

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2015年6月18日(18.06.2015)



(10) 国際公開番号

WO 2015/087781 A1

- (51) 国際特許分類:
B01J 23/63 (2006.01) F01N 3/10 (2006.01)
B01D 53/86 (2006.01) F01N 3/28 (2006.01)
B01J 35/10 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/082148
- (22) 国際出願日: 2014年12月4日(04.12.2014)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2013-254479 2013年12月9日(09.12.2013) 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: 松枝 悟司(MATSUEDA, Satoshi); 〒4371492 静岡県掛川市千浜7800番地 株式会社キャタラー内 Shizuoka (JP). 平井 章雅(HIRAI, Akimasa); 〒4371492 静岡県掛川市千浜7800番地 株式会社キャタラー内 Shizuoka (JP). 滝 健一(TAKI, Kenichi); 〒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: 安部 誠(ABE Makoto); 〒4600002 愛知県名古屋市中区丸の内三丁目20番3号47KTビル10階 特許業務法人協働特許事務所 Ai-chi (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, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

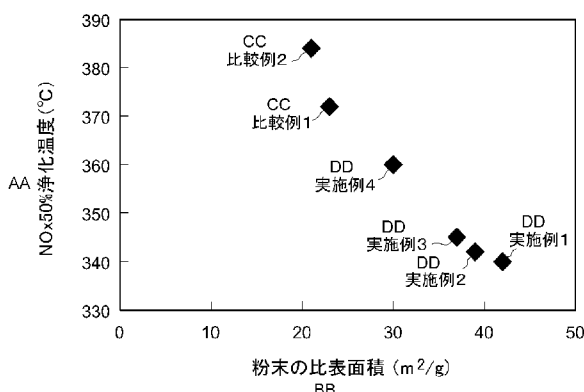
[続葉有]

(54) Title: EXHAUST GAS PURIFYING CATALYST

(54) 発明の名称: 排ガス浄化用触媒

[図3]

FIG.3



AA... 50% NO_x REMOVAL TEMPERATURE (°C)
BB... SPECIFIC SURFACE AREA OF POWDER (m²/g)
CC... COMPARATIVE EXAMPLE
DD... EXAMPLE

(57) Abstract: This exhaust gas purifying catalyst contains oxide particles which are a mixture of crystallites (A) that are loaded with a noble metal and crystallites (B) that are not loaded with a noble metal. The crystallites (A) that are loaded with a noble metal are composed of an oxide that contains zirconium (Zr) and/or cerium (Ce), while the crystallites (B) that are not loaded with a noble metal are composed of an oxide that contains cerium (Ce) and has a Ce content ratio (mol%) higher than the Ce content ratio (mol%) in the oxide of the crystallites (A). Each oxide particle has a specific surface area of 30 m²/g or more after a 5-hour heat treatment in the atmosphere at 1,150°C.

(57) 要約: 本発明に係る排ガス浄化用触媒は、貴金属が担持されている結晶子Aと、貴金属が担持されていない結晶子Bとが混在した酸化物粒子を含んでいる。貴金属が担持されている結晶子Aは、ジルコニウム(Zr)およびセリウム(Ce)のうちの少なくとも一方を含む酸化物からなり、金属が担持されていない結晶子Bは、セリウム(Ce)を含む酸化物であって、該酸化物中のCeの含有率(mol%)が前記結晶子Aの酸化物中の含有率(mol%)よりも高い酸化物からなる。該酸化物粒子の1150°C、5時間の大気中での熱処理後における比表面積が30 m²/g以上である。

WO 2015/087781 A1



(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))

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、内燃機関の排気系に設けられる排ガス浄化用触媒に関する。

なお、本国際出願は2013年12月9日出願された日本国特許出願第2013-254479号に基づく優先権を主張しており、その出願の全内容は本明細書中に参照として組み入れられている。

背景技術

[0002] 自動車エンジン等の内燃機関の排ガスに含まれる一酸化炭素(CO)、炭化水素(HC)、窒素酸化物(NO_x)等の有害成分を効率よく除去するために、CO、HCの酸化と NO_x の還元とを同時に行うことができるいわゆる三元触媒が利用されている。かかる三元触媒としては、アルミナ(Al_2O_3)等の金属酸化物からなる多孔質担体に、白金(Pt)、ロジウム(Rh)、パラジウム(Pd)等の白金族に属する貴金属(PGM)を担持させたものが利用されている。このような複数種のPGMからなる貴金属を備える三元触媒は、理論空燃比(ストイキ： $A/F=14.7$)近傍の混合気が内燃機関で燃焼して生じる排ガスに対して特に高い排ガス浄化触媒機能を発揮し得る。

[0003] しかし、実際に内燃機関を使用する場合(典型的には自動車を運転する場合)に供給される混合気の実燃比をストイキ近傍に維持し続けることは難しく、例えば自動車の走行条件などによって混合気の実燃比が燃料過剰(リッチ： $A/F<14.7$)になったり、酸素過剰(リーン： $A/F>14.7$)になったりする。そこで、近年、酸素吸蔵放出能(OSC: Oxygen Storage Capacity)を有する無機材料、即ちOSC材を担体に含ませることが一般化している。

三元触媒では、OSC材として、セリア(CeO_2)とジルコニア(ZrO_2)を主体とする複合酸化物(以下「CZ複合酸化物」ともいう。)が従来か

ら使用されている。例えば下記特許文献1には、セリウム酸化物に対するジルコニウム酸化物の固溶度が50%以上であるCZ複合酸化物であって該CZ複合酸化物の粒子を構成する結晶子の平均径が100nm以下であることを特徴とするCZ複合酸化物から成るOSC材を備えた従来の排ガス浄化用触媒の一例が開示されている。また、下記特許文献2には、OSC材として使用されるCZ複合酸化物であって結晶子径が10nm程度のCZ複合酸化物粒子の製造方法が紹介されている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：日本国特許出願公開平成09年第155192号公報

特許文献2：日本国特許出願公開2008-289985号公報

発明の概要

[0005] ところで、かかるOSC材として用いられるCZ複合酸化物の弱点の一つとして耐熱性の低さが挙げられる。即ち、従来のCZ複合酸化物から成る粒子（一次粒子）では、該粒子を構成する結晶子の結晶成長が高温時（例えば耐久試験時）に起こり易く、それに伴って該CZ複合酸化物から成るOSC材に担持された貴金属の凝集も進行し、結果、活性点の減少を招く虞がある。そこで、OSC材として用いられるCZ複合酸化物の耐熱性を向上させること、より具体的には、CZ複合酸化物粒子を構成する結晶子の結晶成長を抑制し、貴金属の凝集及びOSC機能の低下を抑制し得る耐熱性の向上が求められている。

[0006] 本発明者は、上記CZ複合酸化物粒子を構成する結晶子の結晶成長を抑制するために、相互に結晶構造が異なる（より具体的には格子定数が異なる）2種の結晶子を混在させたCZ複合酸化物粒子を採用することを検討している。本発明者の知見によれば、相互に結晶構造が異なる2種の結晶子を混在させることにより、異種結晶子同士が障壁となって結晶成長を阻むことができ、貴金属の凝集及びOSC機能の低下を抑制することができる。本発明は、このような相互に結晶構造が異なる2種の結晶子を混在させた排ガス浄化

用触媒において、更なる触媒性能の向上を図るものである。

[0007] 本発明者は、相互に結晶構造が異なる2種の結晶子を混在させた複合酸化物粒子を含む排ガス浄化用触媒において、Ce含有率がより低い結晶子に貴金属を担持させ、かつ、Ce含有率がより高い結晶子に貴金属を担持させないことにより、触媒性能がさらに向上し得ることを見出し、本発明を完成した。

[0008] 即ち、ここで開示される排ガス浄化用触媒は、貴金属が担持されている結晶子Aと、貴金属が担持されていない結晶子Bとが混在した酸化物粒子を含んでいる。前記貴金属が担持されている結晶子Aは、ジルコニウム（Zr）およびセリウム（Ce）のうちの少なくとも一方を含む酸化物からなり、前記貴金属が担持されていない結晶子Bは、セリウム（Ce）を含む酸化物であって、該酸化物中のCeの含有率（mol%）が前記結晶子Aの酸化物中の含有率（mol%）よりも高い酸化物からなる。

[0009] 本発明の構成によると、結晶子Aおよび結晶子Bが混在して成る酸化物粒子からなるものを含むことにより、熱耐久試験のような高温条件下での使用時にも結晶成長を抑制し、結晶子Aに担持されるPGMから成る貴金属の凝集を抑制することができる。また、Ce含有率がより少ない結晶子Aに貴金属を担持させ、かつ、Ce含有率がより多い結晶子Bに貴金属を担持させないことにより、貴金属のメタル状態を良好に維持し、なおかつ高いOSC機能を発揮させることができる。したがって、本発明によれば、三元触媒の三元性能をより良く向上させた高性能な排ガス浄化触媒を提供することができる。

[0010] 好ましくは、ここで開示される排ガス浄化用触媒は、上記結晶子Aと上記結晶子Bとが混在した酸化物粒子の1150℃、5時間の大気中での熱処理後における比表面積が30m²/g以上であることを特徴とする。高温条件下での使用時にも結晶成長を抑制し得るため、かかる高比表面積を維持することができる、高い触媒能（典型的には三元性能）を維持することができる。また、かかる高比表面積を維持することにより、貴金属を担持していない結晶

子Bの周りに貴金属を担持している結晶子Aがより多く配置され、結晶子Bと貴金属との距離が近づくため、結晶子BのOSC機能をより良く発現する。したがって、結晶子Bに貴金属を担持していないにも拘わらず、高いOSC機能を発揮し得る高性能な排ガス浄化触媒とすることができる。

