

(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
2012年6月14日(14.06.2012)



(10) 国際公開番号

WO 2012/077510 A1

- (51) 国際特許分類:
B01J 23/56 (2006.01) B01J 37/02 (2006.01)
B01D 53/94 (2006.01) F01N 3/20 (2006.01)
B01J 23/63 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2011/077167
- (22) 国際出願日: 2011年11月25日(25.11.2011)
- (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 2010-271266 2010年12月6日(06.12.2010) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): ヤマハ発動機株式会社(YAMAHA HATSUDOKI KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP]; 〒4388501 静岡県磐田市新貝2500番地 Shizuoka (JP).
- (72) 発明者: および
- (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 伊藤 有 (ITOU, Yutaka) [JP/JP]; 〒4388501 静岡県磐田市新

貝2500番地ヤマハ発動機株式会社内 Shizuoka (JP). 両角 直洋(MOROZUMI, Naohiro) [JP/JP]; 〒4388501 静岡県磐田市新貝2500番地ヤマハ発動機株式会社内 Shizuoka (JP).

(74) 代理人: 奥田 誠司(OKUDA Seiji); 〒5410041 大阪府大阪市中央区北浜一丁目8番16号 大阪証券取引所ビル10階 奥田国際特許事務所 Osaka (JP).

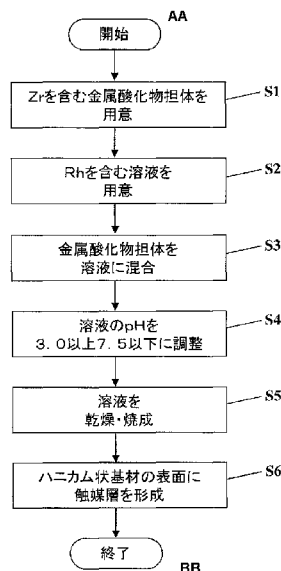
(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK,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

(54) 発明の名称: 排気ガス浄化用触媒の製造方法および自動車面

[図1]



- S1 PREPARE METAL OXIDE SUPPORT CONTAINING ZIRCONIUM
S2 PREPARE SOLUTION CONTAINING Rh
S3 ADD METAL OXIDE SUPPORT TO SOLUTION
S4 ADJUST pH OF SOLUTION TO 3.0 TO 7.5
S5 DRY AND FIRE SOLUTION
S6 FORM CATALYTIC LAYER ON SURFACE OF HONEYCOMB-SHAPED SUBSTRATE
AA START
BB END

(57) Abstract: This production method for an exhaust gas-purifying catalyst includes (a) a step of preparing a metal oxide support containing zirconium, (b) a step of preparing a solution containing rhodium, (c) a step of obtaining a solution having a pH adjusted to 3.0 to 7.5 by adding the metal oxide support prepared in the step (a), and ammonium carbonate, ammonium hydrogencarbonate, or aqueous ammonia, to the solution prepared in the step (b). The present invention provides a method capable of producing an exhaust gas-purifying catalyst in which rhodium is supported with a high degree of dispersion and a small grain size to a metal oxide support containing zirconium.

(57) 要約: 本発明による排気ガス浄化用触媒の製造方法は、ジルコニウムを含む金属酸化物担体を用意する工程(a)と、ロジウムを含む溶液を用意する工程(b)と、工程(b)において用意される溶液に、工程(a)において用意される金属酸化物担体と、炭酸アンモニウム、炭酸水素アンモニウムまたはアンモニア水とを加え、pHが3.0以上7.5以下に調整された溶液を得る工程(c)と、を包含する。本発明によると、ジルコニウムを含む金属酸化物担体にロジウムが高い分散度および微小な粒子サイズで担持された排気ガス浄化用触媒を製造し得る方法が提供される。



(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), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, 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, 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：排気ガス浄化用触媒の製造方法および自動車両

技術分野

[0001] 本発明は、排気ガス浄化用触媒の製造方法に関し、特に、ジルコニウムを含む金属酸化物担体にロジウムが担持された排気ガス浄化用触媒の製造方法に関する。また、本発明は、そのような製造方法によって製造された排気ガス浄化用触媒を備えた自動車両にも関する。

背景技術

[0002] 自動車両の内燃機関から排出される燃焼ガス（排気ガス）を浄化するため、三元触媒が広く用いられている。三元触媒は、排気ガスに含まれるCO（一酸化炭素）、HC（炭化水素）およびNO_x（窒素酸化物）を、水や二酸化炭素、窒素に還元または酸化することによって浄化を行う。三元触媒では、白金（Pt）、ロジウム（Rh）、パラジウム（Pd）等の貴金属が、金属酸化物である担体（金属酸化物担体）に担持される。

[0003] 金属酸化物担体としては、従来、大きな比表面積を得るためにアルミナ（Al₂O₃）を用いることが一般的であった。しかしながら、近年では、金属酸化物担体の化学的特性を利用して浄化性能をいっそう向上させるべく、セリア（CeO₂）、ジルコニア（ZrO₂）、チタニア（TiO₂）などのアルミナ以外の金属酸化物を、アルミナに代えて、あるいはアルミナと組み合わせて用いることが提案されている。

[0004] また、金属酸化物担体と貴金属との好ましい組み合わせ（相性）についても研究がなされている。ロジウムについては、ジルコニアを主成分として含む金属酸化物（ジルコニアやジルコニア系の複合酸化物）と組み合わせて用いることにより、優れた浄化性能を示すことが報告されている。

[0005] 従来一般的に用いられていたアルミナにロジウムを担持すると、時間の経過とともにロジウムがアルミナ中に固溶し、そのことによって触媒活性が低下してしまう。これに対し、ジルコニアを主成分として含む金属酸化物にロ

ジウムを担持すると、ロジウムの固溶が発生しないので、ロジウム本来の高い触媒活性を利用することができる。

[0006] しかしながら、ジルコニアを主成分として含む金属酸化物に対し、ロジウムを吸着により担持することは難しい。ジルコニアを主成分として含む金属酸化物を、市販のロジウム水溶液に単純に混合しても、ロジウムは金属酸化物担体にほとんど吸着されない。

[0007] 特許文献 1 および 2 には、ジルコニアを主成分として含む金属酸化物にロジウムを担持する手法が開示されている。

[0008] 特許文献 1 に開示されている手法では、硝酸ロジウム水溶液にジルコニアを加えた後に蒸発乾固させることによって、ジルコニアにロジウムを担持する。また、特許文献 2 に開示されている手法では、ロジウムを含むコロイド溶液に、ジルコニアを主成分として含む金属酸化物を浸漬することによって、コロイド化したロジウムを金属酸化物担体に担持する。

先行技術文献

特許文献

[0009] 特許文献1：特開 2006-320863 号公報

特許文献2：特開 2008-284553 号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0010] しかしながら、特許文献 1 の手法では、蒸発乾固の過程でロジウムが凝集するので、ロジウムの分散度が低下してしまう。また、特許文献 2 の手法では、ロジウムのコロイド粒子を微細化することは困難なので、担持されたロジウム粒子のサイズを十分に小さくすることが難しい。ロジウムの分散度が低かったり、ロジウム粒子のサイズが大きかったりすると、触媒表面で実際に排気ガスに接触するロジウム原子の数が少なくなるので、十分に高い浄化性能が得られない。

[0011] 本発明は、上記問題に鑑みてなされたものであり、その目的は、ジルコニ

ウム（Zr）を含む金属酸化物担体にロジウムが高い分散度および微小な粒子サイズで担持された排気ガス浄化用触媒を製造し得る方法を提供することにある。

課題を解決するための手段

- [0012] 本発明による排気ガス浄化用触媒の製造方法は、ジルコニウムを含む金属酸化物担体を用意する工程（a）と、ロジウムを含む溶液を用意する工程（b）と、前記溶液に、前記金属酸化物担体と、炭酸アンモニウム、炭酸水素アンモニウムまたはアンモニア水とを加え、pHが3.0以上7.5以下に調整された前記溶液を得る工程（c）と、を包含する。
- [0013] ある好適な実施形態では、前記工程（c）は、前記金属酸化物担体を前記溶液に混合する工程（c-1A）と、前記工程（c-1A）の後に、前記溶液に炭酸アンモニウム、炭酸水素アンモニウムまたはアンモニア水を加えることによって、前記溶液のpHを3.0以上7.5以下に調整する工程（c-2A）と、を含む。
- [0014] ある好適な実施形態では、前記工程（c）は、前記溶液に炭酸アンモニウム、炭酸水素アンモニウムまたはアンモニア水を加えることによって、前記溶液のpHを所定の範囲に調整する工程（c-1B）と、前記工程（c-1B）の後に、前記金属酸化物担体を前記溶液に混合する工程（c-2B）と、を含み、前記工程（c-1B）における前記所定の範囲は、前記工程（c-2B）の実行後に前記溶液のpHが3.0以上7.5以下となるように設定されている。
- [0015] ある好適な実施形態では、前記工程（c）において得られる前記溶液のpHは4.0以上6.5以下である。
- [0016] ある好適な実施形態では、前記工程（a）において用意される金属酸化物担体は、酸化物換算で50mol%以上95mol%以下のジルコニウムを含む。
- [0017] ある好適な実施形態では、前記工程（a）において用意される金属酸化物担体は、酸化物換算で70mol%以上90mol%以下のジルコニウムを

