

(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
2014 年 7 月 3 日(03.07.2014)



(10) 国際公開番号

WO 2014/103597 A1

- (51) 国際特許分類:
B01J 23/889 (2006.01) B01J 23/755 (2006.01)
B01D 53/94 (2006.01) B01J 23/86 (2006.01)
B01J 23/72 (2006.01) B01J 23/89 (2006.01)
B01J 23/745 (2006.01) B01J 37/34 (2006.01)
B01J 23/75 (2006.01) F01N 3/10 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/081888
- (22) 国際出願日: 2013 年 11 月 27 日(27.11.2013)
- (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 2012-285200 2012 年 12 月 27 日(27.12.2012) JP
- (71) 出願人: 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 1 1 - 1 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 永尾 有希(NAGAO, Yuki); 〒3620021 埼玉県上尾市原市 1 3 3 3 - 2 三井金属鉱業株式会社 機能材料事業本部機能材料開発センター内 Saitama (JP). 山口 道隆(YAMAGUCHI, Michitaka); 〒3620021 埼玉県上尾市原市 1 3 3 3 - 2 三井金属鉱業株式会社 機能材料事業本部機能材料開発センター内 Saitama (JP). 中原祐之輔(NAKAHARA, Yunosuke); 〒3620025 埼玉県上尾市上尾下 1 0 1 3 - 1 三井金属鉱業株式会社 触媒事業統括部内 Saitama (JP). 町田 正人(MACHIDA, Masato); 〒8608555 熊本県熊本市中央区黒髪 2 丁目 3 9 番 1 号 国立大学法人熊本大学内 Kumamoto (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 1 9 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, 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, LT, 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, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーロパ (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: CATALYST COMPOSITION FOR EXHAUST GAS PURIFICATION AND CATALYST FOR EXHAUST GAS PURIFICATION

(54) 発明の名称: 排気ガス浄化用触媒組成物及び排気ガス浄化用触媒

(57) Abstract: The present invention relates to a catalyst composition that employs a metal other than a noble metal as a catalytically active component, and proposes a novel catalyst composition for exhaust gas purification having outstanding catalytic activity, in particular HC treatment activity, even after heat durability treatment. The proposed catalyst composition for exhaust gas purification and the catalyst employing the composition contain catalyst particles having a constitution in which Cu, and at least one transition metal A selected from Cr, Fe, Mn, Co, Ni, Zr, and Ag, are supported on particles of ceria (CeO₂).

(57) 要約: 貴金属以外の他の金属を触媒活性成分として用いた触媒組成物に関し、熱耐久処理後であっても、触媒活性、特に HC 処理活性に優れた新たな排気ガス浄化用触媒組成物を提案する。Cu と、Cr、Fe、Mn、Co、Ni、Zr 及び Ag のうちの少なくとも一種を含む遷移金属 A とが、セリア (CeO₂) 粒子に担持されてなる構成を備えた触媒粒子を含む排気ガス浄化用触媒組成物及びこれを用いた触媒を提案する。

WO 2014/103597 A1

明 細 書

発明の名称：排気ガス浄化用触媒組成物及び排気ガス浄化用触媒 技術分野

[0001] 本発明は、2輪又は4輪自動車などのガソリンエンジンや、ディーゼルエンジンなどの内燃機関から排出される排気ガスを浄化するために用いることができる触媒及びその触媒に用いる触媒組成物に関する。

背景技術

[0002] ガソリンを燃料とする自動車の排気ガス中には、炭化水素（THC）、一酸化炭素（CO）、窒素酸化物（NO_x）等の有害成分が含まれている。そのため、前記炭化水素（THC）は酸化して水と二酸化炭素に転化させ、前記一酸化炭素（CO）は酸化して二酸化炭素に転化させ、前記窒素酸化物（NO_x）は還元して窒素に転化させるようにして、それぞれの有害成分を浄化する必要がある。

[0003] このような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、THC及びNO_xを酸化還元することができる3元触媒（Three way catalysts：TWC）が用いられている。

[0004] このような3元触媒としては、高い比表面積を有する耐火性酸化物多孔質体、例えば高い比表面積を有するアルミナ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（monolithic）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] 他方、ディーゼルエンジンから排出される排気ガスには、燃料中の硫黄分にもとづく硫酸塩や、不完全燃焼に由来するタール状の微粒子状物質（「PM」と称する）、窒素酸化物（NO_x）などが含まれている。

[0006] ディーゼルエンジンの排気ガス中に含まれるPMを除去する装置として、ディーゼルパーティキュレートフィルタ（「DPF」と称する）でPMを捕集し、捕集したPMを適宜タイミングで燃焼除去する排気ガス浄化装置が知ら

れている。

このようなDPFは、通常、ハニカム構造を呈する多孔質製のフィルタ基材が骨格を為し、該基材の隔壁内部を排気ガスが流通する際に、該隔壁表面でPMを捕集するようになっている。

[0007] ガソリンエンジンから排出される排気ガスを浄化するための触媒であっても、ディーゼルエンジンから排出される排気ガスを浄化するための触媒であっても、いずれの触媒も、従来は、高価な白金(Pt)やロジウム(Rh)などの貴金属が触媒活性成分として用いられることが多かった。しかし、これらの貴金属は、埋蔵量が少ないため非常に高価であるばかりか、需要の変化に伴う価格変動が激しいという問題を抱えていた。そのため、従来から、貴金属以外の他の金属を用いて、高価な貴金属を使用しない触媒若しくはその使用量を低減した触媒の開発が盛んに行われている。

[0008] 例えば特許文献1(特開2011-140011号公報)には、低温を含む広い範囲の温度でCO酸化活性を示し得るCO酸化触媒として、CeO₂担体粒子にPdを担持し、酸化性雰囲気中で850～950℃の範囲の温度で加熱処理してなるCO酸化触媒が開示されている。

[0009] 特許文献2(特開2008-156130号公報)には、貴金属の存在を必要とせず、低温域から高温域まで高い酸素吸蔵能を有する排気ガス浄化用触媒として、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を、セラミックス又は金属材料からなる担体上に担持してなる排気ガス浄化用触媒が開示されている。