[0011] ここで開示される排ガス浄化用触媒の好ましい一態様では、前記結晶子Aを構成する酸化物に含まれるCeの含有率は酸化物換算で該酸化物全体の0～30mol%であり、前記結晶子Bを構成する酸化物に含まれるCeの含有率は酸化物換算で該酸化物全体の35～99mol%である。かかる構成によると、特に高い結晶成長抑制能とOSC機能（ひいては三元性能）を発揮させることができる。

[0012] ここで開示される排ガス浄化用触媒の好ましい一態様では、前記結晶子Aは、Zrとともにイットリウム（Y）を含む酸化物からなる。かかる金属成分を含む酸化物からなる結晶子Aによると、より高い結晶成長抑制能を発揮させることができる。

[0013] ここで開示される排ガス浄化用触媒の好ましい一態様では、前記結晶子Bは、CeとともにZrを含む酸化物からなる。かかる金属成分を含む酸化物からなる結晶子Bによると、より高い結晶成長抑制能およびOSC機能を発揮させることができる。

[0014] また、ここで開示される排ガス浄化用触媒では、結晶子Aおよび結晶子Bは、高度に分散した状態、典型的には電子顕微鏡観察下でAおよびBのいずれについても同種の結晶子が10個以上互いに接して存在しないように高度に分散した状態で酸化物粒子中に混在していることを特徴とする。

ここで「同種の結晶子が10個以上互いに接して存在しない」とは、電子顕微鏡観察（典型的にはTEM像）において任意に選択した一つの結晶子からみてその周囲に存在する他の結晶子のうち、最も近い位置にある9個が全て同種の結晶子とはならない、換言すれば、電子顕微鏡観察（典型的にはTEM像）において10個以上の同種の結晶子が偏って存在せず、相互に近接する10個の結晶子を電子顕微鏡観察下で任意にピックアップしたとき、そ

のうちの少なくとも1個は他の9個の結晶子とは異なる種類の結晶子となる程度の高度な分散状態にあることをいう。電子顕微鏡観察を複数の視野（例えば異なるTEM画像）において行う場合は、各視野における平均値をいう。

このような高度な分散状態を維持した酸化物粒子では、特に高い結晶成長抑制能およびOSC機能を発揮させることができる。さらに同種の結晶子が7個以上（さらには5個以上、特には3個以上）互いに接して存在しない分散状態が特に好ましい。

図面の簡単な説明

[0015] [図1]図1は、排ガス浄化用触媒の一例を模式的に示す斜視図である。

[図2]図2は、一実施形態に係る触媒層の要部を模式的に示す図である。

[図3]図3は、粉末の比表面積とNOx50%浄化温度との関係を示すグラフである。

[図4]図4は、連続接触個数とNOx50%浄化温度との関係を示すグラフである。

[図5]図5は、Ceの含有率とNOx50%浄化温度との関係を示すグラフである。

発明を実施するための形態

[0016] 以下、図面を参照しつつ本発明の好適ないくつかの実施形態を説明する。

なお、本明細書において特に言及している事項以外の事柄であって本発明の実施に必要な事柄は、当該分野における従来技術に基づく当業者の設計事項として把握され得る。本発明は、本明細書に開示されている内容と当該分野における技術知識とに基づいて実施することができる。

[0017] 本明細書において「結晶子」とは、一連の連続した結晶格子から成り、単結晶とみなせる基本構造の最大の集まり（粒子）をいう。結晶子の性状は、例えばXRD（X線回折）測定を行い、リートベルト解析等を行うことにより調べることができる。また、結晶子の存在状態は、電子顕微鏡（典型的にはTEM）観察によって明らかにすることができる。また、電子顕微鏡観察

とEDX（エネルギー分散型X線分光法）を組み合わせる行うことにより（例えばTEM-EDX）、対象とする結晶子の元素分析や組成分析を行うことができる。

[0018] ここで開示される排ガス浄化用触媒は、上述した2つの異種結晶子（AおよびB）が混在（分散）した状態で構成される酸化物粒子を触媒層の少なくとも一部に備えられていることで特徴付けられる排ガス浄化用触媒であり、その他の構成は特に限定されない。典型的には、三元触媒として内燃機関の排気管に配置される排ガス浄化用触媒として用いられ、基材と、該基材上に形成された触媒層であって酸化触媒及び／又は還元触媒として機能する貴金属と上記酸化物粒子とを含む触媒層とを備える。

ここで開示される排ガス浄化用触媒は、後述する貴金属、酸化物粒子、基材の種類を適宜選択し、用途に応じて所望する形状に成形することによって種々の内燃機関、特に自動車のガソリンエンジンの排気系（排気管）に配置することができる。

以下の説明では、主として本発明の排ガス浄化用触媒を自動車のガソリンエンジンの排気管に設けられる三元触媒に適用することを前提として説明しているが、ここで開示される排ガス浄化用触媒を以下に説明する実施形態に限定することを意図したものではない。

[0019] <基材>

ここで開示される排ガス浄化用触媒を排気管に設置する場合において触媒の骨格を構成する基材としては、従来この種の用途に用いられる種々の素材及び形態のものを採用することができる。例えば、高耐熱性を有するコーゼライト、炭化ケイ素（SiC）等のセラミックス、或いは合金（ステンレス鋼等）製の基材を使用することができる。

形状についても従来の排ガス浄化用触媒と同様でよい。一例として図1に示す排ガス浄化用触媒10のように、外形が円筒形状であるハニカム基材1であって、その筒軸方向に排ガス流路としての貫通孔（セル）2が設けられ、各セル2を仕切る隔壁（リブ壁）4に排ガスが接触可能となっているもの

が挙げられる。基材 1 の形状はハニカム形状の他にフォーム形状、ペレット形状などとする事ができる。また基材全体の外形については、円筒形に代えて楕円筒形、多角筒形を採用してもよい。

[0020] <触媒層>

基材上に形成される触媒層は、排ガスを浄化する場として、この種の排ガス浄化用触媒の主体をなすものであり、図 2 に示すように、典型的には貴金属粒子 20 と、該貴金属粒子が担持されている結晶子 A と該貴金属粒子が担持されていない結晶子 B とが混在した酸化物粒子とから構成される。例えば上述した図 1 に示すハニカム基材 1 を採用した場合には、当該基材 1 のセルを構成するリブ壁 4 上に所定の厚み、気孔率の触媒層が形成される。触媒層は全体がほぼ同一の構成の一層からなるものでもよく、或いは、基材 1 上に形成された相互に異なる上下二層若しくは三層以上を有する積層構造タイプの触媒層であってもよい。

[0021] <貴金属>

ここで開示される排ガス浄化用触媒の触媒層に備えられる貴金属 20 は、種々の酸化触媒や還元触媒として機能し得る金属種が採用され得るが、典型的には、PGMであるロジウム (Rh)、白金 (Pt)、パラジウム (Pd) 等が挙げられる。ルテニウム (Ru)、オスミウム (Os)、イリジウム (Ir)、銀 (Ag)、銅 (Cu) 等を使用してもよい。これら貴金属の 2 種以上が合金化したものを用いてもよい。或いは他の金属種を含むもの (典型的には合金) であってもよい。

この中で、還元活性が高い Rh と、酸化活性が高い Pd や Pt とを組み合わせて用いることが三元触媒を構築するうえで特に好ましい。例えば、ここで開示される異種結晶子 A 及び B から成る OSC 材には、Rh 或いは Pt 若しくは Pd を担持させることが好ましい。

かかる貴金属は、排ガスとの接触面積を高める観点から十分に小さい粒径の微粒子として使用されることが好ましい。典型的には上記金属粒子の平均粒径 (TEM 観察により求められる粒径の平均値。以下同じ。) は 1 ~ 15

nm程度であり、10nm以下、7nm以下、更には5nm以下であることが特に好ましい。

かかる貴金属20の担持率（担体を100質量%としたときの貴金属含有率）は、5質量%以下が好ましく、より好ましくは3質量%以下である。例えば、0.05質量%以上5質量%以下であることが好ましく、0.1質量%以上3質量%以下であることがより好ましい。担持率が上記範囲より少なすぎると、金属による触媒効果が得られにくい。かかる担持率が上記範囲より多すぎると、金属の粒成長が進行する虞があり、さらにコスト面でも不利である。

[0022] <酸化物粒子>

ここで開示される酸化物粒子は、上記貴金属20が担持されている結晶子A（つまり担体として用いられる。）と、上記貴金属20が担持されていない結晶子Bとが混在して構成される酸化物粒子である。かかる異種結晶子AおよびBを含む酸化物粒子を触媒層における排ガス流動方向の上流側及び／又は下流側に備える。貴金属が担持されている結晶子Aは、ZrおよびCeのうちの少なくとも一方を含む酸化物から構成されている。一方、貴金属が担持されていない結晶子Bは、Ceを含む酸化物であって該酸化物中のCeの含有率（mol%）が結晶子Aの酸化物中の含有率（mol%）よりも高い酸化物から構成されている。このような2種の結晶子AおよびBを混在させることにより、例えば1150℃、5時間の大気中での熱処理後においても結晶成長を抑え、典型的には30m²/g以上（特に好ましくは35m²/g以上、特に好ましくは40m²/g以上）であるような高い比表面積を維持することができる。また、Ce含有率がより少ない結晶子Aに貴金属を担持させ、かつ、Ce含有率がより多い結晶子Bに貴金属を担持させないことにより、貴金属のメタル状態を良好に維持し、なおかつ高いOSC機能を発揮させることができる。