含む。

[0018] ある好適な実施形態では、前記工程（a）において用意される金属酸化物担体は、セリウム、ランタンおよびネオジムからなる群から選択された少なくとも1つの金属を含む。

[0019] ある好適な実施形態では、前記工程（b）において用意される前記溶液は、波長300nmの光に対する吸光度が0.8以下である。

[0020] ある好適な実施形態では、前記工程（b）において用意される前記溶液の塩素含有量は、1000ppm以下である。

[0021] ある好適な実施形態では、本発明による排気ガス浄化用触媒の製造方法は、前記工程（c）の後に、前記溶液を乾燥および焼成することによって、前記金属酸化物担体にロジウムが担持された触媒粉末を得る工程（d）をさらに包含する。

[0022] ある好適な実施形態では、本発明による排気ガス浄化用触媒の製造方法は、ハニカム状の基材の表面に、前記触媒粉末を用いて触媒層を形成する工程（e）をさらに包含する。

[0023] 本発明による自動車両は、内燃機関と、前記内燃機関からの排気ガスを外部に導く排気管と、上記の排気ガス浄化用触媒の製造方法によって製造され、前記排気管内に設けられた排気ガス浄化用触媒と、を備える。

[0024] 以下、本発明の作用を説明する。

[0025] 本発明による排気ガス浄化用触媒の製造方法は、ジルコニウムを含む金属酸化物担体を用意する工程（a）と、ロジウムを含む溶液を用意する工程（b）とを包含する。本発明による製造方法は、さらに、工程（b）において用意された溶液に、工程（a）において用意された金属酸化物担体と、炭酸アンモニウム、炭酸水素アンモニウムまたはアンモニア水とを加え、pHが3.0以上7.5以下に調整された溶液を得る工程（c）を包含する。工程（c）で得られる溶液のpHが3.0以上7.5以下であることにより、ジルコニウムを含む金属酸化物担体へのロジウムの吸着度を高くすることができる。従って、吸着していないロジウムを蒸発乾固により半ば無理矢理に担

体に担持したり、ロジウムをコロイド化させたりする必要がないので、ジルコニウムを含む金属酸化物担体にロジウムを高い分散度および微小な粒子サイズで担持することができる。そのため、本発明によれば、排気ガス浄化用触媒の浄化性能を向上させることができる。また、本発明による製造方法では、工程（c）において、単なるアルカリ性化合物ではなく、炭酸アンモニウム、炭酸水素アンモニウムまたはアンモニア水を用いる。このことにより、他のアルカリ性化合物を用いる場合に比べ、触媒が高温に晒された後のロジウム分散度を高く維持することができる。そのため、本発明による製造方法により製造される触媒は、耐久性に優れており、高温の排気ガスに晒される排気ガス浄化用触媒として好適に用いられる。

[0026] 工程（c）は、例えば、金属酸化物担体を溶液に混合する工程（c-1 A）と、工程（c-1 A）の後に、溶液に炭酸アンモニウム、炭酸水素アンモニウムまたはアンモニア水を加えることによって、溶液のpHを3.0以上7.5以下に調整する工程（c-2 A）とを含む。このように、金属酸化物担体を溶液に混合した後にpHの調整を行うと、ロジウムをより均一に分散させることができるという利点が得られる。

[0027] あるいは、工程（c）は、溶液に炭酸アンモニウム、炭酸水素アンモニウムまたはアンモニア水を加えることによって、溶液のpHを所定の範囲に調整する工程（c-1 B）と、工程（c-1 B）の後に、金属酸化物担体を前記溶液に混合する工程（c-2 B）とを含む。この場合、工程（c-1 B）における上記所定の範囲は、工程（c-2 B）の実行後に溶液のpHが3.0以上7.5以下となるように設定されている。このように、金属酸化物担体を溶液に混合する前にpHの調整を行うと、酸に溶解しやすい成分を含む金属酸化物担体を用いることができるという利点が得られる。

[0028] 工程（c）において得られる溶液のpHは4.0以上6.5以下であることが好ましい。溶液のpHが4.0以上6.5以下であることにより、ロジウムの吸着度をいっそう高くすることができる。

[0029] ロジウムの触媒活性を十分に発揮させるためには、工程（a）において用

意される金属酸化物担体は、酸化物換算で50mol%以上95mol%以下のジルコニウムを含むことが好ましい。つまり、金属酸化物担体に占めるジルコニアの割合が50mol%以上95mol%以下であることが好ましい。金属酸化物担体に占めるジルコニアの割合が50mol%以上95mol%以下であることにより、得られた触媒によるNOx浄化率を向上させることができる。

[0030] また、ロジウムの触媒活性を十分に発揮させるためには、工程（a）において用意される金属酸化物担体は、酸化物換算で70mol%以上90mol%以下のジルコニウムを含むことがより好ましい。つまり、金属酸化物担体に占めるジルコニアの割合が70mol%以上90mol%以下であることが好ましい。金属酸化物担体に占めるジルコニアの割合が70mol%以上90mol%以下であることにより、得られた触媒によるNOx浄化率をいっそう向上させることができる。

[0031] 工程（a）において用意される金属酸化物担体は、セリウム、ランタンおよびネオジムからなる群から選択された少なくとも1つの金属を含むことが好ましい。つまり、金属酸化物担体は、ジルコニアのみから構成されているよりも、ジルコニア系の複合酸化物であることが好ましい。金属酸化物担体がセリウムを含んでいると、雰囲気中の酸素を吸収することができるので、そのことによってNOx浄化率が向上する。また、金属酸化物担体がランタンを含んでいると、複合酸化物の表面積が増加するので、そのことによってNOx浄化率が向上する。また、金属酸化物担体がネオジムを含んでいると、ロジウムの凝集を抑制できるので、そのことによってNOx浄化率が向上する。

[0032] 工程（b）において用意される溶液は、波長300nmの光に対する吸光度が0.8以下であることが好ましい。本願発明者の検討によれば、波長300nmの光に対する吸光度が0.8以下であることにより、波長300nmの光に対する吸光度が0.8を超える場合に比べ、ロジウムの分散度を高くし得ることがわかった。これは、溶液中のロジウムイオンの状態が分散度

に影響するためと考えられる。

[0033] 工程（b）において用意される溶液の塩素含有量は、1000 ppm以下であることが好ましい。塩素は、触媒被毒の原因となるので、溶液の塩素含有量が1000 ppmを超える場合には、ロジウムの担持後に、塩素を除去するための工程が必要となる。塩素含有量が1000 ppm以下の溶液を用意することにより、そのような工程が不要となり、製造コストの低減および製造に要する時間の短縮が可能になる。

[0034] 本発明による排気ガス浄化用触媒の製造方法は、典型的には、工程（c）の後に、溶液を乾燥および焼成することによって、金属酸化物担体にロジウムが担持された触媒粉末を得る工程（d）をさらに包含する。本発明による製造方法では、工程（c）で得られる溶液のpHが3.0以上7.5以下であるので、工程（d）において得られた触媒粉末では、金属酸化物担体にロジウムが高い分散度および微小な粒子サイズで担持され得る。

[0035] また、本発明による排気ガス浄化用触媒の製造方法は、典型的には、ハニカム状の基材の表面に、触媒粉末を用いて触媒層を形成する工程（e）をさらに包含する。ハニカム状の基材は、比表面積が大きいので、ハニカム状の基材の表面に触媒層を形成することにより、排気ガスとロジウムとが接触する面積を大きくすることができ、排気ガス浄化用触媒が好適に機能する。

[0036] 本発明による自動車両は、本発明による製造方法によって製造された、浄化性能および耐久性に優れた排気ガス浄化用触媒を備えるので、NO_x等の排出量を低減することができる。

発明の効果

[0037] 本発明によると、ジルコニウムを含む金属酸化物担体にロジウムが高い分散度および微小な粒子サイズで担持された排気ガス浄化用触媒を製造し得る方法が提供される。