[0010] 特許文献3(特開平9-225267号公報)には、200℃以下でHCをトラップし、それ以上の高温でNO_xの還元反応等の浄化に用いる触媒として、スピネル型酸化物を用いたものが開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0011] 特許文献1：特開 2011-140011 号公報

特許文献2：特開 2008-156130 号公報

特許文献3：特開 2009-225267 号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0012] 貴金属以外の他の金属を触媒活性成分として用いた従来の触媒組成物の多くは、炭化水素（THC）や一酸化炭素（CO）の酸化活性等の触媒活性が不十分であるという課題を抱えていた。また、熱耐久処理することによって、触媒活性成分が担体等に固溶したり、シンタリングしたりするために、触媒活性が顕著に低下するという課題を抱えていた。

[0013] そこで本発明は、貴金属以外の他の金属を触媒活性成分として用いた触媒組成物に関し、触媒活性、特にHCやCOの処理活性に優れた効果を発揮することができ、また熱耐久処理後であっても触媒活性が低下することのない、新たな排気ガス浄化用触媒組成物及びこれを用いた触媒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

[0014] 本発明は、Cuと、Cr、Fe、Mn、Co、Ni、Zr及びAgのうちの少なくとも一種を含む遷移金属Aとが、セリア（CeO₂）粒子に担持されてなる構成を備えた触媒粒子を含む排気ガス浄化用触媒組成物及びこれを用いた触媒を提案するものである。

発明の効果

[0015] 本発明が提案する排気ガス浄化用触媒組成物及びこれを用いた触媒は、Cuと、Cr、Fe、Mn、Co、Ni、Zr及びAgのうちの少なくとも一種を含む遷移金属Aとを組み合わせ、セリア（CeO₂）粒子に担持されることで、貴金属を使用しないか若しくはその使用量を顕著に低減することができるから、より安価に提供することができる。そればかりか、熱耐久処理

後の触媒活性、特にH CやC Oの酸化活性にも優れている。

発明を実施するための形態

[0016] 次に、本発明を実施するための形態について説明する。但し、次に説明する実施形態に本発明が限定されるものではない。

[0017] <本触媒組成物>

本実施形態に係る排気ガス浄化用触媒組成物（「本触媒組成物」と称する）は、C uと、C r、F e、M n、C o、N i、Z r及びA gのうちの少なくとも一種を含む遷移金属Aとが、セリア（C e O₂）粒子に担持されてなる構成を備えた触媒粒子（「本触媒粒子」と称する）を含む組成物である。

[0018] （本触媒粒子）

本触媒粒子は、上述のように、C uと遷移金属Aとが、セリア（C e O₂）粒子に担持されてなる構成を備えた触媒粒子である。

[0019] （セリア粒子）

本触媒粒子を構成するセリア粒子の比表面積は、特に限定するものではない。目安としては、B E T比表面積として2 0～2 0 0 m²/gであるのが好ましく、中でも4 0 m²/g以上或いは1 6 0 m²/g以下、その中でも8 5 m²/g以上であるがさらに好ましい。

[0020] セリア粒子は、本触媒組成物中に5～9 0質量%の割合で含有されることが好ましい。

セリア粒子が本触媒組成物中に5質量%以上含有されていれば、燃料リッチ雰囲気下においてC O及びT H Cを十分に浄化することができ、9 0質量%以下の含有量であれば、基材との密着性をより確実に確保することができる。

かかる観点から、セリア粒子は、本触媒組成物中に5～9 0質量%の割合で含有されることが好ましく、中でも1 3質量%以上或いは4 0質量%以下の割合で含有されるのが特に好ましい。

[0021] （触媒活性成分）

本触媒粒子は、触媒活性成分として、C uと、C r、F e、M n、C o、

Ni、Zr及びAgのうちの少なくとも一種を含む遷移金属Aとを、セリア(CeO₂)粒子に担持された状態で含んでいる。

[0022] 遷移金属Aとしては、Cr、Fe、Mn、Co、Ni、Zr及びAgからなる群から選ばれる一種であってもよいし、又、これらのうちの2種類以上の組合せからなるものであってもよい。

中でも、融点が比較的高いという観点から、Cr、Mn、Co、Zr及びNiからなる群から選ばれる一種又は二種以上の組合せからなるものが特に好ましい。

[0023] これらCu及び遷移金属Aは、それぞれの酸化物又は金属の状態で、若しくは、両者の複合酸化物の状態で、セリア(CeO₂)粒子に担持される。

熱耐久処理前、例えば400℃以上に加熱する熱耐久処理前(Fresh)の状態では、Cu及び遷移金属Aは、それぞれの酸化物の状態でセリア(CeO₂)粒子に担持される。

[0024] 他方、熱耐久処理、例えば800℃以上に加熱する熱耐久処理後(Aged)の状態では、Cu及び遷移金属Aは、それぞれの酸化物の状態又は両者の複合酸化物の状態で、セリア(CeO₂)粒子に担持されることになる。

この際、還元雰囲気下(例えば窒素雰囲気下)で加熱されて熱耐久処理されると、例えば遷移金属AがFeやMnの場合には、Cu及び遷移金属Aは、デラフォサイト型酸化物の状態となってセリア(CeO₂)粒子に担持されることになる。

[0025] なお、デラフォサイト型酸化物かどうかは、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。例えば遷移金属AがFeやMnの場合には、100%の窒素ガス中で800℃・5時間の加熱によりデラフォサイト型酸化物となる。

[0026] 他方、酸化雰囲気下で加熱されて熱耐久処理された場合には、遷移金属Aの種類によって、セリア(CeO₂)粒子に担持される状態が異なることになる。

例えば、遷移金属AがMnの場合には、酸化雰囲気下で加熱されて熱耐久

処理されると、CuとMnは不定比性スピネル ($\text{Cu}_{1.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$) の状態となってセリア (CeO_2) 粒子に担持されることになり、Feの場合には、CuとFeはスピネル型酸化物 (CuFe_2O_4) の状態となってセリア (CeO_2) 粒子に担持されことになり、Ni又はAgの場合には、CuとNiはそれぞれの酸化物 ($\text{CuO}-\text{NiO}$) の状態で、CuとAgは酸化物又は金属 ($\text{CuO}-\text{Ag}_2\text{O}$ 、 $\text{CuO}-\text{Ag}$) の状態でセリア (CeO_2) 粒子に担持されことになる。

