

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6701518号
(P6701518)

(45) 発行日 令和2年5月27日(2020.5.27)

(24) 登録日 令和2年5月11日(2020.5.11)

(51) Int. Cl.	F I
BO1J 23/63 (2006.01)	BO1J 23/63 Z A B A
BO1J 37/03 (2006.01)	BO1J 37/03 Z
BO1D 53/94 (2006.01)	BO1D 53/94 2 2 2
FO1N 3/10 (2006.01)	BO1D 53/94 2 4 5
FO1N 3/28 (2006.01)	BO1D 53/94 2 8 0
請求項の数 12 (全 35 頁) 最終頁に続く	

(21) 出願番号	特願2016-73883 (P2016-73883)	(73) 特許権者	000003997 日産自動車株式会社 神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地
(22) 出願日	平成28年4月1日(2016.4.1)	(74) 代理人	100102141 弁理士 的場 基憲
(65) 公開番号	特開2016-198762 (P2016-198762A)	(72) 発明者	矢島 淳彦 神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地 日産自動車株式会社内
(43) 公開日	平成28年12月1日(2016.12.1)	(72) 発明者	伊藤 淳二 神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地 日産自動車株式会社内
審査請求日	平成31年2月12日(2019.2.12)	(72) 発明者	永田 将人 神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地 日産自動車株式会社内
(31) 優先権主張番号	特願2015-82676 (P2015-82676)		
(32) 優先日	平成27年4月14日(2015.4.14)		
(33) 優先権主張国・地域又は機関	日本国(JP)		
最終頁に続く			

(54) 【発明の名称】 排気ガス浄化触媒、排気ガス浄化触媒の製造方法及び排気ガス浄化モノリス触媒

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

酸素吸蔵放出材からなる第一粒子と、
上記第一粒子に担持された第二粒子と、を含み、
上記第二粒子が、上記第一粒子と異なる組成を有し、かつ、アルカリ土類金属を含有する第三粒子と、
上記第三粒子に担持された貴金属からなる第四粒子と、からなり、
上記第一粒子が、上記第三粒子に含まれるアルカリ土類金属と同一の元素を含有し、
上記第三粒子に含まれるアルカリ土類金属の元素の濃度が、上記第一粒子に含まれる同一の元素の濃度より高い
ことを特徴とする排気ガス浄化触媒。

【請求項2】

酸素吸蔵放出材からなる第一粒子と、
上記第一粒子に担持された第二粒子と、を含み、
上記第二粒子が、上記第一粒子と異なる組成を有し、かつ、バリウム、カルシウム及びマグネシウムからなる群より選ばれた少なくとも1種を含有する第三粒子と、
上記第三粒子に担持された貴金属からなる第四粒子と、からなり、
上記第一粒子が、上記第三粒子に含まれるバリウム、カルシウム及びマグネシウムからなる群より選ばれた少なくとも1種と同一の元素を含有し、
上記第三粒子に含まれるバリウム、カルシウム及びマグネシウムからなる群より選ばれ

た少なくとも 1 種の元素の濃度が、上記第一粒子に含まれる同一の元素の濃度より高いことを特徴とする排気ガス浄化触媒。

【請求項 3】

酸素吸蔵放出材からなる第一粒子と、
 上記第一粒子に担持された第二粒子と、を含み、
 上記第二粒子が、上記第一粒子と異なる組成を有し、かつ、ネオジム及びランタンからなる群より選ばれた少なくとも 1 種を含有する第三粒子と、
 上記第三粒子に担持された貴金属からなる第四粒子と、からなり、
上記第一粒子が、上記第三粒子に含まれるネオジム及びランタンからなる群より選ばれた少なくとも 1 種と同一の元素を含有し、
上記第三粒子に含まれるネオジム及びランタンからなる群より選ばれた少なくとも 1 種の元素の濃度が、上記第一粒子に含まれる同一の元素の濃度より高い
 ことを特徴とする排気ガス浄化触媒。

10

【請求項 4】

上記酸素吸蔵放出材が、セリウムを含有することを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 つの項に記載の排気ガス浄化触媒。

【請求項 5】

上記第三粒子に含まれるアルカリ土類金属の元素の含有量が、0 質量%超 15 質量%以下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。

【請求項 6】

上記第三粒子に含まれる元素が、ネオジム及び / 又はランタンであり、
 上記ネオジム及び / 又はランタンの含有量が、0 質量%超 15 質量%以下であることを特徴とする請求項 3に記載の排気ガス浄化触媒。

20

【請求項 7】

上記第二粒子の粒子径が、5 ~ 30 nmであることを特徴とする請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 つの項に記載の排気ガス浄化触媒。

【請求項 8】

上記第四粒子が、パラジウムを含むことを特徴とする請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 つの項に記載の排気ガス浄化触媒。

【請求項 9】

上記第四粒子のエネルギー分散型 X 線分析による粒子径が、3 nm以下であることを特徴とする請求項 1 ~ 8 のいずれか 1 つの項に記載の排気ガス浄化触媒。

30

【請求項 10】

請求項 1に記載の排気ガス浄化触媒を製造するに際し、
 酸素吸蔵放出材からなる第一粒子の少なくとも一部の含有成分を含有する前駆体である水酸化物ゲルに、該第一粒子と異なる組成を有し、かつ、アルカリ土類金属を含有する第三粒子と、該第三粒子に担持された貴金属からなる第四粒子とからなる第二粒子の前駆体である水酸化物ゲルを付着させる
 ことを特徴とする排気ガス浄化触媒の製造方法。

【請求項 11】

請求項 3に記載の排気ガス浄化触媒を製造するに際し、
 酸素吸蔵放出材からなる第一粒子の前駆体である水酸化物ゲルに、該第一粒子と異なる組成を有し、かつ、ネオジム及び / 又はランタンを含有する第三粒子と、該第三粒子に担持された貴金属からなる第四粒子とからなる第二粒子の前駆体である水酸化物ゲルを付着させる
 ことを特徴とする排気ガス浄化触媒の製造方法。

40

【請求項 12】

請求項 1 ~ 9 のいずれか 1 つの項に記載の排気ガス浄化触媒を含有する触媒層が、モノリス担体の排気ガス流路に形成されていることを特徴とする排気ガス浄化モノリス触媒。

【発明の詳細な説明】

50

【技術分野】

【0001】

本発明は、排気ガス浄化触媒、排気ガス浄化触媒の製造方法及び排気ガス浄化モノリス触媒に関する。さらに詳細には、本発明は、耐久後において、優れた排気ガス浄化性能を有する排気ガス浄化触媒、排気ガス浄化触媒の製造方法及び排気ガス浄化モノリス触媒に関する。

【背景技術】

【0002】

従来、担持されている貴金属の粒成長を抑制するとともに、貴金属を効率良く酸素吸放出能の発現に対して利用することを目的とした排ガス浄化用触媒が提案されている。この排ガス浄化用触媒は、酸素吸放出能を有する酸素吸放出材粒子と酸素吸放出材粒子の表面の少なくとも一部を覆うアルミナ層とからなる複合粒子を含む担体と、担体の少なくともアルミナ層に担持された貴金属と、を含んでなる（特許文献1参照。）。 10

【先行技術文献】

【特許文献】

【0003】

【特許文献1】特許第4175186号

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】 20

しかしながら、特許文献1に記載の排ガス浄化用触媒においては、耐久後、貴金属の凝集により、所望の排気ガス浄化性能が得られないという問題点があった。

【0005】

本発明は、このような従来技術の有する課題に鑑みてなされたものである。そして、本発明は、耐久後において、優れた排気ガス浄化性能を有する排気ガス浄化触媒、排気ガス浄化触媒の製造方法及び排気ガス浄化モノリス触媒を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明者らは、上記目的を達成するため鋭意検討を重ねた。そして、その結果、酸素吸蔵放出材からなる第一粒子と、第一粒子に担持された第二粒子と、を含み、第二粒子が、第一粒子と異なる組成を有し、かつ、ランタノイド系金属、アルカリ土類金属及びイットリウムからなる群より選ばれた少なくとも1種を含有する第三粒子と、第三粒子に担持された貴金属からなる第四粒子とからなる構成とすることにより、上記目的が達成できることを見出し、本発明を完成するに至った。 30

【0007】

すなわち、本発明の排気ガス浄化触媒は、酸素吸蔵放出材からなる第一粒子と、第一粒子に担持された第二粒子と、を含むものである。そして、第二粒子は、第一粒子と異なる組成を有し、かつ、アルカリ土類金属を含有する第三粒子と、第三粒子に担持された貴金属からなる第四粒子とからなり、第一粒子が、第三粒子に含まれるアルカリ土類金属と同一の元素を含有し、第三粒子に含まれるアルカリ土類金属の元素の濃度が、第一粒子に含まれる同一の元素の濃度より高いか、又は第二粒子は、第一粒子と異なる組成を有し、かつ、ネオジム及びランタンからなる群より選ばれた少なくとも1種を含有する第三粒子と、第三粒子に担持された貴金属からなる第四粒子とからなり、第一粒子が、第三粒子に含まれるネオジム及びランタンからなる群より選ばれた少なくとも1種と同一の元素を含有し、第三粒子に含まれるネオジム及びランタンからなる群より選ばれた少なくとも1種の元素の濃度が、第一粒子に含まれる同一の元素の濃度より高い。 40

【0008】

また、本発明の排気ガス浄化触媒の好適形態は、酸素吸蔵放出材からなる第一粒子と、第一粒子に担持された第二粒子と、を含み、第二粒子が、第一粒子と異なる組成を有し、かつ、バリウム、カルシウム及びマグネシウムからなる群より選ばれた少なくとも1種を 50

含有する第三粒子と、第三粒子に担持された貴金属からなる第四粒子とからなり、第一粒子が、第三粒子に含まれるバリウム、カルシウム及びマグネシウムからなる群より選ばれた少なくとも1種と同一の元素を含有し、第三粒子に含まれるバリウム、カルシウム及びマグネシウムからなる群より選ばれた少なくとも1種の元素の濃度が、第一粒子に含まれる同一の元素の濃度より高い。

【0009】

さらに、本発明の排気ガス浄化触媒の好適形態は、酸素吸蔵放出材からなる第一粒子と、第一粒子に担持された第二粒子と、を含み、第二粒子が、第一粒子と異なる組成を有し、かつ、ネオジム及びランタンからなる群より選ばれた少なくとも1種を含有する第三粒子と、第三粒子に担持された貴金属からなる第四粒子とからなり、第一粒子が、第三粒子に含まれるネオジム及びランタンからなる群より選ばれた少なくとも1種と同一の元素を含有し、第三粒子に含まれるネオジム及びランタンからなる群より選ばれた少なくとも1種の元素の濃度が、第一粒子に含まれる同一の元素の濃度より高い。

10

【0010】

また、本発明の第1の排気ガス浄化触媒の製造方法は、上記本発明の排気ガス浄化触媒を製造するに際し、酸素吸蔵放出材からなる第一粒子の少なくとも一部の含有成分を含有する前駆体である水酸化物ゲルに、第一粒子と異なる組成を有し、かつ、アルカリ土類金属を含有する第三粒子と、第三粒子に担持された貴金属からなる第四粒子とからなる第二粒子の前駆体である水酸化物ゲルを付着させる方法である。