図面の簡単な説明

[0038] [図1]本発明の好適な実施形態における排気ガス浄化用触媒の製造方法のフローチャートである。

[図2]本発明の好適な実施形態における排気ガス浄化用触媒の製造方法のフローチャートである。

[図3]ロジウム溶液に金属酸化物担体を混合し、さらに種々の化合物を所定量添加したときの残留ロジウム濃度を示すグラフである。

[図4]金属酸化物担体が混合されたロジウム溶液のpHと、ロジウムの吸着度との関係を示すグラフである。

[図5]実施例1～5および比較例1～3の排気ガス浄化用触媒について、高温加熱後のロジウム分散度を示すグラフである。

[図6](a)は、実施例1～4で用いたロジウム溶液の吸光度(Abs.)を示すグラフであり、(b)は、実施例5で用いたロジウム溶液の吸光度(Abs.)を示すグラフである。

[図7]金属酸化物担体中のジルコニア比率(mol%)と、NO_x排出量(g/km)との関係を示すグラフである。

[図8]本発明の好適な実施形態における排気ガス浄化用触媒の製造方法のフローチャートである。

[図9]本発明の好適な実施形態における製造方法によって製造された排気ガス浄化用触媒を備えた自動二輪車100を模式的に示す側面図である。

発明を実施するための形態

[0039] 以下、図面を参照しながら本発明の実施形態を説明する。なお、本発明は以下の実施形態に限定されるものではない。

[0040] まず、図1を参照しながら、本実施形態における排気ガス浄化用触媒の製造方法を説明する。図1は、本実施形態における製造方法のフローチャートである。

[0041] まず、ジルコニウム(Zr)を含む金属酸化物担体を用意する(工程S1)。この工程S1で用意される金属酸化物担体は、具体的には、ジルコニア(ZrO₂)か、または、ジルコニア系の複合酸化物(つまりジルコニウム以外の金属元素も含む金属酸化物)である。

[0042] 次に、ロジウム(Rh)を含む溶液(ロジウム溶液)を用意する(工程S

2)。この工程S 2で用意されるロジウム溶液は、酸性（つまりp Hが7未満）であり、典型的には、ロジウム塩の水溶液である。ロジウム塩の水溶液としては、例えば、硝酸ロジウム水溶液や、ヘキサアンミンロジウム水溶液を用いることができる。なお、図1には、金属酸化物担体を用意する工程S 1の後に、ロジウム溶液を用意する工程S 2が行われる例を示しているが、これらの工程S 1およびS 2を行う順序はこれに限定されるものではない。工程S 1およびS 2は任意の順序で行うことができる。

[0043] 続いて、金属酸化物担体をロジウム溶液に混合する（工程S 3）。例えば、ロジウム溶液に対し、金属酸化物担体の粉末を加える。

[0044] 次に、金属酸化物担体が混合されたロジウム溶液のp Hを3. 0以上7. 5以下に調整する（工程S 4）。この工程S 4は、具体的には、ロジウム溶液に炭酸アンモニウム、炭酸水素アンモニウムまたはアンモニア水を加えることによって行われる。典型的には、ロジウム溶液は、上記のアルカリ性化合物を加えられた後、スターラ等によって攪拌され、その後所定温度（例えば6 0℃）で所定時間（例えば1時間～5時間）放置される。この工程S 4により、ジルコニウムを含む金属酸化物担体に、ロジウムが吸着される。

[0045] 続いて、ロジウム溶液を乾燥および焼成する（工程S 5）。これにより、金属酸化物担体にロジウムが担持された触媒粉末が得られる。乾燥は、例えば1 2 0℃で3 0 0分行われる。焼成は、例えば6 0 0℃で6 0分行われる。

[0046] その後、ハニカム状の基材の表面に、触媒粉末を用いて触媒層を形成する（工程S 6）。基材は、金属やセラミックスなどの耐熱性を有する材料から形成されている。基材は、リブによって規定される多数のセルをその内部に有する。基材の表面に触媒層を形成するには、例えば、まず、触媒粉末をバインダおよび水と混合し、この混合物を粉砕してスラリーを作製する。バインダは、基材からの触媒層の剥離を防止するために添加される。バインダとしては、ベーマイト（アルミナの水和物）や硝酸アルミニウムなどを用いることができる。また、スラリーの作製の際、スラリーを安定化させるために

pHを3～5の範囲内に調整することが好ましい。次に、スラリーを基材の表面に塗布し、その後乾燥および焼成を行う。このようにして、排気ガス浄化用触媒を製造することができる。

[0047] 上述したように、本実施形態における製造方法は、金属酸化物担体が混合されたロジウム溶液に炭酸アンモニウム、炭酸水素アンモニウムまたはアンモニア水を加えることによって、ロジウム溶液のpHを3.0以上7.5以下に調整する工程S4を包含する。工程S4でロジウム溶液のpHを3.0以上7.5以下に調整することにより、後に検証結果を示すように、ジルコニウムを含む金属酸化物担体へのロジウムの吸着度を高くすることができる。従って、特許文献1のように吸着されていないロジウムを蒸発乾固により半ば無理矢理に担体に担持したり、特許文献2のようにロジウムをコロイド化させたりする必要がない。そのため、ジルコニウムを含む金属酸化物担体にロジウムを高い分散度および微小な粒子サイズで担持することができる。それ故、本実施形態における製造方法によれば、排気ガス浄化用触媒の浄化性能を向上させることができる。

[0048] また、本実施形態における製造方法では、工程S4において、単なるアルカリ性化合物ではなく、炭酸アンモニウム、炭酸水素アンモニウムまたはアンモニア水を用いる。このことにより、後に検証結果を示すように、他のアルカリ性化合物を用いる場合に比べ、触媒が高温に晒された後のロジウム分散度を高く維持することができる。そのため、本実施形態における製造方法により製造される触媒は、耐久性に優れており、高温の排気ガスに晒される排気ガス浄化用触媒として好適に用いられる。

[0049] なお、炭酸アンモニウムおよび炭酸水素アンモニウムは、アンモニア水に比べて取り扱いが容易であるので、工程S4において、炭酸アンモニウムまたは炭酸水素アンモニウムをロジウム溶液に加えることが好ましい。

[0050] また、工程S4において、ロジウム溶液のpHは、4.0以上6.5以下に調整されることが好ましい。ロジウム溶液のpHを4.0以上6.5以下に調整することにより、ロジウムの吸着度をいっそう高くすることができる。

。

[0051] ロジウムの触媒活性を十分に発揮させるためには、工程 S 1 において用意される金属酸化物担体は、酸化物換算で 50 mol % 以上 95 mol % 以下のジルコニウムを含むことが好ましい。つまり、金属酸化物担体に占めるジルコニアの割合が 50 mol % 以上 95 mol % 以下であることが好ましい。金属酸化物担体に占めるジルコニアの割合が 50 mol % 以上 95 mol % 以下であることにより、得られた触媒による NO_x 浄化率を向上させることができる。

[0052] また、ロジウムの触媒活性を十分に発揮させるためには、工程 S 1 において用意される金属酸化物担体は、酸化物換算で 70 mol % 以上 90 mol % 以下のジルコニウムを含むことがより好ましい。つまり、金属酸化物担体に占めるジルコニアの割合が 70 mol % 以上 90 mol % 以下であることが好ましい。金属酸化物担体に占めるジルコニアの割合が 70 mol % 以上 90 mol % 以下であることにより、得られた触媒による NO_x 浄化率をいっそう向上させることができる。

[0053] さらに、工程 S 1 において用意される金属酸化物担体は、セリウム (Ce)、ランタン (La) およびネオジム (Nd) からなる群から選択された少なくとも 1 つの金属を含むことが好ましい。つまり、金属酸化物担体は、ジルコニアのみから構成されているよりも、ジルコニア系の複合酸化物であることが好ましい。

[0054] 金属酸化物担体がセリウムを含んでいると、雰囲気中の酸素を吸収することができるので、そのことによって NO_x 浄化率が向上する。また、金属酸化物担体がランタンを含んでいると、複合酸化物の表面積が増加するので、そのことによって NO_x 浄化率が向上する。また、金属酸化物担体がネオジムを含んでいると、ロジウムの凝集を抑制できるので、そのことによって NO_x 浄化率が向上する。

[0055] 工程 S 2 において用意されるロジウム溶液は、波長 300 nm の光に対する吸光度が 0.8 以下であることが好ましい。本願発明者の検討によれば、

波長 300 nm の光に対する吸光度が 0.8 以下であることにより、波長 300 nm の光に対する吸光度が 0.8 を超える場合に比べ、ロジウムの分散度を高くし得ることがわかった。この理由については後に詳述する。

[0056] また、工程 S2 において用意されるロジウム溶液の塩素含有量は、1000 ppm 以下であることが好ましい。塩素は、触媒被毒の原因となるので、ロジウム溶液の塩素含有量が 1000 ppm を超える場合には、ロジウムの担持後に、塩素を除去するための工程が必要となる。塩素含有量が 1000 ppm 以下のロジウム溶液を用意することにより、そのような工程が不要となり、製造コストの低減および製造に要する時間の短縮が可能になる。