但し、いずれの場合も、Cu及び遷移金属Aの過剰分はそれぞれの酸化物状態又は金属の状態で存在する。

[0027] Cuの含有量（すなわち担持量）に関しては、セリア (CeO_2) 粒子に対する、下記式（１）で求められるCuの含有割合が0.05～20質量%であるのが好ましく、中でも0.10質量%以上或いは15質量%以下、その中でも特に0.15質量%以上或いは10質量%以下の割合であるのが好ましい。

$$(1) \text{ Cu含有割合} = \{ \text{Cu量} / (\text{セリア粒子量} + \text{Cu量} + \text{遷移金属A量}) \} \times 100$$

[0028] 遷移金属Aの含有量（すなわち担持量）に関しては、セリア (CeO_2) 粒子に対する、下記式（２）で求められる遷移金属Aの含有割合が0.05～20質量%であるのが好ましく、中でも0.1質量%以上或いは10質量%以下、その中でも特に0.2質量%以上或いは5質量%以下であるのが好ましい。

$$(2) \text{ 遷移金属A含有割合} = \{ \text{遷移金属A量} / (\text{セリア粒子量} + \text{Cu量} + \text{遷移金属A量}) \} \times 100$$

[0029] その中でも、Mnの含有量（担持量）に関しては、セリア (CeO_2) 粒子に対する、上記式（２）で求められる遷移金属Aの含有割合は0.05～20質量%であるのが好ましく、中でも0.1質量%以上或いは10質量%以下、その中でも0.5質量%以上或いは1.5質量%以下であるのが特に好ましい。

Niの含有量（担持量）に関しては、セリア（CeO₂）粒子に対する、上記式（2）で求められる遷移金属Aの含有割合が0.05～20質量%であるのが好ましく、中でも0.1質量%以上或いは10質量%以下、その中でも0.2質量%以上或いは1.0質量%以下であるのが特に好ましい。

[0030] なお、本触媒粒子は、Cu及び遷移金属A以外の触媒活性成分、例えば貴金属を含んでいてもよい。貴金属を含有すれば、CO、HCの酸化活性をさらに向上させることができる。

貴金属としては、例えば白金、ロジウム、パラジウム等の金属を挙げることができる。

[0031] （安定剤及びその他の成分）

本触媒粒子は、安定剤を含んでいてもよい。この種の安定剤としては、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。

[0032] （本触媒組成物が含有し得る他の成分）

本触媒組成物は、本触媒粒子以外の他の成分を含んでいてもよい。

例えば、無機多孔質粒子に貴金属などの触媒活性成分が担持されてなる触媒粒子や、OSC材粒子などを含んでいてもよい。

[0033] 前記無機多孔質粒子としては、例えばシリカ、セリア、セリア・ジルコニア、アルミナ又はチタニアから成る群から選択される化合物の多孔質体、より具体的には、例えばアルミナ、シリカ、シリカーアルミナ、アルミノシリケート類、アルミナ・ジルコニア、アルミナ・クロミアおよびアルミナ・セリアから選択される化合物からなる多孔質体を挙げることができる。

[0034] OSC材粒子としては、酸素ストレージ能（OSC: Oxygen Storage capacity）を有する材料からなる粒子であればよい。例えば、セリウム化合物粒子、ジルコニウム化合物粒子、セリア・ジルコニア複合酸化物粒子などを挙げることができる。

[0035] (本触媒組成物の製造方法)

本触媒組成物は、セリア (CeO_2) 粉末と、銅化合物と、遷移金属 A の化合物と、水と、必要に応じて他の原料とを混合及び攪拌してスラリーを得、得られたスラリーを乾燥して得ることができる。

[0036] ただし、このような製法に限定されるものではない。例えばアークプラズマ (AP) 法により本触媒粒子及び本触媒組成物を製造することもできる。

アークプラズマ発生装置は、通常、金属地金であるカソード (本例の場合は Cu と遷移金属 A の地金)、アノード、トリガー電極、碍子などから構成される。碍子を挟んだカソードの金属地金とトリガー電極との間に高電圧パルスを加えて沿面放電を起こし、これが誘因となってカソード-アノード間のコンデンサーに充電された電荷が放出し、カソードの貴金属がプラズマ化して前方に噴出され、粉末担体表面にナノ粒子として析出する。

[0037] アークプラズマ (AP) 法は、放電エネルギーによって析出粒子の粒子径および析出密度を制御できる特徴をもつ。高エネルギーで放電すると、一度にプラズマ化する貴金属のモル数は増加するが、析出する粒子の粒子径は大きくなる。一方、低エネルギーの場合は析出粒子の粒子径は微細になるが、プラズマ発生確率が低下する。

様々なエネルギーを検討した結果、約 3 J ~ 5 J の放電エネルギーによって、最も均一で高分散のナノ粒子が得られることが分かった。担持量は放電回数により制御可能である。

[0038] アークプラズマ (AP) 法により本触媒組成物を調製すると、Cu の酸化物と前記遷移金属 A の酸化物とが近接した状態で、セリア (CeO_2) 粒子に担持されてなる構成を備えた本触媒粒子を得ることができる。

そして、アークプラズマ (AP) 法により本触媒組成物を調製すると、熱耐久処理前よりも熱耐久処理後の方が、触媒活性が高まるという驚くべき効果を得ることができることが分かった。

[0039] <本触媒>

次に、本触媒組成物を用いて作製することができる排気ガス浄化用触媒 (

以下「本触媒」と称する）について説明する。

[0040] 本触媒組成物を、ハニカム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。

また、本触媒組成物をペレット状に成形して本触媒を作製することもできる。

[0041] 本触媒の具体的構成例として、例えば本触媒組成物を水その他成分と混合し、ボールミルなどで攪拌してスラリーを作製し、このスラリーを基材にウォッシュコートするなどして触媒層を形成してなる構成を備えた触媒を挙げることができる。