【0011】

さらに、本発明の第2の排気ガス浄化触媒の製造方法は、上記本発明の排気ガス浄化触媒を製造するに際し、酸素吸蔵放出材からなる第一粒子の前駆体である水酸化物ゲルに、第一粒子と異なる組成を有し、かつ、ネオジム及び/又はランタンを含有する第三粒子と、第三粒子に担持された貴金属からなる第四粒子とからなる第二粒子の前駆体である水酸化物ゲルを付着させる方法である。

20

【0012】

また、本発明の排気ガス浄化モノリス触媒は、上記本発明の排気ガス浄化触媒を含有する触媒層が、モノリス担体の排気ガス流路に形成されているものである。

【発明の効果】

【0013】

本発明によれば、酸素吸蔵放出材からなる第一粒子と、第一粒子に担持された第二粒子と、を含み、第二粒子が、第一粒子と異なる組成を有し、かつ、アルカリ土類金属を含有する第三粒子と、第三粒子に担持された貴金属からなる第四粒子とからなり、第一粒子が、第三粒子に含まれるアルカリ土類金属と同一の元素を含有し、第三粒子に含まれるアルカリ土類金属の元素の濃度が、第一粒子に含まれる同一の元素の濃度より高いか、又は第二粒子が、第一粒子と異なる組成を有し、かつ、ネオジム及びランタンからなる群より選ばれた少なくとも1種を含有する第三粒子と、第三粒子に担持された貴金属からなる第四粒子とからなり、第一粒子が、第三粒子に含まれるネオジム及びランタンからなる群より選ばれた少なくとも1種と同一の元素を含有し、第三粒子に含まれるネオジム及びランタンからなる群より選ばれた少なくとも1種の元素の濃度が、第一粒子に含まれる同一の元素の濃度より高い構成とした。そのため、耐久後において、優れた排気ガス浄化性能を有する排気ガス浄化触媒、排気ガス浄化触媒の製造方法及び排気ガス浄化モノリス触媒を提供することができる。

30

【図面の簡単な説明】

【0014】

【図1】図1は、本発明の第1の実施形態に係る排気ガス浄化触媒を示す説明図である。

【図2】図2は、各元素の $CeMO_x$ の構造安定エネルギーと $CeMO_x$ へのPd吸着エネルギーとの関係を示すグラフである。

【図3】図3は、本発明の第3の実施形態に係る排気ガス浄化モノリス触媒を示す説明図である。

40

【図4】図4(A)は、エネルギー分散型X線(EDX)分析装置による参考例1-1のセリウム(Ce)分布の測定結果を示す図であり、図4(B)は、エネルギー分散型X線(EDX)分析装置による参考例1-1のパラジウム(Pd)分布の測定結果を示す図である。

【図5】図5は、参考例1-1の明視野走査透過型電子顕微鏡(BF-STEM)像である。

【図6】図6は、比較例1-1の排気ガス浄化触媒を示す説明図である。

【発明を実施するための形態】

【0015】

以下、本発明の一実施形態に係る排気ガス浄化触媒、排気ガス浄化触媒の製造方法及び排気ガス浄化モノリス触媒について詳細に説明する。なお、以下の実施形態で引用する図面の寸法比率は、説明の都合上誇張されており、実際の比率とは異なる場合がある。

【0016】

(第1の実施形態)

まず、本発明の第1の実施形態に係る排気ガス浄化触媒について図面を参照しながら詳細に説明する。図1は、本発明の第1の実施形態に係る排気ガス浄化触媒を示す説明図である。

【0017】

図1に示すように、本実施形態の排気ガス浄化触媒10は、第一粒子11と、第一粒子11に担持された第二粒子12とを含むものである。そして、第二粒子12は、第三粒子13と、第三粒子13に担持された第四粒子14とからなる。なお、第一粒子11は、酸素吸蔵放出材からなる。また、第三粒子13は、第一粒子11と異なる組成を有し、かつ、ランタノイド系金属、アルカリ土類金属及びイットリウムからなる群より選ばれた少なくとも1種を含有する。さらに、第四粒子14は、貴金属からなる。

【0018】

このような構成とすることによって、貴金属を担持した粒子の凝集や焼結、貴金属自体の凝集が抑制されるため、耐久後において、優れた排気ガス浄化性能を有する排気ガス浄化触媒となる。

【0019】

ここで、本発明において、「異なる組成を有する」とは、例えば、含有成分(酸素を除く。)のうちのいずれかの元素の濃度が異なっていることを意味する。また、特に限定されるものではないが、例えば、より優れた排気ガス浄化性能が得られ易いという観点から含有成分のいずれかの濃度が酸化物換算で5質量%以上異なっていることが好ましく、20質量%以上異なっていることがより好ましく、50質量%以上異なっていることがさらに好ましい。もちろん、第一粒子と第三粒子とが共通する含有成分(酸素を除く。)を含まない場合、本発明の範囲に含まれることは言うまでもない。

【0020】

現時点においては、以下のようなメカニズムにより、耐久後において、優れた排気ガス浄化性能を有する効果が得られていると考えている。

【0021】

第三粒子が第一粒子と異なる組成を有することにより、第一粒子に担持された第三粒子、換言すれば、貴金属を担持した粒子の凝集や焼結が抑制される。また、第三粒子に含まれるランタノイド系金属、アルカリ土類金属、イットリウムなどが、第四粒子である貴金属(PM)、例えば、パラジウム(Pd)、白金(Pt)、ロジウム(Rh)などとの相互作用により、PM-O-M(Mは、ランタノイド系金属、アルカリ土類金属及びイットリウムからなる群より選ばれた少なくとも1種である。)のような相互作用(結合)状態を形成する。これにより、アンカー機能が発揮され、貴金属自体の凝集が抑制される。そして、これらの凝集や焼結を抑制する効果が相乗的に奏されることにより、貴金属の凝集が抑制される。

【0022】

10

20

30

40

50

図2は、各元素の $CeMO_x$ の構造安定エネルギーと $CeMO_x$ へのPd吸着エネルギーとの関係を示すグラフである。具体的には、 $Pd/CeMO_x$ とした場合に、 $CeMO_x$ へのPd吸着エネルギーがどのように変化するかをシミュレーション検討した結果である。Pd吸着エネルギーが低いほど、つまり、図2においては低い値であるほど、Pdは $CeMO_x$ に強く吸着し、アンカー効果が強いことを示している。なお、シミュレーションにおける使用プログラムは、DMol3である。Eは $CeMO_x$ の構造安定エネルギーを示し、以下の式から求めている。

【0023】

$$E = (\text{置換後のエネルギー}) - (\text{置換前のエネルギー}) \\ = (CeMO_x + Ce \text{ 全エネルギー}) - (CeO_2 + M \text{ の全エネルギー})$$

10

【0024】

そして、この値が高いほど $CeMO_x$ の構造が不安定であることを示す。図2では構造が不安定な $CeMO_x$ であるほど(図2において右側に移行するほど)Pdの吸着エネルギーが強いことを示す。これは、MがCeと相互作用し安定しようとする作用が弱いほど、MはPdと相互作用し安定化しようとする作用が強いことを示している。

【0025】

また、アンカー機能がより優れるという観点からは、ランタノイド系列金属としては、セリウム(Ce)、ネオジム(Nd)、ランタン(La)が好ましく、アルカリ土類金属としては、バリウム(Ba)、カルシウム(Ca)、マグネシウム(Mg)が好ましく、イットリウム(Y)も好ましい。さらに、酸素吸蔵放出能を発揮するという観点からは、セリウム(Ce)、ネオジム(Nd)、ランタン(La)が好ましい。また、シミュレーション結果からは、セリウム(Ce)よりも、ランタン(La)、イットリウム(Y)、カルシウム(Ca)、バリウム(Ba)、マグネシウム(Mg)がアンカー効果が高いと考えられる。

20

【0026】

但し、上記のメカニズムはあくまでも推測に基づくものである。従って、上記のメカニズム以外のメカニズムにより上述のような効果が得られていたとしても、本発明の範囲に含まれることは言うまでもない。

【0027】

また、本実施形態においては、第一粒子が、第三粒子に含まれるランタノイド系列金属、アルカリ土類金属及びイットリウムからなる群より選ばれた少なくとも1種と同一の元素を含有し、第三粒子に含まれるランタノイド系列金属、アルカリ土類金属及びイットリウムからなる群より選ばれた少なくとも1種の濃度が、第一粒子に含まれる同一の元素の濃度より高いことが好適である。ランタノイド系列金属、アルカリ土類金属、イットリウムなどは、貴金属に対してアンカー機能を発揮するために必要な成分であるため、第三粒子におけるランタノイド系列金属、アルカリ土類金属、イットリウムなどの濃度を第一粒子における同一の元素の濃度より高くすることにより、貴金属を担持した粒子の凝集や焼結がより抑制され、また、貴金属自体の凝集がより抑制されるため、耐久後において、より優れた排気ガス浄化性能を有する排気ガス浄化触媒となる。

30

【0028】

さらに、本実施形態においては、第三粒子に含まれるランタノイド系列金属、アルカリ土類金属及びイットリウムからなる群より選ばれた少なくとも1種の元素の含有量が、0質量%超15質量%以下であることが好適である。このような元素の含有量を0質量%超15質量%以下とすることにより、分散度維持率をより向上させることができる。また、このような元素の含有量が15質量%を超えると分散度維持率の向上幅が小さくなる。

40

【0029】

また、本実施形態においては、その中でも、第三粒子に含まれるランタノイド系列金属、アルカリ土類金属及びイットリウムからなる群より選ばれた少なくとも1種の元素が、ネオジム(Nd)又はランタン(La)であり、その含有量が0質量%超15質量%以下であることがより好適である。ネオジム(Nd)又はランタン(La)の含有量を0質量

50

%超15質量%以下とすることにより、分散度維持率をより向上させることができる。また、このような元素の含有量が15質量%を超えると分散度維持率の向上幅が小さくなる。

【0030】

現時点においては、以下のようなメカニズムにより、分散度維持率が向上していると考えている。

【0031】

例えば、第四粒子である貴金属（例えば、パラジウム（Pd）である。）粒子と第三粒子との間にアンカー機能が発揮され、高温時における凝集が抑制される。そして、第三粒子における含有量を上述のような範囲とすることにより、パラジウム（Pd）がNd₂O₃又はLa₂O₃の内部に埋もれることがないため、貴金属粒子の分散度の低下、つまり、貴金属粒子の凝集が抑制される。

10

【0032】

但し、上記のメカニズムはあくまでも推測に基づくものである。従って、上記のメカニズム以外のメカニズムにより上述のような効果が得られていたとしても、本発明の範囲に含まれることは言うまでもない。

【0033】

さらに、本実施形態においては、酸素吸蔵放出材が、セリウム（Ce）を含有することが好適である。酸素吸蔵放出能は、セリウム（Ce）などの元素が排気ガスの雰囲気変動に応じて価数変化することによって発揮される。そのため、酸素吸蔵放出材には、排気ガスの雰囲気変動に応じて価数変化する元素を含むことが必須となる。第一粒子がセリウムを含有する酸素吸蔵放出材からなるものとすることにより、優れた酸素吸蔵放出能が発揮され、さらに、上述のように、アンカー機能が発揮され、第一粒子に担持された第三粒子の凝集や焼結が抑制される。その結果、耐久後において、より優れた排気ガス浄化性能を有する排気ガス浄化触媒となる。

