒1は、低温でも優れた浄化性能を発揮する。

[0063] 但し、第2担持触媒32は、第2担体321が塩基性であるため、酸性物質である硫黄酸化物を吸着しやすい。第2担持触媒32が硫黄酸化物を多量に吸着すると、その酸化活性が低下する。この排ガス浄化用触媒1では、以下に説明するように、この問題を回避する。

[0064] 排ガスが高温になると、ゼオライト33は、吸着していた炭化水素を放出する。第1担持触媒31は、第2担持触媒32と比較して、このゼオライト33から放出された炭化水素の酸化をより効果的に促進する。また、第1担持触媒31は、第2担持触媒32と比較して、排ガス中の炭化水素及び一酸化炭素の酸化をより効果的に促進する。

[0065] その結果、第1担持触媒31から第2担持触媒32へ熱が供給され、第2担持触媒32の温度は、硫黄酸化物の脱着に十分な温度、例えば600℃又はそれよりも高い温度に到達する。これにより、吸着していた硫黄酸化物が

第2担持触媒32から脱着し、低下していた第2担持触媒32の酸化活性が再生する。

[0066] 従って、この排ガス浄化用触媒1は、高温域だけでなく、低温域においても、常に優れた浄化性能を発揮する。

実施例

[0067] 以下、本発明の実施例について説明する。

[0068] <触媒C1の製造>

まず、1.531gの白金を含む硝酸白金溶液と、0.255gのパラジウムを含む硝酸パラジウム溶液とを混合し、これを5分以上攪拌して、混合溶液MS1を得た。

[0069] 次に、この混合溶液MS1に、1.53gの水酸化テトラメチルアンモニウム（TMAH）を含むTMAH水溶液を添加し、10分間攪拌して、処理液L1を調製した。

[0070] その後、この処理液L1に、60gのアルミナ粉末（Sasol Limited製）を投入し、10分間攪拌した。続いて、この混合液のpHが5.0になるまで硝酸を添加し、1時間攪拌した。次いで、この混合液を120℃で6時間以上乾燥させ、その後、大気中で600℃で10時間焼成した。以上のようにして、第1担持触媒31を粉末の形態で得た。以下、この第1担持触媒31を担持触媒SCa1という。

[0071] この担持触媒SCa1における白金とパラジウムとの質量比は、6.0であった。

[0072] この担持触媒SCa1について、上述した方法により、白金とパラジウムとの合金化率を測定した。即ち、まず、担持触媒SCa1について、X線回折を用いて白金の回折角 $2\theta_3$ を測定した。なお、ここでは、株式会社RIGAKU製の試料水平型強力X線回折装置RINT-TTR IIIを使用した。

[0073] 次に、白金とパラジウムとの合金化率が100%である担持触媒を調製した。具体的には、処理液L1に、60gのアルミナ粉末（Sasol Limited製）を投入し、10分間攪拌した。続いて、この混合液のpHが5.0になるまで硝酸を添加し、1時間攪拌した。次いで、この混合液を120℃で6時間以上乾燥させ、その後、大気中で600℃で10時間焼成した。以上のようにして、第1担持触媒31を粉末の形態で得た。以下、この第1担持触媒31を担持触媒SCa1という。

mitted製)を投入し、10分間攪拌した。続いて、この混合液のpHが5.0になるまで硝酸を添加し、1時間攪拌した。次いで、この混合液を120℃で6時間以上乾燥させ、その後、大気中で900℃で50時間焼成した。以上のようにして、担持触媒を得た。以下、この担持触媒を担持触媒SCa1aという。次いで、担持触媒SCa1aについて、X線回折を用いて白金の回折角 $2\theta_2$ を測定した。

[0074] 次に、白金のみを担持させた担持触媒を調製した。具体的には、先ず、パラジウムを含む硝酸溶液を省略したこと以外は、混合溶液MS1について上述したのと同様の方法により、混合溶液MS1bを得た。

[0075] 次いで、混合溶液MS1の代わりに、混合溶液MS1bを用いたこと以外は、処理液L1について上述したのと同様の方法により、処理液L1bを得た。

[0076] 次いで、処理液L1の代わりに処理液L1bを用いたこと以外は、担持触媒SCa1について上述したのと同様の方法により、担持触媒を得た。以下、この担持触媒を担持触媒SCa1bという。次いで、担持触媒SCa1bについて、X線回折を用いて白金の回折角 $2\theta_1$ を測定した。

[0077] このようにして担持触媒SCa1、SCa1a及びSCa1bについて得られた白金の回折角 $2\theta_1$ 、 $2\theta_2$ 及び $2\theta_3$ と、上述した数式とから、担持触媒SCa1における白金とパラジウムとの合金化率を求めた。その結果、合金化率は82.5%であった。

[0078] また、担持触媒SCa1について、上述した方法により、白金の平均粒径を測定した。その結果、平均粒径は11nmであった。

[0079] 次に、0.838gのパラジウムを含む硝酸パラジウム溶液を、攪拌機を用いて攪拌しながら、これに、酸素以外の全元素に占めるジルコニウムの割合が72質量%、セリウムの割合が21質量%、ネオジムの割合が5質量%及びランタンの割合が2質量%であるセリウム含有材料(第一稀元素化学工業株式会社製)を76g投入し、1時間攪拌した。この混合液を120℃で6時間以上乾燥させ、その後、大気中で500℃で1時間焼成した。以上の

ようにして、第2担持触媒32を粉末の形態で得た。以下、この第2担持触媒32を担持触媒SCb1という。

[0080] そして、61.8gの担持触媒SCa1と、76.8gの担持触媒SCb1と、45gの β 型ゼオライト（東ソー社製）と、15gのペーマイトと、500gの純水とを混合した。次いで、ボールミルを用いて、この混合液中の粒子の平均粒径が1乃至10 μ mになるよう調整し、スラリーS1を得た。

[0081] このスラリーS1を、十分に乾燥させた1.3Lのハニカム担体に、1L当たりの付着量が190.62gになるよう塗布した。これを大気中で500°Cで1時間焼成した。

[0082] 以上のようにして、排ガス浄化用触媒1を得た。以下、この排ガス浄化用触媒1を、触媒C1という。

[0083] この触媒C1において、担持触媒SCa1が含む白金と担持触媒SCb1が含むパラジウムとの合計量に占める担持触媒SCb1が含むパラジウムの割合は、35.4質量%であった。

[0084] <触媒C2の製造>

1.531gの白金を含む硝酸白金溶液の代わりに、1.2gの白金を含む硝酸白金溶液と、0.255gのパラジウムを含む硝酸パラジウム溶液の代わりに、0.200gのパラジウムを含む硝酸パラジウム溶液とを使用したこと以外は、混合溶液MS1について上述したのと同様の方法により、混合溶液MS2を得た。

[0085] 次いで、混合溶液MS1の代わりに、混合溶液MS2を用いたこと以外は、処理液L1について上述したのと同様の方法により、処理液L2を得た。

[0086] 次いで、処理液L1の代わりに、処理液L2を用いたこと以外は、担持触媒SCa1について上述したのと同様の方法により、第1担持触媒31を得た。以下、この第1担持触媒31を担持触媒SCa2という。

[0087] この担持触媒SCa2における白金とパラジウムとの質量比は、6.0であった。

[0088] この担持触媒SCa2について、担持触媒SCa1に対して行ったのと同様の方法により、合金化率を求めた。その結果、合金化率は、77.2%であった。

[0089] また、この担持触媒SCa2について、担持触媒SCa1に対して行ったのと同様の方法により、白金の平均粒径を求めた。その結果、平均粒径は、11.4nmであった。

[0090] 次に、0.838gのパラジウムを含む硝酸パラジウム溶液の代わりに、1.2gのパラジウムを含む硝酸パラジウム溶液を用いたこと以外は、担持触媒SCb1について上述したのと同様の方法により、第2担持触媒32を得た。以下、この第2担持触媒32をSCb2という。

[0091] 次いで、61.8gの担持触媒SCa1の代わりに61.4gの担持触媒SCa2と、76.8gの担持触媒SCb1の代わりに77.2gの担持触媒SCb2とを用いたこと以外は、スラリーS1について上述したのと同様の方法により、スラリーS2を得た。

[0092] 次いで、スラリーS1の代わりにスラリーS2を用い、ハニカム担体における1L当たりの付着量を190.62gから190.60gに変更したこと以外は、触媒C1について上述したのと同様の方法により排ガス浄化用触媒を得た。以下、この排ガス浄化用触媒を、触媒C2という。