また、本触媒組成物を水その他成分と混合し、ボールミルなどで攪拌してスラリーを作製し、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してなる触媒を挙げることができる。

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。

[0042] (基材)

本触媒に用いる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、コージライトーアルファアルミナ、窒化ケイ素、ジルコンムライト、スポジュメン、アルミナーシリカマグネシア、ケイ酸ジルコン、シリマナイト (s i l l i m a n i t e)、ケイ酸マグネシウム、ジルコン、ペタライト (p e t a l i t e)、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。

[0043] 基材の形状は、ハニカム状、ペレット状、球状を挙げることができる。

[0044] ハニカム材料としては、一般に、例えばセラミックス等のコージェライト質のものが多く用いられる。また、フェライト系ステンレス等の金属材料が

らなるハニカムを用いることもできる。

ハニカム形状の基材を用いる場合、例えば基材内部を流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。

[0045] (触媒層)

触媒層は、上下方向に一層或いは二層以上積層してもよいし、また、排気ガスの流通方向に他の触媒層を形成してもよい。

[0046] (他の成分)

本触媒は、バインダ成分など、公知の添加成分を含んでいてもよい。

バインダ成分としては、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。

[0047] <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

[0048] 以下、本発明を下記実施例及び比較例に基づいてさらに詳述する。

[0049] <比較例1>

CeO₂を99質量部と、Cuメタル換算で1質量部に相当する酢酸銅一水和物と、適量のイオン交換水とを混合し攪拌してスラリーとし、該スラリーを乾燥させて、セリア粒子にCu酸化物が担持された構成を含む触媒組成物(Fresh)を得た。

この触媒組成物 (Fresh) を大気雰囲気下で 800℃、5 時間焼成するように熱耐久処理を行って触媒組成物 (Aged) を得た。

触媒組成物 (Aged) の XRD を測定したところ、 CeO_2 のピークともに、 CuO のピークが検出された。

[0050] <比較例 2>

CeO_2 を 90 質量部と、 Cu メタル換算で 10 質量部に相当する酢酸銅一水和物と、適量のイオン交換水とを混合し攪拌してスラリーとし、該スラリーを乾燥させて、セリア粒子に Cu 酸化物が担持された構成を含む触媒組成物 (Fresh) を得た。

この触媒組成物 (Fresh) を大気雰囲気下で 800℃、5 時間焼成するように熱耐久処理を行って触媒組成物 (Aged) を得た。

触媒組成物 (Aged) の XRD を測定したところ、 CeO_2 のピークともに、 CuO のピークが検出された。

[0051] <実施例 1>

CeO_2 を 95 質量部と、 Cu メタル換算で 2.5 質量部に相当する酢酸銅一水和物と、 Mn メタル換算で 2.5 質量部に相当する硝酸マンガン六水和物と、適量のイオン交換水とを混合し攪拌してスラリーとし、該スラリーを乾燥させて、セリア粒子に Cu 酸化物及び Mn 酸化物が担持された構成を含む触媒組成物 (Fresh) を得た。

この触媒組成物 (Fresh) 大気雰囲気下で 800℃、5 時間焼成するように熱耐久処理を行って触媒組成物 (Aged) を得た。

触媒組成物 (Aged) の XRD を測定したところ、 CeO_2 のピークともに、 $\text{Cu}_{1.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ と Mn_2O_3 のピークが検出された。

[0052] <実施例 2>

CeO_2 を 95 質量部と、 Cu メタル換算で 4 質量部に相当する酢酸銅一水和物と、 Mn メタル換算で 1 質量部に相当する硝酸マンガン六水和物と、適量のイオン交換水とを混合し攪拌してスラリーとし、該スラリーを乾燥させて、セリア粒子に Cu 酸化物及び Mn 酸化物が担持された構成を含む触媒組

成物 (Fresh) を得た。

この触媒組成物 (Fresh) を大気雰囲気下で 800°C 、5 時間焼成するように熱耐久処理を行って触媒組成物 (Aged) を得た。

触媒組成物 (Aged) の XRD を測定したところ、 CeO_2 のピークとともに、 $\text{Cu}_{1.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ と Mn_2O_3 のピークが検出された。

[0053] <実施例 3>

CeO_2 を 95 質量部と、Cu メタル換算で 1 質量部に相当する酢酸銅一水和物と、Mn メタル換算で 4 質量部に相当する硝酸マンガン六水和物と、適量のイオン交換水とを混合し攪拌してスラリーとし、該スラリーを乾燥させて、セリア粒子に Cu 酸化物及び Mn 酸化物が担持された構成を含む触媒組成物 (Fresh) を得た。

触媒組成物 (Fresh) を大気雰囲気下で 800°C 、5 時間焼成するように熱耐久処理を行って触媒組成物 (Aged) を得た。

触媒組成物 (Aged) の XRD を測定したところ、 CeO_2 のピークとともに、 $\text{Cu}_{1.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ と Mn_2O_3 のピークが検出された。

[0054] <実施例 4>

CeO_2 を 95 質量部と、Cu メタル換算で 2.5 質量部に相当する酢酸銅一水和物と、Ni メタル換算で 2.5 質量部に相当する硝酸ニッケル六水和物と、適量のイオン交換水とを混合し攪拌してスラリーとし、該スラリーを乾燥させて、セリア粒子に Cu 酸化物及び Ni 酸化物が担持された構成を含む触媒組成物 (Fresh) を得た。

この触媒組成物 (Fresh) を得た。その後、大気雰囲気下で 800°C 、5 時間焼成するように熱耐久処理を行って触媒組成物 (Aged) を得た。

触媒組成物 (Aged) の XRD を測定したところ、 CeO_2 のピークとともに、 CuO と NiO のピークが検出された。

[0055] <実施例 5>

CeO_2 を 95 質量部と、Cu メタル換算で 4 質量部に相当する酢酸銅一水和物と、Ni メタル換算で 1 質量部に相当する硝酸ニッケル六水和物と、適

量のイオン交換水とを混合し攪拌してスラリーとし、該スラリーを乾燥させて、セリア粒子にCu酸化物及びNi酸化物が担持された構成を含む触媒組成物（Fresh）を得た。

