(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
2018年7月5日(05.07.2018)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2018/123863 A1

(51) 国際特許分類:
B01J 23/89 (2006.01)　*C01G 45/00* (2006.01)
B01D 53/94 (2006.01)　*F01N 3/10* (2006.01)
C01G 37/00 (2006.01)

(21) 国際出願番号：　PCT/JP2017/046120

(22) 国際出願日：　2017年12月22日(22.12.2017)

(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 2016-252337　2016年12月27日(27.12.2016) JP

(71) 出願人: 国立大学法人秋田大学 (**AKITA UNIVERSITY**) [JP/JP]; 〒0108502 秋田県秋田市手形学園町１番１号 Akita (JP). 三井金属鉱業株式会社 (**MITSUI MINING & SMELTING CO.,LTD.**) [JP/JP]; 〒1418584 東京都品川区大崎１丁目１１－１ Tokyo (JP).

(72) 発明者: 加藤 純雄 (**KATO Sumio**); 〒0108502 秋田県秋田市手形学園町１番１号 国立大学法人秋田大学内 Akita (JP). 小笠原 正剛 (**OGASAWARA Masataka**); 〒0108502 秋田県秋田市手形学園町１番１号 国立大学法人秋田大学内 Akita (JP). 守屋 利春 (**MORIYA Toshiharu**); 〒3620025 埼玉県上尾市上尾下１０１３－１ 三井金属鉱業株式会社内 Saitama (JP). 岩品 克哉 (**IWASHINA Katsuya**); 〒3620025 埼玉県上尾市上尾下１０１３－１ 三井金属鉱業株式会社内 Saitama (JP). 岩倉 大典 (**IWAKURA Hironori**); 〒3620025 埼玉県上尾市上尾下１０１３－１ 三井金属鉱業株式会社内 Saitama (JP).

(74) 代理人: 特許業務法人竹内・市澤国際特許事務所 (**TAKEUCHI, ICHIZAWA & ASSOCIATES**); 〒1070052 東京都港区赤坂２丁目１９番８号 赤坂２丁目アネックス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, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, 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,

(54) **Title:** DELAFOSSITE-TYPE OXIDE FOR EXHAUST GAS PURIFICATION CATALYST, AND EXHAUST GAS PURIFICATION CATALYST USING SAME

(54) 発明の名称： 排気ガス浄化触媒用デラフォサイト型酸化物及びこれを用いた排気ガス浄化触媒

(57) **Abstract:** In relation to a Cu-based delafossite-type oxide that is effective as an exhaust gas catalyst, Cu is placed in a high catalytic activity low-valence state, whereby a novel Cu-based delafossite-type oxide is provided having higher activity than in the past. Proposed is a delafossite-type oxide for an exhaust gas purification catalyst, the delafossite-type oxide being represented by general formula ABO_2, and being characterized by including: Cu and Ag in the A site of the general formula; and two or more elements selected from the group consisting of Mn, Al, Cr, Ga, Fe, Co, Ni, In, La, Nd, Sm, Eu, Y, V, and Ti in the B site of the general formula, Ag being included in a proportion of at least 0.001 and less than 20 at.% in the A site of the general formula.

(57) 要約：排気ガス浄化触媒として有効なＣｕ系デラフォサイト型酸化物に関し、Ｃｕを触媒高活性な低価数状態にすることで、これまでよりも高活性な、新たなＣｕ系デラフォサイト型酸化物を提供する。一般式$ＡＢＯ_2$で示されるデラフォサイト型酸化物であって、前記一般式のＡサイトにＣｕ及びＡｇを含み、前記一般式のＢサイトにＭｎ、Ａｌ、Ｃｒ、Ｇａ、Ｆｅ、Ｃｏ、Ｎｉ、Ｉｎ、Ｌａ、Ｎｄ、Ｓｍ、Ｅｕ、Ｙ、Ｖ及びＴｉからなる群から選択される１種又は２種以上の元素を含み、且つ、前記一般式のＡサイト中に０．００１at.%以上２０at.%未満の割合でＡｇを含むことを特徴とする排気ガス浄化触媒用デラフォサイト型酸化物を提案する。

WO 2018/123863 A1

［続葉有］

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：

一　国際調査報告（条約第21条(3)）

明　細　書

発明の名称 ：

排気ガス浄化触媒用デラフォサイト型酸化物及びこれを用いた排気ガス浄化触媒

技術分野

[0001] 本発明は、内燃機関から排出される排気ガスを浄化するための排気ガス浄化触媒に用いるデラフォサイト型酸化物及びこれを用いた排気ガス浄化触媒に関する。

背景技術

[0002] ガソリンを燃料とする自動車等の内燃機関の排気ガス中には、炭化水素（ＨＣ）、一酸化炭素（ＣＯ）、窒素酸化物（ＮＯｘ）等の有害成分が含まれているため、それぞれの有害成分を、酸化還元反応を用いて浄化して排気する必要がある。例えば炭化水素（ＨＣ）は酸化して水と二酸化炭素に転化させ、一酸化炭素（ＣＯ）は酸化して二酸化炭素に転化させ、窒素酸化物（ＮＯｘ）は還元して窒素に転化させて浄化する必要がある。

[0003] このような内燃機関からの排気ガスを処理するための触媒（以下「排気ガス浄化触媒」と称する）として、ＣＯ、ＨＣ及びＮＯｘを酸化還元することができる三元触媒（Three way catalysts：ＴＷＣ）が用いられている。

[0004] この種の三元触媒としては、例えば高い表面積を有するアルミナ多孔質体などの耐火性酸化物多孔質体に貴金属を担持し、これを基材、例えば耐火性セラミック又は金属製ハニカム構造で出来ているモノリス型基材に担持したり、或いは、耐火性粒子に担持したりしたものが知られている。

[0005] 排気ガス浄化用触媒には、空燃比が変動する条件下でも常に高い浄化性能を発揮することが要求される。そのため、酸素吸蔵放出機能（ＯＳＣ：Oxygen Storage Capacity）を有する助触媒（「ＯＳＣ材」とも称する）を貴金属と共存させることにより、浄化性能を確保することが行われている。

セリアなどの酸化物は、その結晶格子のＣｅイオンのIII価とIV価とが可逆

的に変化することによる酸素吸蔵放出機能を有するＯＳＣ材である。このようなＯＳＣ材を貴金属と共存させることで、排気ガスの雰囲気変動を緩和することができ、浄化率を大きく向上させることができる。

[0006] 従来のＯＳＣ材すなわち酸素吸蔵放出材料は、希少な資源である貴金属が存在しないと低温での酸素吸蔵放出能力を示さないという問題を抱えていた。

そこで、貴金属を必要としない酸素吸蔵放出材料として、特異な酸素吸蔵・放出特性を有する混合層積層不整結晶構造デラフォサイト型酸化物が提案されている（特許文献１参照）。