20

【0034】

また、酸素吸蔵放出材においては、ジルコニウム（Zr）などと複合化させることにより、耐熱性を向上させることができ、より凝集や焼結を抑制することが可能となり、排気ガス雰囲気下において、高温域においても、酸素吸蔵放出能を発揮させることが可能となる。

30

【0035】

酸素吸蔵放出材としては、例えば、セリウム酸化物、セリウムジルコニウム酸化物、ジルコニウムセリウムネオジム酸化物、セリウムプラセオジム酸化物、ジルコニウムセリウムプラセオジム酸化物、ジルコニウムセリウムプラセオジムネオジム酸化物などの酸化物を挙げることができる。しかしながら、これらに限定されるものではなく、例えば、プラセオジム酸化物、プラセオジムジルコニウム酸化物、ジルコニウムプラセオジムネオジム酸化物などの酸化物を適用することもできる。

【0036】

また、第三粒子は、上述した第一粒子と異なる組成を有し、かつ、ランタノイド系列金属、アルカリ土類金属及びイットリウムからなる群より選ばれた少なくとも1種を含有していれば、特に限定されるものではない。例えば、セリウム酸化物（CeO₂）、ネオジム酸化物（Nd₂O₃）、ランタン酸化物（La₂O₃）を適用することができる。しかしながら、これらに限定されるものではなく、例えば、酸素1原子当たりの生成エントロピーが高く、酸素との結合が相対的に強い、サマリウム（Sm）、ユウロピウム（Eu）、カルシウム（Ca）、マグネシウム（Mg）などが添加されて複合化しているものや、セリウム酸化物（CeO₂）、ネオジム酸化物（Nd₂O₃）に加えて、サマリウム酸化物（Sm₂O₃）、ユウロピウム酸化物（Eu₂O₃）、カルシウム酸化物（CaO）、マグネシウム酸化物（MgO）を含むものなどを適用することもできる。

40

【0037】

また、本実施形態においては、第二粒子の粒子径が、5～30nmであることが好適で

50

ある。第二粒子の粒子径を5～30nmの範囲内とすることにより、上述した貴金属からなる第四粒子の凝集抑制効果を維持しつつ、担持される貴金属の比表面積を向上させることができ、耐久後において、また、初期において、より優れた排気ガス浄化性能を有する排気ガス浄化触媒となる。ただし、このような範囲に何ら制限されるものではなく、本発明の作用効果を発現できるものであれば、この範囲を外れていてもよいことは言うまでもない。

【0038】

なお、本発明において、「粒子径」とは、走査型電子顕微鏡(SEM)や透過型電子顕微鏡(TEM)、走査透過型電子顕微鏡(STEM)などの観察手段を用いて観察される第二粒子(観察面)の輪郭線上の任意の2点間の距離のうち、最大の距離を意味する。

10

【0039】

さらに、本実施形態においては、第四粒子の貴金属が、パラジウム(Pd)を含むことが好適である。なお、パラジウム(Pd)を含む場合には、パラジウム(Pd)のみからなる場合が含まれる。排気ガス浄化性能は、排気ガス雰囲気下において、低温域から高温域に亘って、貴金属が反応活性点として機能することによって発揮される。特に、貴金属としてパラジウム(Pd)を適用すると、低温域から高温域に亘って、貴金属が反応活性点として機能する。しかしながら、本発明においては、パラジウム(Pd)に限定されるものではなく、パラジウム(Pd)に代えて又はパラジウム(Pd)とともに、例えば、白金(Pt)やロジウム(Rh)を適用することもできる。

【0040】

20

また、本実施形態においては、第四粒子のエネルギー分散型X線(EDX)分析による粒子径が、3nm以下であることが好適である。このように、第四粒子の粒子径が小さいと、耐久後において、また、初期において、より優れた排気ガス浄化性能を有する排気ガス浄化触媒となる。ただし、このような範囲に何ら制限されるものではなく、本発明の作用効果を発現できるものであれば、この範囲を外れていてもよいことは言うまでもない。

【0041】

なお、本発明において、「エネルギー分散型X線(EDX)分析による粒子径」とは、エネルギー分散型X線(EDX)分析装置によって特定の元素の分布を測定したとき、その分布において観察される粒子のドット径を意味する。

【0042】

30

例えば、解像度が3nmであるエネルギー分散型X線(EDX)分析装置によって、特定の元素の分布を測定したとき、その分布において観察される粒子が、1ドットとしてのみ観察される場合には、エネルギー分散型X線(EDX)分析による粒子径は3nm以下となる。

【0043】

(第2の実施形態)

次に、本発明の第2の実施形態に係る排気ガス浄化触媒の製造方法について詳細に説明する。なお、本発明の排気ガス浄化触媒は、本発明の排気ガス浄化触媒の製造方法により製造されたものに必ずしも限定されるものではないが、本発明の排気ガス浄化触媒の製造方法により容易に製造することができる。

40

【0044】

第2-1の実施形態の排気ガス浄化触媒の製造方法は、上述した本発明の一実施形態に係る排気ガス浄化触媒を製造するに際し、酸素吸蔵放出材からなる第一粒子の少なくとも一部の含有成分を含有する前駆体である水酸化物ゲルに、第一粒子と異なる組成を有し、かつ、ランタノイド系金属、アルカリ土類金属及びリチウムからなる群より選ばれた少なくとも1種を含有する第三粒子と、第三粒子に担持された貴金属からなる第四粒子とからなる第二粒子の前駆体である水酸化物ゲルを付着させる工程を含む製造方法である。

【0045】

また、第2-2の実施形態の排気ガス浄化触媒の製造方法は、上述した本発明の一実施

50

形態に係る排気ガス浄化触媒を製造するに際し、酸素吸蔵放出材からなる第一粒子の前駆体である水酸化物ゲルに、第一粒子と異なる組成を有し、かつ、ランタノイド系列金属、アルカリ土類金属及びリチウムからなる群より選ばれた少なくとも1種を含有する第三粒子と、第三粒子に担持された貴金属からなる第四粒子とからなる第二粒子の前駆体である水酸化物ゲルを付着させる工程を含む製造方法である。

【0046】

これらのような構成とすることによって、貴金属を担持した粒子の凝集や焼結、貴金属自体の凝集が抑制されるため、耐久後において、優れた排気ガス浄化性能を有する排気ガス浄化触媒を容易に得ることができる。

【0047】

排気ガス浄化触媒の製造方法の一実施形態について一例を挙げてより具体的に説明する。

【0048】

まず、第一粒子の前駆体である水酸化物ゲルを作製する。ここで、酸素吸蔵放出材からなる第一粒子として、ジルコニウムセリウムネオジム酸化物を適用する場合について説明する。ジルコニウム化合物、セリウム化合物及びネオジム化合物を秤量し、各水溶液を得る。次いで、得られたジルコニウム化合物水溶液とセリウム化合物水溶液とネオジム化合物水溶液とが酸化物換算で所定の割合となるように混合し、混合水溶液を得る。しかる後、得られた混合水溶液を十分に攪拌しながら、アルカリ水溶液を添加して、ジルコニウム水酸化物ゲル、セリウム水酸化物ゲル及びネオジム水酸化物ゲルからなる混合水酸化物ゲルの分散液を得る。なお、得られた混合水酸化物ゲルの分散液については、洗浄を行う。このようにして、第一粒子の前駆体である水酸化物ゲルを調製する。

【0049】

上記ジルコニウム化合物としては、例えば、オキシ硝酸ジルコニウム、塩化ジルコニウム、オキシ塩化ジルコニウム、硝酸ジルコニウム、硫酸ジルコニウム、炭酸ジルコニウム、酢酸ジルコニウムなどを挙げるができる。

【0050】

また、上記セリウム化合物としては、例えば、硝酸セリウム、硝酸セリウム(IV)アンモニウム、硫酸セリウム(IV)アンモニウムなどを挙げるができる。

【0051】

さらに、上記ネオジム化合物としては、例えば、塩化ネオジム、酢酸ネオジム、硝酸ネオジムなどを挙げるができる。

【0052】

また、上記アルカリ水溶液としては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどのアルカリ金属水酸化物の水溶液を適用することができる。しかしながら、これらに限定されるものではなく、例えば、アンモニアを適用することもできる。

【0053】

さらに、上記洗浄に際しては、陽イオン、陰イオン、塩を除去することができれば特に限定されるものではなく、従来公知の限外ろ過膜法、ろ過分離法、遠心分離ろ過法、イオン交換樹脂法などを適用することができる。

【0054】

一方で、第二粒子の前駆体である水酸化物ゲルを作製する。ここで、第一粒子と異なる組成を有し、セリウム、ネオジム等を含有する第三粒子と、第三粒子に担持された貴金属からなる第四粒子とからなる第二粒子として、パラジウム担持セリウム酸化物を適用する場合について説明する。セリウム化合物及びパラジウム化合物を秤量し、各水溶液を得る。次いで、得られたセリウム化合物水溶液とパラジウム化合物水溶液とが酸化物換算(パラジウムについては金属換算)で所定の割合となるように混合し、混合水溶液を得る。しかる後、得られた混合水溶液を十分に攪拌しながら、アルカリ水溶液を添加して、セリウム水酸化物ゲル及びパラジウム水酸化物ゲルからなる混合水酸化物ゲルの分散液を得る。なお、得られた混合水酸化物ゲルの分散液については、洗浄を行う。このようにして、第

10

20

30

40

50

二粒子の前駆体である水酸化物ゲルを調製する。

【0055】

上記セリウム化合物としては、例えば、上述したものと同様のものを適用することができる。しかしながら、同一である必要はない。

【0056】

また、上記パラジウム化合物としては、例えば、塩化パラジウム、硝酸パラジウム、硫酸パラジウムなどを適用することができる。

【0057】

なお、上記混合水溶液に上記アルカリ水溶液を添加するに際し、カルボン酸やカルボン酸塩、ヒドロキシカルボン酸、ヒドロキシカルボン酸塩などの粒子成長調整剤を予め添加しておいてもよい。

10

【0058】

上記カルボン酸やカルボン酸塩としては、例えば、ギ酸、酢酸、アクリル酸などのモノカルボン酸、及びそのモノカルボン酸塩、リンゴ酸、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、セバシン酸、マレイン酸、フマル酸、フタル酸などの多価カルボン酸、及びその多価カルボン酸塩などを適用することができる。

【0059】

また、上記ヒドロキシカルボン酸やヒドロキシカルボン酸塩としては、例えば、 α -乳酸、 β -乳酸、 γ -吉草酸、グリセリン酸、酒石酸、クエン酸、トロパ酸、ベンジル酸などのヒドロキシカルボン酸、及びそのヒドロキシカルボン酸塩が挙げられる。

20

【0060】

次いで、洗浄された一方の混合水酸化物ゲルを十分に攪拌しながら、他方の混合水酸化物ゲルを添加して、混合することにより、第一粒子の前駆体である水酸化物ゲルに、第二粒子の前駆体である水酸化物ゲルを付着させる。

【0061】

なお、水酸化物ゲルの洗浄は、2つの混合水酸化物ゲルを予め混合し、第一粒子の前駆体である水酸化物ゲルに、第二粒子の前駆体である水酸化物ゲルを付着させた後に行ってもよい。

【0062】

しかる後、第一粒子の前駆体である水酸化物ゲルに、第二粒子の前駆体である水酸化物ゲルを付着させたものを、例えば、50～100℃で1～24時間乾燥し、さらに600～1200℃で5分間～12時間加熱処理することにより、排気ガス浄化触媒を得る。