[0093] この触媒C2において、担持触媒SCa2が含む白金と担持触媒SCb2が含むパラジウムとの合計量に占める担持触媒SCb2が含むパラジウムの割合は、50.0質量%であった。

[0094] <触媒C3の製造>

1.531gの白金を含む硝酸白金溶液の代わりに、1.8gの白金を含む硝酸白金溶液と、0.255gのパラジウムを含む硝酸パラジウム溶液の代わりに、0.300gのパラジウムを含む硝酸パラジウム溶液とを使用したこと以外は、混合溶液MS1について上述したのと同様の方法により、混合溶液MS3を得た。

[0095] 次いで、混合溶液MS1の代わりに、混合溶液MS3を用いたこと以外は

、処理液L 1 について上述したのと同様の方法により、処理液L 3 を得た。

[0096] 次いで、処理液L 1 の代わりに、処理液L 3 を用いたこと以外は、担持触媒SC a 1 について上述したのと同様の方法により、第1 担持触媒3 1 を得た。以下、この第1 担持触媒3 1 を担持触媒SC a 3 という。

[0097] この担持触媒SC a 3 における白金とパラジウムとの質量比は、6. 0 であった。

[0098] この担持触媒SC a 3 について、担持触媒SC a 1 に対して行ったのと同様の方法により、合金化率を求めた。その結果、合金化率は、78. 9 % であった。

[0099] また、この担持触媒SC a 3 について、担持触媒SC a 1 に対して行ったのと同様の方法により、白金の平均粒径を求めた。その結果、平均粒径は、11. 1 nm であった。

[0100] 次に、0. 838 g のパラジウムを含む硝酸パラジウム溶液の代わりに、0. 5 g のパラジウムを含む硝酸パラジウム溶液を用いたこと以外は、担持触媒SC b 1 について上述したのと同様の方法により、第2 担持触媒3 2 を得た。以下、この第2 担持触媒3 2 を担持触媒SC b 3 という。

[0101] 次いで、61. 8 g の担持触媒SC a 1 の代わりに62. 1 g の担持触媒SC a 3 と、76. 8 g の担持触媒SC b 1 の代わりに76. 5 g の担持触媒SC b 3 とを用いたこと以外は、スラリーS 1 について上述したのと同様の方法により、スラリーS 3 を得た。

[0102] 次いで、スラリーS 1 の代わりにスラリーS 3 を用い、ハニカム担体における1 L 当たりの付着量を190. 62 g から190. 60 g に変更したこと以外は、触媒C 1 について上述したのと同様の方法により排ガス浄化用触媒を得た。以下、この排ガス浄化用触媒を、触媒C 3 という。

[0103] この触媒C 3 において、担持触媒SC a 3 が含む白金と担持触媒SC b 3 が含むパラジウムとの合計量に占める担持触媒SC b 3 が含むパラジウムの割合は、21. 7 質量% であった。

[0104] <触媒C 4 の製造>

アルミナ粉末の量を60gから20gに変更したこと以外は、担持触媒SCa1について上述したのと同様の方法により、第1担持触媒31を得た。

以下、この第1担持触媒31を担持触媒SCa4という。

[0105] この担持触媒SCa4における白金とパラジウムとの質量比は、6.0であった。

[0106] この担持触媒SCa4について、担持触媒SCa1に対して行ったのと同様の方法により、合金化率を求めた。その結果、合金化率は、82.5%であった。

[0107] また、この担持触媒SCa4について、担持触媒SCa1に対して行ったのと同様の方法により、白金の平均粒径を求めた。その結果、平均粒径は、10.2nmであった。

[0108] 次に、酸素以外の全元素に占めるジルコニウムの割合が72質量%、セリウムの割合が21質量%、ネオジムの割合が5質量%及びランタンの割合が2質量%であるセリウム含有材料を76g用いた代わりに、酸素以外の全元素に占めるアルミニウムの割合が51質量%、ジルコニウムの割合が29質量%及びセリウムの割合が20質量%であるセリウム含有材料（第一稀元素化学工業株式会社製）を60g用いたこと以外は、担持触媒SCb1について上述したのと同様の方法により、第2担持触媒32を得た。以下、この第2担持触媒32を担持触媒SCb4という。

[0109] 次いで、61.8gの担持触媒SCa1の代わりに21.8gの担持触媒SCa4と、76.8gの担持触媒SCb1の代わりに60.8gの担持触媒SCb4とを用いたこと以外は、スラリーS1について上述したのと同様の方法によりスラリーS4を得た。

[0110] 次いで、スラリーS1の代わりにスラリーS4を用い、ハニカム担体における1L当たりの付着量を190.62gから134.62gに変更したこと以外は、触媒C1について上述したのと同様の方法により、排ガス浄化用触媒を得た。以下、この排ガス浄化用触媒を、触媒C4という。

[0111] この触媒C4において、担持触媒SCa4が含む白金と担持触媒SCb4

が含むパラジウムとの合計量に占める担持触媒 S C b 4 が含むパラジウムの割合は、35.4質量%であった。

[0112] <触媒 C 5 の製造>

1.531 g の白金を含む硝酸白金溶液の代わりに、1.28 g の白金を含む硝酸白金溶液と、0.255 g のパラジウムを含む硝酸パラジウム溶液の代わりに、0.640 g のパラジウムを含む硝酸パラジウム溶液とを使用したこと以外は、混合溶液 M S 1 について上述したのと同様の方法により、混合溶液 M S 5 を得た。

[0113] 次に、混合溶液 M S 1 の代わりに、混合溶液 M S 5 と、1.53 g の T M A H を含む T M A H 水溶液の代わりに、1.28 g の T M A H を含む T M A H 水溶液とを使用したこと以外は、処理液 L 1 について上述したのと同様の方法により、処理液 L 5 を得た。

[0114] 処理液 L 1 の代わりに処理液 L 5 を用いたこと以外は、担持触媒 S C a 1 について上述したのと同様の方法により、第 1 担持触媒 3 1 を得た。以下、この第 1 担持触媒 3 1 を担持触媒 S C a 5 という。

[0115] この担持触媒 S C a 5 における白金とパラジウムとの質量比は、2.0 であった。

[0116] この担持触媒 S C a 5 について、担持触媒 S C a 1 に対して行ったのと同様の方法により、合金化率を求めた。その結果、合金化率は、53.4% であった。

[0117] また、この担持触媒 S C a 5 について、担持触媒 S C a 1 に対して行ったのと同様の方法により、白金の平均粒径を求めた。その結果、平均粒径は、10.6 nm であった。

[0118] 次に、0.838 g のパラジウムを含む硝酸パラジウム溶液の代わりに、0.7 g のパラジウムを含む硝酸パラジウム溶液を用いたこと以外は、担持触媒 S C b 1 について上述したのと同様の方法により、第 2 担持触媒 3 2 を得た。以下、この第 2 担持触媒 3 2 を担持触媒 S C b 5 という。

[0119] 次いで、61.8 g の担持触媒 S C a 1 の代わりに 61.9 g の担持触媒

SCa5と、76.8gの担持触媒SCb1の代わりに76.7gの担持触媒SCb5とを用いたこと以外は、スラリーS1について上述したのと同様の方法により、スラリーS5を得た。

[0120] 次いで、スラリーS1の代わりにスラリーS5を用いたこと以外は、触媒C1について上述したのと同様の方法により排ガス浄化用触媒を得た。以下、この排ガス浄化用触媒を、触媒C5という。

[0121] この触媒C5において、担持触媒SCa5が含む白金と担持触媒SCb5が含むパラジウムとの合計量に占める担持触媒SCb5が含むパラジウムの割合は、35.4質量%であった。

[0122] <触媒C6の製造>

1.53gのTMAHを含むTMAH水溶液の代わりに、0.76gのTMAHを含むTMAH水溶液を使用したこと以外は、処理液L1について上述したのと同様の方法により、処理液L6を得た。

[0123] 次いで、処理液L1の代わりに、処理液L6を用いたこと以外は、担持触媒SCa1について上述したのと同様の方法により、第1担持触媒31を得た。以下、この第1担持触媒31を担持触媒SCa6という。