[0007] しかしながら、これらは比較的高温での酸素吸蔵放出機能を有するものであった。そこで、貴金属の存在を必要とせず、且つ低温域から高温域まで高い酸素吸蔵放出機能を有するデラフォサイト型酸化物およびその製造方法として、特許文献２が提案されている。特許文献２には、一般式ABO_x（式中、ＡはＣｕ、Ａｇ、Ｐｄ及びＰｔからなる群から選択される少なくとも１種を表し、ＢはＡｌ、Ｃｒ、Ｇａ、Ｆｅ、Ｍｎ、Ｃｏ、Ｒｈ、Ｎｉ、Ｉｎ、Ｌａ、Ｎｄ、Ｓｍ、Ｅｕ、Ｙ及びＴｉからなる群から選択される少なくとも１種を表す）で示される３Ｒ型デラフォサイト型酸化物であることを特徴とするデラフォサイト型酸化物、及び、その製造方法として、原料粉末を所望組成の比で混合し、加圧成形した後、不活性雰囲気下で焼成する製造方法が開示されている。

[0008] 他方、デラフォサイト型酸化物に関しては、六方晶系型の２Ｈデラフォサイト型酸化物としての$CuMO_2$（Ｍ＝Ａｌ，Ｃｒ，Ｆｅ）がN_2O分解触媒として検討されている（非特許文献１参照）。

先行技術文献

非特許文献

[0009] 非特許文献1：Ｊ．ｏｆ　Ｍａｔｅｒｉａｌ　Ｓｃｉｅｎｃｅ，２７，１３５３～１３５６，１９９２年

特許文献

[0010] 特許文献1：特開２００２－２５５５４８号公報

特許文献2：特開２００８－１５６１３０号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0011] 前述のようにＣｕ系デラフォサイト型酸化物は、ＯＳＣ材として検討されていたほか、N_2O分解触媒としても検討されていた。

しかし、Ｃｕ系デラフォサイト型酸化物を三元触媒として使用してみたところ、それのみでは触媒性能として十分ではないことが明かになった。

[0012] そこで本発明は、排気ガス浄化触媒として有効なＣｕ系デラフォサイト型酸化物に関し、Ｃｕを触媒高活性な低価数状態にすることで、これまでよりも高活性な、新たなＣｕ系デラフォサイト型酸化物を提案せんとするものである。

課題を解決するための手段

[0013] 本発明は、一般式ABO_2で示されるデラフォサイト型酸化物であって、前記一般式のＡサイトにＣｕ及びＡｇを含み、前記一般式のＢサイトにＭｎ、Ａｌ、Ｃｒ、Ｇａ、Ｆｅ、Ｃｏ、Ｎｉ、Ｉｎ、Ｌａ、Ｎｄ、Ｓｍ、Ｅｕ、Ｙ、Ｖ及びＴｉからなる群から選択される１種又は２種以上の元素を含み、且つ、前記一般式のＡサイト中に０．００１at.%以上２０at.%未満の割合でＡｇを含むことを特徴とする排気ガス浄化触媒用デラフォサイト型酸化物を提案するものである。

発明の効果

[0014] Ｃｕを含有するＣｕ系デラフォサイト型酸化物は、層状構造を有しており、活性成分であるＣｕの分散状態を良好な状態で保持することができる。さらに、本発明が提案するデラフォサイト型酸化物は、ＡサイトにＣｕと、Ａサイト中に０．００１at.%以上２０at.%未満の割合でＡｇとを含ませることにより、Ｃｕを触媒高活性な低価数状態にすることができ、更に活性を高めることができる。

発明を実施するための最良の形態

[0015] 次に、本発明の実施形態の例について説明する。但し、本発明がここで説明する実施形態に限定されるものではない。

[0016] ＜本デラフォサイト型酸化物＞

本発明の実施形態の一例に係る排気ガス浄化触媒用デラフォサイト型酸化物（「本デラフォサイト型酸化物」と称する）は、一般式ABO_2で示されるデラフォサイト型酸化物であり、前記一般式のＡサイトにＣｕ及びＡｇを含み、前記一般式のＢサイトにＭｎ、Ａｌ、Ｃｒ、Ｇａ、Ｆｅ、Ｃｏ、Ｎｉ、Ｉｎ、Ｌａ、Ｎｄ、Ｓｍ、Ｅｕ、Ｙ、Ｖ及びＴｉからなる群から選択される１種又は２種以上の元素を含むものである。

[0017] デラフォサイト型酸化物であるかどうかは、Ｘ線回折分析（ＸＲＤ）でピークを同定することで確認することができる。

本デラフォサイト型酸化物は、デラフォサイト単相のみからなるものであっても、デラフォサイトの主相に加えて他元素からなる副生成相との混相からなるものであってもよい。

[0018] 本デラフォサイト型酸化物は、ＡサイトにＣｕ及びＡｇを含んでいる。当該Ａサイトに活性成分であるＣｕを含むことで、デラフォサイト型酸化物に触媒活性を付与することができる。しかも、層状構造を呈するデラフォサイト型酸化物においては、Ｃｕの分散状態を良好な状態で保持することができる。さらに、Ａサイトに所定割合でＡｇを含むことにより、Ｃｕを触媒高活性な低価数状態にすることができ、従来困難であったNO_x浄化性能に優れた三元触媒とすることができる。なお、低価数状態かどうかは、例えば水素ＴＰＲ測定や、Ｘ線光電子分光法（ＸＰＳ）により確認することができる。

本来ＡｇとＣｕとは相性が悪く、互いに分散し難いものである。しかし、層状構造を呈するデラフォサイト型酸化物のＡサイトにおいては、ＣｕとＡｇは均一に分散した状態となり、Ｃｕに対してＡｇの作用が影響して、ＡｇによりＣｕの還元温度を低くすることができるものと推定することができる。

[0019] Ａサイトにおける Ｃｕの含有量は、Ａサイトを構成する元素の合計含有量中８０at.％以上であるのが好ましい。

Ａサイトにおける Ｃｕの含有量が８０at.％以上であれば、特にＮＯｘ浄化性能に優れた三元触媒として用いることができる。他方、Ａサイトが全てＣｕであれば、Ｃｕは触媒低活性な高価数状態になる可能性がある。

かかる観点から、Ａサイトにおける Ｃｕの含有量は、Ａサイトを構成する元素の合計含有量中８０at.％以上であるのが好ましく、中でも９０at.％以上或いは９９．９９９at.％未満、その中でも９５at.％以上或いは９９．９at.％以下、その中でも９５at.％以上或いは９９at.％以下であるのがさらに好ましい。

[0020] Ａサイトにおける Ａｇの含有量は、０．００１at.％以上２０at.％未満であるのが好ましい。

Ａｇの含有量が０．００１at.％以上であれば、Ｃｕが触媒高活性な低価数状態になることで、ＣＯ－ＮＯ反応性が向上しＣＯとＮＯの浄化性能を高めることができる。他方、Ａｇの含有量が２０at.％未満であれば、デラフォサイト型酸化物の層状構造が維持されやすくなる。

かかる観点から、Ａサイトにおける Ａｇの含有量は、０．００１at.％以上２０at.％未満であるのが好ましく、中でも０．００１at.％以上或いは１０at.％以下、その中でも０．１at.％以上或いは５at.％以下、その中でも０．５at.％以上或いは３at.％以下、その中でもさらに１at.％以上或いは２at.％以下であるのがさらに好ましい。