30

【0063】

また、排気ガス浄化触媒の製造方法の一実施形態について他の一例を挙げてより具体的に説明する。なお、各化合物や洗浄方法については、上述したものと同様のものを適用することができる。

【0064】

まず、第一粒子の少なくとも一部の含有成分を含有する前駆体である水酸化物ゲルを作製する。ここで、酸素吸蔵放出材からなる第一粒子として、ジルコニウムセリウムネオジム酸化物を適用する場合について説明する。ジルコニウム化合物及びネオジム化合物を秤量し、各水溶液を得る。次いで、得られたジルコニウム化合物水溶液とネオジム化合物水溶液とが酸化物換算で所定の割合となるように混合し、混合水溶液を得る。しかる後、得られた混合水溶液を十分に攪拌しながら、アルカリ水溶液を添加して、ジルコニウム水酸化物ゲル及びネオジム水酸化物ゲルからなる混合水酸化物ゲルの分散液を得る。なお、得られた混合水酸化物ゲルの分散液については、洗浄を行う。このようにして、第一粒子の少なくとも一部の含有成分を含有する前駆体である水酸化物ゲルを調製する。

40

【0065】

一方で、第二粒子の前駆体である水酸化物ゲルを作製する。ここで、第一粒子と異なる組成を有し、セリウム、ネオジム等を含有する第三粒子と、第三粒子に担持された貴金属からなる第四粒子とからなる第二粒子として、パラジウム担持セリウム酸化物を適用する

50

場合について説明する。セリウム化合物及びパラジウム化合物を秤量し、各水溶液を得る。次いで、得られたセリウム化合物水溶液とパラジウム化合物水溶液とが酸化物換算（パラジウムについては金属換算）で所定の割合となるように混合し、混合水溶液を得る。しかる後、得られた混合水溶液を十分に攪拌しながら、アルカリ水溶液を添加して、セリウム水酸化物ゲル及びパラジウム水酸化物ゲルからなる混合水酸化物ゲルの分散液を得る。なお、得られた混合水酸化物ゲルの分散液については、洗浄を行う。このようにして、第二粒子の前駆体である水酸化物ゲルを調製する。

【0066】

次いで、洗浄された一方の混合水酸化物ゲルを十分に攪拌しながら、他方の混合水酸化物ゲルを添加して、混合することにより、第一粒子の少なくとも一部の含有成分を含有する前駆体である水酸化物ゲルに、第二粒子の前駆体である水酸化物ゲルを付着させる。

10

【0067】

しかる後、第一粒子の少なくとも一部の含有成分を含有する前駆体である水酸化物ゲルに、第二粒子の前駆体である水酸化物ゲルを付着させたものを、例えば、50～100で1～24時間乾燥し、さらに600～1200で5分間～12時間加熱処理することにより、排気ガス浄化触媒を得る。このとき、第二粒子は、ジルコニウムネオジウムセリウム酸化物となっており、第二粒子に担持された第一粒子は、パラジウム担持セリウム酸化物となっている。

【0068】

（第3の実施形態）

20

次に、本発明の第3の実施形態に係る排気ガス浄化モノリス触媒について図面を参照しながら詳細に説明する。図3は、本発明の第3の実施形態に係る排気ガス浄化モノリス触媒を示す説明図である。具体的には、図3(A)は、本実施形態の排気ガス浄化モノリス触媒を示す斜視図であり、図3(B)は、図3(A)に示す排気ガス浄化モノリス触媒の包囲線Bで囲まれた部位を模式的に示す正面図であり、図3(C)は、図3(B)に示す排気ガス浄化モノリス触媒の包囲線Cで囲まれた部位を模式的に示す拡大図であり、図3(D)は、図3(C)に示す排気ガス浄化モノリス触媒の包囲線Dで囲まれた部位を模式的に示す拡大図である。

【0069】

図3(A)～(D)に示すように、本実施形態の排気ガス浄化モノリス触媒1は、上述した本発明の一実施形態に係る排気ガス浄化触媒10を含有する触媒層2が、モノリス担体3の排気ガス流路3aに形成されているものである。

30

【0070】

ここで、排気ガス浄化触媒10は、上述したように、第一粒子と、第一粒子に担持された第二粒子とを含むものである。そして、第二粒子は、第三粒子と、第三粒子に担持された第四粒子とからなる。なお、第一粒子は、酸素吸蔵放出材からなる。また、第三粒子は、第一粒子と異なる組成を有し、かつ、ランタノイド系列金属、アルカリ土類金属及びイットリウムからなる群より選ばれた少なくとも1種を含有する。さらに、第四粒子は、貴金属からなる。

【0071】

40

また、モノリス担体3としては、例えば、コーディエライトなどのセラミックやフェライト系ステンレスなどの金属等の耐熱性材料からなるハニカム担体などを適用することができる。

【0072】

このような構成とすると、排気ガス浄化触媒と排気ガスとの接触性が向上し、排気ガス浄化性能が向上するため、耐久後において、優れた排気ガス浄化性能を有する排気ガス浄化モノリス触媒となる。

【0073】

なお、図示しないが、触媒層は、単層からなる構成であることに限られず、複数層からなる構成であってもよく、少なくとも1層が上述の排気ガス浄化触媒を含有していればよ

50

い。

【0074】

例えば、触媒層の最下層に、耐熱性無機酸化物を含むアンダーコート層を有することが好ましい。モノリス担体に排気ガス浄化触媒をコートするとハニカム担体の角に触媒が集まり、部分的にコート層が厚くなる。コート層が厚くなると排気ガスが拡散しづらくなるため、角に配設された触媒は排気ガスの浄化に使用されなくなる。これを抑制ないし防止するために、アンダーコート層を設け、ハニカム担体の角を無くすことにより、排気ガス浄化触媒と排気ガスとの接触性が低い部分に配設される排気ガス浄化触媒を少なくすることができる。

【0075】

また、図示しないが、触媒層は、排気ガス浄化触媒の他に、触媒作用を有するものや、触媒作用を有しないものを含有させてもよい。

【0076】

例えば、触媒作用を有するものとしては、その他の触媒成分、助触媒成分などを挙げることができる。また、触媒作用を有しないものとしては、例えば、排気ガス浄化触媒などを担持するアルミナ等の高比表面基材、排気ガス浄化触媒などの凝集を抑制し、排気ガスの拡散経路を確保するアルミナやランタン添加アルミナ等の保持材などを挙げることができる。

【実施例】

【0077】

以下、本発明を若干の実施例により更に詳細に説明する。

【0078】

(参考例1-1)

まず、ジルコニウムネオジム酸化物(87.5質量%ジルコニウム酸化物(ZrO_2) - 12.5質量%ネオジム酸化物(Nd_2O_3))の前駆体である水酸化物ゲルを作製した。具体的には、ジルコニウム化合物(オキシ硝酸ジルコニウム)及びネオジム化合物(硝酸ネオジム)を秤量し、各水溶液を得た。次いで、得られたジルコニウム化合物水溶液とネオジム化合物水溶液とが酸化物換算で所定の割合となるように混合し、混合水溶液を得た。しかる後、得られた混合水溶液を十分に攪拌しながら、アルカリ水溶液としての水酸化ナトリウム溶液を添加して、ジルコニウム水酸化物ゲル及びネオジム水酸化物ゲルからなる混合水酸化物ゲルの分散液を得た。このようにして、第一粒子の少なくとも一部の含有成分を含有する前駆体である水酸化物ゲルを調製した。

【0079】

一方、セリウム酸化物(CeO_2)からなる第三粒子と、これに担持された貴金属であるパラジウム(Pd)からなる第四粒子とからなる第二粒子(10質量%パラジウム担持セリウム酸化物(10質量%Pd/ CeO_2))の前駆体である水酸化物ゲルを作製した。具体的には、セリウム化合物(硝酸セリウム)及び20質量%硝酸パラジウム溶液を秤量し、各水溶液を得た。次いで、得られたセリウム化合物水溶液と硝酸パラジウム水溶液とが酸化物換算(パラジウムについては金属換算)で所定の割合となるように混合し、混合水溶液を得た。しかる後、得られた混合水溶液を十分に攪拌しながら、アルカリ水溶液としての水酸化ナトリウム溶液を添加して、セリウム水酸化物ゲル及びパラジウム水酸化物ゲルからなる混合水酸化物ゲルの分散液を得た。このようにして、第二粒子の前駆体である水酸化物ゲルを調製した。

【0080】

次いで、第一粒子の少なくとも一部の含有成分を含有する前駆体である混合水酸化物ゲルを含む溶液と第二粒子の前駆体である混合水酸化物ゲルを含む溶液を混合して、攪拌することにより、第一粒子の少なくとも一部の含有成分を含有する前駆体である水酸化物ゲルに、第二粒子の前駆体である水酸化物ゲルを付着させた。

【0081】

さらに、第一粒子の少なくとも一部の含有成分を含有する前駆体である混合水酸化物ゲ

10

20

30

40

50

ルに、第二粒子の前駆体である混合水酸化物ゲルを付着させたものを、ろ過し、イオン交換水で洗浄した。さらに、ナトリウムが検出されなくなるまで、デカンテーションした。

【0082】

しかる後、100 で16時間乾燥し、さらに600 で5時間加熱処理することによって、粉末を得た。この粉末のパラジウム(Pd)濃度は、2質量%である。また、細孔分布装置による細孔容積は0.68ml/gである。

【0083】

さらに、得られた排気ガス浄化触媒粉末、バインダーとしてペーマイルミナ、コート層全体の50質量%分の γ -アルミナ、硝酸、純水を磁性ポットに投入し、アルミナボールと共に振とう粉砕して、スラリーを得、得られたスラリーをセラミック製の八ニカム担体(0.119L)に投入し、空気流にて余剰のスラリーを除去した。次いで、120 で乾燥した。しかる後、空気流通下、400 で焼成して、本例の排気ガス浄化モノリス触媒を得た。このときのコート量は、145.6g/Lであった。また、排気ガス浄化モノリス触媒中のパラジウム(Pd)量は0.96g/Lであった。

【0084】

図4(A)は、エネルギー分散型X線(EDX)分析装置による参考例1-1のセリウム(Ce)分布の測定結果を示す図であり、図4(B)は、エネルギー分散型X線(EDX)分析装置による参考例1-1のパラジウム(Pd)分布の測定結果を示す図である。なお、用いたエネルギー分散型X線(EDX)分析装置の解像度は3nmである。

【0085】

図4(A)及び図4(B)より、セリウム酸化物(CeO_2)上にエネルギー分散型X線分析による粒子径が3nm以下(1~3nm)であるパラジウム(Pd)粒子が分散して担持されていることが分かる(矢印Yで示す部位参照。)。また、図4(A)において、バックグラウンドのセリウム(Ce)は第一粒子に含まれるものであり(矢印Xで示す部位参照。)、第三粒子のセリウム濃度が第一粒子のセリウム濃度より高いことが分かる。

【0086】

図5は、参考例1-1の明視野走査透過型電子顕微鏡(BF-STEM)像である。図5に示すように、本例においては、輪郭線で囲った第二粒子(パラジウム担持セリウム酸化物(Pd/CeO_2))の粒子径は、5~30nmであった。

【0087】

(実施例1-2)