[0023] 結晶子Aと結晶子Bとは相互に結晶構造が異なる、より具体的には相互に格子定数が異なることによって当該異種結晶子同士が障壁となり得て高温時

の結晶成長が阻まれるように構成されていればよく、各結晶子の構成元素の種類や数に特に制限はない。

[0024] <結晶子A>

例えば、貴金属20が担持されている結晶子A（A、Bは区分のための記号にすぎない。）がZrを主体とするものである場合、その他の元素としてCe、その他1種又は2種以上の希土類元素、例えば、イットリウム（Y）、ランタン（La）、ネオジム（Nd）、プラセオジム（Pr）、サマリウム（Sm）、ユウロピウム（Eu）等のうちの1種又は2種以上、さらにはカルシウムなどのアルカリ土類元素を含むものでもよい。例えばZrの含有率が酸化物換算で酸化物全体の75～99mol%であるとともにYを少量（例えば5mol%以下、或いは10mol%以下）含む複合酸化物から成る結晶子Aが好適な一例として挙げられる。また、Zrを主体とするものであって、Ceの含有率が酸化物換算で酸化物全体の30mol%以下（好ましくは20mol%以下、より好ましくは10mol%以下、例えば0mol%（つまりCeを含まない））である酸化物から成る結晶子Aが好適な一例として挙げられる。

[0025] <結晶子B>

他方、貴金属20が担持されていない結晶子Bは、結晶子AよりもCeを高率に含有するものであればよく、その他の元素としてZr、その他1種又は2種以上の希土類元素（La、Y、Nd、Pr、Sm、Eu等）を含むものでもよい。例えばCeの含有率が酸化物換算で酸化物全体の35～99mol%であるとともにLaを少量（例えば5mol%以下、或いは10mol%以下）含む酸化物から成る結晶子Bが好ましい。

結晶子AおよびBの平均サイズは、従来の排ガス浄化用触媒に使用されるOSC材（例えばCZ複合酸化物）を構成するものと同様でよく、典型的にはTEM等の電子顕微鏡観察において2～100nm、好ましくは5～50nm程度である。

[0026] 上述したような相互に結晶構造（格子定数）が異なる結晶子Aおよび結晶

子Bから成る酸化物粒子は、予め結晶子Aを構成する元素を含むように種々の化合物（典型的には構成金属元素を含む金属塩、例えばZr、Ce、希土類元素それぞれの硝酸塩、アンモニウム塩、リン酸塩等の塩）から調製された前駆体（非焼成物）Aと、同様に、予め結晶子Bを構成する元素を含むように種々の化合物（典型的には種々の金属塩）から調製された前駆体（非焼成物）Bとを、適当な酸化剤、例えば種々の有機酸や過酸化水素と共に混合して酸化条件下（典型的には大気中）で焼成することによって得ることができる。以下、かかる酸化物粒子の好適な一実施態様につき説明する。

[0027] <結晶子A前駆体調製工程>

この製造方法は、結晶子Aの構成元素を含む水性溶液から共沈物を析出させて結晶子A前駆体を得る工程（結晶子A前駆体調製工程）を含む。上記水性溶液を構成する溶媒（水性溶媒）は、典型的には水であり、水を主成分とする混合溶媒であってもよい。例えば、水性溶媒中にCeイオン、Zrイオン等を供給し得る化合物を含む水性溶液を使用するとよい。この結晶子A前駆体調製工程は、上記水性溶液を80℃～100℃（好ましくは90℃～95℃）に加熱した後、pH11以上の条件下で上記水性溶液から共沈物を析出させる段階を含み得る。上記pHは、アルカリ剤（液性をアルカリ性に傾ける作用のある化合物、例えば尿素）を上記水性溶液に供給することにより調整することができる。また、この結晶子A前駆体調製工程は、上記結晶子A前駆体に貴金属を担持させる処理を含み得る。例えば、上記結晶子A前駆体を水に分散させた後、pH12以上の条件下で貴金属を添加して結晶子A前駆体に貴金属を担持させるとよい。ここで開示される製造方法は、このように未焼成の結晶子A前駆体に貴金属を担持させる態様で好ましく実施され得る。

[0028] <結晶子B前駆体調製工程>

また、この製造方法は、結晶子Bの構成元素を含む水性溶液から共沈物を析出させて結晶子B前駆体を得る工程（結晶子B前駆体調製工程）を含む。上記水性溶液を構成する溶媒（水性溶媒）は、典型的には水であり、水を主

成分とする混合溶媒であってもよい。例えば、水性溶媒中にCeイオン等を供給し得る化合物を含む水性溶液を使用するとよい。この結晶子B前駆体調製工程は、上記水性溶液を80℃～100℃（好ましくは90℃～95℃）に加熱した後、pH11以上の条件下で上記水性溶液から共沈物を析出させる段階を含み得る。上記pHは、アルカリ剤（液性をアルカリ性に傾ける作用のある化合物、例えば尿素）を上記水性溶液に供給することにより調整することができる。

[0029] <スラリー調製工程>

本実施態様では、このようにして生成した結晶子A前駆体と結晶子B前駆体とを混合して混合スラリーを調製する（スラリー調製工程）。このスラリー調製工程では、典型的には、結晶子A前駆体および結晶子B前駆体を水中に添加し、有機酸および過酸化水素水を添加して攪拌することにより混合スラリーを得る。有機酸としては、例えばマロン酸を好ましく用いることができる。ここで開示される製造方法は、このような有機酸および過酸化水素水を用いる態様で好ましく実施され得る。また、スラリー調製工程は、上記混合スラリーを加熱した後、分散機（例えばホモジナイザー）で攪拌する処理を含み得る。加熱温度としては、75℃～90℃（好ましくは80℃～85℃）に設定され得る。また、攪拌時間としては、混合スラリーが均一に混ざるまでの時間であればよく、例えば5分以上（例えば5分～120分）、好ましくは15分以上、より好ましくは30分以上、さらに好ましくは60分以上に設定され得る。このような攪拌時間の範囲内であると、結晶子Aと結晶子Bとの接触個数がより少ない酸化物粒子が得られうる。

[0030] <焼成工程>

上記のように混合スラリーを攪拌した後、洗浄して乾燥させる。そして、この混合物を焼成することにより結晶子Aおよび結晶子Bから成る酸化物粒子を得る（焼成工程）。この焼成工程は、大気中や大気よりも酸素がリッチな雰囲気中で行うことが望ましい。好ましくは、大気雰囲気中において700℃以上900℃以下の範囲内に最高焼成温度を決定するとよい。焼成時間

としては、例えば3時間～8時間に設定され得る。このようにして、結晶子Aおよび結晶子Bから成る酸化物粒子を得ることができる。

[0031] ここで開示される排ガス浄化用触媒の触媒層は、異種結晶子AおよびBからなる酸化物粒子以外にも1種又は2種以上の担体を備えていてもよい。例えば、比表面積（BET法により測定される比表面積をいう。以下同じ。）がある程度大きい無機化合物から成る多孔質担体が好適に用いられる。好適な担体としては、例えば、アルミナ（ Al_2O_3 ）、セリア（ CeO_2 ）、ジルコニア（ ZrO_2 ）、シリカ（ SiO_2 ）、チタニア（ TiO_2 ）、及びそれらの固溶体（例えばセリアージルコニア複合酸化物（CZ複合酸化物）、或いはそれらの組み合わせが挙げられる。排ガス浄化用触媒の熱安定性を高めるという観点からは、耐熱性のよいアルミナ、ジルコニア等のセラミックスを担体若しくは非担持体（貴金属を担持させていない触媒層の構成成分をいう。以下同じ。）として触媒層に含ませてもよい。

担体又は非担持体の粒子（例えばアルミナ粉末）としては、比表面積が $30\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であることが好ましい。アルミナ等の担体としては $50\text{ m}^2/\text{g}$ 以上、例えば $50\sim500\text{ m}^2/\text{g}$ （例えば $200\sim400\text{ m}^2/\text{g}$ ）であることが耐熱性、構造安定性の観点から好ましい。また、担体粒子の平均粒径は特に限定するものではないが、 1 nm 以上 500 nm 以下（より好ましくは 10 nm 以上 200 nm 以下）程度であることが好ましい。

また、このような無機化合物（セラミックス）を担体として使用する場合、好ましくは触媒単位容積（ 1 L ）あたりの貴金属含有量が $0.1\sim10\text{ g/L}$ 程度が適当であり、 $0.2\sim5\text{ g/L}$ 程度が好ましい。貴金属含有量が多すぎるとコスト的に好ましくなく、少なすぎると排ガス浄化能が低いため好ましくない。ここで触媒単位容積（ 1 L ）は、基材の純容積に加えて内部の空隙（セル）容積を含む（即ち当該空隙（セル）内に形成された触媒層を含む）嵩容積（ 1 L ）をいう。

[0032] 上述したような構成の排ガス浄化用触媒は、従来と同様の製造プロセスによって製造することができる。

例えば、先ず、Pd、Pt、Rh等の貴金属を担持した所望の担体粉末（結晶子Aから成る酸化物、アルミナ、ジルコニア等の一般的な担体を含んでもよい。）と、貴金属を担持していない非担持体（結晶子Bから成る酸化物、アルミナ、ジルコニア等の非担持体を含んでもよい。）粉末を含むスラリーを公知のウォッシュコート法等によってハニカム基材にコートする。その後、所定の温度及び時間で焼成することにより、基材上に触媒層を形成することができる。