[0124] この担持触媒SCa6における白金とパラジウムとの質量比は、6.0であった。

[0125] この担持触媒SCa6について、担持触媒SCa1に対して行ったのと同様の方法により、合金化率を求めた。その結果、合金化率は、44.9%であった。

[0126] また、この担持触媒SCa6について、担持触媒SCa1に対して行ったのと同様の方法により、白金の平均粒径を求めた。その結果、平均粒径は、12.1nmであった。

[0127] 次いで、61.8gの担持触媒SCa1の代わりに61.8gの担持触媒SCa6を用いたこと以外は、スラリーS1について上述したのと同様の方法により、スラリーS6を得た。

[0128] 次いで、スラリーS1の代わりにスラリーS6を用いたこと以外は、触媒

C 1 について上述したのと同様の方法により排ガス浄化用触媒を得た。以下、この排ガス浄化用触媒を、触媒 C 6 という。

[0129] この触媒 C 6 において、担持触媒 S C a 6 が含む白金と担持触媒 S C b 1 が含むパラジウムとの合計量に占める担持触媒 S C b 1 が含むパラジウムの割合は、35.4 質量%であった。

[0130] <触媒 C 7 の製造>

1.531 g の白金を含む硝酸白金溶液の代わりに、1.44 g の白金を含む硝酸白金溶液と、0.255 g のパラジウムを含む硝酸パラジウム溶液の代わりに、0.480 g のパラジウムを含む硝酸パラジウム溶液とを使用したこと以外は、混合溶液 M S 1 について上述したのと同様の方法により、混合溶液 M S 7 を得た。

[0131] 次に、混合溶液 M S 1 の代わりに混合溶液 M S 7 と、1.53 g の T M A H を含む T M A H 水溶液の代わりに、1.36 g の T M A H を含む T M A H 水溶液とを使用したこと以外は、処理液 L 1 について上述したのと同様の方法により、処理液 L 7 を得た。

[0132] 処理液 L 1 の代わりに処理液 L 7 を用いたこと以外は、担持触媒 S C a 1 について上述したのと同様の方法により、第 1 担持触媒 3 1 を得た。以下、この第 1 担持触媒 3 1 を担持触媒 S C a 7 という。

[0133] この担持触媒 S C a 7 における白金とパラジウムとの質量比は、3.0 であった。

[0134] この担持触媒 S C a 7 について、担持触媒 S C a 1 に対して行ったのと同様の方法により、合金化率を求めた。その結果、合金化率は、56.8% であった。

[0135] また、この担持触媒 S C a 7 について、担持触媒 S C a 1 に対して行ったのと同様の方法により、白金の平均粒径を求めた。その結果、平均粒径は、10.2 nm であった。

[0136] 次いで、61.8 g の担持触媒 S C a 1 の代わりに 61.9 g の担持触媒 S C a 7 と、76.8 g の担持触媒 S C b 1 の代わりに 76.7 g の担持触

媒 S C b 5 とを用いたこと以外は、スラリー S 1 について上述したのと同様の方法により、スラリー S 7 を得た。

[0137] 次いで、スラリー S 1 の代わりにスラリー S 7 を用いたこと以外は、触媒 C 1 について上述したのと同様の方法により排ガス浄化用触媒を得た。以下、この排ガス浄化用触媒を、触媒 C 7 という。

[0138] この触媒 C 7 において、担持触媒 S C a 7 が含む白金と担持触媒 S C b 5 が含むパラジウムとの合計量に占める担持触媒 S C b 5 が含むパラジウムの割合は、32.7質量%であった。

[0139] <触媒 C 8 の製造>

アルミナ粉末の量を60gから20gに変更し、焼成を窒素雰囲気下で行うこと以外は、担持触媒 S C a 1 について上述したのと同様の方法により担持触媒 S C a 8 を得た。

[0140] この担持触媒 S C a 8 における白金とパラジウムとの質量比は、6.0であった。

[0141] この担持触媒 S C a 8 について、担持触媒 S C a 1 に対して行ったのと同様の方法により、合金化率を求めた。その結果、合金化率は、88.9%であった。

[0142] また、この担持触媒 S C a 8 について、担持触媒 S C a 1 に対して行ったのと同様の方法により、白金の平均粒径を求めた。その結果、平均粒径は、8.4nmであった。

[0143] 次いで、61.8gの担持触媒 S C a 1 の代わりに21.8gの担持触媒 S C a 8 と、76.8gの担持触媒 S C b 1 の代わりに60.8gの担持触媒 S C b 4 とを用いたこと以外は、スラリー S 1 について上述したのと同様の方法により、スラリー S 8 を得た。

[0144] 次いで、スラリー S 1 の代わりにスラリー S 8 を用い、ハニカム担体における1L当たりの付着量を190.62gから134.62gに変更したこと以外は、触媒 C 1 について上述したのと同様の方法により、排ガス浄化用触媒を得た。以下、この排ガス浄化用触媒を、触媒 C 8 という。

[0145] この触媒C 8において、担持触媒S C a 8が含む白金と担持触媒S C b 4が含むパラジウムとの合計量に占める担持触媒S C b 4が含むパラジウムの割合は、35.4質量%であった。

[0146] <触媒C 9の製造>

1.531 gの白金を含む硝酸白金溶液の代わりに、1.4288 gの白金を含む硝酸白金溶液と、0.255 gのパラジウムを含む硝酸パラジウム溶液の代わりに、0.3572 gのパラジウムを含む硝酸パラジウム溶液とを使用したこと以外は、混合溶液MS 1について上述したのと同様の方法により、混合溶液MS 9を得た。

[0147] 次に、混合溶液MS 1の代わりに、混合溶液MS 9を用いたこと以外は、処理液L 1について上述したのと同様の方法により、処理液L 9を得た。

[0148] 処理液L 1の代わりに処理液L 9を用い、アルミナ粉末の量を60 gから20 gに変更し、焼成を窒素雰囲気下で行うこと以外は、担持触媒S C a 1について上述したのと同様の方法により担持触媒S C a 9を得た。

[0149] この担持触媒S C a 9における白金とパラジウムとの質量比は、4.0であった。

[0150] この担持触媒S C a 9について、担持触媒S C a 1に対して行ったのと同様の方法により、合金化率を求めた。その結果、合金化率は、85.5%であった。

[0151] また、この担持触媒S C a 9について、担持触媒S C a 1に対して行ったのと同様の方法により、白金の平均粒径を求めた。しかしながら、白金の粒径が小さかったため、測定することができなかった。そこで、COパルス吸着法を用いて、上述した方法により、白金の平均粒径を求めた。その結果、平均粒径は、7 nmであった。

[0152] 次いで、61.8 gの担持触媒S C a 1の代わりに21.8 gの担持触媒S C a 9と、76.8 gの担持触媒S C b 1の代わりに60.8 gの担持触媒S C b 4とを用いたこと以外は、スラリーS 1について上述したのと同様の方法により、スラリーS 9を得た。

[0153] 次いで、スラリーS 1の代わりにスラリーS 9を用い、ハニカム担体における1 L当たりの付着量を190.62 gから134.62 gに変更したこと以外は、触媒C 1について上述したのと同様の方法により、排ガス浄化用触媒を得た。以下、この排ガス浄化用触媒を、触媒C 9という。

[0154] この触媒C 9において、担持触媒SC a 9が含む白金と担持触媒SC b 4が含むパラジウムとの合計量に占める担持触媒SC b 4が含むパラジウムの割合は、37.0質量%であった。

[0155] <触媒C 10の製造>

酸素以外の全元素に占めるジルコニウムの割合が72質量%、セリウムの割合が21質量%、ネオジムの割合が5質量%及びランタンの割合が2質量%であるセリウム含有材料を76 g用いた代わりに、酸素以外の全元素に占めるアルミニウムの割合が51質量%、ジルコニウムの割合が33質量%及びセリウムの割合が17質量%であるセリウム含有材料（第一稀元素化学工業株式会社製）を60 g用いたこと以外は、担持触媒SC b 1について上述したのと同様の方法により、第2担持触媒32を得た。以下、この第2担持触媒32を担持触媒SC b 10という。

[0156] 次いで、61.8 gの担持触媒SC a 1の代わりに21.8 gの担持触媒SC a 4と、76.8 gの担持触媒SC b 1の代わりに60.8 gの担持触媒SC b 10とを用いたこと以外は、スラリーS 1について上述したのと同様の方法によりスラリーS 10を得た。