まず、ジルコニウムセリウム酸化物(77.8質量%ジルコニウム酸化物(ZrO_2)-22.2質量%セリウム酸化物(CeO_2))の前駆体である水酸化物ゲルを作製した。具体的には、ジルコニウム化合物(オキシ硝酸ジルコニウム)及びセリウム化合物(硝酸セリウム)を秤量し、各水溶液を得た。次いで、得られたジルコニウム化合物水溶液とセリウム化合物水溶液とが酸化物換算で所定の割合となるように混合し、混合水溶液を得た。しかる後、得られた混合水溶液を十分に攪拌しながら、アルカリ水溶液としての水酸化ナトリウム溶液を添加して、ジルコニウム水酸化物ゲル及びセリウム水酸化物ゲルからなる混合水酸化物ゲルの分散液を得た。このようにして、第一粒子の少なくとも一部の含有成分を含有する前駆体である水酸化物ゲルを調製した。

【0088】

一方、ネオジム酸化物(Nd_2O_3)からなる第三粒子と、これに担持された貴金属であるパラジウム(Pd)からなる第四粒子とからなる第二粒子(20質量%パラジウム担持ネオジム酸化物(20質量%Pd/ Nd_2O_3))の前駆体である水酸化物ゲルを作製した。具体的には、ネオジム化合物(硝酸ネオジム)及び20質量%硝酸パラジウム溶液を秤量し、各水溶液を得た。次いで、得られたネオジム化合物水溶液と硝酸パラジウム水溶液とが酸化物換算(パラジウムについては金属換算)で所定の割合となるように混合し、混合水溶液を得た。しかる後、得られた混合水溶液を十分に攪拌しながら、アルカリ水溶液としての水酸化ナトリウム溶液を添加して、ネオジム水酸化物ゲル及びパラジウム水

10

20

30

40

50

酸化物ゲルからなる混合水酸化物ゲルの分散液を得た。このようにして、第二粒子の前駆体である水酸化物ゲルを調製した。

【0089】

次いで、第一粒子の少なくとも一部の含有成分を含有する前駆体である混合水酸化物ゲルを含む溶液と第二粒子の前駆体である混合水酸化物ゲルを含む溶液を混合して、攪拌することにより、第一粒子の少なくとも一部の含有成分を含有する前駆体である水酸化物ゲルに、第二粒子の前駆体である水酸化物ゲルを付着させた。

【0090】

さらに、第一粒子の少なくとも一部の含有成分を含有する前駆体である混合水酸化物ゲルに、第二粒子の前駆体である混合水酸化物ゲルを付着させたものを、ろ過し、イオン交換水で洗浄した。さらに、ナトリウムが検出されなくなるまで、デカンテーションした。

【0091】

しかる後、100 で16時間乾燥し、さらに600 で5時間加熱処理することによって、粉末を得た。この粉末のパラジウム(Pd)濃度は、2質量%である。また、細孔分布装置による細孔容積は0.73ml/gである。

【0092】

さらに、得られた排気ガス浄化触媒粉末、バインダーとしてペーマイトアルミナ、コート層全体の50質量%分の - アルミナ、硝酸、純水を磁性ポットに投入し、アルミナボールと共に振とう粉砕して、スラリーを得、得られたスラリーをセラミック製の八ニカム担体(0.119L)に投入し、空気流にて余剰のスラリーを除去した。次いで、120 で乾燥した。しかる後、空気流通下、400 で焼成して、本例の排気ガス浄化モノリス触媒を得た。このときのコート量は、145.6g/Lであった。また、排気ガス浄化モノリス触媒中のパラジウム(Pd)量は0.96g/Lであった。

【0093】

(比較例1-1)

まず、ジルコニウムネオジウムセリウム酸化物(70質量%ジルコニウム酸化物(ZrO_2) - 10質量%ネオジウム酸化物(Nd_2O_3) - 20質量%セリウム酸化物(CeO_2))からなる第一粒子の前駆体である水酸化物ゲルを作製した。具体的には、ジルコニウム化合物(オキシ硝酸ジルコニウム)、ネオジウム化合物(硝酸ネオジウム)及びセリウム化合物(硝酸セリウム)を秤量し、各水溶液を得た。次いで、得られたジルコニウム化合物水溶液とネオジウム化合物水溶液とセリウム化合物水溶液とが酸化物換算で所定の割合となるように混合し、混合水溶液を得た。しかる後、得られた混合水溶液を十分に攪拌しながら、アルカリ水溶液としての水酸化ナトリウム溶液を添加して、ジルコニウム水酸化物ゲル、ネオジウム水酸化物ゲル及びセリウム水酸化物ゲルからなる混合水酸化物ゲルの分散液を得た。このようにして、第一粒子の前駆体である水酸化物ゲルを調製した。

【0094】

一方、アルミニウム酸化物(Al_2O_3)からなる第五粒子と、これに担持された貴金属であるパラジウム(Pd)からなる第四粒子とからなる第六粒子(10質量%パラジウム担持アルミニウム酸化物(10質量%Pd/ Al_2O_3))の前駆体である水酸化物ゲルを作製した。具体的には、アルミニウム化合物(硝酸アルミニウム)及び20質量%硝酸パラジウム溶液を秤量し、各水溶液を得た。次いで、得られたアルミニウム化合物水溶液とパラジウム化合物水溶液とが酸化物換算(パラジウムについては金属換算)で所定の割合となるように混合し、混合水溶液を得た。しかる後、得られた混合水溶液を十分に攪拌しながら、アルカリ水溶液としての水酸化ナトリウム溶液を添加して、アルミニウム水酸化物ゲル及びパラジウム水酸化物ゲルからなる混合水酸化物ゲルの分散液を得た。このようにして、第六粒子の前駆体である水酸化物ゲルを調製した。

【0095】

次いで、第一粒子の前駆体である混合水酸化物ゲルを含む溶液と第六粒子の前駆体である混合水酸化物ゲルを含む溶液を混合して、攪拌することにより、第一粒子の前駆体である水酸化物ゲルに、第六粒子の前駆体である水酸化物ゲルを付着させた。

【0096】

さらに、第一粒子の前駆体である混合水酸化物ゲルに、第六粒子の前駆体である混合水酸化物ゲルを付着させたものを、ろ過し、イオン交換水で洗浄した。さらに、ナトリウムが検出されなくなるまで、デカンテーションした。

【0097】

しかる後、100 で16時間乾燥し、さらに600 で5時間加熱処理することによって、粉末を得た。この粉末のパラジウム(Pd)濃度は、2質量%である。

【0098】

図6は、比較例1-1の排気ガス浄化触媒を示す説明図である。図6に示すように、本例の排気ガス浄化触媒10'は、第一粒子11と、第一粒子11に担持された第六粒子16とを含むものである。そして、第六粒子16は、第五粒子15と、第五粒子15に担持された第四粒子14とからなる。なお、第一粒子11は、酸素吸蔵放出材であるジルコニウムセリウムネオジム酸化物からなる。また、第五粒子15は、アルミニウム酸化物からなるものであり、第一粒子と異なる組成を有するものであるものの、ランタノイド系金属、アルカリ土類金属及びイットリウムからなる群より選ばれた少なくとも1種を含有するものではない。さらに、第四粒子14は、貴金属であるパラジウムからなる。

10

【0099】

さらに、得られた排気ガス浄化触媒粉末、バインダーとしてペーマイトアルミナ、コート層全体の50質量%分の - アルミナ、硝酸、純水を磁性ポットに投入し、アルミナボールと共に振とう粉砕して、スラリーを得、得られたスラリーをセラミック製のハニカム担体(0.119L)に投入し、空気流にて余剰のスラリーを除去した。次いで、120 で乾燥した。しかる後、空気流通下、400 で焼成して、本例の排気ガス浄化モノリス触媒を得た。このときのコート量は、145.6g/Lであった。また、排気ガス浄化モノリス触媒中のパラジウム(Pd)量は0.96g/Lであった。

20

【0100】

[性能評価]

上記参考例1-1、実施例1-2及び比較例1-1の初期及び耐久後の排気ガス浄化モノリス触媒を用いて、下記評価条件下、排気ガス浄化性能を評価した。具体的には、各排気ガス浄化モノリス触媒を用いて、排気ガスの各成分(炭化水素(HC)、一酸化炭素(CO)、窒素酸化物(NO_x))の転化率が50%となる温度を測定した。

30

【0101】

得られた結果を各例の仕様の一部とともに表1~表3に示す。なお、表1中における「Zr-Nd-Ce-O_x」は、ジルコニウムネオジムセリウム酸化物を示す。また、表1中において、「T(HC)()」とは、耐久後HC-T50()と初期HC-T50()との差を示す。さらに、表1中において、「耐久後HC-T50()」とは、耐久後の排気ガス浄化モノリス触媒における炭化水素(HC)転化率が50%となった温度を示し、「初期HC-T50()」とは、初期の排気ガス浄化モノリス触媒における炭化水素(HC)転化率が50%となった温度を示す。また、表2及び表3中のCOやNO_xの記載についても同様である。さらに、「初期の排気ガス浄化モノリス触媒」とは、モノリス触媒作製後、そのまま性能評価に供されるものを意味し、「耐久後の排気ガス浄化モノリス触媒」とは、モノリス触媒作製後、下記耐久条件下、耐久処理をした後、性能評価に供されるものを意味する。

40

【0102】

<耐久条件>

日産自動車株式会社製V型6気筒3.5Lエンジンの後方に各例の排気ガス浄化モノリス触媒を配置し、触媒入口温度が930 となるように調整し、排気ガス雰囲気下にて50時間耐久処理を行った。なお、燃料は無鉛ガソリンを使用した。

【0103】

<評価条件>

・コート量：145.6g/L

50

- ・八二カム担体容量：0.119 L
 - ・評価モード：日産自動車株式会社製直列4気筒2.4Lエンジン使用、A/F：14.6（一定）
 - ・昇温速度：10 /分
- 【0104】
【表1】

	第一粒子の組成	第二粒子の組成	ΔT(HC) (°C)	耐久後HC-T50 (°C)	初期HC-T50 (°C)
参考例1-1	Zr-Nd-Ce-Ox	Pd/CeO ₂	117	423	306
実施例1-2	Zr-Nd-Ce-Ox	Pd/Nd ₂ O ₃	105	409	304
比較例1-1	Zr-Nd-Ce-Ox	Pd/Al ₂ O ₃ (第六粒子)	181	456	275

10

- 【0105】
【表2】

	第一粒子の組成	第二粒子の組成	ΔT(CO) (°C)	耐久後CO-T50 (°C)	初期CO-T50 (°C)
参考例1-1	Zr-Nd-Ce-Ox	Pd/CeO ₂	128	429	301
実施例1-2	Zr-Nd-Ce-Ox	Pd/Nd ₂ O ₃	107	410	303
比較例1-1	Zr-Nd-Ce-Ox	Pd/Al ₂ O ₃ (第六粒子)	185	456	271

20

- 【0106】
【表3】

	第一粒子の組成	第二粒子の組成	ΔT(NO) (°C)	耐久後NO-T50 (°C)	初期NO-T50 (°C)
参考例1-1	Zr-Nd-Ce-Ox	Pd/CeO ₂	128	431	303
実施例1-2	Zr-Nd-Ce-Ox	Pd/Nd ₂ O ₃	114	419	305
比較例1-1	Zr-Nd-Ce-Ox	Pd/Al ₂ O ₃ (第六粒子)	188	459	271