[0057] 本実施形態における製造方法では、工程 S4 でロジウム溶液の pH が 3.0 以上 7.5 以下に調整されるので、工程 S5 において得られた触媒粉末では、金属酸化物担体にロジウムが高い分散度および微小な粒子サイズで担持され得る。ロジウムの分散度は、ロジウムの全原子数に対する、表面に露出しているロジウム原子の数の比と定義される。ロジウムの分散度は、例えば CO パルス法による測定することができる。十分に高い浄化性能を実現するためには、触媒粉末におけるロジウムの分散度は、70% 以上であることが好ましく、80% 以上であることがより好ましい。

[0058] なお、図 1 には、貴金属としてロジウムのみを用いる場合の製造方法を例示したが、ロジウムに加えて他の貴金属を用いてもよい。CO、HC および NO_x のすべてを高効率で浄化するためには、ロジウムに加えて白金およびパラジウムを用いることが好ましい。図 2 に、ロジウム、白金およびパラジウムを用いる場合の製造方法のフローチャートを示す。

[0059] 図 2 に示すように、この場合、金属酸化物担体にロジウムが担持された触媒粉末を得るための一連の工程 S1～S5 とは別に、金属酸化物担体に白金が担持された触媒粉末を得るための一連の工程 S7～S10 と、金属酸化物担体にパラジウムが担持された触媒粉末を得るための一連の工程 S11～S14 とが行われる。

[0060] まず、白金を含む触媒粉末を得るための工程 S7～S10 を説明する。

- [0061] まず、金属酸化物担体を用意する（工程 S 7）。この工程 S 7 で用意される金属酸化物担体は、例えば、アルミナ系酸化物やセリア系酸化物である。
- [0062] 次に、白金を含む溶液（白金溶液）を用意する（工程 S 8）。この工程 S 8 で用意される白金溶液は、典型的には、白金塩の水溶液である。白金塩の水溶液としては、例えば、ジニトロジアンミン白金水溶液やヘキサアンミン白金水溶液を用いることができる。なお、工程 S 7 および S 8 は任意の順序で行うことができる。
- [0063] 続いて、金属酸化物担体を白金溶液に混合する（工程 S 9）。白金溶液に対し、金属酸化物担体の粉末を加えるか、あるいは、あらかじめ水に分散された金属酸化物担体を水ごと加える。典型的には、白金溶液は、その後、スターラ等によって攪拌され、その後所定温度で所定時間放置される。この工程 S 9 により、金属酸化物担体に白金が吸着される。
- [0064] 続いて、白金溶液を乾燥および焼成する（工程 S 10）。これにより、金属酸化物担体に白金が担持された触媒粉末が得られる。乾燥は、例えば 120℃で300分行われる。焼成は、例えば600℃で60分行われる。
- [0065] 次に、パラジウムを含む触媒粉末を得るための工程 S 11～S 14 を説明する。
- [0066] まず、金属酸化物担体を用意する（工程 S 11）。この工程 S 11 で用意される金属酸化物担体は、例えば、アルミナ系酸化物やセリア系酸化物である。
- [0067] 次に、パラジウムを含む溶液（パラジウム溶液）を用意する（工程 S 12）。この工程 S 12 で用意されるパラジウム溶液は、典型的には、パラジウム塩の水溶液である。パラジウム塩の水溶液としては、例えば、硝酸パラジウム水溶液やジニトロジアンミンパラジウム水溶液を用いることができる。なお、工程 S 11 および S 12 は任意の順序で行うことができる。
- [0068] 続いて、金属酸化物担体をパラジウム溶液に混合する（工程 S 13）。パラジウム溶液に対し、金属酸化物担体の粉末を加えるか、あるいは、あらかじめ水に分散された金属酸化物担体を水ごと加える。典型的には、パラジウ

ム溶液は、その後、スターラ等によって攪拌され、その後所定温度で所定時間放置される。この工程 S 1 3 により、金属酸化物担体にパラジウムが吸着される。

[0069] 続いて、パラジウム溶液を乾燥および焼成する（工程 S 1 4）。これにより、金属酸化物担体にパラジウムが担持された触媒粉末が得られる。乾燥は、例えば 1 2 0℃で 3 0 0 分行われる。焼成は、例えば 6 0 0℃で 6 0 分行われる。

[0070] 上述したようにして、ロジウムを含む触媒粉末、白金を含む触媒粉末およびパラジウムを含む触媒粉末を得た後、これらの触媒粉末を用いて、ハニカム状の基材の表面に触媒層を形成すればよい（工程 S 6）。例えば、まず、ロジウムを含む触媒粉末、白金を含む触媒粉末、パラジウムを含む触媒粉末、バインダおよび水を混合し、この混合物を粉砕してスラリーを作製する。この際、スラリーを安定化させるために、混合物にさらに別の金属酸化物（例えばアルミナ）を加えてもよい。また、既に述べた理由から、スラリーの作製の際、pH を 3 ～ 5 の範囲内に調整することが好ましい。次に、スラリーを基材の表面に塗布し、その後乾燥および焼成を行う。このようにして、貴金属としてロジウム、白金およびパラジウムを含む排気ガス浄化用触媒を製造することができる。

[0071] 既に説明したように、工程 S 4 でロジウム溶液の pH を 3. 0 以上 7. 5 以下に調整することにより、ジルコニウムを含む金属酸化物担体へのロジウムの吸着度を高くすることができる。また、工程 S 4 において、単なるアルカリ性化合物ではなく、炭酸アンモニウム、炭酸水素アンモニウムまたはアンモニア水を用いることにより、他のアルカリ性化合物を用いる場合に比べ、触媒が高温に晒された後のロジウム分散度を高く維持することができる。以下、これらの点を検証した結果を説明する。

[0072] 図 3 に、ロジウム溶液に金属酸化物担体を混合し、さらに種々の化合物を所定量添加したときの残留ロジウム濃度（金属酸化物担体に吸着されず、溶液中に残留しているロジウムの濃度）を示す。図 3 は、具体的には、ジルコ

ニア (ZrO_2) およびセリア (CeO_2) に加えて少量のランタニア (La_2O_3) およびネオジヤ (Nd_2O_3) を含むジルコニア系複合酸化物を硝酸ロジウム水溶液に混合し、さらに種々の化合物を添加して $80^\circ C$ で 1 時間放置したときの残留ロジウム濃度を示している。残留ロジウム濃度は、ICP (誘導結合プラズマ) 発光分析により測定した。なお、添加化合物のうち、炭酸アンモニウムについては、2 倍量、3 倍量、5 倍量、10 倍量添加した場合も示している (図中に「 $\times 2$ 」、「 $\times 3$ 」、「 $\times 5$ 」、「 $\times 10$ 」と表記している)。

[0073] 図 3 からわかるように、炭酸アンモニウム、炭酸水素アンモニウム、アンモニア水、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムのようなアルカリ性化合物を添加すると、化合物を添加しない場合に比べて残留ロジウム濃度が低くなる。つまり、金属酸化物担体へのロジウムの吸着量が増加する。これに対し、クエン酸、シュウ酸、エタノール、酢酸のような酸性化合物を添加すると、残留ロジウム濃度は、化合物を添加しない場合とほぼ同じか、あるいは化合物を添加しない場合に比べて高くなる。つまり、金属酸化物担体へのロジウムの吸着量はほとんど変化しないか、あるいは減少する。

[0074] 図 4 に、金属酸化物担体が混合されたロジウム溶液の pH と、ロジウムの吸着度との関係を示す。図 4 は、具体的には、硝酸ロジウム水溶液に、図 3 に示した場合と同じジルコニア系複合酸化物を混合し、温度を $80^\circ C$ に保ったときの pH と吸着度との関係を示している。pH の調整は、溶液に加える炭酸アンモニウムの量を変化させることにより行った。また、吸着度は、残留ロジウム濃度から算出した。

[0075] 市販の硝酸ロジウム水溶液に、ジルコニア系複合酸化物を単に混合した場合 (つまり pH 調整を行わない場合) の pH は、約 1.2 であり、このとき、図 4 からわかるように、ロジウムはほとんど金属酸化物担体に吸着されない。特許文献 1 に開示されているように、溶液を蒸発乾固させることによって無理矢理担持を行うことも可能ではあるが、ロジウムが金属酸化物担体に吸着されていない状態で溶媒を飛ばすと、その過程でロジウムが凝集するの

で、分散度が低下してしまう。

[0076] これに対し、図4からわかるように、pHが3.0以上7.5以下であると、約80%以上の吸着度を実現することができる。そのため、ジルコニウムを含む金属酸化物担体にロジウムを高い分散度で担持することができる。また、図4からわかるように、pHが4.0以上6.5以下であると、約97%以上の吸着度を実現することができる。そのため、ジルコニウムを含む金属酸化物単体にロジウムをいっそう高い分散度で担持することができる。