ウォッシュコートされたスラリーの焼成条件は基材または担体の形状及びサイズによって変動するので、特に限定しないが、典型的には400～1000℃程度で約1～4時間程度の焼成を行うことによって、目的の触媒層を形成することができる。なお、焼成前の乾燥条件については特に限定されるものではないが、80～300℃の温度（例えば150～250℃）で1～12時間程度の乾燥が好ましい。また、触媒層をこのようなウォッシュコート法により形成する場合、基材の表面、さらに積層構造触媒層の場合には下層の表面に上層形成用スラリーを好適に密着させるため、スラリーにはバインダーを含有させてもよい。かかる目的のバインダーとしては、例えばアルミナゾル、シリカゾル等の使用が好ましい。

[0033] 以下、本発明に関するいくつかの実施例につき説明するが、本発明をかか
る具体例に示すものに限定することを意図したものではない。

[0034] <試験例1：排ガス浄化用触媒の製造>

[実施例1]

イオン交換水700mLに、硝酸セリウム溶液（CeO₂として20質量%）16.87g、オキシ硝酸ジルコニウム溶液（ZrO₂として10質量%）434.8g、硝酸ネオジム溶液（Nd₂O₃として10質量%）13.19g、硝酸イットリウム溶液（Y₂O₃として10質量%）13.28g、ポリビニルピロリドン（PVP K-30（商品名））0.05gを添加し、攪拌して混合溶液を調製した。

次いで、この混合溶液を90～95℃に加熱した後、尿素を添加してpH

を 11 に調整して共沈物を得た。その後、ヒドラジン 13 g を添加し、90～95℃で 12 時間攪拌した。得られた共沈物を濾過し、純水で洗浄することにより前駆体 a1 を得た。

[0035] 次に、イオン交換水 1000 mL に上記前駆体 a1 を全量添加して分散させ、水酸化ナトリウム水溶液を添加して pH を 12 に調整した後、硝酸ロジウム溶液（Rh として 5 質量%）10 g を投入して前駆体 a1 に Rh を担持させ、吸引濾過により水溶液を除去し、Rh 担持前駆体 a1 を得た。濾液を ICP 発光分光で分析したところ Rh 担持効率は 100% であった。

[0036] 一方、イオン交換水 700 mL に、硝酸セリウム溶液（CeO₂ として 20 質量%）105.7 g、オキシ硝酸ジルコニウム溶液（ZrO₂ として 10 質量%）259.5 g、硝酸ネオジム溶液（Nd₂O₃ として 10 質量%）17.71 g、硝酸ランタン溶液（La₂O₃ として 10 質量%）11.43 g、PVP K-30（商品名）0.05 g を添加し、攪拌して混合溶液を調製した。

次いで、この混合溶液を 90～95℃に加熱した後、尿素を添加して pH を 11 に調整して共沈物を得た。その後、ヒドラジン 13 g を添加し、90～95℃で 12 時間攪拌した。得られた共沈物を濾過し、純水で洗浄することにより前駆体 b1 を得た。

[0037] イオン交換水 1000 mL に、上記 Rh 担持前駆体 a1 および前駆体 b1 を全量添加し、さらに有機酸としてマロン酸 1 g と 3% 過酸化水素水 10 g を添加して攪拌した。このようにして調製した混合スラリーを 80～85℃に加熱した後にホモジナイザーで 60 分間の攪拌を行った。その後、濾過し、純水で洗浄した後に 110℃で乾燥させ、大気中、800℃で 5 時間の焼成を行うことにより、粉末 A1B1 を得た。得られた粉末 A1B1 を TEM-EDX 測定（20 万倍～40 万倍、50 視野）に供し、粉末の性状を調べた。

[0038] TEM-EDX 測定結果から、本実施例 1 に係る粉末 A1B1 は、酸化物換算で構成金属元素の含有率（mol%）が Zr/Ce/Nd/Y/=90

／5／2／3／であるRh担持結晶子A1と、酸化物換算で構成金属元素の含有率（mol%）がCe／Zr／Nd／La＝35／60／3／2である結晶子B1とが存在することが確認された。

また、得られた粉末A1B1中では、結晶子A1、結晶子B1の何れについても同種の結晶子が10個以上互いに接して存在しない高度な分散状態で結晶子A1と結晶子B1が混在していることが確認された。具体的には、TEM-EDX測定（20万倍～40万倍、50視野）により、任意の直線上にある連続する50個の結晶子について元素組成を分析し、結晶子Aと結晶子Bを区別するとともに、分析した上記50個の結晶子について、結晶子Aが連続して接触する個数の最大値、及び結晶子Bが連続して接触する個数の最大値を求めた。これを50視野において同様に行い、各視野での最大値の平均値を結晶子A又は結晶子Bが連続して接触する個数とした。結果を表1の該当欄に示す。表1に示すように、本実施例1に係る粉末A1B1では、結晶子Aが連続して接触する個数は2個であり、結晶子Bが連続して接触する個数は3個であった。

[0039] かかる粉末A1B1を圧粉成型し、粉碎して粒度0.5～1.0mmの後述する触媒活性評価試験用のペレット状触媒Iを得た。

[0040] [実施例2]

上記ホモジナイザーでの攪拌時間を60分から15分に変更した以外は上述した実施例1と同様のプロセスで触媒活性評価試験用のペレット状触媒IIを得た。TEM-EDX測定結果等の触媒IIの性状は、表1の該当欄に示す。

[0041] [実施例3]

上記ホモジナイザーでの攪拌時間を60分から5分に変更した以外は上述した実施例1と同様のプロセスで触媒活性評価試験用のペレット状触媒IIIを得た。TEM-EDX測定結果等の触媒IIIの性状は、表1の該当欄に示す。

[0042] [実施例4]

上記マロン酸および過酸化水素水を用いなかったこと以外は上述した実施例 1 と同様のプロセスで触媒活性評価試験用のペレット状触媒 I V を得た。

T E M - E D X 測定結果等の触媒 I V の性状は、表 1 の該当欄に示す。

[0043] [比較例 1]

上記マロン酸および過酸化水素水を用いなかったことと、上記混合スラリーを加熱しなかったことと、さらに上記ホモジナイザーを使用しなかったこと以外は、上述した実施例 1 と同様のプロセスで触媒活性評価試験用のペレット状触媒 V を得た。T E M - E D X 測定結果等の触媒 V の性状は、表 1 の該当欄に示す。

[0044] [比較例 2]

イオン交換水 7 0 0 m L に、硝酸セリウム溶液 (CeO_2 として 2 0 質量%) 1 6 . 8 7 g、オキシ硝酸ジルコニウム溶液 (ZrO_2 として 1 0 質量%) 4 3 4 . 8 g、硝酸ネオジム溶液 (Nd_2O_3 として 1 0 質量%) 1 3 . 1 9 g、硝酸イットリウム溶液 (Y_2O_3 として 1 0 質量%) 1 3 . 2 8 g、P V P K - 3 0 (商品名) 0 . 0 5 g を添加し、攪拌して混合溶液を調製した。

次いで、この混合溶液を 9 0 ~ 9 5 °C に加熱した後、尿素を添加して p H を 1 1 に調整して共沈物を得た。その後、ヒドラジン 1 3 g を添加し、9 0 ~ 9 5 °C で 1 2 時間攪拌した。得られた共沈物を濾過し、純水で洗浄した後、1 1 0 °C で乾燥させ、大気中、8 0 0 °C で 5 時間の焼成を行うことにより粉末 A 1 を得た。

次に、イオン交換水 1 0 0 0 m L に上記粉末 A 1 を全量添加して分散させ、水酸化ナトリウム水溶液を添加して p H を 1 2 に調整した後、硝酸ロジウム溶液 (Rh として 5 質量%) 1 0 g を投入して粉末 A 1 に Rh を担持させ、吸引濾過により水溶液を除去し、 Rh 担持粉末 A 1 を得た。濾液を I C P 発光分光で分析したところ Rh 担持効率は 1 0 0 % であった。

Rh 担持粉末 A 1 を 1 1 0 °C で乾燥させ、大気中、8 0 0 °C で 5 時間の焼成を行うことにより、本比較例 2 に係る粉末 Rh 担持 A 1 ($Rh/A1$) を

得た。

TEM-EDX測定結果から、本比較例3に係る粉末Rh/A1は、酸化物換算で構成金属元素の含有率(mol%)がZr/Ce/Nd/Y=90/5/2/3であるRh担持結晶子A1が存在することが確認された。

[0045] 一方、イオン交換水700mLに、硝酸セリウム溶液(CeO₂として20質量%)105.7g、オキシ硝酸ジルコニウム溶液(ZrO₂として10質量%)259.5g、硝酸ネオジム溶液(Nd₂O₃として10質量%)17.71g、硝酸ランタン溶液(La₂O₃として10質量%)11.43g、PVP K-30(商品名)0.05gを添加し、攪拌して混合溶液を調製した。

次いで、この混合溶液を90~95℃に加熱した後、尿素を添加してpHを11に調整して共沈物を得た。その後、ヒドラジン13gを添加し、90~95℃で12時間攪拌した。得られた共沈物を濾過し、純水で洗浄した後、110℃で乾燥させ、大気中、800℃で5時間の焼成を行うことにより粉末B1を得た。

TEM-EDX測定結果から、本比較例2に係る粉末B1は、酸化物換算で構成金属元素の含有率(mol%)がCe/Zr/Nd/La=35/60/3/2である結晶子B1が存在することが確認された。

[0046] 上記粉末Rh/A1(25g)および粉末B1(25g)をイオン交換水400mLに分散させ、攪拌して混合スラリーを調製した。次いで、この混合スラリーを吸引濾過し、水溶液を除去した後、110℃、12時間乾燥させ、大気中、500℃で焼成を行うことにより、粉末A1+B1を得た。この触媒を圧粉成型し、粉碎して粒度0.5~1.0mmの後述する触媒活性評価試験用のペレット状触媒V1を得た。TEM-EDX測定結果等の触媒V1の性状は、表1の該当欄に示す。