[0157] 次いで、スラリーS 1の代わりにスラリーS 10を用い、ハニカム担体における1 L当たりの付着量を190.62 gから134.62 gに変更したこと以外は、触媒C 1について上述したのと同様の方法により、排ガス浄化用触媒を得た。以下、この排ガス浄化用触媒を、触媒C 10という。

[0158] この触媒C 10において、担持触媒SC a 4が含む白金と担持触媒SC b 10が含むパラジウムとの合計量に占める担持触媒SC b 10が含むパラジウムの割合は、35.4質量%であった。

[0159] <触媒C 11の製造>

酸素以外の全元素に占めるジルコニウムの割合が72質量%、セリウムの割合が21質量%、ネオジムの割合が5質量%及びランタンの割合が2質量%であるセリウム含有材料を76g用いた代わりに、酸素以外の全元素に占めるアルミニウムの割合が51質量%、ジルコニウムの割合が27質量%及びセリウムの割合が22質量%であるセリウム含有材料（第一稀元素化学工業株式会社製）を60g用いたこと以外は、担持触媒SCb1について上述したのと同様の方法により、第2担持触媒32を得た。以下、この第2担持触媒32を担持触媒SCb11という。

[0160] 次いで、61.8gの担持触媒SCa1の代わりに21.8gの担持触媒SCa4と、76.8gの担持触媒SCb1の代わりに60.8gの担持触媒SCb11とを用いたこと以外は、スラリーS1について上述したのと同様の方法によりスラリーS11を得た。

[0161] 次いで、スラリーS1の代わりにスラリーS11を用い、ハニカム担体における1L当たりの付着量を190.62gから134.62gに変更したこと以外は、触媒C1について上述したのと同様の方法により、排ガス浄化用触媒を得た。以下、この排ガス浄化用触媒を、触媒C11という。

[0162] この触媒C11において、担持触媒SCa4が含む白金と担持触媒SCb11が含むパラジウムとの合計量に占める担持触媒SCb11が含むパラジウムの割合は、35.4質量%であった。

[0163] <触媒C12の製造>

0.838gのパラジウムを含む硝酸パラジウム溶液の代わりに、0.66gのパラジウムを含む硝酸パラジウム溶液を用いたこと以外は、担持触媒SCb1について上述したのと同様の方法により、第2担持触媒32を得た。以下、この第2担持触媒32をSCb12という。

[0164] 次いで、76.8gの担持触媒SCb1の代わりに76.7gの担持触媒SCb12を用いたこと以外は、スラリーS1について上述したのと同様の方法により、スラリーS12を得た。

[0165] 次いで、スラリーS1の代わりにスラリーS12を用い、ハニカム担体

おける 1 L 当たりの付着量を 190.62 g から 190.45 g に変更したこと以外は、触媒 C 1 について上述したのと同様の方法により排ガス浄化用触媒を得た。以下、この排ガス浄化用触媒を、触媒 C 1 2 という。

[0166] この触媒 C 1 2 において、担持触媒 S C a 1 が含む白金と担持触媒 S C b 1 2 が含むパラジウムとの合計量に占める担持触媒 S C b 1 2 が含むパラジウムの割合は、30.1 質量%であった。

[0167] <触媒 C 1 3 の製造>

0.838 g のパラジウムを含む硝酸パラジウム溶液の代わりに、1.05 g のパラジウムを含む硝酸パラジウム溶液を用いたこと以外は、担持触媒 S C b 1 について上述したのと同様の方法により、第 2 担持触媒 3 2 を得た。以下、この第 2 担持触媒 3 2 を S C b 1 3 という。

[0168] 次いで、76.8 g の担持触媒 S C b 1 の代わりに 77.1 g の担持触媒 S C b 1 3 を用いたこと以外は、スラリー S 1 について上述したのと同様の方法により、スラリー S 1 3 を得た。

[0169] 次いで、スラリー S 1 の代わりにスラリー S 1 3 を用い、ハニカム担体における 1 L 当たりの付着量を 190.62 g から 190.84 g に変更したこと以外は、触媒 C 1 について上述したのと同様の方法により排ガス浄化用触媒を得た。以下、この排ガス浄化用触媒を、触媒 C 1 3 という。

[0170] この触媒 C 1 3 において、担持触媒 S C a 1 が含む白金と担持触媒 S C b 1 3 が含むパラジウムとの合計量に占める担持触媒 S C b 1 3 が含むパラジウムの割合は、40.7 質量%であった。

[0171] <触媒 C 1 4 の製造>

1.531 g の白金を含む硝酸白金溶液の代わりに、1.4288 g の白金を含む硝酸白金溶液と、0.255 g のパラジウムを含む硝酸パラジウム溶液の代わりに、0.3572 g のパラジウムを含む硝酸パラジウム溶液とを使用したこと以外は、混合溶液 M S 1 について上述したのと同様の方法により、混合溶液 M S 1 4 を得た。

[0172] 次に、混合溶液 M S 1 の代わりに、混合溶液 M S 1 4 を用いたこと以外は

、処理液L 1 について上述したのと同様の方法により、処理液L 1 4 を得た。
。

[0173] 処理液L 1 の代わりに処理液L 1 4 を用いたこと以外は、担持触媒S C a 1 について上述したのと同様の方法により、第1 担持触媒3 1 を得た。以下、この第1 担持触媒3 1 を担持触媒S C a 1 4 という。

[0174] この担持触媒S C a 1 4 における白金とパラジウムとの質量比は、4. 0 であった。

[0175] この担持触媒S C a 1 4 について、担持触媒S C a 1 に対して行ったのと同様の方法により、合金化率を求めた。その結果、合金化率は、82. 5 % であった。

[0176] また、この担持触媒S C a 1 4 について、担持触媒S C a 1 に対して行ったのと同様の方法により、白金の平均粒径を求めた。その結果、平均粒径は、11 nm であった。

[0177] 次いで、61. 8 g の担持触媒S C a 1 の代わりに61. 8 g の担持触媒S C a 1 4 を用いたこと以外は、スラリーS 1 について上述したのと同様の方法により、スラリーS 1 4 を得た。

[0178] 次いで、スラリーS 1 の代わりにスラリーS 1 4 を用いたこと以外は、触媒C 1 について上述したのと同様の方法により排ガス浄化用触媒を得た。以下、この排ガス浄化用触媒を、触媒C 1 4 という。

[0179] この触媒C 1 4 において、担持触媒S C a 1 4 が含む白金と担持触媒S C b 1 が含むパラジウムとの合計量に占める担持触媒S C b 1 が含むパラジウムの割合は、37. 0 質量% であった。

[0180] <触媒C 1 5 の製造>

1. 531 g の白金を含む硝酸白金溶液の代わりに、1. 56 g の白金を含む硝酸白金溶液と、0. 255 g のパラジウムを含む硝酸パラジウム溶液の代わりに、0. 223 g のパラジウムを含む硝酸パラジウム溶液とを使用したこと以外は、混合溶液M S 1 について上述したのと同様の方法により、混合溶液M S 1 5 を得た。

[0181] 次に、混合溶液MS 1の代わりに、混合溶液MS 15を用いたこと以外は、処理液L 1について上述したのと同様の方法により、処理液L 15を得た。

[0182] 処理液L 1の代わりに処理液L 15を用いたこと以外は、担持触媒SC a 1について上述したのと同様の方法により、第1担持触媒3 1を得た。以下、この第1担持触媒3 1を担持触媒SC a 15という。

[0183] この担持触媒SC a 15における白金とパラジウムとの質量比は、7. 0であった。

[0184] この担持触媒SC a 15について、担持触媒SC a 1に対して行ったのと同様の方法により、合金化率を求めた。その結果、合金化率は、82. 5%であった。

[0185] また、この担持触媒SC a 15について、担持触媒SC a 1に対して行ったのと同様の方法により、白金の平均粒径を求めた。その結果、平均粒径は、11 nmであった。

[0186] 次に、61. 8 gの担持触媒SC a 1の代わりに61. 8 gの担持触媒SC a 15を用いたこと以外は、スラリーS 1について上述したのと同様の方法により、スラリーS 15を得た。

[0187] 次に、スラリーS 1の代わりにスラリーS 15を用いたこと以外は、触媒C 1について上述したのと同様の方法により排ガス浄化用触媒を得た。以下、この排ガス浄化用触媒を、触媒C 15という。