この触媒組成物（Fresh）を大気雰囲気下で800℃、5時間焼成するように熱耐久処理を行って触媒組成物（Aged）を得た。

触媒組成物（Aged）のXRDを測定したところ、CeO₂のピークとともに、CuOとNiOのピークが検出された。

[0056] <実施例6>

CeO₂を95質量部と、Cuメタル換算で1質量部に相当する酢酸銅一水和物と、Niメタル換算で4質量部に相当する硝酸ニッケル六水和物と、適量のイオン交換水とを混合し攪拌してスラリーとし、該スラリーを乾燥させて、セリア粒子にCu酸化物及びNi酸化物が担持された構成を含む触媒組成物（Fresh）を得た。

この触媒組成物（Fresh）を大気雰囲気下で800℃、5時間焼成するように熱耐久処理を行って触媒組成物（Aged）を得た。

触媒組成物（Aged）のXRDを測定したところ、CeO₂のピークとともに、CuOとNiOのピークが検出された。

[0057] <実施例7>

CeO₂を95質量部と、Cuメタル換算で2.5質量部に相当する酢酸銅一水和物と、Agメタル換算で2.5質量部に相当する硝酸銀と、適量のイオン交換水とを混合し攪拌してスラリーとし、該スラリーを乾燥させて、セリア粒子にCu酸化物、Ag酸化物及びAg金属が担持された構成を含む触媒組成物（Fresh）を得た。

この触媒組成物（Fresh）を大気雰囲気下で800℃、5時間焼成するように熱耐久処理を行って触媒組成物（Aged）を得た。

[0058] <実施例8>

CeO₂を95質量部と、Cuメタル換算で2.5質量部に相当する酢酸銅一水和物と、Coメタル換算で2.5質量部に相当する硝酸コバルト六水和

物と、適量のイオン交換水とを混合し攪拌してスラリーとし、該スラリーを乾燥させて、セリア粒子にCu酸化物及びCo酸化物が担持された構成を含む触媒組成物（Fresh）を得た。

この触媒組成物（Fresh）を大気雰囲気下で800℃、5時間焼成するように熱耐久処理を行って触媒組成物（Aged）を得た。

[0059] <実施例9>

CeO₂を95質量部と、Cuメタル換算で2.5質量部に相当する酢酸銅一水和物と、Feメタル換算で2.5質量部に相当する硝酸鉄九水和物と、適量のイオン交換水とを混合し攪拌してスラリーとし、該スラリーを乾燥させて、セリア粒子にCu酸化物及びCo酸化物が担持された構成を含む触媒組成物（Fresh）を得た。

この触媒組成物（Fresh）を大気雰囲気下で800℃、5時間焼成するように熱耐久処理を行って触媒組成物（Aged）を得た。

触媒組成物（Aged）のXRDを測定したところ、CeO₂のピークともに、CuFe₂O₄のピークが検出された。

[0060] （触媒性能評価）

比較例1～2及び実施例1～9で得られた触媒組成物（Aged）について、固定床流通型反応装置を用いて模擬排ガスの浄化性能を測定した。

反応管に触媒組成物（粉）を0.1gセットし、模擬排ガスとして、10℃/min、CO：500ppm、C₃H₆：500ppmC、NO：200ppm、O₂：4.8%、CO₂：10%、H₂O：10%、N₂balance、総流量1000cc/minで触媒粉に導入した。

10℃/minの昇温速度で、500℃まで昇温した後、500℃を10分間保持するようにして前処理を行った。その後、一旦冷却後、100℃～500℃まで10℃/minで昇温し測定を行い、出口ガス成分を、HC分析計（株式会社 島津製作所製 「VMF-1000F」）を用いて測定し、HCを20%浄化したときの温度（T₂₀）を測定した。

[0061]

[表1]

		HC(T20): °C
比較例1	1wt%Cu/CeO ₂	474.0
比較例2	10wt%Cu/CeO ₂	442.2
実施例1	(2.5wt%Cu+2.5wt%Mn)/CeO ₂	323.8
実施例2	(4wt%Cu+1wt%Mn)/CeO ₂	371.7
実施例3	(1wt%Cu+4wt%Mn)/CeO ₂	402.2
実施例4	(2.5wt%Cu+2.5wt%Ni)/CeO ₂	433.4
実施例5	(4wt%Cu+1wt%Ni)/CeO ₂	409.1
実施例6	(1wt%Cu+4wt%Ni)/CeO ₂	424.9
実施例7	(2.5wt%Cu+2.5wt%Ag)/CeO ₂	396.1
実施例8	(2.5wt%Cu+2.5wt%Co)/CeO ₂	376.1
実施例9	(2.5wt%Cu+2.5wt%Fe)/CeO ₂	430.8

[0062] 表1より、Cuのみをセリア (CeO₂) 粒子に担持させた場合に比べて、Cuと他の遷移金属とを組み合わせセリア (CeO₂) 粒子に担持させた方が、HCの浄化性能が高まることが分かった。

実施例1～9の触媒粒子をXRDで測定したところ、熱耐久処理前は、Cuと他の遷移金属は、それぞれの酸化物又は金属の状態でセリア (CeO₂) 粒子に担持されていた。

その一方、還元雰囲気下で加熱耐久処理すると、Cuと他の遷移金属はデラフォサイト型酸化物の状態で、セリア (CeO₂) 粒子に担持されていることが分かった。

また、酸化雰囲気下で加熱耐久処理されると、CuとMnの場合には、不定比性スピネル (Cu_{1.5}Mn_{1.5}O₄) の状態となってセリア (CeO₂) 粒子に担持されることになり、CuとFeの場合にはスピネル型酸化物 (CuFe₂O₄) の状態でセリア (CeO₂) 粒子に担持されことになり、CuとNiの場合にはそれぞれの酸化物 (CuO-NiO) の状態で、CuとAgの場合には酸化物 (CuO-Ag₂O) と金属 (CuO-Ag) の状態でセリア (CeO₂) 粒子に担持されることが分かった。