[0047] [実施例5]

上記実施例1において使用した硝酸ロジウム溶液(Rhとして5質量%)10gに代えてジニトロジアミンPt硝酸溶液(Ptとして5質量%)10

gを用いた以外は上述した実施例1と同様のプロセスで触媒活性評価試験用のペレット状触媒V11を得た。TEM-EDX測定結果等の触媒V11の性状は、表1の該当欄に示す。

[0048] [比較例3]

上記比較例2において使用した硝酸ロジウム溶液(Rhとして5質量%)10gに代えてジニトロジアミンPt硝酸溶液(Ptとして5質量%)10gを用いた以外は上述した比較例2と同様のプロセスで触媒活性評価試験用のペレット状触媒V111を得た。TEM-EDX測定結果等の触媒V111の性状は、表1の該当欄に示す。

[0049] [実施例6]

上記実施例1において使用した硝酸ロジウム溶液(Rhとして5質量%)10gに代えて硝酸パラジウム溶液(Pdとして5質量%)10gを用いた以外は上述した実施例1と同様のプロセスで触媒活性評価試験用のペレット状触媒IXを得た。TEM-EDX測定結果等の触媒IXの性状は、表1の該当欄に示す。

[0050] [比較例4]

上記比較例2において使用した硝酸ロジウム溶液(Rhとして5質量%)10gに代えて硝酸パラジウム溶液(Pdとして5質量%)10gを用いた以外は上述した比較例2と同様のプロセスで触媒活性評価試験用のペレット状触媒Xを得た。TEM-EDX測定結果等の触媒Xの性状は、表1の該当欄に示す。

[0051] [比較例5]

イオン交換水700mLに、硝酸セリウム溶液(CeO_2 として20質量%)17.04g、オキシ硝酸ジルコニウム溶液(ZrO_2 として10質量%)439.2g、硝酸ネオジム溶液(Nd_2O_3 として10質量%)13.32g、硝酸イットリウム溶液(Y_2O_3 として10質量%)13.41g、PVP-K-30(商品名)0.05gを添加し、攪拌して混合溶液を調製した。次いで、この混合溶液を90~95℃に加熱した後、尿素を添加してpH

を 11 に調整して共沈物を得た。その後、ヒドラジン 13 g を添加し、90～95℃で 12 時間攪拌した。得られた共沈物を濾過し、純水で洗浄することにより前駆体 a1 を得た。

[0052] 一方、イオン交換水 700 mL に、硝酸セリウム溶液 (CeO_2 として 20 質量%) 104.6 g、オキシ硝酸ジルコニウム溶液 (ZrO_2 として 10 質量%) 256.9 g、硝酸ネオジム溶液 (Nd_2O_3 として 10 質量%) 17.53 g、硝酸ランタン溶液 (La_2O_3 として 10 質量%) 11.32 g、PVP K-30 (商品名) 0.05 g を添加し、攪拌して混合溶液を調製した。次いで、この混合溶液を 90～95℃に加熱した後、尿素を添加して pH を 11 に調整して共沈物を得た。その後、ヒドラジン 13 g を添加し、90～95℃で 12 時間攪拌した。得られた共沈物を濾過し、純水で洗浄することにより前駆体 b1 を得た。

[0053] 次に、イオン交換水 1000 mL に上記前駆体 b1 を全量添加して分散させ、水酸化ナトリウム水溶液を添加して pH を 12 に調整した後、硝酸ロジウム溶液 (Rh として 5 質量%) 10 g を投入して前駆体 b1 に Rh を担持させ、吸引濾過により水溶液を除去し、 Rh 担持前駆体 b1 を得た。濾液を ICP 発光分光で分析したところ Rh 担持効率は 100% であった。

[0054] イオン交換水 1000 mL に、上記前駆体 a1 および Rh 担持前駆体 b1 を全量添加し、さらに有機酸としてマロン酸 1 g と 3% 過酸化水素水 10 g を添加して攪拌した。このようにして調製した混合スラリーを 80～85℃に加熱した後にホモジナイザーで 60 分間の攪拌を行った。その後、濾過し、純水で洗浄した後に 110℃で乾燥させ、大気中、800℃で 5 時間の焼成を行うことにより、本比較例 5 に係る排ガス浄化用触媒 ($\text{Rh}/\text{AlB1}$) を得た。

[0055] TEM-EDX 測定結果から、本比較例 5 に係る粉末 $\text{Rh}/\text{AlB1}$ は、酸化物換算で構成金属元素の含有率 (mol%) が $\text{Zr}/\text{Ce}/\text{Nd}/\text{Y}/=90/5/2/3/$ である結晶子 A1 と、酸化物換算で構成金属元素の含有率 (mol%) が $\text{Ce}/\text{Zr}/\text{Nd}/\text{La}=35/60/3/2$ である R

h担持結晶子B 1 とが存在することが確認された。

かかる触媒粉末Rh/A 1 B 1 を圧粉成型し、粉碎して粒度0. 5～1. 0 mmの後述する触媒活性評価試験用のペレット状触媒X 1 を得た。TEM－EDX測定結果等の触媒X 1 の性状は、表1の該当欄に示す。

[0056] [実施例7]

イオン交換水700 mLにオキシ硝酸ジルコニウム溶液（ ZrO_2 として10質量%）537. 5 g、硝酸イットリウム溶液（ Y_2O_3 として10質量%）4. 98 g、PVP K-30（商品名）0. 05 gを添加し、攪拌して混合溶液を調製した。次いで、この混合溶液を90～95℃に加熱した後、尿素を添加してpHを11に調整して共沈物を得た。その後、ヒドラジン13 gを添加し、90～95℃で12時間攪拌した。得られた共沈物を濾過し、純水で洗浄することにより前駆体a 2を得た。

次に、イオン交換水1000 mLに上記前駆体a 2を全量添加して分散させ、水酸化ナトリウム水溶液を添加してpHを12に調整した後、硝酸ロジウム溶液（Rhとして5質量%）15 gを投入して前駆体a 1にRhを担持させ、吸引濾過により水溶液を除去し、Rh担持前駆体a 2を得た。濾液をICP発光分光で分析したところRh担持効率は100%であった。

一方、イオン交換水700 mLに、硝酸セリウム溶液（ CeO_2 として20質量%）151. 4 g、オキシ硝酸ジルコニウム溶液（ ZrO_2 として10質量%）126. 5 g、硝酸カルシウム溶液（CaOとして5質量%）3. 29 g、硝酸ランタン溶液（ La_2O_3 として10質量%）19. 11 g、PVP K-30（商品名）0. 05 gを添加し、攪拌して混合溶液を調製した。次いで、この混合溶液を90～95℃に加熱した後、尿素を添加してpHを11に調整して共沈物を得た。その後、ヒドラジン13 gを添加し、90～95℃で12時間攪拌した。得られた共沈物を濾過し、純水で洗浄することにより前駆体b 2を得た。

[0057] イオン交換水1000 mLに、上記Rh担持前駆体a 2および前駆体b 2を全量添加し、さらに有機酸としてマロン酸1 gと3%過酸化水素水10 g

を添加して攪拌した。このようにして調製した混合スラリーを $80 \sim 85^{\circ}\text{C}$ に加熱した後にホモジナイザーで 60 分間の攪拌を行った。その後、濾過し、純水で洗浄した後に 110°C で乾燥させ、大気中、 800°C で 5 時間の焼成を行うことにより、本実施例 7 に係る排ガス浄化用触媒 ($\text{Rh}/\text{A}2\text{B}2$) を得た。

[0058] TEM-EDX 測定結果から、本実施例 7 に係る粉末 $\text{Rh}/\text{A}2\text{B}2$ は、酸化物換算で構成金属元素の含有率 (mol%) が $\text{Zr}/\text{Y} = 99/1$ である Rh 担持結晶子 A2 と、酸化物換算で構成金属元素の含有率 (mol%) が $\text{Ce}/\text{Zr}/\text{La}/\text{Ca} = 60/35/4/1$ である結晶子 B2 とが存在することが確認された。かかる触媒粉末 $\text{Rh}/\text{A}2\text{B}2$ を圧粉成型し、粉碎して粒度 $0.5 \sim 1.0 \text{ mm}$ の後述する触媒活性評価試験用のペレット状触媒 X11 を得た。TEM-EDX 測定結果等の触媒 X11 の性状は、表 1 の該当欄に示す。

[0059] [実施例 8]

イオン交換水 700 mL に硝酸セリウム溶液 (CeO_2 として 20 質量%) 36.59 g 、オキシ硝酸ジルコニウム溶液 (ZrO_2 として 10 質量%) 445.3 g 、硝酸イットリウム溶液 (Y_2O_3 として 10 質量%) 24.00 g 、PVP K-30 (商品名) 0.05 g を添加し、攪拌して混合溶液を調製した。次いで、この混合溶液を $90 \sim 95^{\circ}\text{C}$ に加熱した後、尿素を添加して pH を 11 に調整して共沈物を得た。その後、ヒドラジン 13 g を添加し、 $90 \sim 95^{\circ}\text{C}$ で 12 時間攪拌した。得られた共沈物を濾過し、純水で洗浄することにより前駆体 a3 を得た。

そして、上述の実施例 7 において使用した前駆体 a2 に代えて上記前駆体 a3 を使用した以外は上述した実施例 7 と同様のプロセスで粉末 A3B2 を得た。TEM-EDX 測定結果から、本実施例 8 に係る粉末 A3B2 は、酸化物換算で構成金属元素の含有率 (mol%) が $\text{Zr}/\text{Ce}/\text{Y} = 85/10/5$ である Rh 担持結晶子 A3 と、酸化物換算で構成金属元素の含有率 (mol%) が $\text{Ce}/\text{Zr}/\text{La}/\text{Ca} = 60/35/4/1$ である結晶子 B