[0021] Ａサイトにおいては、Ｃｕ及びＡｇの含有量が上記範囲内であれば、Ｃｕ及びＡｇ以外の元素が含有されていてもよい。この際、Ｃｕ及びＡｇ以外の元素としては、例えばＰｄ及びＰｔから選択される１種又は２種以上の元素を挙げることができる。

[0022] 他方、本デラフォサイト型酸化物における Ｂサイトは、Ｂサイトの形式価数が３価となるように、Ｍｎ、Ａｌ、Ｃｒ、Ｇａ、Ｆｅ、Ｃｏ、Ｎｉ、Ｉｎ、Ｌａ、Ｎｄ、Ｓｍ、Ｅｕ、Ｙ、Ｖ及びＴｉからなる群から選択される１種

又は２種以上の元素から構成されていればよい。

中でも、Ｂサイトは、Ｍｎ、Ａｌ、Ｃｒ及びＧａからなる群から選択される１種又は２種以上の元素から構成されていれば、ＡサイトのＣｕが１価の状態で安定となり、触媒活性が低い２価になり難いため、好ましい。

[0023] また、ＢサイトにＭｎのみを含むか、或いは、Ｍｎと、Ａｌ、Ｃｒ及びＧａからなる群から選択される１種又は２種以上の元素とを含むのが好ましい。このように、ＢサイトにＭｎを含むことで、触媒活性をより高めることができる。この効果は、結晶構造の歪の影響すなわちヤーンテラー効果によるものと推定することができる。

この際、Ｂサイト中のＭｎの含有量と、Ａｌ、Ｃｒ及びＧａの合計含有量（Ａｌ＋Ｃｒ＋Ｇａ）の原子比率が、Ｍｎ：Ａｌ＋Ｃｒ＋Ｇａ＝１０：９０～９０：１０であるのが好ましく、中でも３０：７０～９０：１０、その中でも４０：６０～９０：１０であることが好ましい。特に、ＨＣ及びＮＯの安定した浄化性能を向上させる観点から、５０：５０～９０：１０であるのが好ましく、５０：５０～８０：２０であるのがさらに好ましい。なお、上述の安定した浄化性能とは、例えば４００℃における排ガス浄化率（η４００）（％）により示される。

[0024]（平均粒子径）

本デラフォサイト型酸化物の平均粒子径（Ｄ５０）は０．１μｍ～６０μｍであるのが好ましい。

本デラフォサイト型酸化物の平均粒子径（Ｄ５０）が０．１μｍ以上であれば、後述する基材と触媒層との剥離強度を維持しつつ、耐熱性を維持できるから好ましい。他方、本デラフォサイト型酸化物の平均粒子径（Ｄ５０）が６０μｍ以下であれば、剥離強度を維持しつつガス接触性を高めることができるから好ましい。

かかる観点から、本デラフォサイト型酸化物の平均粒子径（Ｄ５０）は０．１μｍ～６０μｍであるのが好ましく、中でも４μｍ以上或いは５０μｍ以下であるのがさらに好ましい。

なお、上記平均粒子径（Ｄ５０）は、レーザー回折散乱式粒度分布測定法により測定して得られる体積基準粒度分布によるＤ５０である。後述するＤ５０も同様である。

[0025]（本デラフォサイト型酸化物の合成）

本デラフォサイト型酸化物を得るには、液相反応法及び固相反応法のいずれの方法も採用可能である。

但し、液相反応法によれば、固相反応法よりも低温焼成で合成でき、均一に微粒化することができ、比表面積を高くすることができる点で、より好ましい。

[0026] 例えば、液相反応法の１つである共沈法では、出発原料として硝酸塩、硫酸塩或いは酢酸塩を用いて、所望の組成になるように秤量し、沈殿材として水酸化ナトリウム水溶液などを用いて、前記出発原料の硝酸塩、硫酸塩或いは酢酸塩溶液に滴下して沈殿物を共沈させる。次に、当該沈殿物を濾過、洗浄、乾燥した後、窒素雰囲気又は大気雰囲気で８００～１２００℃の温度で１時間～４８時間焼成するのが好ましい。但し、この方法に限定するものではない。

[0027]＜本触媒＞

本発明の実施形態の一例に係る排気ガス浄化触媒（「本触媒」と称する）は、前記本デラフォサイト型酸化物と、無機多孔質材料とを含む排気ガス浄化触媒組成物であるのが好ましい。

[0028] 本触媒において、本デラフォサイト型酸化物と無機多孔質材料とは、それぞれ独立した混合状態の関係で存在しているのが好ましい。

[0029] 本デラフォサイト型酸化物と無機多孔質材料とを含むことにより、本デラフォサイト型酸化物を単独で用いた場合に比べて、触媒活性点を多くすることができ、排気ガス浄化性能を高めることができる。

[0030] 本触媒は、本デラフォサイト型酸化物と無機多孔質材料とを含んでいれば、必要に応じて他の材料を含んでいてもよい。例えばＯＳＣ材、安定剤、バインダ、貴金属、その他の添加成分を挙げることができる。

[0031] 本触媒において、本デラフォサイト型酸化物と前記無機多孔質材料の含有量（質量）比率は１０：９０～７０：３０であるのが好ましい。

本デラフォサイト型酸化物と前記無機多孔質材料の合計含有量（質量）のうち本デラフォサイト型酸化物比率が１０％以上であれば、活性点であるＣｕが触媒中に十分存在するため好ましく、他方、当該比率が７０％以下であれば、排ガスとの接触確率が高い状態で維持できるため好ましい。

かかる観点から、前記デラフォサイト型酸化物と前記無機多孔質材料の含有量（質量）比率は１０：９０～７０：３０であるのが好ましく、中でも１５：８５～７０：３０であるのがさらに好ましく、その中でも１５：８５～６０：４０、さらにその中でも２０：８０～５０：５０であるのがさらに好ましく、中でも前記デラフォサイト型酸化物よりも前記無機多孔質材料の含有量が多い方が特に好ましい。

[0032] 本触媒において、本デラフォサイト型酸化物の平均粒子径（Ｄ５０）と、前記無機多孔質材料の平均粒子径（Ｄ５０）の比率は１０：９０～８５：１５であるのが好ましく、中でも１０：９０～７５：２５、その中でも１５：８５～６０：４０、さらにその中でも１５：８５～５０：５０であるのがさらに好ましい。

前記デラフォサイト型酸化物の平均粒子径（Ｄ５０）と、前記無機多孔質材料の平均粒子径（Ｄ５０）の比率が上記範囲内であれば、デラフォサイト型酸化物と無機多孔質材料とは、互いに何れかに担持される関係にはなく、それぞれ独立した混合状態の関係で存在し、排ガスとの接触確率が高い状態で維持できるため好ましい。特に、デラフォサイト型酸化物の平均粒子径（Ｄ５０）の方が前記無機多孔質材料の平均粒子径（Ｄ５０）よりも小さい方が、デラフォサイト型酸化物が前記無機多孔質材料中に高分散に分布するため、ガス拡散性の観点からより好ましい。