[0188] この触媒C 15において、担持触媒SC a 15が含む白金と担持触媒SC b 1が含むパラジウムとの合計量に占める担持触媒SC b 1が含むパラジウムの割合は、34. 9質量%であった。

[0189] <触媒C 16の製造>

1. 531 gの白金を含む硝酸白金溶液の代わりに、0. 5 gの白金を含む硝酸白金溶液と、0. 255 gのパラジウムを含む硝酸パラジウム溶液の代わりに、0. 083 gのパラジウムを含む硝酸パラジウム溶液とを使用したこと以外は、混合溶液MS 1について上述したのと同様の方法により、混

合溶液MS 1 6を得た。

[0190] 次いで、混合溶液MS 1の代わりに、混合溶液MS 1 6を用いたこと以外は、処理液L 1について上述したのと同様の方法により、処理液L 1 6を得た。

[0191] 次いで、処理液L 1の代わりに、処理液L 1 6を用いたこと以外は、担持触媒SC a 1について上述したのと同様の方法により、第1担持触媒3 1を得た。以下、この第1担持触媒3 1を担持触媒SC a 1 6という。

[0192] この担持触媒SC a 1 6における白金とパラジウムとの質量比は、6. 0であった。

[0193] この担持触媒SC a 1 6について、担持触媒SC a 1に対して行ったのと同様の方法により、合金化率を求めた。その結果、合金化率は、80. 2%であった。

[0194] また、この担持触媒SC a 1 6について、担持触媒SC a 1に対して行ったのと同様の方法により、白金の平均粒径を求めた。その結果、平均粒径は、12 nmであった。

[0195] 次に、0. 838 gのパラジウムを含む硝酸パラジウム溶液の代わりに、2 gのパラジウムを含む硝酸パラジウム溶液を用いたこと以外は、担持触媒SC b 1について上述したのと同様の方法により、第2担持触媒3 2を得た。以下、この第2担持触媒3 2を担持触媒SC b 1 6という。

[0196] 次いで、61. 8 gの担持触媒SC a 1の代わりに60. 6 gの担持触媒SC a 1 6と、76. 8 gの担持触媒SC b 1の代わりに78. 0 gの担持触媒SC b 1 6とを用いたこと以外は、スラリーS 1について上述したのと同様の方法により、スラリーS 1 6を得た。

[0197] 次いで、スラリーS 1の代わりにスラリーS 1 6を用い、ハニカム担体における1 L当たりの付着量を190. 62 gから190. 58 gに変更したこと以外は、触媒C 1について上述したのと同様の方法により排ガス浄化用触媒を得た。以下、この排ガス浄化用触媒を、触媒C 1 6という。

[0198] この触媒C 1 6において、担持触媒SC a 1 6が含む白金と担持触媒SC

b 1 6 が含むパラジウムとの合計量に占める担持触媒 S C b 1 6 が含むパラジウムの割合は、80.0質量%であった。

[0199] <触媒 C 1 7 の製造>

1. 531 g の白金を含む硝酸白金溶液の代わりに、2. 2 g の白金を含む硝酸白金溶液と、0. 255 g のパラジウムを含む硝酸パラジウム溶液の代わりに、0. 367 g のパラジウムを含む硝酸パラジウム溶液とを使用したこと以外は、混合溶液 M S 1 について上述したのと同様の方法により、混合溶液 M S 1 7 を得た。

[0200] 次いで、混合溶液 M S 1 の代わりに、混合溶液 M S 1 7 を用いたこと以外は、処理液 L 1 について上述したのと同様の方法により、処理液 L 1 7 を得た。

[0201] 次いで、処理液 L 1 の代わりに、処理液 L 1 7 を用いたこと以外は、担持触媒 S C a 1 について上述したのと同様の方法により、第1担持触媒 3 1 を得た。以下、この第1担持触媒 3 1 を担持触媒 S C a 1 7 という。

[0202] この担持触媒 S C a 1 7 における白金とパラジウムとの質量比は、6. 0 であった。

[0203] この担持触媒 S C a 1 7 について、担持触媒 S C a 1 に対して行ったのと同様の方法により、合金化率を求めた。その結果、合金化率は、75. 6% であった。

[0204] また、この担持触媒 S C a 1 7 について、担持触媒 S C a 1 に対して行ったのと同様の方法により、白金の平均粒径を求めた。その結果、平均粒径は、10. 2 nm であった。

[0205] 次に、パラジウムを含む硝酸溶液を省略したこと以外は、担持触媒 S C b 1 について上述したのと同様の方法により、第2担持触媒 3 2 を得た。以下、この第2担持触媒 3 2 を担持触媒 S C b 1 7 という。

[0206] 次いで、61. 8 g の担持触媒 S C a 1 の代わりに62. 6 g の担持触媒 S C a 1 7 と、76. 8 g の担持触媒 S C b 1 の代わりに76. 0 g の担持触媒 S C b 1 7 とを用いたこと以外は、スラリー S 1 について上述したのと

同様の方法により、スラリー S 1 7 を得た。

[0207] 次いで、スラリー S 1 の代わりにスラリー S 7 を用い、ハニカム担体における 1 L 当たりの付着量を 190.62 g から 190.57 g に変更したこと以外は、触媒 C 1 について上述したのと同様の方法により排ガス浄化用触媒を得た。以下、この排ガス浄化用触媒を、触媒 C 1 7 という。

[0208] この触媒 C 1 7 において、担持触媒 S C a 1 7 が含む白金と担持触媒 S C b 1 7 が含むパラジウムとの合計量に占める担持触媒 S C b 1 7 が含むパラジウムの割合は、0 質量%であった。

[0209] <触媒 C 1 8 の製造>

1.531 g の白金を含む硝酸白金溶液と、0.255 g のパラジウムを含む硝酸パラジウム溶液と、ポリビニルピロリドン (PVP) を含む PVP 溶液とを混合し、コロイド薬液を得た。

[0210] 次に、このコロイド薬液を 200 g の純水に投入し、5 分以上攪拌して、処理液 L 1 8 を調製した。

[0211] 次いで、処理液 L 1 の代わりに、処理液 L 1 8 を用いたこと以外は、担持触媒 S C a 1 について上述したのと同様の方法により、第 1 担持触媒 3 1 を得た。以下、この第 1 担持触媒 3 1 を担持触媒 S C a 1 8 という。

[0212] この担持触媒 S C a 1 8 における白金とパラジウムとの質量比は、6.0 であった。

[0213] この担持触媒 S C a 1 8 について、担持触媒 S C a 1 に対して行ったのと同様の方法により、合金化率を求めた。その結果、合金化率は、53.4 % であった。

[0214] また、この担持触媒 S C a 1 8 について、担持触媒 S C a 1 に対して行ったのと同様の方法により、白金の平均粒径を求めた。その結果、平均粒径は、15.1 nm であった。

[0215] 次いで、61.8 g の担持触媒 S C a 1 の代わりに 61.8 g の担持触媒 S C a 1 8 を用いたこと以外は、スラリー S 1 について上述したのと同様の方法により、スラリー S 1 8 を得た。

[0216] 次いで、スラリーS 1の代わりに、スラリーS 18を用いたこと以外は、触媒C 1について上述したのと同様の方法により排ガス浄化用触媒を得た。以下、この排ガス浄化用触媒を、触媒C 18という。

[0217] この触媒C 18において、担持触媒SC a 18が含む白金と担持触媒SC b 1が含むパラジウムとの合計量に占める担持触媒SC b 1が含むパラジウムの割合は、35.4質量%であった。

[0218] <触媒C 19の製造>

TMAH水溶液を省略したこと以外は、処理液L 1について上述したのと同様の方法により、処理液L 19を得た。

[0219] 次いで、処理液L 1の代わりに、処理液L 19を用いたこと以外は、担持触媒SC a 1について上述したのと同様の方法により、第1担持触媒31を得た。以下、この第1担持触媒31を担持触媒SC a 19という。

[0220] この担持触媒SC a 19における白金とパラジウムとの質量比は、6.0であった。

[0221] この担持触媒SC a 19について、担持触媒SC a 1に対して行ったのと同様の方法により、合金化率を求めた。その結果、合金化率は、77.2%であった。

[0222] また、この担持触媒SC a 19について、担持触媒SC a 1に対して行ったのと同様の方法により、白金の平均粒径を求めた。その結果、平均粒径は、15.5nmであった。

[0223] 次いで、61.8gの担持触媒SC a 1の代わりに61.8gの担持触媒SC a 19を用いたこと以外は、スラリーS 1について上述したのと同様の方法により、スラリーS 19を得た。