いずれの場合も、Cu及び遷移金属Aの過剰分はそれぞれの酸化物状態又

は金属の状態で存在することも確認された。

[0063] さらに、上記試験結果及びこれまでにやってきた試験結果から、Cuの含有量（すなわち担持量）に関しては、セリア（CeO₂）粒子に対する、下記式（1）で求められるCuの含有割合が0.05～20質量%であるのが好ましく、中でも0.10質量%以上或いは15質量%以下、その中でも特に0.15質量%以上或いは10質量%以下の割合であるのが好ましいと考えられる。

$$(1) \text{ Cu含有割合} = \{ \text{Cu量} / (\text{セリア粒子量} + \text{Cu量} + \text{遷移金属A量}) \} \times 100$$

[0064] 他方、遷移金属Aの含有量（すなわち担持量）に関しては、セリア（CeO₂）粒子に対する、下記式（2）で求められる遷移金属Aの含有割合が0.05～20質量%であるのが好ましく、中でも0.1質量%以上或いは10質量%以下、その中でも特に0.2質量%以上或いは5質量%以下であるのが好ましいと考えられる。

$$(2) \text{ 遷移金属A含有割合} = \{ \text{遷移金属A量} / (\text{セリア粒子量} + \text{Cu量} + \text{遷移金属A量}) \} \times 100$$

その中でも、Mnの含有量（担持量）に関しては、セリア（CeO₂）粒子に対する、上記式（2）で求められる遷移金属Aの含有割合が0.05～20質量%であるのが好ましく、中でも0.1質量%以上或いは10質量%以下、その中でも0.5質量%以上或いは1.5質量%以下であるのが特に好ましいと考えられる。

Niの含有量（担持量）に関しては、セリア（CeO₂）粒子に対する、上記式（2）で求められる遷移金属Aの含有割合が0.05～20質量%であるのが好ましく、中でも0.1質量%以上或いは10質量%以下、その中でも0.2質量%以上或いは1.0質量%以下であるのが特に好ましいと考えられる。

[0065] <比較例3～7及び実施例10～13>

比較例3～7及び実施例10～13では、アークプラズマ（AP）法で触媒

組成物を調製した。

[0066] カソードとして各種円筒状金属鑄造体(10 mm×17 mm, 純度99.9%以上、フルヤ金属製)を取り付けたアークプラズマ (AP) 発生装置 (Ulvac Inc製「ARL-300」) を用いて、表2の条件の下、真空チャンバー内の容器に担体として CeO_2 を入れ、油回転真空ポンプ(RP)およびターボ分子ポンプ(TMP)で排気した。プラズマ照射下では、容器を回転させてスクレーパーで粉末(サンプル)を攪拌した。なお、 CeO_2 粉末は、比表面積 $120 \text{ m}^2/\text{g}$ のものを使用した。

担体に対して所定量の金属ナノ粒子を析出させるため、尖頭電流 2 kA 及びパルス幅 0.2 ms でアーク放電を周波数 1 Hz 若しくは 2 Hz で発生させ、容器ごと回転させることによって攪拌しながら室温で調製した。

プラズマ照射終了後、真空チャンバー内を大気圧に開放し、容器ごと回転させることによって攪拌しながら調製した触媒組成物 (Fresh) を容器から採取した。その後、電気炉を用いて 10% 水蒸気/大気中、 900°C で 25 時間焼成するように熱耐久処理を行って触媒組成物 (Aged) を得た。なお、詳細な条件については下記表2を参照のこと。

[0067] [表2]

	カソード	担体	コンデンサ容量 / μF	放電電圧 / V	放電周波数 / Hz	放電回数 / shot	照射時間 / h	担体粉末攪拌速度 / rpm
比較例3	Fe	CeO_2 (2 g)	360	125	1	26000	7.2	60
比較例4	Cu	CeO_2 (2 g)	360	125	1	26000	7.2	60
比較例5	Ni	CeO_2 (2 g)	360	125	1	26000	7.2	60
比較例6	Cr	CeO_2 (2 g)	360	125	1	26000	7.2	60
比較例7	Zr	CeO_2 (2 g)	360	125	1	26000	7.2	60
実施例10	Fe-Cu	CeO_2 (2 g)	360	125	1	20000	5.6	60
実施例11	Ni-Cu	CeO_2 (2 g)	360	125	1	20000	5.6	60
実施例12	Cr-Cu	CeO_2 (2 g)	360	125	1	20000	5.6	60
実施例13	Zr-Cu	CeO_2 (2 g)	360	125	1	20000	5.6	60

[0068]

[表3]

		担体に対する担持量/wt%	
比較例3	Fe/CeO ₂	0.70	
比較例4	Cu/CeO ₂	0.74	
比較例5	Ni/CeO ₂	0.74	
比較例6	Cr/CeO ₂	0.70	
比較例7	Zr/CeO ₂	1.04	
実施例10	Fe-Cu/CeO ₂	0.18 (Fe)	0.11 (Cu)
実施例11	Ni-Cu/CeO ₂	0.17 (Ni)	0.13 (Cu)
実施例12	Cr-Cu/CeO ₂	0.20 (Cr)	0.10 (Cu)
実施例13	Zr-Cu/CeO ₂	0.22 (Zr)	0.13 (Cu)

[0069] なお、各実施例における各元素の担持量は、XRFの分析値から算出した。

[0070] (触媒性能評価)

比較例3～7及び実施例10～13で得られた触媒組成物(Fresh)及び触媒組成物(Aged)それぞれについて、固定床流通型反応装置を用いて模擬排ガスの浄化性能を測定した。

反応管に触媒粉を0.1gセットし、模擬排ガスとして、10℃/min、CO:1000ppm、O₂:1.25%、He-balance、W/F=5.0×10⁻⁴g/min・cm³で触媒粉に導入した。

10℃/min500℃まで昇温後10分間保持し、前処理を行った。その後、一旦冷却後、100℃～500℃まで10℃/minで昇温し測定を行い、出口ガス成分を、CO/NO分析計(株式会社 堀場製作所製「PG240」)を用いて、COを50%浄化したときの温度(T50)を測定した。

[0071]

[表4]