[0033] ＜本無機多孔質材料＞

本触媒における無機多孔質材料（「本無機多孔質材料」と称する）は、本デラフォサイト型酸化物を担持するためのものではなく、本触媒における有

効触媒活性点を増やすためのものである。

[0034] 本無機多孔質材料としては、例えばケイ素、ジルコニウム、アルミニウムおよびチタン化合物から成る群から選択される化合物の多孔質粒子を挙げることができる。より具体的には、例えばアルミナ、シリカ、シリカ－アルミナ、アルミノ－シリケート類、アルミナ－ジルコニア、アルミナ－クロミア、アルミナ－セリアおよびシリカ－ジルコニア－アルミナから選択される化合物からなる多孔質粒子を挙げることができる。なお、後述するＯＳＣ材として列挙された材料を無機多孔質材として用いることもできる。

[0035] このうちアルミナとしては、γ，δ，θもしくはαアルミナを挙げることができる。中でも、γ、δもしくはθアルミナを用いるのが好ましい。なお、アルミナについては、耐熱性を上げるため、微量のＬａを含むこともできる。

上記アルミナにアルカリ土類金属酸化物、二酸化珪素、二酸化ジルコニウム、希土類の酸化物又はＣｒ、Ｍｎ、Ｆｅ、Ｃｏ、Ｎｉ、Ｃｕ、Ａｇ等の遷移金属の酸化物を修飾させたものも好ましい。

[0036] 本無機多孔質材料は、粒度の異なる２種類以上の無機多孔質材料を含んでいてもよいし、また、異なる材質からなる２種類以上の無機多孔質材料を含んでいてもよい。

[0037] （平均粒子径）

本無機多孔質材料の平均粒子径（Ｄ５０）は１μｍ～６０μｍであるのが好ましい。

本無機多孔質材料の平均粒子径（Ｄ５０）が１μｍ以上であれば、剥離強度を維持できるから好ましい。他方、本無機多孔質材料の平均粒子径（Ｄ５０）が６０μｍ以下であれば、剥離強度を維持しつつデラフォサイト型酸化物を高分散に分布させることができるから好ましい。

かかる観点から、本無機多孔質材料の平均粒子径（Ｄ５０）は１μｍ～６０μｍであるのが好ましく、中でも７μｍより大きく或いは４５μｍ以下、その中でも特に１０μｍ以上或いは４０μｍ以下であるのが好ましい。

[0038] （比表面積）

本無機多孔質材料の比表面積は７０～１５０m^2／ｇであるのが好ましい。

本無機多孔質材料の比表面積が７０m^2／ｇ以上であれば、デラフォサイト型酸化物を高分散に分布させることができるから好ましく、他方、１５０m^2／ｇ以下であれば、耐熱性を維持できるから好ましい。

かかる観点から、本無機多孔質材料の比表面積は７０～１５０m^2／ｇであるのが好ましく、中でも７５m^2／ｇ以上或いは１４０m^2／ｇ以下であるのがさらに好ましく、中でも８０m^2／ｇ以上或いは１３０m^2／ｇ以下であるのがさらに好ましい。

[0039] ＜その他の含有材料＞

上述のように、本触媒は、本デラフォサイト型酸化物及び本無機多孔質材料を含んでいれば、必要に応じて他の材料を含んでいてもよい。例えばＯＳＣ材、バインダ、安定剤、貴金属、その他の添加成分を挙げることができる。

[0040] （ＯＳＣ材）

ＯＳＣ材、すなわち、酸素吸蔵放出機能を有する助触媒としては、例えばセリウム酸化物、ジルコニウム酸化物、セリウム・ジルコニウム複合酸化物などを挙げることができる。

[0041] （バインダ）

バインダとしては、無機系バインダ、例えばアルミナゾル、シリカゾル、ジルコニアゾル等の水溶性溶液を使用することができる。これらは、焼成すると無機酸化物の形態をとることができる。

[0042] （安定剤）

安定剤としては、例えばアルカリ土類金属やアルカリ金属を挙げることができる。中でも、マグネシウム、バリウム、カルシウムおよびストロンチウム、好適にはストロンチウムおよびバリウムから成る群から選択される金属のうちの一種又は二種以上を選択可能である。

[0043] （貴金属）

本触媒は、貴金属を含まなくても、排気ガス浄化触媒、特にガソリンを燃料とする自動車等の内燃機関用の三元触媒として有用である。但し、貴金属を含んでいてもよい。

その場合、貴金属としては、例えばパラジウム（Ｐｄ）、白金（Ｐｔ）、ロジウム（Ｒｈ）を挙げることができ、これらのうちの一種又は二種以上を組み合わせて使用することができる。

[0044] ＜本触媒の製造方法＞

本触媒の形態は、粉状であっても、塊状であっても、層状すなわち基材上に形成された触媒層の状態であってもよい。

ここでは、基材上に触媒層として担持されるように形成する製造方法について説明する。

[0045] 先ず、本デラフォサイト型酸化物からなる粉体と、本無機多孔質材料からなる粉体と、水と、必要に応じて他の材料例えば、ＯＳＣ材、バインダ、安定剤などとを混合及び撹拌してスラリー状の触媒組成物を得、この触媒組成物を、基材に担持させることで本触媒を作製することができる。

[0046] 具体的には、例えば本デラフォサイト型酸化物からなる粉体と、本無機多孔質材料からなる粉体と、水と、必要に応じて他の材料例えば、ＯＳＣ材、バインダ、安定剤などとを混合し、ボールミリングなどでスラリーを作製し、このスラリーを基材に塗布、乾燥、焼成するなどして触媒層を形成することができる。

また、本デラフォサイト型酸化物からなる粉体と、本無機多孔質材料からなる粉体と、水と、必要に応じて他の材料例えば、ＯＳＣ材、バインダ、安定剤などとを混合し、ボールミリングなどでスラリーを作製し、次に、このスラリー中に基材を浸漬し、これを引き上げて焼成して、基材表面に触媒層を形成することもできる。

ただし、本触媒を製造するための方法は公知のあらゆる方法を採用することが可能であり、上記例に限定するものではない。

[0047] （基材）

上記基材の材質としては、セラミックス等の耐火性材料や金属材料を挙げることができる。

セラミック製基材の材質としては、耐火性セラミック材料、例えばコージライト、コージライト－アルファアルミナ、窒化ケイ素、ジルコンムライト、スポジュメン、アルミナ－シリカマグネシア、ケイ酸ジルコン、シリマナイト（ｓｉｌｌｉｍａｎｉｔｅ）、ケイ酸マグネシウム、ジルコン、ペタライト（ｐｅｔａｌｉｔｅ）、アルファアルミナおよびアルミノシリケート類などを挙げることができる。