[0077] 表1に、金属酸化物担体が混合されたロジウム溶液にアルカリ性化合物として炭酸アンモニウム、炭酸水素アンモニウムまたはアンモニア水を添加した実施例1～5、アルカリ性化合物を添加しなかった比較例1、アルカリ性化合物としてそれぞれ水酸化ナトリウムおよび水酸化カリウムを添加した比較例2および3について、初期状態のロジウム分散度と、高温加熱（800℃で5時間加熱）後のロジウム分散度とを示す。なお、初期状態においても、スラリー焼成の際にロジウムが担持された金属酸化物担体は既に600℃で1時間加熱されている。分散度の測定は、COパルス法により行った。また、表1には、工程S2において用意されるロジウム溶液の波長300nmの光に対する吸光度（Abs.）と、工程S1において用意される金属酸化物担体中のジルコニア比率（mol%）とを併せて示している。さらに、表1中に示されている高温加熱後のロジウム分散度を、図5にグラフとして示す。

[0078]

[表1]

	アルカリ性 化合物	Rh 溶液の 吸光度 (波長 300nm)	金属酸化物 担体中の ZrO ₂ 比率 (mol%)	Rh 分散度 (初期状態)	Rh 分散度 (高温加熱後)
実施例 1	炭酸 アンモニウム	0.2	80	79.2%	22.9%
実施例 2	炭酸水素 アンモニウム	0.2	80	81.1%	20.3%
実施例 3	アンモニア水	0.2	80	83.1%	18.4%
実施例 4	炭酸 アンモニウム	0.2	60	80.0%	20.8%
実施例 5	炭酸 アンモニウム	1	80	62.4%	16.8%
比較例 1	なし	0.2	80	50.1%	14.0%
比較例 2	水酸化 ナトリウム	0.2	80	70.4%	7.0%
比較例 3	水酸化 カリウム	0.2	80	71.5%	5.2%

[0079] 表 1 に示すように、実施例 1～5 および比較例 2、3 における初期状態のロジウム分散度は、比較例 1 における初期状態のロジウム分散度よりも高い。これは、アルカリ性化合物の添加により、金属酸化物担体へのロジウムの吸着度が高くなるからである。

[0080] また、表 1 および図 5 に示すように、実施例 1～5 における高温加熱後のロジウム分散度は、比較例 1～3 における高温加熱後のロジウム分散度よりも高い。このように、アルカリ性化合物として、炭酸アンモニウム、炭酸水素アンモニウムまたはアンモニア水を用いることにより、触媒が高温に晒されてもロジウム分散度を高く維持することができる。アルカリ性化合物として水酸化ナトリウムや水酸化カリウムを用いると高温加熱後にロジウム分散度が大きく低下してしまう理由は、高温でナトリウムやカリウムが触媒成分と反応してしまうためと考えられる。

[0081] なお、実施例 1～4 と、実施例 5 とでは、異なるロジウム溶液を用いた。図 6 (a) に、実施例 1～4 で用いたロジウム溶液の吸光度 (Abs.) を示し、図 6 (b) に、実施例 5 で用いたロジウム溶液の吸光度 (Abs.) を示す。図 6 (a) からわかるように、実施例 1～4 で用いたロジウム溶液の波長 300 nm の光に対する吸光度は 0.2 である。これに対し、図 6 (

b) からわかるように、実施例 5 で用いたロジウム溶液の波長 300 nm の光に対する吸光度は 1 である。表 1 における実施例 1～4 と実施例 5 との比較から、工程 S 2 において用意されるロジウム溶液の波長 300 nm の光に対する吸光度が 0.8 以下であることにより、波長 300 nm の光に対する吸光度が 0.8 を超える場合に比べ、ロジウムの分散度を高くし得ることがわかる。これは、溶液中のロジウムイオンの状態が分散度に影響するためと考えられる。

[0082] 続いて、工程 S 1 において用意される金属酸化物担体中のジルコニア比率（つまり酸化物換算でのジルコニウム比率）と、得られた触媒による NO_x 浄化率との関係を検証した結果を説明する。

[0083] 図 7 に、金属酸化物担体中のジルコニア比率（mol%）と、NO_x 排出量（g/km）との関係を示す。NO_x 排出量の測定は、排気量が 125 cc の自動二輪車を使用し、EU3 排ガステスト条件で行った。また、図 7 中に例示する 2 点 A、B について、用いた金属酸化物担体の化学組成を表 2 に示し、CO 排出量、THC 排出量および NO_x 排出量を表 3 に示す。

[0084] [表2]

	ZrO ₂	CeO ₂	La ₂ O ₃	Nd ₂ O ₃
A	55mol%	39mol%	1mol%	5mol%
B	78mol%	16mol%	1mol%	5mol%

[0085] [表3]

	CO 排出量 (g/km)	THC 排出量 (g/km)	NO _x 排出量 (g/km)
A	0.975	0.123	0.096
B	0.968	0.114	0.083

[0086] 図 7 から、金属酸化物担体中のジルコニア比率が 50 mol% 以上 95 mol% 以下であることにより、NO_x 排出量を低減でき、NO_x 浄化率を向上させ得ることがわかる。また、図 7 から、金属酸化物担体中のジルコニア比率が 70 mol% 以上 90 mol% 以下であることにより、NO_x 排出量をいっそう低減でき、NO_x 浄化率をいっそう向上させ得ることがわかる。

例えば、図 7 中の 2 点 A、B を比較すると、点 A すなわちジルコニア比率が 54.7 mol % の場合よりも、点 B すなわちジルコニア比率が 78.1 mol % の場合の方が、NO_x 排出量が少なく、また、CO 排出量および THC 排出量も少ない。

[0087] なお、ここまでの説明では、ロジウム溶液に金属酸化物担体を混合した後に pH の調整を行う例を示したが、図 8 に示すように、ロジウム溶液に金属酸化物担体を混合する前に pH の調整を行ってもよい。

[0088] 図 8 に示す例では、まず、ジルコニウムを含む金属酸化物担体を用意し（工程 S1）、次に、ロジウム溶液を用意する（工程 S2）。なお、工程 S1 および S2 は、任意の順序で行うことができる。

[0089] 続いて、ロジウム溶液に炭酸アンモニウム、炭酸水素アンモニウムまたはアンモニア水を加えることによって、ロジウム溶液の pH を所定の範囲に調整する（工程 S3'）。

[0090] 次に、金属酸化物担体をロジウム溶液に混合する（工程 S4'）。工程 S3' における所定の範囲（ロジウム溶液の pH 範囲）は、この工程 S4' の実行後にロジウム溶液の pH が 3.0 以上 7.5 以下となるように設定されている。つまり、金属酸化物担体をロジウム溶液に混合することによる pH の変動を見越した上で、工程 S3' において pH の調整が行われる。典型的には、ロジウム溶液は、金属酸化物担体を加えられた後、スターラ等によって攪拌され、その後所定温度（例えば 60℃）で所定時間（例えば 1 時間～5 時間）放置される。この工程 S4' により、ジルコニウムを含む金属酸化物担体に、ロジウムが吸着される。

[0091] 続いて、ロジウム溶液を乾燥および焼成し（工程 S5）、その後、得られた触媒粉末を用いて、ハニカム状の基材の表面に触媒層を形成する（工程 S6）。

[0092] 上述したように、ロジウム溶液に金属酸化物担体を混合した後に pH の調整を行ってもよいし、ロジウム溶液に金属酸化物担体を混合する前に pH の調整を行ってもよい。つまり、金属酸化物担体およびロジウム溶液を用意し

た後、ロジウム溶液に、金属酸化物担体と、炭酸アンモニウム、炭酸水素アンモニウムまたはアンモニア水とを加え、pHが3.0以上7.5以下に調整されたロジウム溶液を得る工程を実行すればよく、この工程は、図1に示した工程S3およびS4を含んでいてもよいし、図8に示した工程S3'およびS4'を含んでいてもよい。得られるロジウム溶液のpHが3.0以上7.5以下であることにより、ジルコニウムを含む金属酸化物担体へのロジウムの吸着度を高くすることができる。

[0093] 図1に示したように、金属酸化物担体をロジウム溶液に混合した後にpHの調整を行うと、ロジウムをより均一に分散させることができるという利点を得られる。また、金属酸化物担体を溶液に混合する前にpHの調整を行うと、酸に溶解しやすい成分を含む金属酸化物担体を用いることができるという利点を得られる。

[0094] 本実施形態における製造方法によって製造された排気ガス浄化用触媒は、浄化性能および耐久性に優れるので、各種の自動車両に好適に用いられる。図9に、本実施形態における製造方法によって製造された排気ガス浄化用触媒を備えた自動二輪車100を示す。