2とが存在することが確認された。

さらに、粉末A 2 B 2に代えて上記粉末A 3 B 2を用いた以外は、上述した実施例7と同様のプロセスで触媒活性評価試験用のペレット状触媒X I I Iを得た。TEM-EDX測定結果等の触媒X I I Iの性状は、表1の該当欄に示す。

[0060] [実施例9]

イオン交換水700mLに硝酸セリウム溶液(CeO_2 として20質量%) 70.24g、オキシ硝酸ジルコニウム(ZrO_2 として10質量%) 378.4g、硝酸イットリウム溶液(Y_2O_3 として10質量%) 23.12g、PVP K-30(商品名) 0.05gを添加し、攪拌して混合溶液を調製した。次いで、この混合溶液を90~95℃に加熱した後、尿素を添加してpHを11に調整して共沈物を得た。その後、ヒドラジン13gを添加し、90~95℃で12時間攪拌した。得られた共沈物を濾過し、純水で洗浄することにより前駆体a 4を得た。

そして、上述の実施例7において使用した前駆体a 2に代えて上記前駆体a 4を使用した以外は上述した実施例7と同様のプロセスで粉末A 4 B 2を得た。TEM-EDX測定結果から、本実施例7に係る粉末A 4 B 2は、酸化物換算で構成金属元素の含有率(mol%)が $\text{Zr}/\text{Ce}/\text{Y}=75/20/5$ であるRh担持結晶子A 4と、酸化物換算で構成金属元素の含有率(mol%)が $\text{Ce}/\text{Zr}/\text{La}/\text{Ca}=60/35/4/1$ である結晶子B 2とが存在することが確認された。

さらに、粉末A 2 B 2に代えて上記粉末A 4 B 2を用いた以外は、上述した実施例7と同様のプロセスで触媒活性評価試験用のペレット状触媒X I Vを得た。TEM-EDX測定結果等の触媒X I Vの性状は、表1の該当欄に示す。

[0061] [実施例10]

イオン交換水700mLに硝酸セリウム溶液(CeO_2 として20質量%) 101.9g、オキシ硝酸ジルコニウム(ZrO_2 として10質量%) 316

． 3 g、硝酸イットリウム溶液（ Y_2O_3 として10質量％）22.30 g、PVP K-30（商品名）0.05 gを添加し、攪拌して混合溶液を調製した。次いで、この混合溶液を90～95℃に加熱した後、尿素を添加してpHを11に調整して共沈物を得た。その後、ヒドラジン13 gを添加し、90～95℃で12時間攪拌した。得られた共沈物を濾過し、純水で洗浄することにより前駆体a5を得た。

そして、上述の実施例7において使用した前駆体a2に代えて上記前駆体a5を使用した以外は上述した実施例7と同様のプロセスで粉末A5B2を得た。TEM-EDX測定結果から、本実施例10に係る粉末A5B2は、酸化物換算で構成金属元素の含有率（mol％）がZr/Ce/Y=65/30/5であるRh担持結晶子A5と、酸化物換算で構成金属元素の含有率（mol％）がCe/Zr/La/Ca=60/35/4/1である結晶子B2とが存在することが確認された。

さらに、粉末A2B2に代えて上記粉末A5B2を用いた以外は、上述した実施例7と同様のプロセスで触媒活性評価試験用のペレット状触媒XVを得た。TEM-EDX測定結果等の触媒XVの性状は、表1の該当欄に示す。

[0062] [比較例6]

イオン交換水700 mLに硝酸セリウム溶液（ CeO_2 として20質量％）131.3 g、オキシ硝酸ジルコニウム（ ZrO_2 として10質量％）258.4 g、硝酸イットリウム溶液（ Y_2O_3 として10質量％）21.53 g、PVP K-30（商品名）0.05 gを添加し、攪拌して混合溶液を調製した。次いで、この混合溶液を90～95℃に加熱した後、尿素を添加してpHを11に調整して共沈物を得た。その後、ヒドラジン13 gを添加し、90～95℃で12時間攪拌した。得られた共沈物を濾過し、純水で洗浄することにより前駆体a6を得た。

そして、上述の実施例7において使用した前駆体a2に代えて上記前駆体a6を使用した以外は上述した実施例7と同様のプロセスで粉末A6B2を

得た。TEM-EDX測定結果から、本比較例6に係る粉末A6B2は、酸化物換算で構成金属元素の含有率(mol%)が $Zr/Ce/Y=55/40/5$ であるRh担持結晶子A6と、酸化物換算で構成金属元素の含有率(mol%)が $Ce/Zr/La/Ca=60/35/4/1$ である結晶子B2とが存在することが確認された。

さらに、粉末A2B2に代えて上記粉末A6B2を用いた以外は、上述した実施例7と同様のプロセスで触媒活性評価試験用のペレット状触媒XV1を得た。TEM-EDX測定結果等の触媒XV1の性状は、表1の該当欄に示す。

[0063] [比較例7]

イオン交換水700mLに硝酸セリウム溶液(CeO_2 として20質量%)158.6g、オキシ硝酸ジルコニウム(ZrO_2 として10質量%)204.4g、硝酸イットリウム溶液(Y_2O_3 として10質量%)20.81g、PVP K-30(商品名)0.05gを添加し、攪拌して混合溶液を調製した。次いで、この混合溶液を90~95℃に加熱した後、尿素を添加してpHを11に調整して共沈物を得た。その後、ヒドラジン13gを添加し、90~95℃で12時間攪拌した。得られた共沈物を濾過し、純水で洗浄することにより前駆体a7を得た。

そして、上述の実施例7において使用した前駆体a2に代えて上記前駆体a7を使用したこと以外は上述した実施例7と同様のプロセスで粉末A7B2を得た。TEM-EDX測定結果から、本比較例7に係る粉末A7B2は、酸化物換算で構成金属元素の含有率(mol%)が $Zr/Ce/Y=45/50/5$ であるRh担持結晶子A7と、酸化物換算で構成金属元素の含有率(mol%)が $Ce/Zr/La/Ca=60/35/4/1$ である結晶子B2とが存在することが確認された。

さらに、粉末A2B2に代えて上記粉末A7B2を用いた以外は、上述した実施例7と同様のプロセスで触媒活性評価試験用のペレット状触媒XV1Iを得た。TEM-EDX測定結果等の触媒XV1Iの性状は、表1の該当

欄に示す。

[0064] [実施例 1 1]

上述した実施例 1 において使用した前駆体 b 1 に代えて前駆体 b 2 を使用したこと以外は上述した実施例 1 と同様のプロセスで粉末 A 1 B 2 を得た。さらに、粉末 A 1 B 1 に代えて上記粉末 A 1 B 2 を用いた以外は、上述した実施例 1 と同様のプロセスで触媒活性評価試験用のペレット状触媒を得た。T E M－E D X 測定結果等の触媒の性状は、表 1 の該当欄に示す。

[0065] [表1]

表 1

例	酸化物 組成	連続接触回数		粉末の 比表面積	貴金属濃度	5 0 % 浄化温度 (°C)	
		結晶子 A	結晶子 B			H C	N O x
実施例 1	A 1 B 1	2	3	4 2	R h : 0. 5 (結晶子 A に担持)	3 4 3	3 4 0
実施例 2	↑	4	3	3 9	↑	3 4 6	3 4 2
実施例 3	↑	5	5	3 7	↑	3 4 8	3 4 5
実施例 4	↑	8	7	3 0	↑	3 6 2	3 6 0
比較例 1	↑	1 6	1 6	2 3	↑	3 7 5	3 7 2
比較例 2	↑	2 2	2 3	2 1	↑	3 8 6	3 8 4
実施例 5	↑	2	2	4 3	P t : 0. 5 (結晶子 A に担持)	3 8 0	3 8 6
比較例 3	↑	2 3	2 3	2 0	↑	4 2 3	4 2 5
実施例 6	↑	3	3	4 0	P d : 0. 5 (結晶子 A に担持)	3 7 2	3 7 3
比較例 4	↑	2 2	2 2	2 1	↑	4 0 9	4 1 0
比較例 5	↑	2	2	4 3	R h : 0. 5 (結晶子 B に担持)	3 6 5	3 7 1
実施例 7	A 2 B 2	4	4	3 8	R h : 0. 7 5 (結晶子 A に担持)	3 3 2	3 2 9
実施例 8	A 3 B 2	2	2	4 2	↑	3 3 1	3 2 9
実施例 9	A 4 B 2	3	4	3 8	↑	3 3 4	3 3 1
実施例 10	A 5 B 2	5	5	3 6	↑	3 3 8	3 3 6
比較例 6	A 6 B 2	7	8	2 6	↑	3 5 3	3 5 1
比較例 7	A 7 B 2	9	9	2 4	↑	3 5 9	3 5 7
実施例 11	A 1 B 2	3	3	4 0	R h : 0. 5 (結晶子 A に担持)	3 5 9	3 5 8

[0066] 結晶子 A の組成 (mol%)

A 1 : Zr/Ce/Nd/Y Oxide

=90/5/2/3

A 2 : Zr/Y Oxide

=99/1

A 3 : Zr/Ce/Y Oxide

=85/10/5

A 4 : Zr/Ce/Y Oxide

=75/20/5

A 5 : Zr/Ce/Y Oxide

=65/30/5

A 6 : Zr/Ce/Y Oxide

=55/40/5

A 7 : Zr/Ce/Y Oxide

=45/50/5

結晶子 B の組成 (mol%)