[0224] 次いで、スラリーS 1の代わりに、スラリーS 19を用いたこと以外は、触媒C 1について上述したのと同様の方法により排ガス浄化用触媒を得た。以下、この排ガス浄化用触媒を、触媒C 19という。

[0225] この触媒C 19において、担持触媒SC a 19が含む白金と担持触媒SC b 1が含むパラジウムとの合計量に占める担持触媒SC b 1が含むパラジウ

ムの割合は、35.4質量%であった。

[0226] <触媒C20の製造>

酸素以外の全元素に占めるジルコニウムの割合が72質量%、セリウムの割合が21質量%、ネオジムの割合が5質量%及びランタンの割合が2質量%であるセリウム含有材料を76g用いた代わりに、酸素以外の全元素に占めるアルミニウムの割合が51質量%、ジルコニウムの割合が39質量%及びセリウムの割合が10質量%であるセリウム含有材料（第一稀元素化学工業株式会社製）を60g用いたこと以外は、担持触媒SCb1について上述したのと同様の方法により、第2担持触媒32を得た。以下、この第2担持触媒32を担持触媒SCb20という。

[0227] 次いで、61.8gの担持触媒SCa1の代わりに21.8gの担持触媒SCa4と、76.8gの担持触媒SCb1の代わりに60.8gの担持触媒SCb20とを用いたこと以外は、スラリーS1について上述したのと同様の方法によりスラリーS20を得た。

[0228] 次いで、スラリーS1の代わりにスラリーS20を用い、ハニカム担体における1L当たりの付着量を190.62gから134.62gに変更したこと以外は、触媒C1について上述したのと同様の方法により、排ガス浄化用触媒を得た。以下、この排ガス浄化用触媒を、触媒C20という。

[0229] この触媒C20において、担持触媒SCa4が含む白金と担持触媒SCb20が含むパラジウムとの合計量に占める担持触媒SCb20が含むパラジウムの割合は、35.4質量%であった。

[0230] <触媒C21の製造>

1.531gの白金を含む硝酸白金溶液の代わりに、1.56gの白金を含む硝酸白金溶液と、0.255gのパラジウムを含む硝酸パラジウム溶液の代わりに、0.195gのパラジウムを含む硝酸パラジウム溶液とを使用したこと以外は、混合溶液MS1について上述したのと同様の方法により、混合溶液MS21を得た。

[0231] 次いで、混合溶液MS1の代わりに、混合溶液MS21を用いたこと以外

は、処理液L 1 について上述したのと同様の方法により、処理液L 2 1 を得た。

[0232] 次いで、処理液L 1 の代わりに、処理液L 2 1 を用いたこと以外は、担持触媒SC a 1 について上述したのと同様の方法により、第1 担持触媒3 1 を得た。以下、この第1 担持触媒3 1 を担持触媒SC a 2 1 という。

[0233] この担持触媒SC a 2 1 における白金とパラジウムとの質量比は、8. 0 であった。

[0234] この担持触媒SC a 2 1 について、担持触媒SC a 1 に対して行ったのと同様の方法により、合金化率を求めた。その結果、合金化率は、78. 5 % であった。

[0235] また、この担持触媒SC a 2 1 について、担持触媒SC a 1 に対して行ったのと同様の方法により、白金の平均粒径を求めた。その結果、平均粒径は、13. 4 nm であった。

[0236] 次に、0. 838 g のパラジウムを含む硝酸パラジウム溶液の代わりに、0. 85 g のパラジウムを含む硝酸パラジウム溶液を用いたこと以外は、担持触媒SC b 1 について上述したのと同様の方法により、第2 担持触媒3 2 を得た。以下、この第2 担持触媒3 2 を担持触媒SC b 2 1 という。

[0237] 次いで、61. 8 g の担持触媒SC a 1 の代わりに61. 8 g の担持触媒SC a 2 1 と、76. 8 g の担持触媒SC b 1 の代わりに76. 9 g の担持触媒SC b 2 1 とを用いたこと以外は、スラリーS 1 について上述したのと同様の方法により、スラリーS 2 1 を得た。

[0238] 次いで、スラリーS 1 の代わりにスラリーS 2 1 を用い、ハニカム担体における1 L 当たりの付着量を190. 62 g から190. 61 g に変更したこと以外は、触媒C 1 について上述したのと同様の方法により排ガス浄化用触媒を得た。以下、この排ガス浄化用触媒を、触媒C 2 1 という。

[0239] この触媒C 2 1 において、担持触媒SC a 2 1 が含む白金と担持触媒SC b 2 1 が含むパラジウムとの合計量に占める担持触媒SC b 2 1 が含むパラジウムの割合は、35. 3 質量% であった。

[0240] <触媒C 2 2の製造>

1. 5 3 1 gの白金を含む硝酸白金溶液の代わりに、1. 0 5 gの白金を含む硝酸白金溶液と、0. 2 5 5 gのパラジウムを含む硝酸パラジウム溶液の代わりに、1. 0 5 0 gのパラジウムを含む硝酸パラジウム溶液とを使用したこと以外は、混合溶液MS 1について上述したのと同様の方法により、混合溶液MS 2 2を得た。

[0241] 次に、混合溶液MS 1の代わりに、混合溶液MS 2 2と、1. 5 3 gのTMAHを含むTMAH水溶液の代わりに、1. 0 5 gのTMAHを含むTMAH水溶液とを使用したこと以外は、処理液L 1について上述したのと同様の方法により、処理液L 2 2を得た。

[0242] 次に、処理液L 1の代わりに処理液L 2 2を用いたこと以外は、担持触媒SC a 1について上述したのと同様の方法により、第1担持触媒3 1を得た。以下、この第1担持触媒3 1を担持触媒SC a 2 2という。

[0243] この担持触媒SC a 2 2における白金とパラジウムとの質量比は、1. 0であった。

[0244] この担持触媒SC a 2 2について、担持触媒SC a 1に対して行ったのと同様の方法により、合金化率を求めた。その結果、合金化率は、4 1. 2 %であった。

[0245] また、この担持触媒SC a 2 2について、担持触媒SC a 1に対して行ったのと同様の方法により、白金の平均粒径を求めた。その結果、平均粒径は、1 0. 8 nmであった。

[0246] 次に、0. 8 3 8 gのパラジウムを含む硝酸パラジウム溶液の代わりに、0. 5 5 gのパラジウムを含む硝酸パラジウム溶液を用いたこと以外は、担持触媒SC b 1について上述したのと同様の方法により、第2担持触媒3 2を得た。以下、この第2担持触媒3 2を担持触媒SC b 2 2という。

[0247] 次に、6 1. 8 gの担持触媒SC a 1の代わりに6 2. 1 gの担持触媒SC a 2 2と、7 6. 8 gの担持触媒SC b 1の代わりに7 6. 6 gの担持触媒SC b 2 2とを用いたこと以外は、スラリーS 1について上述したのと

同様の方法により、スラリーS 2 2を得た。

[0248] 次いで、スラリーS 1の代わりにスラリーS 2 2を用い、ハニカム担体における1 L当たりの付着量を190.62 gから190.65 gに変更したこと以外は、触媒C 1について上述したのと同様の方法により排ガス浄化用触媒を得た。以下、この排ガス浄化用触媒を、触媒C 2 2という。

[0249] この触媒C 2 2において、担持触媒S C a 2 2が含む白金と担持触媒S C b 2 2が含むパラジウムとの合計量に占める担持触媒S C b 2 2が含むパラジウムの割合は、34.4質量%であった。

[0250] <触媒C 2 3の製造>

1.531 gの白金を含む硝酸白金溶液の代わりに、1.28 gの白金を含む硝酸白金溶液と、0.255 gのパラジウムを含む硝酸パラジウム溶液の代わりに、0.64 gのパラジウムを含む硝酸パラジウム溶液とを使用したこと以外は、混合溶液MS 1について上述したのと同様の方法により、混合溶液MS 2 3を得た。

[0251] 次に、混合溶液MS 1の代わりに混合溶液MS 2 3を用い、TMAH水溶液を省略したこと以外は、処理液L 1について上述したのと同様の方法により、処理液L 2 3を得た。

[0252] 処理液L 1の代わりに処理液L 2 3を用いたこと以外は、担持触媒S C a 1について上述したのと同様の方法により、第1担持触媒3 1を得た。以下、この第1担持触媒3 1を担持触媒S C a 2 3という。