金属製基材の材質としては、耐火性金属、例えばステンレス鋼または鉄を基とする他の適切な耐食性合金などを挙げることができる。

[0048] 基材の形状は、ハニカム状、フィルター状、ペレット状、球状を挙げることができる。

[0049] ハニカム形状の基材を用いる場合、例えば基材内部を気体が流通するように、基材内部に平行で微細な気体流通路、すなわちチャンネルを多数有するモノリス型基材を使用することができる。この際、モノリス型基材の各チャンネル内壁表面に、触媒組成物をウォッシュコートなどによってコートして触媒層を形成することができる。

[0050] （触媒層）

触媒層は、基材上に一層或いは二層以上積層してもよいし、また、排気ガスが流通する際の上流側と下流側とで異なる触媒層を形成してもよい。

[0051] ＜語句の説明＞

本明細書において「Ｘ～Ｙ」（Ｘ，Ｙは任意の数字）と表現する場合、特にことわらない限り「Ｘ以上Ｙ以下」の意と共に、「好ましくはＸより大きい」或いは「好ましくはＹより小さい」の意も包含する。

また、「Ｘ以上」（Ｘは任意の数字）或いは「Ｙ以下」（Ｙは任意の数字）と表現した場合、「Ｘより大きいことが好ましい」或いは「Ｙ未満であることが好ましい」旨の意図も包含する。

実施例

[0052] 次に、実施例に基づいて本発明について説明する。但し、本発明が実施例に限定されるものではない。

[0053] ＜実施例１＞

Ｃｕメタル換算で５４．２質量部に相当する硝酸銅三水和物と、Ａｇメタル換算で０．９質量部に相当する硝酸銀と、Ｃｒメタル換算で４４．８質量部に相当する硝酸クロム九水和物を純水に加え十分に撹拌して、１ｍｏｌ／Ｌの透明な硝酸塩溶液を得た。この透明な硝酸塩溶液中に、１ｍｏｌ／Ｌ水酸化ナトリウム（ＮａＯＨ）溶液を滴下して沈殿物を得た。

得られた沈殿物を常温で２４時間熟成させた後、十分に水洗し、濾過し、１２０℃で乾燥させて前駆体を得た。そしてこの前駆体を空気雰囲気で９００℃、１２時間焼成してＣｕＡｇ系デラフォサイト型酸化物粉末（$Cu_{0.99}Ag_{0.01}CrO_2$）を得た。

[0054] 次に、θアルミナ（Al_2O_3）粒子粉末（Ｄ５０＝１２．４μｍ、ＢＥＴ比表面積＝１０５m^2/g）を用意し、得られたＣｕＡｇ系デラフォサイト型酸化物とθアルミナ（Al_2O_3）粒子粉末との合計量に対するＣｕの含有量が５．２質量％になるように、ＣｕＡｇ系デラフォサイト型酸化物粉末１１．１質量部と、θアルミナ（Al_2O_3）粒子粉末８０．４質量部と、ジルコニアバインダ８．５質量部とを、水に加えて、２時間プロペラ撹拌してスラリーを作製した。

次に、ステンレス製のハニカム基材（サイズ　φ４０×６０ｍｍ）を前記スラリー中に浸漬し、引き上げて過剰なスラリーを吹き払った後、９０℃で１０分間乾燥させ、５００℃で１．５時間焼成して触媒層を形成し、排気ガス浄化用触媒（サンプル）を得た。

[0055] ＜実施例２＞

Ｃｕメタル換算で５２．９質量部に相当する硝酸銅三水和物と、Ａｇメタル換算で０．９質量部に相当する硝酸銀と、Ｍｎメタル換算で４６．２質量部に相当する硝酸マンガンを純水に加え十分に撹拌して、１ｍｏｌ／Ｌの透明な硝酸塩溶液を得た。この透明な硝酸塩溶液中に、１ｍｏｌ／Ｌ水酸化ナ

トリウム（ＮａＯＨ）溶液を滴下して沈殿物を得た。

得られた沈殿物を常温で２４時間熟成させた後、十分に水洗し、濾過し、１２０℃で乾燥させて前駆体を得た。そしてこの前駆体を窒素雰囲気で８５０℃、１２時間焼成してＣｕＡｇ系デラフォサイト型酸化物粉末（$Cu_{0.99}Ag_{0.01}MnO_2$）を得た。

このようにして得られたＣｕＡｇ系デラフォサイト型酸化物粉末を用いて、実施例１と同様に排気ガス浄化触媒（サンプル）を得た。

[0056] ＜実施例３＞

Ｃｕメタル換算で５３．５質量部に相当する硝酸銅三水和物と、Ａｇメタル換算で１．９質量部に相当する硝酸銀と、Ｃｒメタル換算で４４．７質量部に相当する硝酸クロム九水和物を純水に加え十分に撹拌して、１ｍｏｌ／Ｌの透明な硝酸塩溶液を得た。この透明な硝酸塩溶液中に、１ｍｏｌ／Ｌ水酸化ナトリウム（ＮａＯＨ）溶液を滴下して沈殿物を得た。

得られた沈殿物を常温で２４時間熟成させた後、十分に水洗し、濾過し、１２０℃で乾燥させて前駆体を得た。そしてこの前駆体を空気雰囲気で９００℃、１２時間焼成してＣｕＡｇ系デラフォサイト型酸化物粉末（$Cu_{0.98}Ag_{0.02}CrO_2$）を得た。

このようにして得られたＣｕＡｇ系デラフォサイト型酸化物粉末を用いて、実施例１と同様に排気ガス浄化触媒（サンプル）を得た。

[0057] ＜実施例４＞

Ｃｕメタル換算で５０．５質量部に相当する硝酸銅三水和物と、Ａｇメタル換算で５．５質量部に相当する硝酸銀と、Ｃｒメタル換算で４４．０質量部に相当する硝酸クロム九水和物を純水に加え十分に撹拌して、１ｍｏｌ／Ｌの透明な硝酸塩溶液を得た。この透明な硝酸塩溶液中に、１ｍｏｌ／Ｌ水酸化ナトリウム（ＮａＯＨ）溶液を滴下して沈殿物を得た。

得られた沈殿物を常温で２４時間熟成させた後、十分に水洗し、濾過し、１２０℃で乾燥させて前駆体を得た。そしてこの前駆体を空気雰囲気で９００℃、１２時間焼成してＣｕＡｇ系デラフォサイト型酸化物粉末（$Cu_{0.94}$

$Ag_{0.06}CrO_2$）を得た。

このようにして得られたＣｕＡｇ系デラフォサイト型酸化物粉末を用いて、実施例１と同様に排気ガス浄化触媒（サンプル）を得た。

[0058] ＜実施例５＞

Ｃｕメタル換算で４７．７質量部に相当する硝酸銅三水和物と、Ａｇメタル換算で９質量部に相当する硝酸銀と、Ｃｒメタル換算で４１．８質量部に相当する硝酸クロム九水和物を純水に加え十分に撹拌して、１ｍｏｌ／Ｌの透明な硝酸塩溶液を得た。この透明な硝酸塩溶液中に、１ｍｏｌ／Ｌ水酸化ナトリウム（ＮａＯＨ）溶液を滴下して沈殿物を得た。