B 1 : Ce/Zr/Nd/La Oxide

=35/60/3/2

B 2 : Ce/Zr/La/Ca Oxide

=60/35/4/1

[0067] 表 1 に示すように、各実施例に係る触媒では、結晶子 A と結晶子 B のいずれについても電子顕微鏡観察下で同種の結晶子が 10 個以上互いに接して存在しないように高度に分散した状態で存在している。換言すれば、上述した規定による同種の結晶子が連続して接触する個数は 9 個以下であった。他方、各比較例 1 ～ 4 に係る触媒では、電子顕微鏡観察下で同種の結晶子が 10 個以上互いに接して存在することが認められ、上述した規定による同種の結晶子が連続して接触する個数も実施例の触媒と比較して多く、同種の結晶子が連続して接触する個数が 20 個以上のものも認められた。

[0068] <試験例 2：高温処理時の結晶成長の度合い～比表面積の測定～>

試験例 1 で得られた実施例 1 ～ 10 および比較例 1 ～ 7 の各触媒を熱処理した後の B E T 比表面積 (m^2/g) を調べた。

具体的には、各触媒（粉末）について大気（A i r 雰囲気）中で 1 1 5 0 °C、5 時間の熱処理（焼成）を行った。その後、一般的な B E T 法に基づいて表面積を測定した。結果を表 1 に示す。

[0069] 表 1 に示すように、各実施例の触媒粉末（酸化物粒子）の比表面積は何れも $30 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上であり、いくつかは $40 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上であった。その一方で、比較例 1 ～ 4 の触媒粉末（酸化物粒子）の比表面積は何れも $25 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下であった。このことは、分散状態で異種結晶子が混在する実施例の触媒では、異種結晶子同士が障壁となって結晶成長を阻み、結果、比表面積の低下を効果的に防ぎ得ることを示している。

[0070] <試験例 3：触媒活性評価>

試験例 1 で得られた実施例 1 ～ 10 および比較例 1 ～ 7 の各触媒を熱耐久試験に供試した後の触媒活性の評価を調べた。

具体的には、各触媒（上記ペレット状触媒）を、流通式の熱耐久試験装置に配置し、窒素ガスに酸素 (O_2) を 6 m o l % 加えたリーンガスと、窒素ガスに一酸化炭素 (CO) を 6 m o l % 加えたリッチガスを、触媒床温度 8 5 0 °C において 5 0 0 m L / 分のガス流で 3 分周期で交互に 1 0 0 時間流通させる熱耐久処理を行った。

[0071] 次いで、処理後の触媒を、常圧固定床流通反応装置に配置し、ストイキ相当のモデルガスを該装置内の触媒に流通させつつ、1 0 0 °C から 5 0 0 °C まで 1 2 °C / 分の速度で昇温していき、その間の H C 浄化率及び NO_x 浄化率を連続的に測定した。そして当該浄化率が 5 0 % となるときを 5 0 % 浄化温度として求めた。結果を表 1 の該当欄に示す。また、結果の一部（実施例 1 ～ 4、7 ～ 10 および比較例 1、2、6、7）を図 3 ～ 図 5 に示す。

[0072] 表 1 ならびに図 3 ～ 図 5 に示すように、担持される P G M (P d , P t , R h) の種類にかかわらず、実施例に係る触媒の 5 0 % H C 浄化温度および

50%NO_x浄化温度は、比較例の触媒の50%HC浄化温度および50%NO_x浄化温度よりも低かった。このことは、分散状態で異種結晶子が混在する各実施例の触媒では、異種結晶子同士が障壁となって結晶成長を阻み、結果、貴金属（ここではPGM）の凝集やOSC機能の低下を防止して高い触媒活性を維持し得ることを示している。

[0073] さらに、表1から明らかなように、Ce含有率が低い結晶子Aに貴金属を担持させた各実施例の触媒は、Ce含有率が高い結晶子Bに貴金属を担持させた比較例5の触媒に比べて、50%HC浄化温度および50%NO_x浄化温度が低かった。このことから、上記Ce含有率が異なる異種結晶子の混合粒子からなる凝集体において、Ce含有率が低い結晶子Aに貴金属を担持させ、かつ、Ce含有率が高い結晶子Bに貴金属を担持させないことにより、さらに高い触媒活性が得られることが確認された。なお、粉末A1B1（すなわち結晶子AのCe含有率5mol%、結晶子BのCe含有率35mol%の粉末）を用いた実施例2の触媒は、粉末A1B2（すなわち結晶子AのCe含有率5mol%、結晶子BのCe含有率60mol%の粉末）を用いた実施例11の触媒に比べて、連続接触回数および比表面積が同程度であるにもかかわらず、50%HC浄化温度および50%NO_x浄化温度が低下傾向を示した。このことから、結晶子BのCe含有率を低くすることによって、より高い触媒活性が得られることが判る。より高い触媒活性を得る観点からは、結晶子BのCe含有率としては概ね50%以下（例えば25%～50%）、好ましくは40%以下（例えば25%～40%）、より好ましくは35%以下（例えば25%～35%）である。また、結晶子AのCe含有率としては概ね20%以下（例えば1%～20%）、好ましくは10%以下（例えば1%～10%）である。

[0074] 以上の試験例から明らかなように、ここで開示される排ガス浄化用触媒を用いることによって結晶成長による貴金属の凝集、OSC能の低下を防止し、例えば三元触媒の触媒活性（三元性能）を安定して発揮させることができる。さらに、Ce含有率が低い結晶子Aに貴金属を担持させ、かつ、Ce含

有率が高い結晶子 B に貴金属を担持させないことにより、貴金属のメタル状態の維持と O S C 機能を高度に両立させることができる。従って、より高性能な三元触媒その他の排ガス浄化用触媒を提供することができる。

産業上の利用可能性

[0075] 本発明によれば、2 種の結晶子を混在させた排ガス浄化用触媒において、更なる触媒性能の向上を図ることができる。

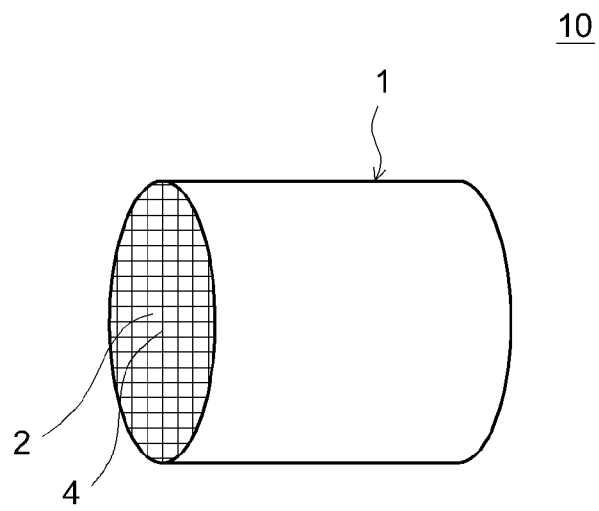
請求の範囲

- [請求項1] 内燃機関の排気管に配置されて該内燃機関から排出される排ガスの浄化を行う排ガス浄化用触媒であって、
- 貴金属が担持されている結晶子Aと、貴金属が担持されていない結晶子Bとが混在した酸化物粒子を含んでおり、
- 前記貴金属が担持されている結晶子Aは、ジルコニウム（Zr）およびセリウム（Ce）のうちの少なくとも一方を含む酸化物からなり、
- 前記貴金属が担持されていない結晶子Bは、セリウム（Ce）を含む酸化物であって、該酸化物中のCeの含有率（mol%）が前記結晶子Aの酸化物中の含有率（mol%）よりも高い酸化物からなり、
- ここで前記酸化物粒子の1150℃、5時間の大気中での熱処理後における比表面積が30m²/g以上であり、
- 前記結晶子Aおよび前記結晶子Bのいずれについても電子顕微鏡観察下で同種の結晶子が10個以上互いに接して存在しないように高度に分散した状態で前記酸化物粒子中に混在している、排ガス浄化用触媒。
- [請求項2] 前記結晶子Aを構成する酸化物に含まれるCeの含有率は酸化物換算で該酸化物全体の0～30mol%であり、
- 前記結晶子Bを構成する酸化物に含まれるCeの含有率は酸化物換算で該酸化物全体の35～99mol%である、請求項1に記載の排ガス浄化用触媒。
- [請求項3] 前記結晶子Aは、Zrとともにイットリウム（Y）を含む酸化物からなる、請求項1または2に記載の排ガス浄化用触媒。
- [請求項4] 前記結晶子Bは、CeとともにZrを含む酸化物からなる、請求項1～3の何れか一つに記載の排ガス浄化用触媒。
- [請求項5] 前記結晶子Aおよび前記結晶子Bのいずれについても電子顕微鏡観察下で同種の結晶子が7個以上互いに接して存在しないように高度に

分散した状態で前記酸化物粒子中に混在している、請求項 1 ～ 4 の何れか一つに記載の排ガス浄化用触媒。

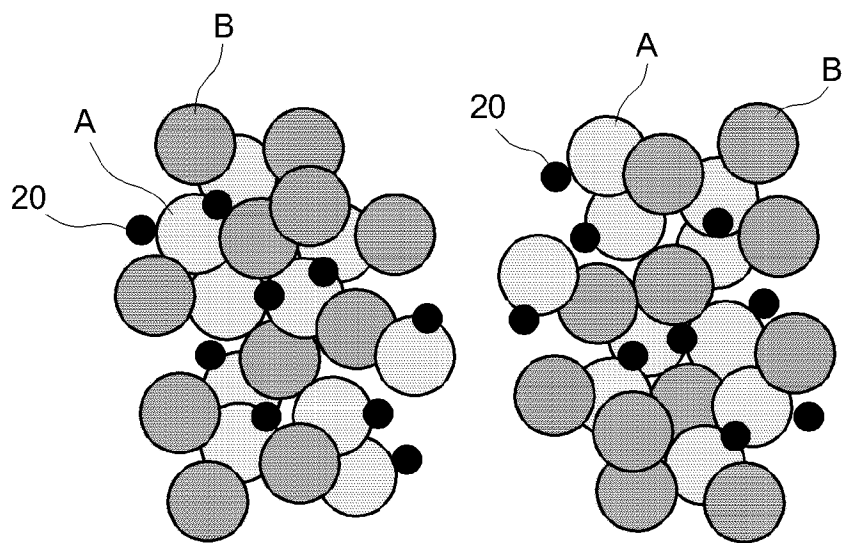
[図1]