[0095] 自動二輪車100は、内燃機関1と、内燃機関1の排気ポートに接続された排気管7と、排気管7に接続された消音器（マフラ）8とを備えている。内燃機関1からの排気ガスは、排気管7によって外部に導かれる。排気管7内には、上述した製造方法によって製造された排気ガス浄化用触媒が設けられている。自動二輪車100は、浄化性能および耐久性に優れた排気ガス浄化用触媒を備えるので、NO_x等の排出量を低減することができる。

[0096] なお、ここでは、自動二輪車を例示したが、本実施形態における製造方法によって製造された排気ガス浄化用触媒は、自動二輪車に限定されず、自動車両全般に好適に用いられる。例えば、バギーなどのATVにも用いられる。

産業上の利用可能性

[0097] 本発明によると、ジルコニウムを含む金属酸化物担体にロジウムが高い分

散度および微小な粒子サイズで担持された排気ガス浄化用触媒を製造し得る方法を提供することができる。本発明による製造方法によって製造された排気ガス浄化用触媒は、自動二輪車をはじめとする各種自動車両に好適に用いられる。

符号の説明

[0098]	1	内燃機関
	7	排気管
	8	消音器
	100	自動二輪車

請求の範囲

- [請求項1] ジルコニウムを含む金属酸化物担体を用意する工程（a）と、
 ロジウムを含む溶液を用意する工程（b）と、
 前記溶液に、前記金属酸化物担体と、炭酸アンモニウム、炭酸水素
 アンモニウムまたはアンモニア水とを加え、pHが3.0以上7.5
 以下に調整された前記溶液を得る工程（c）と、
 を包含する排気ガス浄化用触媒の製造方法。
- [請求項2] 前記工程（c）は、
 前記金属酸化物担体を前記溶液に混合する工程（c-1A）と、
 前記工程（c-1A）の後に、前記溶液に炭酸アンモニウム、炭酸
 水素アンモニウムまたはアンモニア水を加えることによって、前記溶
 液のpHを3.0以上7.5以下に調整する工程（c-2A）と、
 を含む請求項1に記載の排気ガス浄化用触媒の製造方法。
- [請求項3] 前記工程（c）は、
 前記溶液に炭酸アンモニウム、炭酸水素アンモニウムまたはアンモ
 ニア水を加えることによって、前記溶液のpHを所定の範囲に調整す
 る工程（c-1B）と、
 前記工程（c-1B）の後に、前記金属酸化物担体を前記溶液に混
 合する工程（c-2B）と、
 を含み、
 前記工程（c-1B）における前記所定の範囲は、前記工程（c-
 2B）の実行後に前記溶液のpHが3.0以上7.5以下となるよう
 に設定されている請求項1に記載の排気ガス浄化用触媒の製造方法。
- [請求項4] 前記工程（c）において得られる前記溶液のpHは4.0以上6.
 5以下である請求項1から3のいずれかに記載の排気ガス浄化用触媒
 の製造方法。
- [請求項5] 前記工程（a）において用意される金属酸化物担体は、酸化物換算
 で50mol%以上95mol%以下のジルコニウムを含む請求項1

から4のいずれかに記載の排気ガス浄化用触媒の製造方法。

[請求項6] 前記工程(a)において用意される金属酸化物担体は、酸化物換算で70mol%以上90mol%以下のジルコニウムを含む請求項5に記載の排気ガス浄化用触媒の製造方法。

[請求項7] 前記工程(a)において用意される金属酸化物担体は、セリウム、ランタンおよびネオジムからなる群から選択された少なくとも1つの金属を含む請求項1から6のいずれかに記載の排気ガス浄化用触媒の製造方法。

[請求項8] 前記工程(b)において用意される前記溶液は、波長300nmの光に対する吸光度が0.8以下である請求項1から7のいずれかに記載の排気ガス浄化用触媒の製造方法。

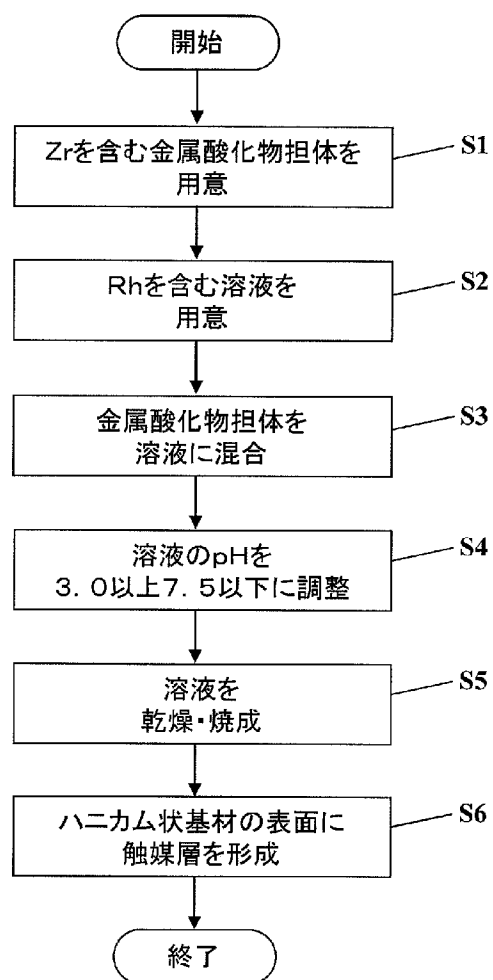
[請求項9] 前記工程(b)において用意される前記溶液の塩素含有量は、1000ppm以下である請求項1から8のいずれかに記載の排気ガス浄化用触媒の製造方法。

[請求項10] 前記工程(c)の後に、前記溶液を乾燥および焼成することによって、前記金属酸化物担体にロジウムが担持された触媒粉末を得る工程(d)をさらに包含する請求項1から9のいずれかに記載の排気ガス浄化用触媒の製造方法。

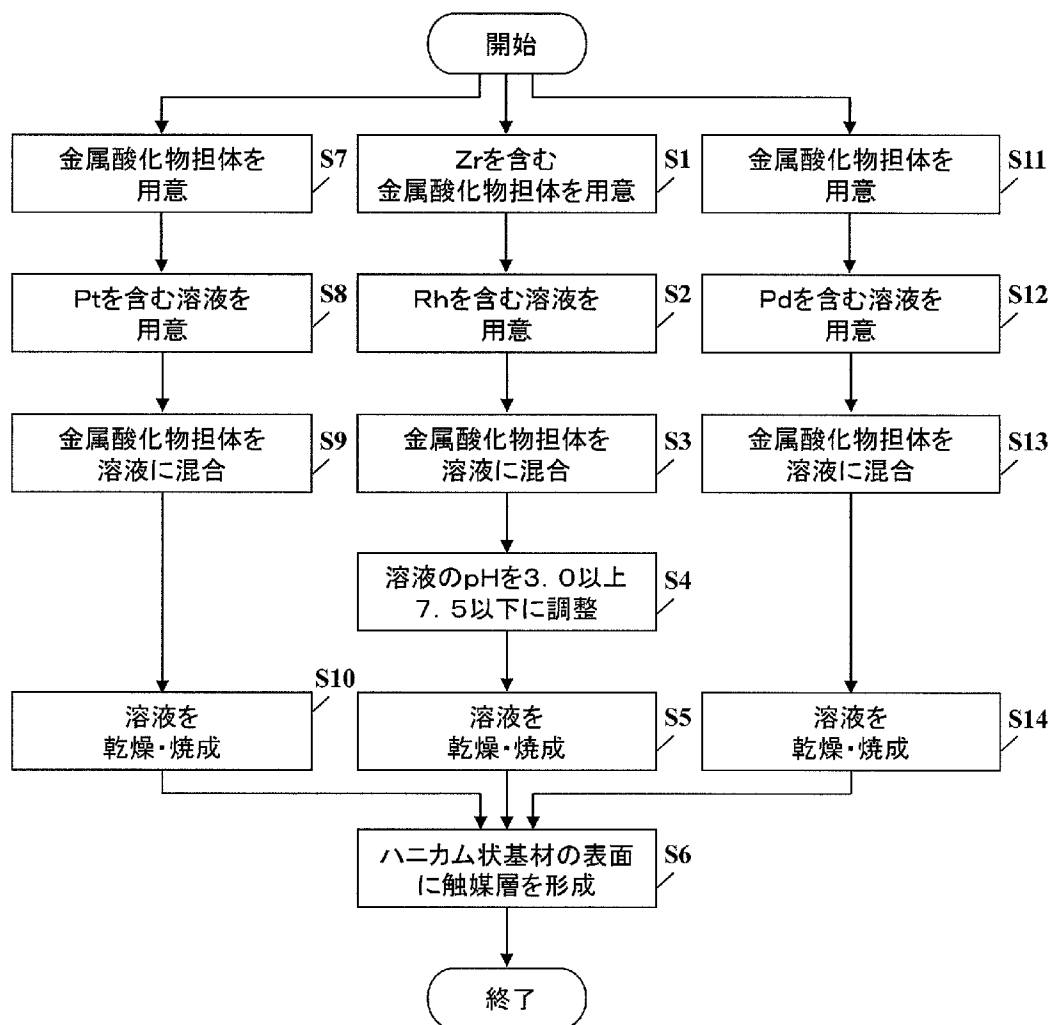
[請求項11] ハニカム状の基材の表面に、前記触媒粉末を用いて触媒層を形成する工程(e)をさらに包含する請求項10に記載の排気ガス浄化用触媒の製造方法。