- 【0107】

表1～表3より、本発明の範囲に属する実施例1-2は、本発明外の比較例1-1と比較して、耐久後と初期におけるHC転化率、CO転化率及びNOx転化率が50%となる温度の差が小さく、耐久性が優れることが分かる。したがって、耐久後において、優れた排気ガス浄化性能を有する排気ガス浄化触媒及び排気ガス浄化モノリス触媒であることが分かる。

30

- 【0108】

これは、実施例1-2においては、上述した本発明の構成を有する一方、比較例1-1においては、上述した本発明の構成を有しないためと考えられる。一般的に、アルミニウム酸化物は、セリウム酸化物やネオジウム酸化物と比較して比表面積が大きいこと、貴金属であるパラジウムをアルミニウム酸化物に担持させた場合、パラジウムの分散性に優れ、優れた排気ガス浄化性能を有するものと考えられる。しかしながら、パラジウムとアルミニウム酸化物との間には、パラジウムとセリウム酸化物やネオジウム酸化物との間のように、セリウム酸化物やネオジウム酸化物との相互作用（結合）状態が形成されないため、アンカー機能が発揮されず、パラジウムが凝集してしまうと考えられる。

40

- 【0109】

また、実施例1-2においては、上述した本発明の構成を有するとともに、好適な構成を有する一方、比較例1においては、上述した本発明の構成を有しないためとも考えられる。

- 【0110】

(実施例2-1)

まず、ジルコニウムセリウム酸化物(77.8質量%ジルコニウム酸化物(ZrO₂))

50

- 22.2 質量%セリウム酸化物 (CeO_2) の前駆体である水酸化物ゲルを作製した。具体的には、ジルコニウム化合物 (オキシ硝酸ジルコニウム) 及びセリウム化合物 (硝酸セリウム) を秤量し、各水溶液を得た。次いで、得られたジルコニウム化合物水溶液とセリウム化合物水溶液とが酸化物換算で所定の割合となるように混合し、混合水溶液を得た。しかる後、得られた混合水溶液を十分に攪拌しながら、アルカリ水溶液としての水酸化ナトリウム溶液を添加して、ジルコニウム水酸化物ゲル及びセリウム水酸化物ゲルからなる混合水酸化物ゲルの分散液を得た。このようにして、第一粒子の少なくとも一部の含有成分を含有する前駆体である水酸化物ゲルを調製した。

【0111】

一方、ランタン酸化物 (La_2O_3) からなる第三粒子と、これに担持された貴金属であるパラジウム (Pd) からなる第四粒子とからなる第二粒子 (10 質量%パラジウム担持ランタン酸化物 (10 質量% Pd / La_2O_3)) の前駆体である水酸化物ゲルを作製した。具体的には、ランタン化合物 (硝酸ランタン) 及び 20 質量%硝酸パラジウム溶液を秤量し、各水溶液を得た。次いで、得られたセリウム化合物水溶液と硝酸パラジウム水溶液とが酸化物換算 (パラジウムについては金属換算) で所定の割合となるように混合し、混合水溶液を得た。しかる後、得られた混合水溶液を十分に攪拌しながら、アルカリ水溶液としての水酸化ナトリウム溶液を添加して、セリウム水酸化物ゲル及びパラジウム水酸化物ゲルからなる混合水酸化物ゲルの分散液を得た。このようにして、第二粒子の前駆体である水酸化物ゲルを調製した。

【0112】

次いで、第一粒子の少なくとも一部の含有成分を含有する前駆体である混合水酸化物ゲルを含む溶液と第二粒子の前駆体である混合水酸化物ゲルを含む溶液を混合して、攪拌することにより、第一粒子の少なくとも一部の含有成分を含有する前駆体である水酸化物ゲルに、第二粒子の前駆体である水酸化物ゲルを付着させた。

【0113】

さらに、第一粒子の少なくとも一部の含有成分を含有する前駆体である混合水酸化物ゲルに、第二粒子の前駆体である混合水酸化物ゲルを付着させたものを、ろ過し、イオン交換水で洗浄した。さらに、ナトリウムが検出されなくなるまで、デカンテーションした。

【0114】

しかる後、100 で16時間乾燥し、さらに600 で5時間加熱処理することによって、粉末を得た。この粉末のパラジウム (Pd) 濃度は、2 質量%である。また、細孔分布装置による細孔容積は0.70 ml / gである。

【0115】

さらに、得られた排気ガス浄化触媒粉末、バインダーとしてペーマイトアルミナ、コート層全体の50質量%分の - アルミナ、硝酸、純水を磁性ポットに投入し、アルミナボールと共に振とう粉碎して、スラリーを得、得られたスラリーをセラミック製のハニカム担体 (0.119 L) に投入し、空気流にて余剰のスラリーを除去した。次いで、120 で乾燥した。しかる後、空気流通下、400 で焼成して、本例の排気ガス浄化モノリス触媒を得た。このときのコート量は、145.6 g / Lであった。また、排気ガス浄化モノリス触媒中のパラジウム (Pd) 量は0.96 g / Lであった。

【0116】

(実施例 2 - 2)

まず、ジルコニウムセリウム酸化物 (77.8 質量%ジルコニウム酸化物 (ZrO_2) - 22.2 質量%セリウム酸化物 (CeO_2)) の前駆体である水酸化物ゲルを作製した。具体的には、ジルコニウム化合物 (オキシ硝酸ジルコニウム) 及びセリウム化合物 (硝酸セリウム) を秤量し、各水溶液を得た。次いで、得られたジルコニウム化合物水溶液とセリウム化合物水溶液とが酸化物換算で所定の割合となるように混合し、混合水溶液を得た。しかる後、得られた混合水溶液を十分に攪拌しながら、アルカリ水溶液としての水酸化ナトリウム溶液を添加して、ジルコニウム水酸化物ゲル及びセリウム水酸化物ゲルからなる混合水酸化物ゲルの分散液を得た。このようにして、第一粒子の少なくとも一部の含

10

20

30

40

50

有成分を含有する前駆体である水酸化物ゲルを調製した。

【0117】

一方、ネオジム酸化物 (Nd_2O_3) からなる第三粒子と、これに担持された貴金属であるパラジウム (Pd) からなる第四粒子とからなる第二粒子 (20質量%パラジウム担持ネオジム酸化物 (20質量% Pd / Nd_2O_3)) の前駆体である水酸化物ゲルを作製した。具体的には、ネオジム化合物 (硝酸ネオジム) 及び20質量%硝酸パラジウム溶液を秤量し、各水溶液を得た。次いで、得られたネオジム化合物水溶液と硝酸パラジウム水溶液とが酸化物換算 (パラジウムについては金属換算) で所定の割合となるように混合し、混合水溶液を得た。しかる後、得られた混合水溶液を十分に攪拌しながら、アルカリ水溶液としての水酸化ナトリウム溶液を添加して、ネオジム水酸化物ゲル及びパラジウム水酸化物ゲルからなる混合水酸化物ゲルの分散液を得た。このようにして、第二粒子の前駆体である水酸化物ゲルを調製した。

10

【0118】

次いで、第一粒子の少なくとも一部の含有成分を含有する前駆体である混合水酸化物ゲルを含む溶液と第二粒子の前駆体である混合水酸化物ゲルを含む溶液を混合して、攪拌することにより、第一粒子の少なくとも一部の含有成分を含有する前駆体である水酸化物ゲルに、第二粒子の前駆体である水酸化物ゲルを付着させた。

【0119】

さらに、第一粒子の少なくとも一部の含有成分を含有する前駆体である混合水酸化物ゲルに、第二粒子の前駆体である混合水酸化物ゲルを付着させたものを、ろ過し、イオン交換水で洗浄した。さらに、ナトリウムが検出されなくなるまで、デカンテーションした。

20

【0120】

しかる後、100 で16時間乾燥し、さらに600 で5時間加熱処理することによって、粉末を得た。この粉末のパラジウム (Pd) 濃度は、2質量%である。また、細孔分布装置による細孔容積は0.63 ml / gである。

【0121】

さらに、得られた排気ガス浄化触媒粉末、バインダーとしてペーマイルトアルミナ、コート層全体の50質量%分の γ -アルミナ、硝酸、純水を磁性ポットに投入し、アルミナボールと共に振とう粉砕して、スラリーを得、得られたスラリーをセラミック製の八ニカム担体 (0.119 L) に投入し、空気流にて余剰のスラリーを除去した。次いで、120 で乾燥した。しかる後、空気流通下、400 で焼成して、本例の排気ガス浄化モノリス触媒を得た。このときのコート量は、145.6 g / Lであった。また、排気ガス浄化モノリス触媒中のパラジウム (Pd) 量は0.96 g / Lであった。

30

【0122】

[性能評価]

上記実施例2-1、実施例2-2の初期及び耐久後の排気ガス浄化モノリス触媒を用いて、下記評価条件下、排気ガス浄化性能を評価した。具体的には、各排気ガス浄化モノリス触媒を用いて、排気ガスの各成分 (炭化水素 (HC)、一酸化炭素 (CO)、窒素酸化物 (NO_x)) の転化率が50%となる温度を測定した。

【0123】

得られた結果を各例の仕様の一部とともに表4~表6に示す。なお、表4中における「Zr-La-Ce- O_x 」は、ジルコニウムランタンセリウム酸化物、「Zr-Nd-Ce- O_x 」は、ジルコニウムネオジムセリウム酸化物を示す。また、表4中において、「T(HC) ()」とは、耐久後HC-T50 () と初期HC-T50 () との差を示す。さらに、表4中において、「耐久後HC-T50 ()」とは、耐久後の排気ガス浄化モノリス触媒における炭化水素 (HC) 転化率が50%となった温度を示し、「初期HC-T50 ()」とは、初期の排気ガス浄化モノリス触媒における炭化水素 (HC) 転化率が50%となった温度を示す。また、表5及び表6中のCOや NO_x の記載についても同様である。さらに、「初期の排気ガス浄化モノリス触媒」とは、モノリス触媒作製後、そのまま性能評価に供されるものを意味し、「耐久後の排気ガス浄化モノリス触媒

40

50

」とは、モノリス触媒作製後、下記耐久条件下、耐久処理をした後、性能評価に供されるものを意味する。

【 0 1 2 4 】

< 耐久条件 >

日産自動車株式会社製 V 型 6 気筒 3 . 5 L エンジン後方に各例の排気ガス浄化モノリス触媒を配置し、触媒入口温度が 9 0 0 となるように調整し、排気ガス雰囲気下にて 5 0 時間耐久処理を行った。なお、燃料は無鉛ガソリンを使用した。

【 0 1 2 5 】

< 評価条件 >

- ・コート量：1 4 5 . 6 g / L
- ・ハニカム担体容量：0 . 1 1 9 L
- ・評価モード：日産自動車株式会社製直列 4 気筒 2 . 4 L エンジン使用、A / F：1 4 . 6 (一定)
- ・昇温速度：1 0 / 分

【 0 1 2 6 】

【表 4】

	第一粒子の組成	第二粒子の組成	$\Delta T(\text{HC})$ ($^{\circ}\text{C}$)	耐久後 HC-T50 ($^{\circ}\text{C}$)	初期 HC-T50 ($^{\circ}\text{C}$)
実施例 2-1	Zr-La-Ce-Ox	Pd/La ₂ O ₃	74	423	349
実施例 2-2	Zr-Nd-Ce-Ox	Pd/Nd ₂ O ₃	127	459	332