得られた沈殿物を常温で２４時間熟成させた後、十分に水洗し、濾過し、１２０℃で乾燥させて前駆体を得た。そしてこの前駆体を空気雰囲気で９００℃、１２時間焼成してＣｕＡｇ系デラフォサイト型酸化物粉末（$Cu_{0.9}Ag_{0.1}CrO_2$）を得た。

このようにして得られたＣｕＡｇ系デラフォサイト型酸化物粉末を用いて、実施例１と同様に排気ガス浄化触媒（サンプル）を得た。

[0059] ＜実施例６＞

Ｃｕメタル換算で６５．２質量部に相当する硝酸銅三水和物と、Ａｇメタル換算で１．１質量部に相当する硝酸銀と、ＡｌメタＡｌ換算で２２．４質量部に相当する硝酸アルミニウム九水和物と、Ｍｎメタル換算で１１．４質量部に相当する硝酸マンガン六水和物を純水に加え十分に撹拌して、１ｍｏｌ／Ｌの透明な硝酸塩溶液を得た。この透明な硝酸塩溶液中に、１ｍｏｌ／Ｌ水酸化ナトリウム（ＮａＯＨ）溶液を滴下して沈殿物を得た。

得られた沈殿物を常温で２４時間熟成させた後、十分に水洗し、濾過し、１２０℃で乾燥させて前駆体を得た。そしてこの前駆体を窒素雰囲気で８５０℃、１２時間焼成してＣｕＡｇ系デラフォサイト型酸化物粉末（$Cu_{0.99}Ag_{0.01}Al_{0.8}Mn_{0.2}O_2$）を得た。

このようにして得られたＣｕＡｇ系デラフォサイト型酸化物粉末を用いて、実施例１と同様に排気ガス浄化触媒（サンプル）を得た。

[0060] ＜実施例７＞

Ｃｕメタル換算で５４．０質量部に相当する硝酸銅三水和物と、Ａｇメタル換算で０．９質量部に相当する硝酸銀と、Ｃｒメタル換算で３５．７質量部に相当する硝酸クロム九水和物と、Ｍｎメタル換算で９．４質量部に相当する硝酸マンガン六水和物を純水に加え十分に撹拌して、１ｍｏｌ／Ｌの透明な硝酸塩溶液を得た。この透明な硝酸塩溶液中に、１ｍｏｌ／Ｌ水酸化ナトリウム（ＮａＯＨ）溶液を滴下して沈殿物を得た。

得られた沈殿物を常温で２４時間熟成させた後、十分に水洗し、濾過し、１２０℃で乾燥させて前駆体を得た。そしてこの前駆体を窒素雰囲気で９００℃、１２時間焼成してＣｕＡｇ系デラフォサイト型酸化物粉末（$Cu_{0.99}Ag_{0.01}Cr_{0.8}Mn_{0.2}O_2$）を得た。

このようにして得られたＣｕＡｇ系デラフォサイト型酸化物粉末を用いて、実施例１と同様に排気ガス浄化触媒（サンプル）を得た。

[0061] ＜実施例８＞

Ｃｕメタル換算で５３．６質量部に相当する硝酸銅三水和物と、Ａｇメタル換算で０．９質量部に相当する硝酸銀と、Ｃｒメタル換算で２２．１質量部に相当する硝酸クロム九水和物と、Ｍｎメタル換算で２３．４質量部に相当する硝酸マンガン六水和物を純水に加え十分に撹拌して、１ｍｏｌ／Ｌの透明な硝酸塩溶液を得た。この透明な硝酸塩溶液中に、１ｍｏｌ／Ｌ水酸化ナトリウム（ＮａＯＨ）溶液を滴下して沈殿物を得た。

得られた沈殿物を常温で２４時間熟成させた後、十分に水洗し、濾過し、１２０℃で乾燥させて前駆体を得た。そしてこの前駆体を窒素雰囲気で９００℃、１２時間焼成してＣｕＡｇ系デラフォサイト型酸化物粉末（$Cu_{0.99}Ag_{0.01}Cr_{0.5}Mn_{0.5}O_2$）を得た。

このようにして得られたＣｕＡｇ系デラフォサイト型酸化物粉末を用いて、実施例１と同様に排気ガス浄化触媒（サンプル）を得た。

[0062] ＜実施例９＞

Ｃｕメタル換算で５３．２質量部に相当する硝酸銅三水和物と、Ａｇメタ

ル換算で０．９質量部に相当する硝酸銀と、Ｃｒメタル換算で８．８質量部に相当する硝酸クロム九水和物と、Ｍｎメタル換算で３７．１質量部に相当する硝酸マンガン六水和物を純水に加え十分に撹拌して、１ｍｏｌ／Ｌの透明な硝酸塩溶液を得た。この透明な硝酸塩溶液中に、１ｍｏｌ／Ｌ水酸化ナトリウム（ＮａＯＨ）溶液を滴下して沈殿物を得た。

得られた沈殿物を常温で２４時間熟成させた後、十分に水洗し、濾過し、１２０℃で乾燥させて前駆体を得た。そしてこの前駆体を窒素雰囲気で９００℃、１２時間焼成してＣｕＡｇ系デラフォサイト型酸化物粉末（$Cu_{0.99}Ag_{0.01}Cr_{0.2}Mn_{0.8}O_2$）を得た。

このようにして得られたＣｕＡｇ系デラフォサイト型酸化物粉末を用いて、実施例１と同様に排気ガス浄化触媒（サンプル）を得た。

[0063] なお、Ｘ線回折装置（Ｒｉｇａｋｕ社製、Ｍｉｎｉ　Ｆｌｅｘ　６００、ターゲット：Ｃｕ、加速電圧４０ｋＶ）を用いて、実施例１～９で用いたＡｇＣｕ系デラフォサイト型酸化物粉末のピークパターンを測定した結果、３Ｒ型デラフォサイト型酸化物の結晶構造が得られたことが確認された。

また、実施例１～９で得られた排気ガス浄化触媒（サンプル）を電子顕微鏡観察した結果、デラフォサイト型酸化物粒子と無機多孔質粒子は、互いに何れかに担持される関係にはなく、それぞれ独立した混合状態の関係で存在していることが確認された。

[0064] ＜比較例１＞

Ｃｕメタル換算で５５．０質量部に相当する硝酸銅三水和物と、Ｃｒメタル換算で４５．０質量部に相当する硝酸クロム九水和物とを純水に加え十分に撹拌して、１ｍｏＬ／Ｌの透明な硝酸塩溶液を得た。この透明な硝酸塩溶液中に、１ｍｏＬ／Ｌ水酸化ナトリウム（ＮａＯＨ）溶液を滴下して沈殿物を得た。

得られた沈殿物を常温で２４時間熟成させた後、十分に水洗し、濾過し、１２０℃で乾燥させて前駆体を得た。そしてこの前駆体を窒素雰囲気で９００℃、１２時間焼成してＣｕＣｒ酸化物粉末（$CuCrO_2$）を得た。