[請求項12] 内燃機関と、
前記内燃機関からの排気ガスを外部に導く排気管と、
請求項1から11のいずれかに記載の排気ガス浄化用触媒の製造方法によって製造され、前記排気管内に設けられた排気ガス浄化用触媒と、を備える自動車。

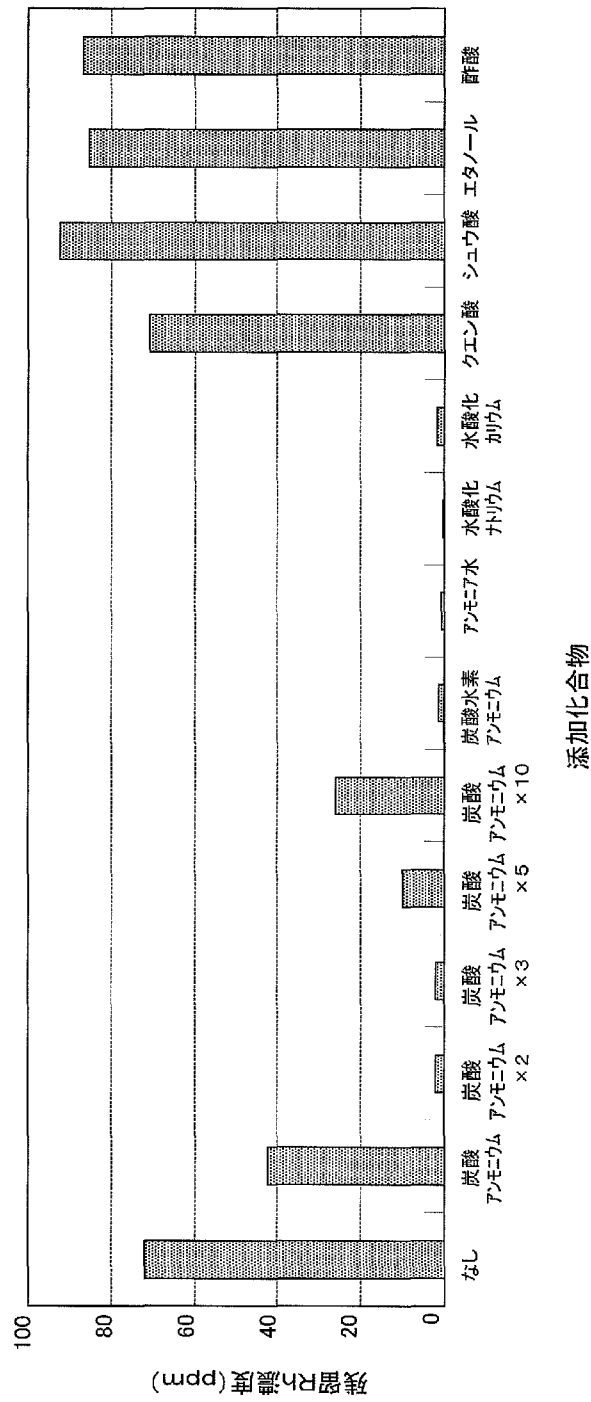
[図1]



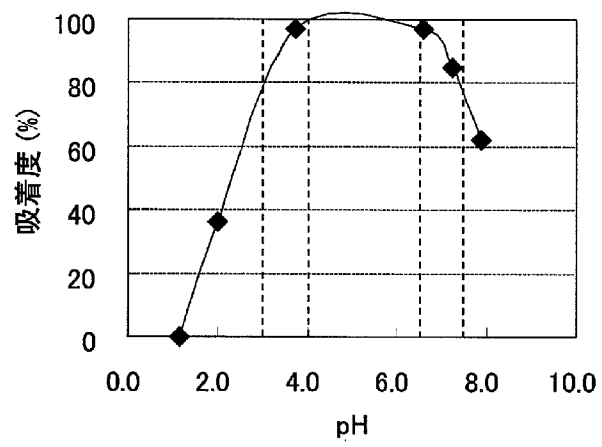
[図2]



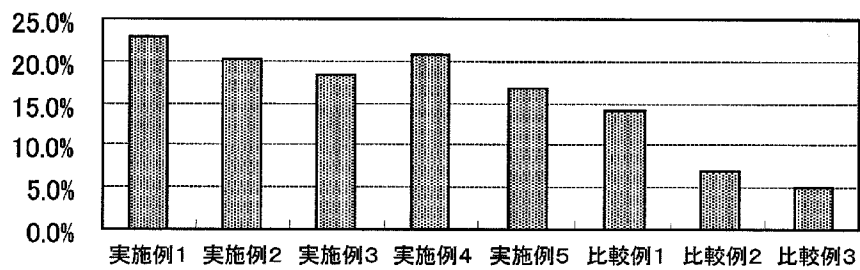
[図3]



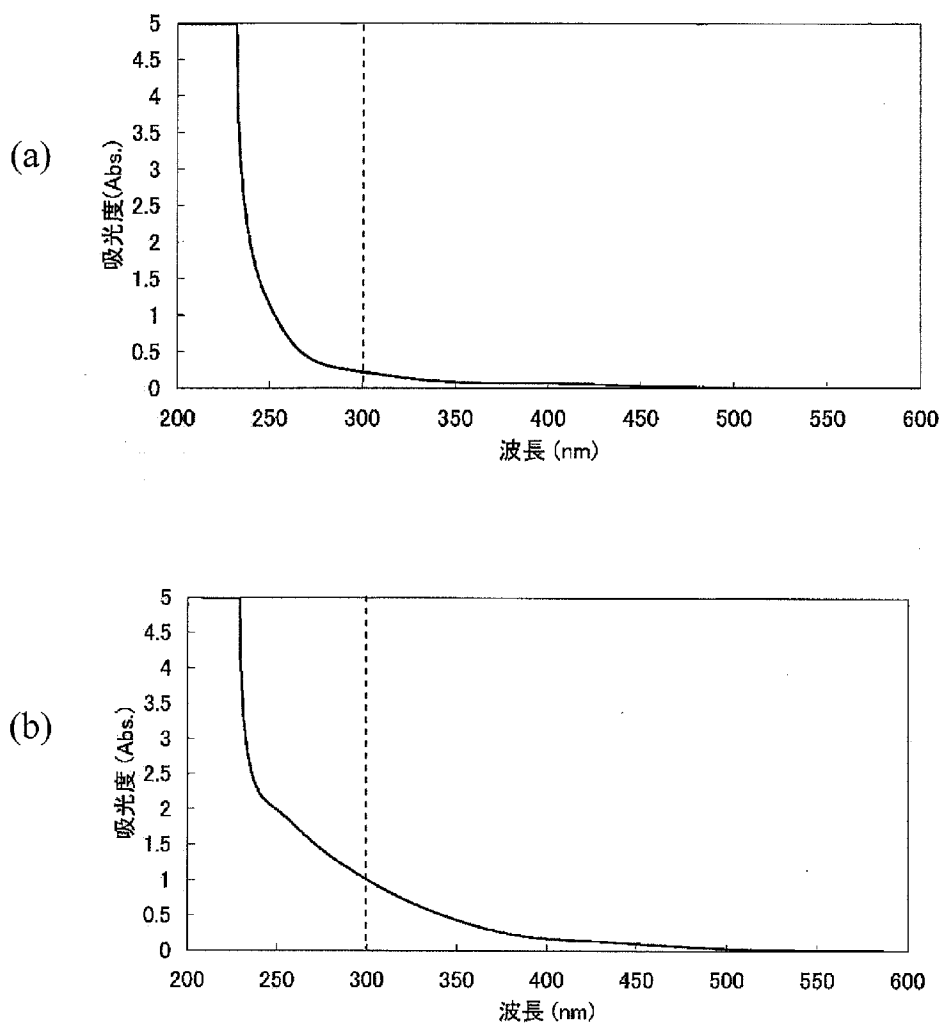
[図4]