		CO(T50):°C	
		Fresh	Aged
比較例3	Fe/CeO ₂	332	400>
比較例4	Cu/CeO ₂	155	252
比較例5	Ni/CeO ₂	150	220
比較例7	Zr/CeO ₂	254	400>
実施例10	Fe-Cu/CeO ₂	290	152
実施例11	Ni-Cu/CeO ₂	190	146
実施例12	Cr-Cu/CeO ₂	296	117
実施例13	Zr-Cu/CeO ₂	279	150

[0072] 表4の結果より、Cu 或いは遷移金属一元素のみをセリア (CeO₂) 粒子に担持させた場合に比べて、Cu と他の遷移金属とを組み合わせセリア (CeO₂) 粒子に担持させた方が、CO の浄化性能が高まることが分かった。

さらに驚いたことに、アークプラズマ (AP) 法により、Cu と他の遷移金属とを組み合わせセリア (CeO₂) 粒子に担持させた場合には、熱耐久処理する前 (Fresh) よりも、熱耐久処理した後 (Aged) の方が、CO の浄化性能が高まることが分かった。

また、アークプラズマ (AP) 法により本触媒組成物を調製すると、Cu の酸化物と前記遷移金属 A の酸化物とが近接した状態で、セリア (CeO₂) 粒子に担持されることが確認された。

[0073] <実施例14>

CeO₂を99.6質量部と、Cuメタル換算で0.2質量部に相当する硝酸鉄と、Feメタル換算で0.2質量部に相当する硝酸鉄九水和物と、適量のイオン交換水とを混合し攪拌してスラリーとし、該スラリーを乾燥させて、セリア粒子にCu酸化物及びFe酸化物が担持された構成を含む触媒組成物 (Fresh) を得た。

この触媒組成物 (Fresh) を電気炉を用いて10%水蒸気/大気中、900℃で25時間焼成するように熱耐久処理を行って触媒組成物 (Aged) を得た。

。

[0074] <実施例 15>

CeO₂を80質量部と、Cuメタル換算で10質量部に相当する硝酸鉄と、Feメタル換算で10質量部に相当する硝酸鉄九水和物と、適量のイオン交換水とを混合し攪拌してスラリーとし、該スラリーを乾燥させて、セリア粒子にCu酸化物及びFe酸化物が担持された構成を含む触媒組成物（Fresh）を得た。

この触媒組成物（Fresh）を電気炉を用いて10%水蒸気／大気中、900℃で25時間焼成するように熱耐久処理を行って触媒組成物（Aged）を得た。

。

[0075] （触媒性能評価）

実施例14、実施例15、上記比較例3及び4で得られた触媒組成物（Aged）について、固定床流通型反応装置を用いて模擬排ガスの浄化性能を測定した。

反応管に触媒粉を0.1gセットし、模擬排ガスとして、10℃/min、CO:1000ppm、O₂:1.25%、He-balance、W/F=5.0×10⁻⁴g/min・cm³で触媒粉に導入した。

10℃/min500℃まで昇温後10分間保持し、前処理を行った。その後、一旦冷却後、100℃～500℃まで10℃/minで昇温し測定を行い、出口ガス成分を、CO/NO分析計（株式会社 堀場製作所製「PG240」）を用いて、COを50%浄化したときの温度(T50)を測定した。

[0076] [表5]

		CO(T50):℃
実施例14	(0.2wt%Cu+0.2wt%Fe)/CeO ₂	220
実施例15	(10wt%Cu+10wt%Fe)/CeO ₂	242
比較例3	Fe/CeO ₂	400>
比較例4	Cu/CeO ₂	252

[0077] 表5の結果より、実施例14・15で得られた触媒組成物（Aged）は、比

較例 3・4 で得られた触媒組成物 (Aged) と比べ、CO の浄化性能に優れることが分かった。

これより、Cu と、Cr、Fe、Mn、Co、Ni、Zr 及び Ag のうちの少なくとも一種を含む遷移金属 A とが、セリア (CeO_2) 粒子に担持されてなる構成を備えた触媒粒子を含む触媒組成物に関しては、Cu 及び遷移金属 A の担持濃度が広い範囲で、触媒活性が高いことが分かった。

請求の範囲

- [請求項1] Cuと、Cr、Fe、Mn、Co、Ni、Zr及びAgのうちの少なくとも一種を含む遷移金属Aとが、セリア（CeO₂）粒子に担持されてなる構成を備えた触媒粒子を含む排気ガス浄化用触媒組成物。
- [請求項2] 前記触媒粒子における前記Cuと前記遷移金属Aは、それぞれの酸化物又は金属の状態で、若しくは、両者の複合酸化物の状態で、セリア（CeO₂）粒子に担持されることを特徴とする請求項1記載の排気ガス浄化用触媒組成物。
- [請求項3] 前記触媒粒子における前記Cuと前記遷移金属Aは、還元雰囲気下で加熱されると、デラフォサイト型酸化物に変化し得る状態で、セリア（CeO₂）粒子に担持されることを特徴とする請求項1又は2に記載の排気ガス浄化用触媒組成物。
- [請求項4] Cuの含有量に対して0.05～20質量%の割合で遷移金属Aを含有することを特徴とする請求項1～3の何れかに記載の排気ガス浄化用触媒組成物。
- [請求項5] セリア（CeO₂）粒子に対する、下記式（1）で求められるCuの含有量の割合が0.05～20質量%であり、セリア（CeO₂）粒子に対する、下記式（2）で求められる遷移金属Aの含有量の割合が0.05～20質量%であることを特徴とする請求項1～4の何れかに記載の排気ガス浄化用触媒組成物。
- $$(1) \text{ Cu含有割合} = \{ \text{Cu量} / (\text{セリア粒子量} + \text{Cu量} + \text{遷移金属A量}) \} \times 100$$
- $$(2) \text{ 遷移金属A含有割合} = \{ \text{遷移金属A量} / (\text{セリア粒子量} + \text{Cu量} + \text{遷移金属A量}) \} \times 100$$
- [請求項6] アークプラズマ法によって、Cu及び前記遷移金属Aがセリア（CeO₂）粒子に担持されてなる構成を備えた触媒粒子を含むことを特徴とする請求項1～5の何れかに記載の排気ガス浄化用触媒組成物。
- [請求項7] 前記触媒粒子における前記Cuと前記遷移金属Aは、Cuの酸化物