このようにして得られたＣｕＣｒ酸化物粉末を用いて、実施例１と同様に排気ガス浄化触媒（サンプル）を得た。

[0065] ＜比較例２＞

Ｃｕメタル換算で４０．９質量部に相当する硝酸銅三水和物と、Ａｇメタル換算で１７．３質量部に相当する硝酸銀と、Ｃｒメタル換算で３５．７質量部に相当する硝酸クロム九水和物とを純水に加え十分に撹拌して、１ｍｏｌ／Ｌの透明な硝酸塩溶液を得た。この透明な硝酸塩溶液中に、１ｍｏｌ／Ｌ水酸化ナトリウム（ＮａＯＨ）溶液を滴下して沈殿物を得た。

得られた沈殿物を常温で２４時間熟成させた後、十分に水洗し、濾過し、１２０℃で乾燥させて前駆体を得た。そしてこの前駆体を空気雰囲気で９００℃、１２時間焼成してＣｕＡｇ系酸化物粉末（$Cu_{0.8}Ag_{0.2}CrO_2$）を得た。

このようにして得られたＣｕＡｇ系酸化物粉末を用いて、実施例１と同様に排気ガス浄化触媒（サンプル）を得た。

[0066] ＜Ｃｕ及びＡｇ含有量の測定＞

実施例・比較例で得た排気ガス浄化触媒（サンプル）について、蛍光Ｘ線分析装置（Ｒｉｇａｋｕ社製，ＺＳＸ　Ｐｒｉｍｕｓ ＩＩ）を用いて、検量線法を用いてＣｕの含有量及びＡｇ含有量を測定した。

得られたＣｕ含有量及びＡｇ含有量をデラフォサイト型酸化物と無機多孔質材料の合計含有量に対する質量割合として表１及び表２に示した。

[0067] ＜平均粒子径の測定＞

実施例・比較例で得た排気ガス浄化触媒（サンプル）について、レーザー回折・散乱式粒度径分布を用いて、デラフォサイト酸化物及びアルミナの平均粒子径（Ｄ５０）を測定し、表１及び表２に示した。

レーザー回折粒子径分布測定装置用自動試料供給機（日機装株式会社製「Ｍｉｃｒｏｔｏｒａｃ　ＳＤＣ」）を用い、サンプル（粉体）を水溶性溶媒に投入し、５０％の流速中、３０Ｗの超音波を３６０秒間照射した後、日機装株式会社製レーザー回折粒度分布測定機「ＭＴ３０００ＩＩ」を用いて粒

度分布を測定し、得られた体積基準粒度分布のチャートからＤ５０を測定した。この際、測定条件は、粒子屈折率１．５、粒子形状真球形、溶媒屈折率１．３、セットゼロ３０秒、測定時間３０秒、２回測定の平均値として求めた。

[0068] ＜排ガス浄化性能試験＞

実施例及び比較例で得られた各々の排気ガス浄化用触媒（サンプル）を、耐久処理（Ａｇｅｄ）した後、触媒活性を以下のようにして評価した。なお、耐久条件は、大気雰囲気中で９５０℃で４時間とした。

[0069] 触媒評価装置（ＨＯＲＩＢＡ社製、ＳＩＧＵ－１０００型）を用い、反応炉部に排気ガス浄化触媒（サンプル）をセットし、ＣＯ：１．４％、ＮＯ：１５００ｐｐｍ、C_3H_6：５００ｐｐｍＣ、O_2：０．７％、残余N_2から成るから成るように反応炉部に流通させ、１００～６００℃における出口ガス成分を自動車排ガス測定装置（ＨＯＲＩＢＡ社製、ＭＥＸＡ－７１００型）を用いて測定した。得られたライトオフ性能評価結果より、モデルガスが５０％浄化される温度（Ｔ５０）（℃）及び４００℃におけるモデルガスの浄化率（η４００）（％）を求め、その結果を表３及び表４に示した。

[0070] [表1]

No	デラフォサイト種	Aサイト中のAg (at.%)	(デラフォサイト+無機多孔質材料)中のCu（質量%）	(デラフォサイト+無機多孔質材料)中のAg（質量%）	デラフォサイトの平均粒子径 (D50／μm)	無機多孔質材料	無機多孔質材料の平均粒径 (D50／μm)
比較例1	$CuCrO_2$	0	5.2	0.00	3.2	θアルミナ	12.4
比較例2	$Cu_{0.8}Ag_{0.2}CrO_2$	20	5.2	2.20	15.3	θアルミナ	12.4
実施例1	$Cu_{0.99}Ag_{0.01}CrO_2$	1	5.2	0.09	11.1	θアルミナ	12.4
実施例2	$Cu_{0.99}Ag_{0.01}MnO_2$	1	5.2	0.09	40.0	θアルミナ	12.4
実施例3	$Cu_{0.98}Ag_{0.02}CrO_2$	2	5.2	0.18	12.0	θアルミナ	12.4
実施例4	$Cu_{0.94}Ag_{0.06}CrO_2$	6	5.2	0.56	12.7	θアルミナ	12.4
実施例5	$Cu_{0.9}Ag_{0.1}CrO_2$	10	5.2	0.98	9.3	θアルミナ	12.4

[0071]

[表2]

No	デラフォサイト種	Aサイト中のAg (at.%)	(デラフォサイト+無機多孔質材料)中のCu（質量%）	(デラフォサイト+無機多孔質材料)中のAg（質量%）	デラフォサイトの平均粒子径 (D50／μm)	無機多孔質材料	無機多孔質材料の平均粒径 (D50／μm)
実施例1	$Cu_{0.99}Ag_{0.01}CrO_2$	1	5.2	0.09	11.1	θアルミナ	12.4
実施例2	$Cu_{0.99}Ag_{0.01}MnO_2$	1	5.2	0.09	40.0	θアルミナ	12.4
実施例6	$Cu_{0.99}Ag_{0.01}Al_{0.8}Mn_{0.2}O_2$	1	5.2	0.09	45.1	θアルミナ	12.4
実施例7	$Cu_{0.99}Ag_{0.01}Cr_{0.8}Mn_{0.2}O_2$	1	5.2	0.09	4.5	θアルミナ	12.4
実施例8	$Cu_{0.99}Ag_{0.01}Cr_{0.5}Mn_{0.5}O_2$	1	5.2	0.09	21.7	θアルミナ	12.4
実施例9	$Cu_{0.99}Ag_{0.01}Cr_{0.2}Mn_{0.8}O_2$	1	5.2	0.09	26.3	θアルミナ	12.4

[0072] [表3]

No	デラフォサイト種	T50（℃）			η400（%）		
		CO	HC	NO	CO	HC	NO
比較例1	$CuCrO_2$	290	412	410	66	46	37
比較例2	$Cu_{0.8}Ag_{0.2}CrO_2$	269	449	422	69	39	25
実施例1	$Cu_{0.99}Ag_{0.01}CrO_2$	252	423	398	78	44	51
実施例2	$Cu_{0.99}Ag_{0.01}MnO_2$	247	436	390	83	44	62
実施例3	$Cu_{0.98}Ag_{0.02}CrO_2$	253	436	407	76	40	43
実施例4	$Cu_{0.94}Ag_{0.06}CrO_2$	260	458	410	71	44	40
実施例5	$Cu_{0.9}Ag_{0.1}CrO_2$	265	455	418	70	42	34