[0253] この担持触媒S C a 2 3における白金とパラジウムとの質量比は、2.0であった。

[0254] この担持触媒S C a 2 3について、担持触媒S C a 1に対して行ったのと同様の方法により、合金化率を求めた。その結果、合金化率は、15.8%であった。

[0255] また、この担持触媒S C a 2 3について、担持触媒S C a 1に対して行ったのと同様の方法により、白金の平均粒径を求めた。その結果、平均粒径は、23.3 nmであった。

[0256] 次いで、61.8gの担持触媒SCa1の代わりに61.9gの担持触媒SCa23と、76.8gの担持触媒SCb1の代わりに76.7gの担持触媒SCb5とを用いたこと以外は、スラリーS1について上述したのと同様の方法により、スラリーS23を得た。

[0257] 次いで、スラリーS1の代わりにスラリーS23を用いたこと以外は、触媒C1について上述したのと同様の方法により排ガス浄化用触媒を得た。以下、この排ガス浄化用触媒を、触媒C23という。

[0258] この触媒C23において、担持触媒SCa23が含む白金と担持触媒SCb5が含むパラジウムとの合計量に占める担持触媒SCb5が含むパラジウムの割合は、35.4質量%であった。

[0259] [コールドUDCモード評価]

触媒C1乃至C23の性能を以下の方法により調べた。

先ず、触媒C1乃至C23の各々を、ディーゼル機関を備えた自動車に搭載した。そして、各自動車を市街地走行サイクル(UDC)モードに従って走行させ、6時間以上エンジンを停止させた。次いで、エンジンを冷間始動させ、一酸化炭素の浄化率(%)を測定した。なお、この際、アイドリングは行わなかった。その結果を、表1及び表2にまとめる。

[0260]

[表1]

表 1

触媒	第1担持触媒						第2担持触媒		X/X+Y (質量%)	CO 浄化率 (%)
	P t (g/ L)	P d (g/ L)	P t / P d	添加剤	合金化率 (%)	P t 平均粒径 (nm)	P d (g/ L)	担体種		
C 1	1.531	0.255	6.0	TMAH	82.5	11	0.838	Zr:Ce:Nd:La=72:21:5:2	35.4	65
C 2	1.2	0.200	6.0	TMAH	77.2	11.4	1.2	Zr:Ce:Nd:La=72:21:5:2	50.0	59.9
C 3	1.8	0.300	6.0	TMAH	78.9	11.1	0.5	Zr:Ce:Nd:La=72:21:5:2	21.7	60.2
C 4	1.531	0.255	6.0	TMAH	82.5	10.2	0.838	Al:Zr:Ce=51:29:20	35.4	69
C 5	1.28	0.640	2.0	TMAH	53.4	10.6	0.7	Zr:Ce:Nd:La=72:21:5:2	35.4	63.2
C 6	1.531	0.255	6.0	TMAH	44.9	12.1	0.838	Zr:Ce:Nd:La=72:21:5:2	35.4	59.5
C 7	1.44	0.480	3.0	TMAH	56.8	10.2	0.7	Zr:Ce:Nd:La=72:21:5:2	32.7	64.1
C 8	1.531	0.255	6.0	TMAH	88.9	8.4	0.838	Al:Zr:Ce=51:29:20	35.4	73.4
C 9	1.4288	0.3572	4.0	TMAH	85.5	7	0.838	Al:Zr:Ce=51:29:20	37.0	74.6
C 1 0	1.531	0.255	6.0	TMAH	82.5	10.2	0.838	Al:Zr:Ce=51:33:17	35.4	67.5
C 1 1	1.531	0.255	6.0	TMAH	82.5	10.2	0.838	Al:Zr:Ce=51:27:22	35.4	68.7
C 1 2	1.531	0.255	6.0	TMAH	82.5	11	0.66	Zr:Ce:Nd:La=72:21:5:2	30.1	62.1
C 1 3	1.531	0.255	6.0	TMAH	82.5	11	1.05	Zr:Ce:Nd:La=72:21:5:2	40.7	67.2
C 1 4	1.4288	0.3572	4.0	TMAH	82.5	11	0.838	Zr:Ce:Nd:La=72:21:5:2	37.0	66.7
C 1 5	1.56	0.223	7.0	TMAH	82.5	11	0.838	Zr:Ce:Nd:La=72:21:5:2	34.9	61.3

[表2]

表 2

触媒	第1担持触媒					第2担持触媒		X/X+Y (質量%)	CO 浄化率 (%)
	P t (g/ L)	P d (g/ L)	P t/ P d	添加剤	合金化率 (%)	P t 平均粒径 (nm)	P d (g/ L)		
C 1 6	0.5	0.083	6.0	TMAH	80.2	12	2	80.0	42
C 1 7	2.2	0.367	6.0	TMAH	75.6	10.2	0	0.0	55
C 1 8	1.531	0.255	6.0	PVP	53.4	15.1	0.838	35.4	57.2
C 1 9	1.531	0.255	6.0	無し	77.2	15.5	0.838	35.4	56.1
C 2 0	1.531	0.255	6.0	TMAH	82.5	10.2	0.838	35.4	57.3
C 2 1	1.56	0.195	8.0	TMAH	78.5	13.4	0.85	35.3	58.2
C 2 2	1.05	1.050	1.0	TMAH	41.2	10.8	0.55	34.4	46.2
C 2 3	1.28	0.64	2.0	無し	15.8	23.3	0.7	35.4	43.5

- [0262] 上記表において、「第1担持触媒」という見出しの下方の列のうち、「Pt」と表記した列には、第1担持触媒31の質量に占める白金の質量の割合を記載している。「Pd」と表記した列には、第1担持触媒31の質量に占めるパラジウムの質量の割合を記載している。「Pt/Pd」と表記した列には、第1担持触媒31における白金とパラジウムとの質量比を記載している。「添加剤」と表記した列には、各処理液を調製する際に用いた添加剤を記載している。「合金化率」と表記した列には、第1担持触媒31に含まれる白金とパラジウムとの合金化率を記載している。「Pt平均粒径」と表記した列には、第1担持触媒31に含まれる白金の平均粒径を記載している。
- [0263] また、上記表において、「第2担持触媒」という見出しの下方の列のうち、「Pd」と表記した列には、第2担持触媒32の質量に占めるパラジウムの質量の割合を記載している。「担体種」と表記した列には、第2担体321が含む酸素以外の金属元素とそれらの質量比とを記載している。
- [0264] そして、上記表において、「 $X/X+Y$ 」と表記した列には、第1担持触媒が含む白金（Y）と第2担持触媒が含むパラジウム（X）との合計量に占める第2担持触媒が含むパラジウム（X）の割合を記載している。「CO浄化率」と表記した列には、コールドUDCモード評価したときの一酸化炭素の浄化率を記載している。
- [0265] 表1及び表2に示すように、触媒C1乃至C15に係る排ガス浄化用触媒は、触媒C16乃至C23に係る排ガス浄化用触媒と比較して、低温域でより優れた一酸化炭素浄化性能を示した。

請求の範囲

[請求項1]

基材と、前記基材に支持された触媒層とを具備し、前記触媒層は、アルミナからなる第1担体と、前記第1担体に担持された、白金及びパラジウムとを含み、白金とパラジウムとの質量比は2乃至7の範囲内にあり、白金及びパラジウムの合金化率は40%以上であり、白金の平均粒径は13nm以下である第1担持触媒と、

酸素以外の全元素に占めるセリウムの割合は15質量%以上であるセリウム含有酸化物からなる第2担体と、前記第2担体に担持されたパラジウムとを含んだ第2担持触媒と、

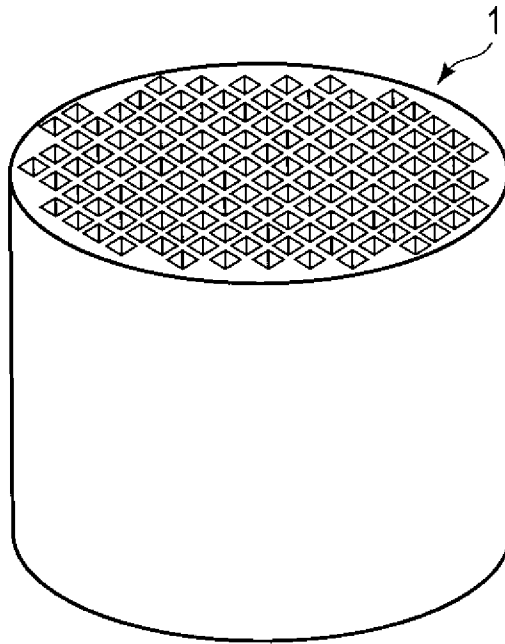
ゼオライトと
の混合物を含み、

前記第1担持触媒が含む白金と前記第2担持触媒が含むパラジウムとの合計量に占める前記第2担持触媒が含むパラジウムの割合は20乃至50質量%の範囲内にある
排ガス浄化用触媒。