と前記遷移金属 A の酸化物とが近接した状態で、セリア (CeO_2) 粒子に担持されることを特徴とする請求項 6 に記載の排気ガス浄化用触媒組成物。

[請求項 8] 請求項 1 ～ 7 の何れかに記載の排気ガス浄化用触媒組成物がハニカム基材に担持されてなる構成を備えた排気ガス浄化用触媒。

[請求項 9] 請求項 1 ～ 7 の何れかに記載の排気ガス浄化用触媒組成物がペレット状に成形されてなる構成を備えた排気ガス浄化用触媒。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/081888

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B01J23/889(2006.01)i, B01D53/94(2006.01)i, B01J23/72(2006.01)i, B01J23/745(2006.01)i,
B01J23/75(2006.01)i, B01J23/755(2006.01)i,
B01J23/86(2006.01)i,
B01J23/89(2006.01)i, B01J37/34(2006.01)i, F01N3/10(2006.01)i

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

B01J23/889, B01D53/94, B01J23/72, B01J23/745, B01J23/75, B01J23/755,
B01J23/86, B01J23/89, B01J37/34, 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 1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2014 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2014

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 10-151348 A (Toyota Central Research and Development Laboratories, Inc.), 09 June 1998 (09.06.1998), claim 1; paragraph [0001]; examples (Family: none)	1, 2, 4, 5, 8, 9 3, 6, 7
A	JP 2009-138591 A (Babcock-Hitachi Kabushiki Kaisha), 25 June 2009 (25.06.2009), claims; examples (Family: none)	1-9
A	JP 2005-087963 A (Toyota Motor Corp.), 07 April 2005 (07.04.2005), claims; example 1 (Family: none)	1-9

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

* Special categories of cited documents:

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

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

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

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

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

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

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

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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
03 March, 2014 (03.03.14)

Date of mailing of the international search report
11 March, 2014 (11.03.14)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/081888

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 10-502020 A (Rhone Poulenc Chimie), 24 February 1998 (24.02.1998), example 8 & EP 785820 A & WO 1996/011740 A1 & FR 2725638 A & FR 2727636 A & FR 2725638 A1 & AU 3656795 A & FI 971497 A & BR 9509354 A & MX 9702654 A & CA 2202185 A & CN 1171062 A & AU 700120 B	1-9
A	JP 04-275922 A (Dainichiseika Color & Chemicals Mfg. Co., Ltd.), 01 October 1992 (01.10.1992), claims; paragraph [0001]; examples (Family: none)	1-9
A	Satoshi HINOKUMA et al, "Arc Plasma-ho ni yoru Pd-M(M=Fe,Co,Ni,Cu) Nigenkei Tanji Shokubai no Chosei", Dai 108 Kai Shokubai Toronkai Toronkai A Yokoshu, 13 September 2011 (13.09.2011), page 152	6,7
P,X	Noriko YAMASHITA et al., "Arc Plasma-ho de Chosei shita Ceria Tanji Sen'i Kinzoku no Kozo Oyobi Shokubai Tokusei", Rave Earths, 16 May 2013 (16.05.2013), no.62, pages 64, 65	1-9
P,X	Noriko YAMASHITA et al., "Arc Plasma-ho ni yoru Tanji Hi-PGM-kei Fukugo Nano Ryushi no Chosei to Shokubai Tokusei", Dai 112 Kai Shokubai Toronkai Toronkai A Yokoshu, 11 September 2013 (11.09.2013), page 342	1-9

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. B01J23/889(2006.01)i, B01D53/94(2006.01)i, B01J23/72(2006.01)i, B01J23/745(2006.01)i, B01J23/75(2006.01)i, B01J23/755(2006.01)i, B01J23/86(2006.01)i, B01J23/89(2006.01)i, B01J37/34(2006.01)i, F01N3/10(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. B01J23/889, B01D53/94, B01J23/72, B01J23/745, B01J23/75, B01J23/755, B01J23/86, B01J23/89, B01J37/34, F01N3/10

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

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

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

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X A	JP 10-151348 A（株式会社豊田中央研究所）1998.06.09, 請求項1, 【0001】, 実施例（ファミリーなし）	1, 2, 4, 5, 8, 9 3, 6, 7
A	JP 2009-138591 A（バブコック日立株式会社）2009.06.25, 特許請求の範囲, 実施例（ファミリーなし）	1-9
A	JP 2005-087963 A（トヨタ自動車株式会社）2005.04.07, 特許請求の範囲, 実施例1（ファミリーなし）	1-9

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

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

の日の後に公表された文献

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

国際調査を完了した日

0 3 . 0 3 . 2 0 1 4

国際調査報告の発送日

1 1 . 0 3 . 2 0 1 4

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）

後藤 政博

4 G

8 9 2 6

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

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 10-502020 A (ローヌプーラン シミ) 1998.02.24, 例 8 & EP 785820 A & WO 1996/011740 A1 & FR 2725638 A & FR 2727636 A & FR 2725638 A1 & AU 3656795 A & FI 971497 A & BR 9509354 A & MX 9702654 A & CA 2202185 A & CN 1171062 A & AU 700120 B	1-9
A	JP 04-275922 A (大日精化工業株式会社) 1992.10.01, 特許請求の範囲, 【0001】, 実施例 (ファミリーなし)	1-9
A	日隈聡士 他, アークプラズマ法による Pd-M (M=Fe, Co, Ni, Cu) 二元系担持触媒の調製, 第 108 回触媒討論会 討論会 A 予稿集, 2011.09.13, page.152	6, 7
P, X	山下典子 他, アークプラズマ法で調製したセリア担持遷移金属の構造および触媒特性, 希土類, 2013.05.16, No.62, page.64, 65	1-9
P, X	山下典子 他, アークプラズマ法による担持非 PGM 系複合ナノ粒子の調製と触媒特性, 第 112 回触媒討論会 討論会 A 予稿集, 2013.09.11, page.342	1-9