FIG.1



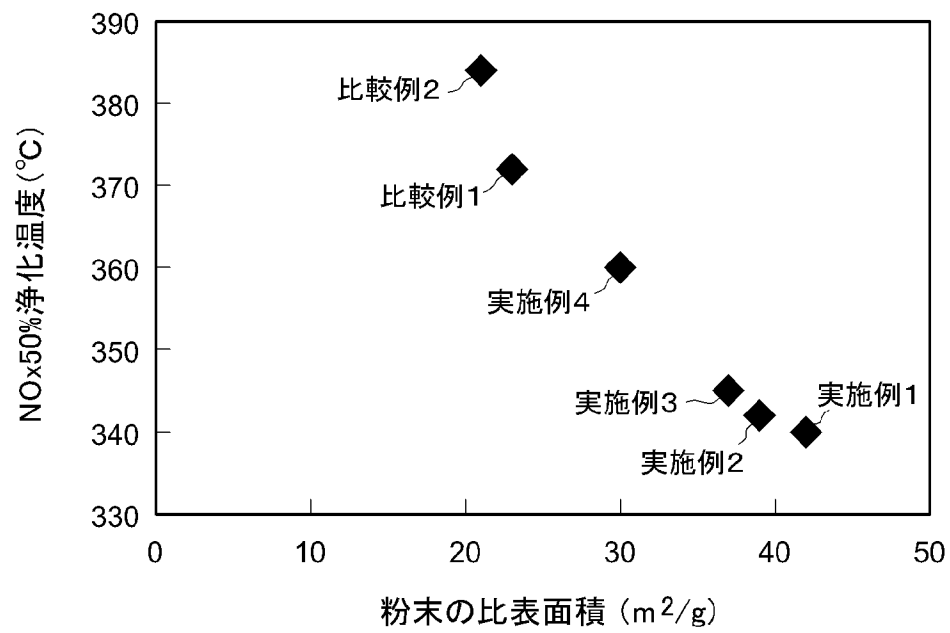
[図2]

FIG.2



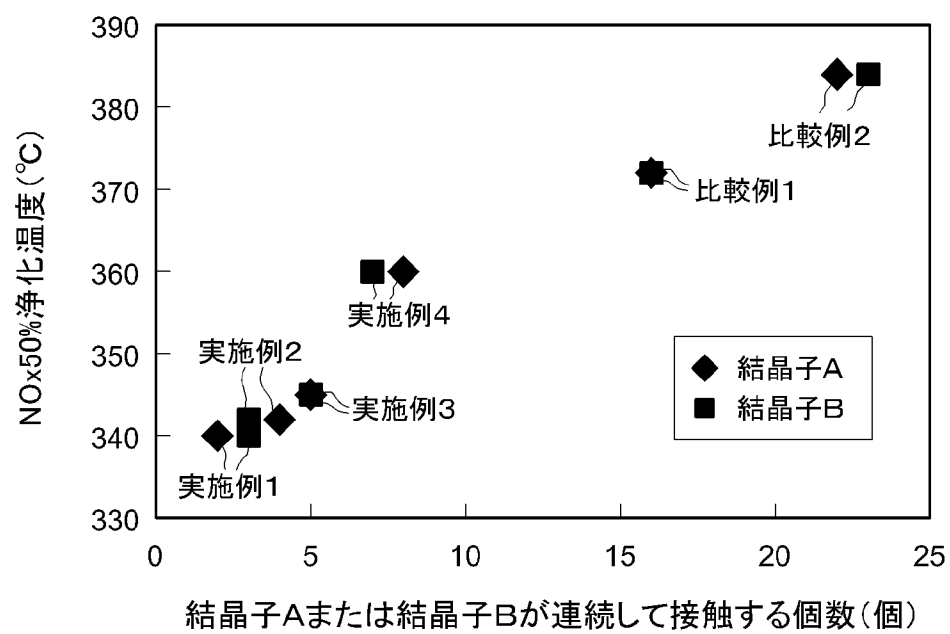
[図3]

FIG.3



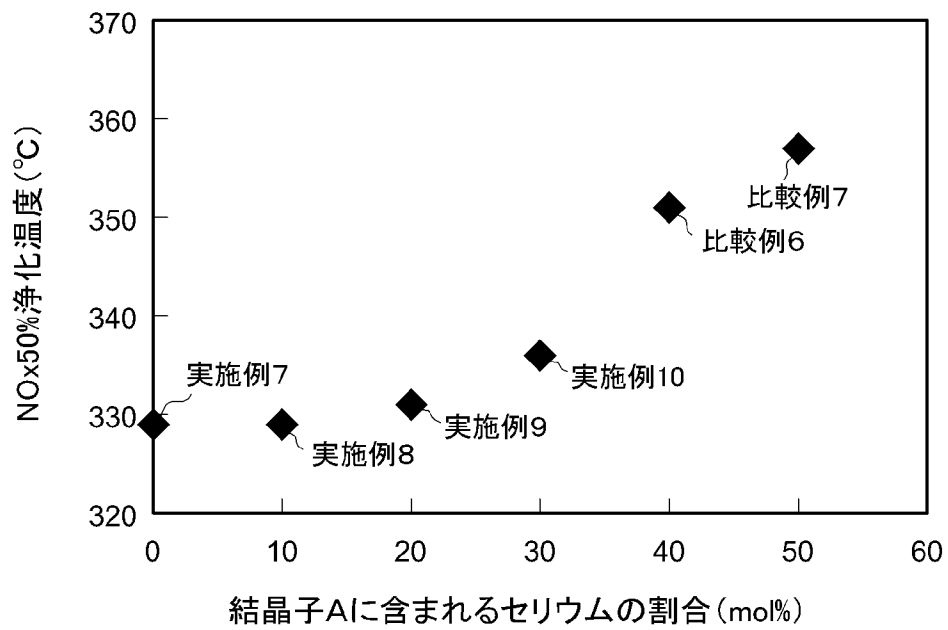
[図4]

FIG.4



[図5]

FIG.5



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/082148

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B01J23/63(2006.01)i, B01D53/86(2006.01)i, B01J35/10(2006.01)i, F01N3/10(2006.01)i, F01N3/28(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, B01D53/86, B01J35/10, F01N3/10, F01N3/28

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

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

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2011-255272 A (Mazda Motor Corp.), 22 December 2011 (22.12.2011), claims; examples & US 2011/0301026 A1 & DE 102011103370 A & CN 102266772 A	1-5
A	WO 2011/108457 A1 (Daiichi Kigenso Kagaku Kogyo Co., Ltd.), 09 September 2011 (09.09.2011), claims; examples & US 2012/0309616 A1 & EP 2543638 A1 & CN 102781840 A	1-5
A	JP 2009-106858 A (Mazda Motor Corp.), 21 May 2009 (21.05.2009), claims; paragraphs [0034] to [0043] & US 2009/0107124 A1 & EP 2055366 A1	1-5

☒ 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
29 January 2015 (29.01.15)

Date of mailing of the international search report
10 February 2015 (10.02.15)

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

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/082148

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 2008-013423 A (Daiichi Kigenso Kagaku Kogyo Co., Ltd.), 24 January 2008 (24.01.2008), claims; examples & US 2008/0009410 A1 & US 2011/0071017 A1 & EP 1872851 A2 & CN 101096012 A	1-5
P, A	JP 2014-171971 A (Cataler Corp.), 22 September 2014 (22.09.2014), claims; examples (Family: none)	1-5

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, B01D53/86(2006.01)i, B01J35/10(2006.01)i, F01N3/10(2006.01)i, F01N3/28(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, B01D53/86, B01J35/10, F01N3/10, F01N3/28

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 5 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 5 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 5 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 2011-255272 A（マツダ株式会社）2011.12.22, 特許請求の範囲, 実施例 & US 2011/0301026 A1 & DE 102011103370 A & CN 102266772 A	1-5
A	WO 2011/108457 A1（第一稀元素化学工業株式会社）2011.09.09, 請求の範囲, 実施例 & US 2012/0309616 A1 & EP 2543638 A1 & CN 102781840 A	1-5
A	JP 2009-106858 A（マツダ株式会社）2009.05.21, 特許請求の範囲, 【0034】 - 【0043】 & US 2009/0107124 A1 & EP 2055366 A1	1-5

☒ 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 9 . 0 1 . 2 0 1 5

国際調査報告の発送日

1 0 . 0 2 . 2 0 1 5

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）

後藤 政博

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

4 G

8 9 2 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
A	JP 2008-013423 A (第一希元素化学工業株式会社) 2008.01.24, 特許請求の範囲, 実施例 & US 2008/0009410 A1 & US 2011/0071017 A1 & EP 1872851 A2 & CN 101096012 A	1-5
P, A	JP 2014-171971 A (株式会社キャタラー) 2014.09.22, 特許請求の範囲, 実施例 (ファミリーなし)	1-5