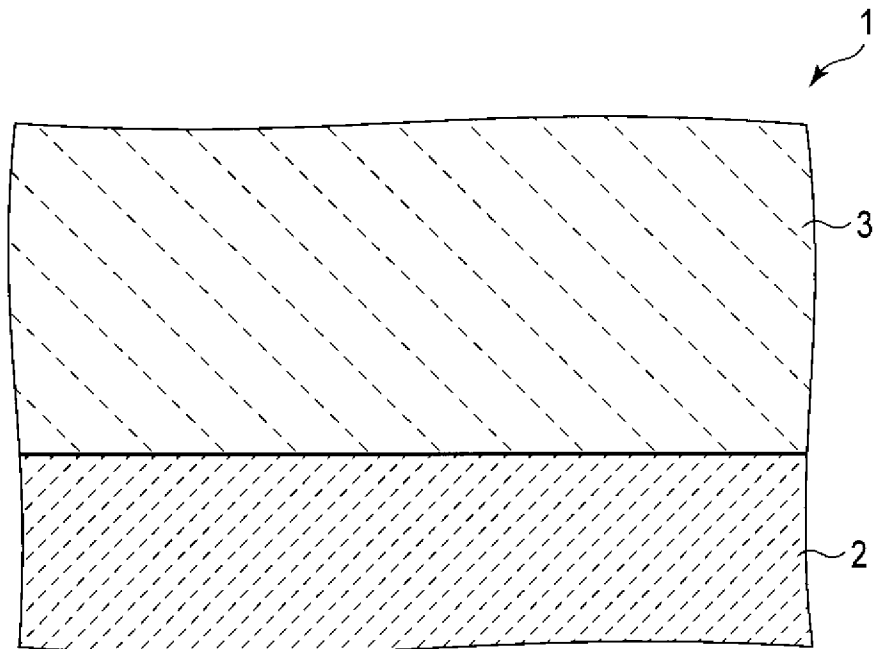
[請求項2]

前記セリウム含有酸化物はジルコニウム及びアルミニウムを更に含む請求項1に記載の排ガス浄化用触媒。

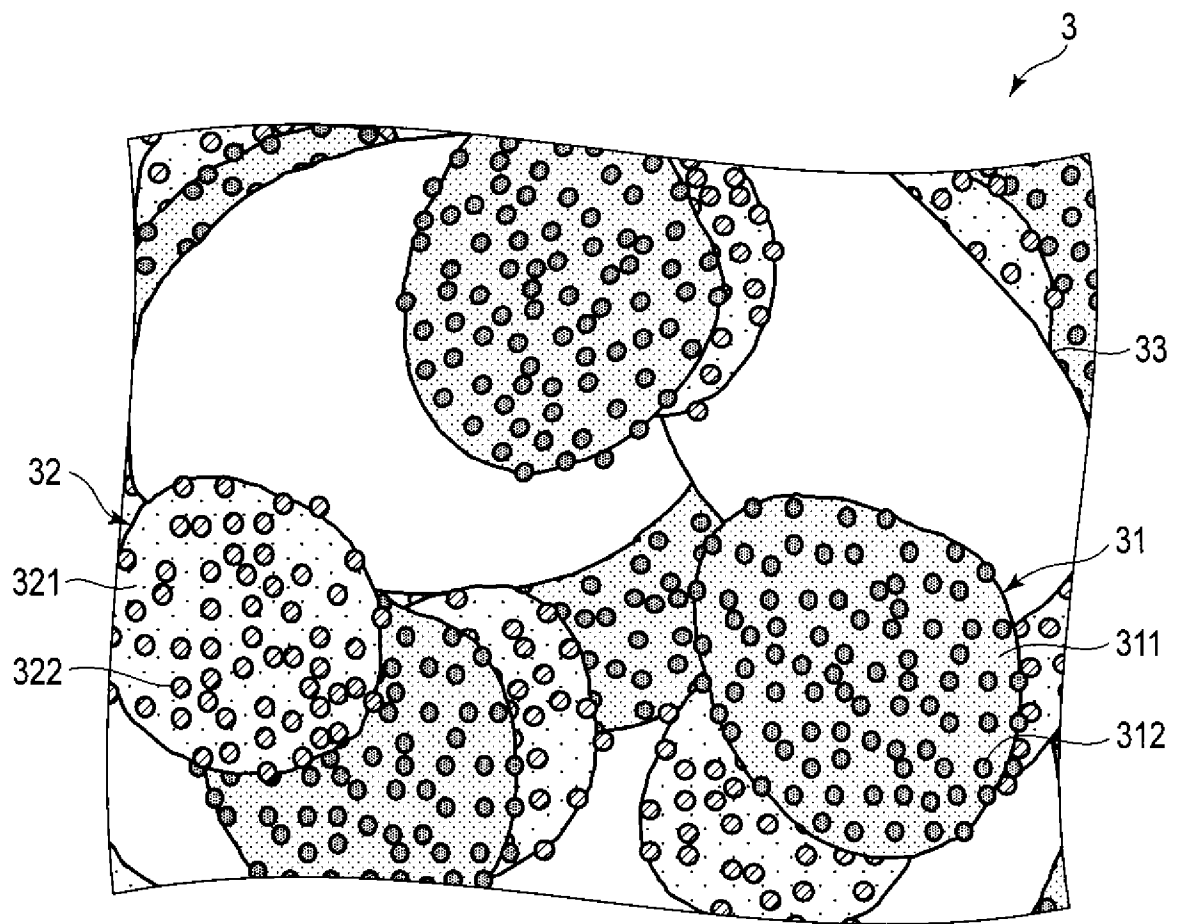
[図1]



[図2]



[図3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/076640

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B01J29/74(2006.01)i, B01D53/94(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)

B01J29/74, B01D53/94, 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	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2015-047568 A (Cataler Corp.), 16 March 2015 (16.03.2015), paragraph [0024]; examples (Family: none)	1, 2
A	JP 2014-519975 A (Johnson Matthey PLC), 21 August 2014 (21.08.2014), paragraphs [0051] to [0053] & US 2012/0308439 A1 & US 2014/0157763 A1 & WO 2012/166868 A1 & WO 2013/017873 A1	1, 2
A	WO 2000/027508 A1 (Toyota Motor Corp.), 18 May 2000 (18.05.2000), page 10, lines 5 to 13 & JP 2001-289035 A & JP 2001-286732 A	1, 2,

☒ 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
30 September 2016 (30.09.16)

Date of mailing of the international search report
11 October 2016 (11.10.16)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/076640

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2013-220377 A (Cataler Corp.), 28 October 2013 (28.10.2013), entire text (Family: none)	1, 2

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. B01J29/74(2006.01)i, B01D53/94(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. B01J29/74, B01D53/94, 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	1971-2016年
日本国実用新案登録公報	1996-2016年
日本国登録実用新案公報	1994-2016年

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

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2015-047568 A（株式会社キャタラー）2015.03.16, [0024], [実施例]（ファミリーなし）	1, 2
A	JP 2014-519975 A（ジョンソン、マッセイ、パブリック、リミテッド、カンパニー）2014.08.21, [0051] - [0053] & US 2012/0308439 A1 & US 2014/0157763 A1 & WO 2012/166868 A1 & WO 2013/017873 A1	1, 2
A	WO 2000/027508 A1（トヨタ自動車株式会社）2000.05.18, 第10頁 第5-13行 & JP 2001-289035 A & JP 2001-286732 A	1, 2,

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

30.09.2016

国際調査報告の発送日

11.10.2016

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（ISA/J P）

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

佐藤 哲

4G

3947

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
A	JP 2013-220377 A (株式会社キャタラー) 2013. 10. 28, 全文 (ファ ミリーなし)	1, 2