[0073] [表4]

No	デラフォサイト種	T50（℃）			η400（%）		
		CO	HC	NO	CO	HC	NO
実施例1	$Cu_{0.99}Ag_{0.01}CrO_2$	252	423	398	78	44	51
実施例2	$Cu_{0.99}Ag_{0.01}MnO_2$	247	436	390	83	44	62
実施例6	$Cu_{0.99}Ag_{0.01}Al_{0.8}Mn_{0.2}O_2$	239	406	379	91	48	76
実施例7	$Cu_{0.99}Ag_{0.01}Cr_{0.8}Mn_{0.2}O_2$	243	408	377	88	48	73
実施例8	$Cu_{0.99}Ag_{0.01}Cr_{0.5}Mn_{0.5}O_2$	239	396	371	88	50	75
実施例9	$Cu_{0.99}Ag_{0.01}Cr_{0.2}Mn_{0.8}O_2$	238	393	373	88	50	76

[0074] 表１及び表３の結果より、Ａサイト中のＡｇの含有量が０．００１at.%以上２０at.%未満であることにより、NO_x浄化性能をはじめとする三元触媒性能が好適となることが確認できた。特に０．００１at.%以上或いは１０at.%以下、その中でも０．１at.%以上或いは５at.%以下、その中でも１at.%以上或いは５at.%以下とすることにより、より好適に浄化性能が発揮されることが分かった。

[0075] また、表２及び表４の結果より、Ｂサイト中のＭｎの含有量と、ＡｌＣｒ及びＧａの合計含有量（ＡｌＣｒＧａ）の原子比率を、ＭｎＡｌＣｒＧａ＝１０：９０～９０：１０とすることにより、三元触媒性能が好適となることが確認できた。中でも３０：７０～９０：１０、その中でも４０：６０～９０：１０であることが好ましいことが分かった。特に、ＨＣ及びＮＯの安定した浄化性能を向上させる観点から、５０：５０～９０：１０であるのが好ましく、５０：５０～８０：２０であるのがさらに好ましいことが分かった。

請求の範囲

[請求項1] 一般式ＡＢＯ$_2$で示されるデラフォサイト型酸化物であって、前記一般式のＡサイトにＣｕ及びＡｇを含み、前記一般式のＢサイトにＭｎ、Ａｌ、Ｃｒ、Ｇａ、Ｆｅ、Ｃｏ、Ｎｉ、Ｉｎ、Ｌａ、Ｎｄ、Ｓｍ、Ｅｕ、Ｙ、Ｖ及びＴｉからなる群から選択される１種又は２種以上の元素を含み、且つ、前記一般式のＡサイト中に０．００１at.%以上２０at.%未満の割合でＡｇを含むことを特徴とする排気ガス浄化触媒用デラフォサイト型酸化物。

[請求項2] 前記一般式のＢサイトにＭｎ、Ａｌ、Ｃｒ及びＧａからなる群から選択される１種又は２種以上の元素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用デラフォサイト型酸化物。

[請求項3] 前記一般式のＢサイトにＭｎのみを含むか、或いは、Ｍｎと、Ａｌ、Ｃｒ及びＧａからなる群から選択される１種又は２種以上の元素と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用デラフォサイト型酸化物。

[請求項4] 前記一般式のＢサイトにＭｎと、Ａｌ、Ｃｒ及びＧａからなる群から選択される１種又は２種以上の元素とを含み、且つ、Ｂサイト中のＭｎの含有量と、Ａｌ、Ｃｒ及びＧａの合計含有量の原子比率が１０：９０～９０：１０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用デラフォサイト型酸化物。

[請求項5] 請求項１～４の何れかに記載のデラフォサイト型酸化物と無機多孔質材料とを含む排気ガス浄化触媒。

[請求項6] 請求項５に記載の排気ガス浄化触媒が、金属又はセラミックス製の基材に担持されてなる構成を備えた排気ガス浄化触媒。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2017/046120

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int. Cl. B01J23/89(2006.01)i, B01D53/94(2006.01)i, C01G37/00(2006.01)i, C01G45/00(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)
Int. Cl. B01J21/00-38/74, B01D53/34-53/96, F01N3/00-3/38

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Published examined utility model applications of Japan 1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2018
Registered utility model specifications of Japan 1996-2018
Published registered utility model applications of Japan 1994-2018

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
CAplus/REGISTRY (STN), JSTPlus/JST7580/JSTChina (JDreamIII), DWPI (Derwent Innovation)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	OKUDA, T. et al., Dimensional Crossover of Low-Energy Magnetic Excitation for Delafossite Oxide $Cu_{1-x}Ag_xCrO_2$ with a Spin-3/2 Antiferromagnetic Triangular Sublattice, Journal of the Physical Society of Japan, 13 January 2009, vol. 78, 013604	1-2 3-6
A	JP 2008-156130 A (MITSUI MINING & SMELTING CO., LTD.) 10 July 2008, paragraph [0026], [0028], fig. 1 (Family: none)	1-6

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
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/JP2017/046120

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 2002-255548 A (JAPAN SCIENCE AND TECHNOLOGY CORP.) 11 September 2002, paragraphs [0006], [0012] (Family: none)	1-6
A	WO 2014/103597 A1 (MITSUI MINING & SMELTING CO., LTD.) 03 July 2014, entire text & US 2015/0352530 A1, entire text & EP 2939741 A1	1-6

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１７／０４６１２０

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　B01J23/89(2006.01)i, B01D53/94(2006.01)i, C01G37/00(2006.01)i, C01G45/00(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.　B01J21/00-38/74, B01D53/34-53/96, F01N3/00-3/38

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報　１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報　１９７１－２０１８年
日本国実用新案登録公報　１９９６－２０１８年
日本国登録実用新案公報　１９９４－２０１８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）

CAplus/REGISTRY (STN), JSTPlus/JST7580/JSTChina (JDreamIII), DWPI (Derwent Innovation)

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 A	OKUDA,T. et al., Dimensional Crossover of Low-Energy Magnetic Excitation for Delafossite Oxide $Cu_{1-x}Ag_xCrO_2$ with a Spin-3/2 Antiferromagnetic Triangular Sublattice, Journal of the Physical Society of Japan, 2009.01.13, Vol.78, 013604	1-2 3-6
A	JP 2008-156130 A (三井金属鉱業株式会社) 2008.07.10, 段落 0026,0028, 図 1 (ファミリーなし)	1-6

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

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

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
２６．０２．２０１８	１３．０３．２０１８

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）
郵便番号１００－８９１５
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

特許庁審査官（権限のある職員）　４Ｇ　１１８９
岡田　隆介
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 2002-255548 A (科学技術振興事業団) 2002.09.11, 段落 0006,0012 (ファミリーなし)	1-6
A	WO 2014/103597 A1 (三井金属鉱業株式会社) 2014.07.03, 全文 & US 2015/0352530 A1, 全文 & EP 2939741 A1	1-6