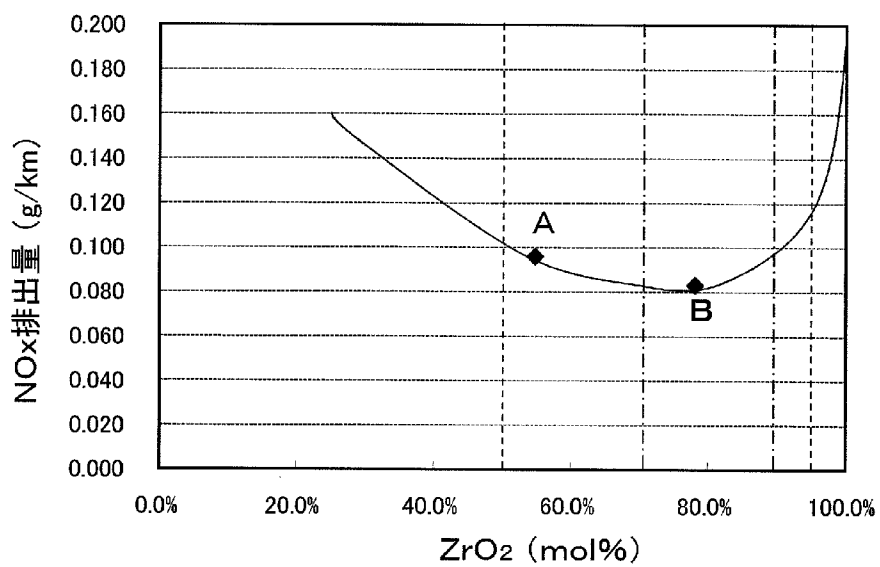
[図5]



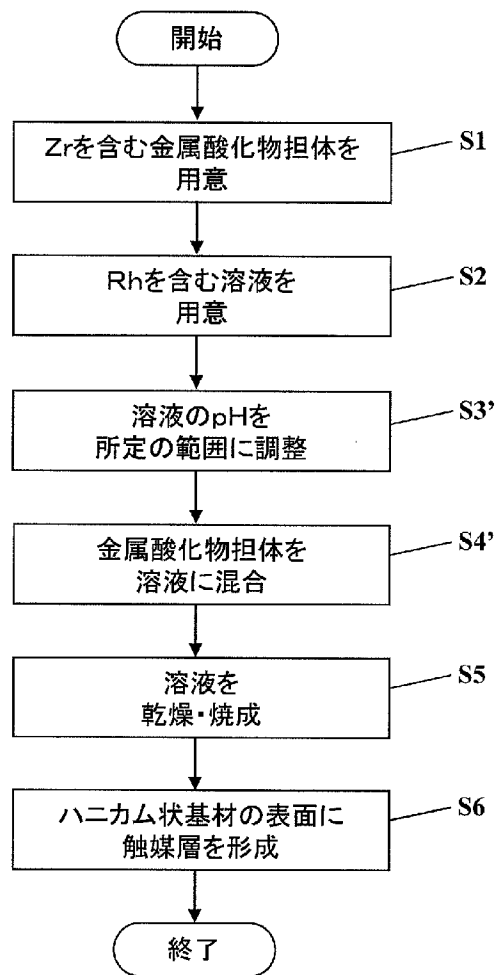
[図6]



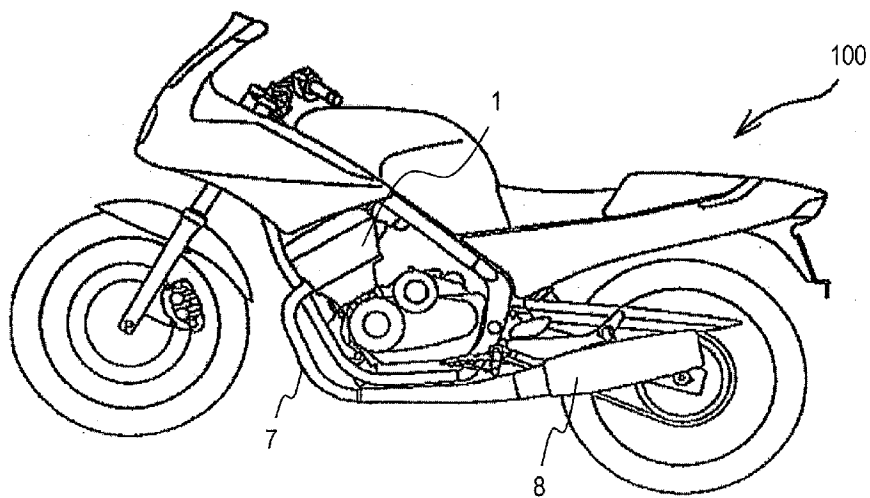
[図7]



[図8]



[図9]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/077167

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B01J23/56(2006.01)i, B01D53/94(2006.01)i, B01J23/63(2006.01)i, B01J37/02(2006.01)i, F01N3/20(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)

B01J23/56, B01D53/94, B01J23/63, B01J37/02, F01N3/20

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	1996-2012
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2012	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2012

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

WPI, JSTPlus (JDreamII), JST7580 (JDreamII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y A	JP 2002-191989 A (Toyota Motor Corp.), 10 July 2002 (10.07.2002), claim 8; paragraphs [0034], [0036], [0038] (Family: none)	1, 5, 6, 12 7, 9 2-4, 8, 10, 11
X Y A	JP 2005-313028 A (Toyota Motor Corp.), 10 November 2005 (10.11.2005), examples & US 2007/0129246 A1 & EP 1742733 A & WO 2005/102516 A1 & CN 1972747 A	12 7 1-6, 8-11
X Y A	JP 2006-068665 A (Toyota Motor Corp.), 16 March 2006 (16.03.2006), example 2 & WO 2006/025613 A1	12 7 1-6, 8-11

☒ 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
16 February, 2012 (16.02.12)

Date of mailing of the international search report
28 February, 2012 (28.02.12)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/077167

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 01-115458 A (Nippon Engelhard Ltd.), 08 May 1989 (08.05.1989), claim 1; page 4, upper left column, lines 9 to 15 (Family: none)	9

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/077167

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

The invention of claim 1 is not considered to be novel in the light of the invention disclosed in the following document 1, and does not have a special technical feature. Consequently, the inventions of claims 1-12 have no technical relationship involving one or more of the same or corresponding special technical features, and therefore are not considered to be so linked as to form a single general inventive concept. Meanwhile, claims 1-11 are relevant to a main invention group.

Document 1: JP 2002-191989 A (Toyota Motor Corp.), 10 July 2002 (10.07.2002)

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

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

Remark on Protest

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

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. B01J23/56(2006.01)i, B01D53/94(2006.01)i, B01J23/63(2006.01)i, B01J37/02(2006.01)i, F01N3/20(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. B01J23/56, B01D53/94, B01J23/63, B01J37/02, F01N3/20

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

WPI, JSTPlus(JDreamII), JST7580(JDreamII)

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 Y A	JP 2002-191989 A (トヨタ自動車株式会社) 2002.07.10, 請求項 8, 段落【0034】, 【0036】, 【0038】 (ファミリーなし)	1, 5, 6, 12 7, 9 2-4, 8, 10, 11
X Y A	JP 2005-313028 A (トヨタ自動車株式会社) 2005.11.10, 実施例 & US 2007/0129246 A1 & EP 1742733 A & WO 2005/102516 A1 & CN 1972747 A	12 7 1-6, 8-11

☒ 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

1 6 . 0 2 . 2 0 1 2

国際調査報告の発送日

2 8 . 0 2 . 2 0 1 2

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)

岡田 隆介

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

4 G

3 4 4 2

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
X Y A	JP 2006-068665 A (トヨタ自動車株式会社) 2006.03.16, 実施例 2 & WO 2006/025613 A1	12 7 1-6, 8-11
Y	JP 01-115458 A (日本エンゲルハルド株式会社) 1989.05.08, 請求 項 1, 第 4 頁左上欄第 9-15 行 (ファミリーなし)	9

第II欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見（第1ページの2の続き）

法第8条第3項（PCT17条(2)(a)）の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. ☐ 請求項 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。
つまり、
2. ☐ 請求項 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. ☐ 請求項 _____ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第III欄 発明の単一性が欠如しているときの意見（第1ページの3の続き）

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるところの国際調査機関は認めた。

請求項1に係る発明は、下記文献1に記載された発明に対して新規性が認められず、特別な技術的特徴を有しない。したがって、請求項1-12に係る発明は、一又は二以上の同一又は対応する特別な技術的特徴を含む技術的な関係にないから、単一の一般的発明概念を形成するように連関しているものとは認められない。なお、主発明は請求項1-11である。

文献1: JP 2002-191989 A（トヨタ自動車株式会社）2002.07.10

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

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

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