【 0 1 2 7 】

【表 5】

	第一粒子の組成	第二粒子の組成	$\Delta T(\text{CO})$ ($^{\circ}\text{C}$)	耐久後 CO-T50 ($^{\circ}\text{C}$)	初期 CO-T50 ($^{\circ}\text{C}$)
実施例 2-1	Zr-La-Ce-Ox	Pd/La ₂ O ₃	82	423	341
実施例 2-2	Zr-Nd-Ce-Ox	Pd/Nd ₂ O ₃	133	458	325

【 0 1 2 8 】

【表 6】

	第一粒子の組成	第二粒子の組成	$\Delta T(\text{NO})$ ($^{\circ}\text{C}$)	耐久後 NO-T50 ($^{\circ}\text{C}$)	初期 NO-T50 ($^{\circ}\text{C}$)
実施例 2-1	Zr-La-Ce-Ox	Pd/La ₂ O ₃	83	426	343
実施例 2-2	Zr-Nd-Ce-Ox	Pd/Nd ₂ O ₃	135	463	328

【 0 1 2 9 】

さらに、各例の耐久後の TEM 観察による Pd の平均粒子径及び検出粒子数を表 7 及び表 8 に示す。なお、「平均粒子径」の値としては、透過型電子顕微鏡 (TEM) を用いて観察される粒子 (観察面) の輪郭線上の任意の 2 点間の距離のうち、最大の距離を粒子径とし、この粒子径の平均値として算出される値を採用するものとする。

【 0 1 3 0 】

【表 7】

	耐久後のTEM観察 による平均粒子径 (nm)	検出粒子数 (-)
参考例1-1	150	20
実施例1-2	114	17
比較例1-1	164	26

10

【0131】

【表 8】

	耐久後のTEM観察 による平均粒子径 (nm)	検出粒子数 (-)
実施例2-1	105	15
実施例2-2	94	17

【0132】

表4～表6より、本発明の範囲に属する実施例2-1及び実施例2-2は、耐久後と初期におけるHC転化率、CO転化率及びNO_x転化率が50%となる温度の差が小さく、耐久性が優れることが分かる。したがって、耐久後において、優れた排気ガス浄化性能を有する排気ガス浄化触媒及び排気ガス浄化モノリス触媒であることが分かる。

20

【0133】

表7より、実施例1-2は、比較例1-1よりもパラジウムの凝集が抑制できていると考えられる。また、表8より、実施例2-1及び実施例2-2もパラジウムの凝集が抑制できていると考えられる。

【0134】

表1～表8の結果を考慮すると、第二粒子の組成がPd/Al₂O₃である場合と比較して、Pd/CeO₂である場合のパラジウム凝集抑制効果が高く、Pd/Nd₂O₃である場合のパラジウム凝集抑制効果がより高く、Pd/La₂O₃である場合のパラジウム凝集抑制効果がさらに高いことが分かる。

30

【0135】

(実施例3-1)

まず、ジルコニウムセリウムイットリウム酸化物(60.0質量%ジルコニウム酸化物(ZrO₂)-20.0質量%セリウム酸化物(CeO₂)-20.0質量%イットリウム酸化物(Y₂O₃))の前駆体である水酸化物ゲルを作製した。具体的には、ジルコニウム化合物(オキシ硝酸ジルコニウム)及びセリウム化合物(硝酸セリウム)とイットリウム化合物(硝酸イットリウム)を秤量し、各水溶液を得た。次いで、得られたジルコニウム化合物水溶液とセリウム化合物水溶液とイットリウム化合物水溶液が酸化物換算で所定の割合となるように混合し、混合水溶液を得た。しかる後、得られた混合水溶液を十分に攪拌しながら、アルカリ水溶液としての水酸化ナトリウム溶液を添加して、ジルコニウム水酸化物ゲル及びセリウム水酸化物ゲルとイットリウム水酸化物ゲルからなる混合水酸化物ゲルの分散液を得た。このようにして、第一粒子の少なくとも一部の含有成分を含有する前駆体である水酸化物ゲルを調製した。

40

【0136】

一方、ネオジウム酸化物(Nd₂O₃)からなる第三粒子と、これに担持された貴金属であるパラジウム(Pd)からなる第四粒子とからなる第二粒子(50質量%パラジウム担持ネオジウム酸化物(50質量%Pd/Nd₂O₃))の前駆体である水酸化物ゲルを作製した。具体的には、ネオジウム化合物(硝酸ネオジウム)及び50質量%硝酸パラジウム溶液

50

を秤量し、各水溶液を得た。次いで、得られたネオジム化合物水溶液と硝酸パラジウム水溶液とが酸化物換算（パラジウムについては金属換算）で所定の割合となるように混合し、混合水溶液を得た。しかる後、得られた混合水溶液を十分に攪拌しながら、アルカリ水溶液としての水酸化ナトリウム溶液を添加して、ネオジム水酸化物ゲル及びパラジウム水酸化物ゲルからなる混合水酸化物ゲルの分散液を得た。このようにして、第二粒子の前駆体である水酸化物ゲルを調製した。

【0137】

次いで、第一粒子の少なくとも一部の含有成分を含有する前駆体である混合水酸化物ゲルを含む溶液と第二粒子の前駆体である混合水酸化物ゲルを含む溶液を混合して、攪拌することにより、第一粒子の少なくとも一部の含有成分を含有する前駆体である水酸化物ゲルに、第二粒子の前駆体である水酸化物ゲルを付着させた。

10

【0138】

さらに、第一粒子の少なくとも一部の含有成分を含有する前駆体である混合水酸化物ゲルに、第二粒子の前駆体である混合水酸化物ゲルを付着させたものを、ろ過し、イオン交換水で洗浄した。さらに、ナトリウムが検出されなくなるまで、デカンテーションした。

【0139】

しかる後、100 で16時間乾燥し、さらに600 で5時間加熱処理することによって、粉末を得た。この粉末のパラジウム（Pd）濃度は、2質量%である。このように得た粉末をNd後入れ粉末と定義する。この場合、第一粒子はZr-Ce-Y-O_xにNdが必ず混入するので、第一粒子はZr-Ce-Y-Nd-O_xと表記する。

20

【0140】

（実施例3-2）

まず、ジルコニウムセリウムイットリウム酸化物（60.0質量%ジルコニウム酸化物（ZrO₂）-20.0質量%セリウム酸化物（CeO₂）-20.0質量%イットリウム酸化物（Y₂O₃））の前駆体である水酸化物ゲルを作製した。具体的には、ジルコニウム化合物（オキシ硝酸ジルコニウム）及びセリウム化合物（硝酸セリウム）とイットリウム化合物（硝酸イットリウム）を秤量し、各水溶液を得た。次いで、得られたジルコニウム化合物水溶液とセリウム化合物水溶液とイットリウム化合物水溶液が酸化物換算で所定の割合となるように混合し、混合水溶液を得た。しかる後、得られた混合水溶液を十分に攪拌しながら、アルカリ水溶液としての水酸化ナトリウム溶液を添加して、ジルコニウム水酸化物ゲル及びセリウム水酸化物ゲルとイットリウム水酸化物ゲルからなる混合水酸化物ゲルの分散液を得た。このようにして、第一粒子の少なくとも一部の含有成分を含有する前駆体である水酸化物ゲルを調製した。

30

【0141】

一方、ネオジム酸化物（Nd₂O₃）からなる第三粒子と、これに担持された貴金属であるパラジウム（Pd）からなる第四粒子とからなる第二粒子（20質量%パラジウム担持ネオジム酸化物（20質量%Pd/Nd₂O₃））の前駆体である水酸化物ゲルを作製した。具体的には、ネオジム化合物（硝酸ネオジム）及び20質量%硝酸パラジウム溶液を秤量し、各水溶液を得た。次いで、得られたネオジム化合物水溶液と硝酸パラジウム水溶液とが酸化物換算（パラジウムについては金属換算）で所定の割合となるように混合し、混合水溶液を得た。しかる後、得られた混合水溶液を十分に攪拌しながら、アルカリ水溶液としての水酸化ナトリウム溶液を添加して、ネオジム水酸化物ゲル及びパラジウム水酸化物ゲルからなる混合水酸化物ゲルの分散液を得た。このようにして、第二粒子の前駆体である水酸化物ゲルを調製した。

40

【0142】

次いで、第一粒子の少なくとも一部の含有成分を含有する前駆体である混合水酸化物ゲルを含む溶液と第二粒子の前駆体である混合水酸化物ゲルを含む溶液を混合して、攪拌することにより、第一粒子の少なくとも一部の含有成分を含有する前駆体である水酸化物ゲルに、第二粒子の前駆体である水酸化物ゲルを付着させた。

【0143】

50

さらに、第一粒子の少なくとも一部の含有成分を含有する前駆体である混合水酸化物ゲルに、第二粒子の前駆体である混合水酸化物ゲルを付着させたものを、ろ過し、イオン交換水で洗浄した。さらに、ナトリウムが検出されなくなるまで、デカンテーションした。

【0144】

しかる後、100 で16時間乾燥し、さらに600 で5時間加熱処理することによって、Nd後入れ粉末を得た。このNd後入れ粉末のパラジウム(Pd)濃度は、2質量%である。

【0145】

(実施例3-3)

まず、ジルコニウムセリウムイットリウム酸化物(60.0質量%ジルコニウム酸化物(ZrO_2)-20.0質量%セリウム酸化物(CeO_2)-20.0質量%イットリウム酸化物(Y_2O_3))の前駆体である水酸化物ゲルを作製した。具体的には、ジルコニウム化合物(オキシ硝酸ジルコニウム)及びセリウム化合物(硝酸セリウム)とイットリウム化合物(硝酸イットリウム)を秤量し、各水溶液を得た。次いで、得られたジルコニウム化合物水溶液とセリウム化合物水溶液とイットリウム化合物水溶液が酸化物換算で所定の割合となるように混合し、混合水溶液を得た。しかる後、得られた混合水溶液を十分に攪拌しながら、アルカリ水溶液としての水酸化ナトリウム溶液を添加して、ジルコニウム水酸化物ゲル及びセリウム水酸化物ゲルとイットリウム水酸化物ゲルからなる混合水酸化物ゲルの分散液を得た。このようにして、第一粒子の少なくとも一部の含有成分を含有する前駆体である水酸化物ゲルを調製した。

【0146】

一方、ネオジム酸化物(Nd_2O_3)からなる第三粒子と、これに担持された貴金属であるパラジウム(Pd)からなる第四粒子とからなる第二粒子(13.3質量%パラジウム担持ネオジム酸化物(13.3質量%Pd/ Nd_2O_3))の前駆体である水酸化物ゲルを作製した。具体的には、ネオジム化合物(硝酸ネオジム)及び13.3質量%硝酸パラジウム溶液を秤量し、各水溶液を得た。次いで、得られたネオジム化合物水溶液と硝酸パラジウム水溶液とが酸化物換算(パラジウムについては金属換算)で所定の割合となるように混合し、混合水溶液を得た。しかる後、得られた混合水溶液を十分に攪拌しながら、アルカリ水溶液としての水酸化ナトリウム溶液を添加して、ネオジム水酸化物ゲル及びパラジウム水酸化物ゲルからなる混合水酸化物ゲルの分散液を得た。このようにして、第二粒子の前駆体である水酸化物ゲルを調製した。

【0147】

次いで、第一粒子の少なくとも一部の含有成分を含有する前駆体である混合水酸化物ゲルを含む溶液と第二粒子の前駆体である混合水酸化物ゲルを含む溶液を混合して、攪拌することにより、第一粒子の少なくとも一部の含有成分を含有する前駆体である水酸化物ゲルに、第二粒子の前駆体である水酸化物ゲルを付着させた。

【0148】

さらに、第一粒子の少なくとも一部の含有成分を含有する前駆体である混合水酸化物ゲルに、第二粒子の前駆体である混合水酸化物ゲルを付着させたものを、ろ過し、イオン交換水で洗浄した。さらに、ナトリウムが検出されなくなるまで、デカンテーションした。

【0149】

しかる後、100 で16時間乾燥し、さらに600 で5時間加熱処理することによって、Nd後入れ粉末を得た。このNd後入れ粉末のパラジウム(Pd)濃度は、2質量%である。

【0150】

(実施例3-4)

まず、ジルコニウムセリウムイットリウム酸化物(60.0質量%ジルコニウム酸化物(ZrO_2)-20.0質量%セリウム酸化物(CeO_2)-20.0質量%イットリウム酸化物(Y_2O_3))の前駆体である水酸化物ゲルを作製した。具体的には、ジルコニウム化合物(オキシ硝酸ジルコニウム)及びセリウム化合物(硝酸セリウム)とイットリ

10

20

30

40

50

ウム化合物（硝酸イットリウム）を秤量し、各水溶液を得た。次いで、得られたジルコニウム化合物水溶液とセリウム化合物水溶液とイットリウム化合物水溶液が酸化物換算で所定の割合となるように混合し、混合水溶液を得た。しかる後、得られた混合水溶液を十分に攪拌しながら、アルカリ水溶液としての水酸化ナトリウム溶液を添加して、ジルコニウム水酸化物ゲル及びセリウム水酸化物ゲルとイットリウム水酸化物ゲルからなる混合水酸化物ゲルの分散液を得た。このようにして、第一粒子の少なくとも一部の含有成分を含有する前駆体である水酸化物ゲルを調製した。

【0151】

一方、ネオジム酸化物（ Nd_2O_3 ）からなる第三粒子と、これに担持された貴金属であるパラジウム（Pd）からなる第四粒子とからなる第二粒子（10.0質量%パラジウム担持ネオジム酸化物（10.0質量%Pd/ Nd_2O_3 ））の前駆体である水酸化物ゲルを作製した。具体的には、ネオジム化合物（硝酸ネオジム）及び10.0質量%硝酸パラジウム溶液を秤量し、各水溶液を得た。次いで、得られたネオジム化合物水溶液と硝酸パラジウム水溶液とが酸化物換算（パラジウムについては金属換算）で所定の割合となるように混合し、混合水溶液を得た。しかる後、得られた混合水溶液を十分に攪拌しながら、アルカリ水溶液としての水酸化ナトリウム溶液を添加して、ネオジム水酸化物ゲル及びパラジウム水酸化物ゲルからなる混合水酸化物ゲルの分散液を得た。このようにして、第二粒子の前駆体である水酸化物ゲルを調製した。

10

【0152】

次いで、第一粒子の少なくとも一部の含有成分を含有する前駆体である混合水酸化物ゲルを含む溶液と第二粒子の前駆体である混合水酸化物ゲルを含む溶液を混合して、攪拌することにより、第一粒子の少なくとも一部の含有成分を含有する前駆体である水酸化物ゲルに、第二粒子の前駆体である水酸化物ゲルを付着させた。

20

【0153】

さらに、第一粒子の少なくとも一部の含有成分を含有する前駆体である混合水酸化物ゲルに、第二粒子の前駆体である混合水酸化物ゲルを付着させたものを、ろ過し、イオン交換水で洗浄した。さらに、ナトリウムが検出されなくなるまで、デカンテーションした。

【0154】

しかる後、100で16時間乾燥し、さらに600で5時間加熱処理することによって、Nd後入れ粉末を得た。このNd後入れ粉末のパラジウム（Pd）濃度は、2質量%

30

【0155】

（比較例3-1）

まず、ジルコニウムセリウム酸化物（80.0質量%ジルコニウム酸化物（ ZrO_2 ）-20.0質量%セリウム酸化物（ CeO_2 ））の前駆体である水酸化物ゲルを作製した。具体的には、ジルコニウム化合物（オキシ硝酸ジルコニウム）及びセリウム化合物（硝酸セリウム）を秤量し、各水溶液を得た。次いで、得られたジルコニウム化合物水溶液とセリウム化合物水溶液とが酸化物換算で所定の割合となるように混合し、混合水溶液を得た。しかる後、得られた混合水溶液を十分に攪拌しながら、アルカリ水溶液としての水酸化ナトリウム溶液を添加して、ジルコニウム水酸化物ゲル及びセリウム水酸化物ゲルからなる混合水酸化物ゲルの分散液を得た。このようにして、第一粒子の少なくとも一部の含有成分を含有する前駆体である水酸化物ゲルを調製した。

40

【0156】

次いで、第一粒子の少なくとも一部の含有成分を含有する前駆体である混合水酸化物ゲルを含む溶液と硝酸パラジウム溶液を混合して、攪拌することにより、第一粒子の少なくとも一部の含有成分を含有する前駆体である水酸化物ゲルにパラジウムを付着させた。

【0157】

さらに、第一粒子の少なくとも一部の含有成分を含有する前駆体である混合水酸化物ゲルに、パラジウムを付着させたものを、ろ過し、イオン交換水で洗浄した。

【0158】

50

しかる後、100 で16時間乾燥し、さらに600 で5時間加熱処理することによって、粉末を得た。この粉末のパラジウム(Pd)濃度は、2質量%である。

【0159】

(実施例4-1)

まず、ジルコニウムセリウムイットリウム酸化物(60.0質量%ジルコニウム酸化物(ZrO_2)-20.0質量%セリウム酸化物(CeO_2)-20.0質量%イットリウム酸化物(Y_2O_3))の前駆体である水酸化物ゲルを作製した。具体的には、ジルコニウム化合物(オキシ硝酸ジルコニウム)及びセリウム化合物(硝酸セリウム)とイットリウム化合物(硝酸イットリウム)を秤量し、各水溶液を得た。次いで、得られたジルコニウム化合物水溶液とセリウム化合物水溶液とイットリウム化合物水溶液が酸化物換算で所定の割合となるように混合し、混合水溶液を得た。しかる後、得られた混合水溶液を十分に攪拌しながら、アルカリ水溶液としての水酸化ナトリウム溶液を添加して、ジルコニウム水酸化物ゲル及びセリウム水酸化物ゲルとイットリウム水酸化物ゲルからなる混合水酸化物ゲルの分散液を得た。このようにして、第一粒子の少なくとも一部の含有成分を含有する前駆体である水酸化物ゲルを調製した。

10

【0160】

一方、ランタン酸化物(La_2O_3)からなる第三粒子と、これに担持された貴金属であるパラジウム(Pd)からなる第四粒子とからなる第二粒子(50質量%パラジウム担持ランタン酸化物(50質量%Pd/ La_2O_3))の前駆体である水酸化物ゲルを作製した。具体的には、ランタン化合物(硝酸ランタン)及び50質量%硝酸パラジウム溶液を秤量し、各水溶液を得た。次いで、得られたセリウム化合物水溶液と硝酸パラジウム水溶液とが酸化物換算(パラジウムについては金属換算)で所定の割合となるように混合し、混合水溶液を得た。しかる後、得られた混合水溶液を十分に攪拌しながら、アルカリ水溶液としての水酸化ナトリウム溶液を添加して、セリウム水酸化物ゲル及びパラジウム水酸化物ゲルからなる混合水酸化物ゲルの分散液を得た。このようにして、第二粒子の前駆体である水酸化物ゲルを調製した。

20

【0161】

次いで、第一粒子の少なくとも一部の含有成分を含有する前駆体である混合水酸化物ゲルを含む溶液と第二粒子の前駆体である混合水酸化物ゲルを含む溶液を混合して、攪拌することにより、第一粒子の少なくとも一部の含有成分を含有する前駆体である水酸化物ゲルに、第二粒子の前駆体である水酸化物ゲルを付着させた。

30

【0162】

さらに、第一粒子の少なくとも一部の含有成分を含有する前駆体である混合水酸化物ゲルに、第二粒子の前駆体である混合水酸化物ゲルを付着させたものを、ろ過し、イオン交換水で洗浄した。さらに、ナトリウムが検出されなくなるまで、デカンテーションした。

【0163】

しかる後、100 で16時間乾燥し、さらに600 で5時間加熱処理することによって、粉末を得た。この粉末のパラジウム(Pd)濃度は、2質量%である。このように得た粉末をLa後入れ粉末と定義する。この場合、第一粒子はZr-Ce-Y- O_x にLaが必ず混入するので、第一粒子はZr-Ce-Y-La- O_x と表記する。

40

【0164】

(実施例4-2)

まず、ジルコニウムセリウムイットリウム酸化物(60.0質量%ジルコニウム酸化物(ZrO_2)-20.0質量%セリウム酸化物(CeO_2)-20.0質量%イットリウム酸化物(Y_2O_3))の前駆体である水酸化物ゲルを作製した。具体的には、ジルコニウム化合物(オキシ硝酸ジルコニウム)及びセリウム化合物(硝酸セリウム)とイットリウム化合物(硝酸イットリウム)を秤量し、各水溶液を得た。次いで、得られたジルコニウム化合物水溶液とセリウム化合物水溶液とイットリウム化合物水溶液が酸化物換算で所定の割合となるように混合し、混合水溶液を得た。しかる後、得られた混合水溶液を十分に攪拌しながら、アルカリ水溶液としての水酸化ナトリウム溶液を添加して、ジルコニウ

50

ム水酸化物ゲル及びセリウム水酸化物ゲルとイットリウム水酸化物ゲルからなる混合水酸化物ゲルの分散液を得た。このようにして、第一粒子の少なくとも一部の含有成分を含有する前駆体である水酸化物ゲルを調製した。

【0165】

一方、ランタン酸化物 (La_2O_3) からなる第三粒子と、これに担持された貴金属であるパラジウム (Pd) からなる第四粒子とからなる第二粒子 (20質量%パラジウム担持ランタン酸化物 (20質量% Pd / La_2O_3)) の前駆体である水酸化物ゲルを作製した。具体的には、ランタン化合物 (硝酸ランタン) 及び20質量%硝酸パラジウム溶液を秤量し、各水溶液を得た。次いで、得られたセリウム化合物水溶液と硝酸パラジウム水溶液とが酸化物換算 (パラジウムについては金属換算) で所定の割合となるように混合し、混合水溶液を得た。しかる後、得られた混合水溶液を十分に攪拌しながら、アルカリ水溶液としての水酸化ナトリウム溶液を添加して、セリウム水酸化物ゲル及びパラジウム水酸化物ゲルからなる混合水酸化物ゲルの分散液を得た。このようにして、第二粒子の前駆体である水酸化物ゲルを調製した。

10

【0166】

次いで、第一粒子の少なくとも一部の含有成分を含有する前駆体である混合水酸化物ゲルを含む溶液と第二粒子の前駆体である混合水酸化物ゲルを含む溶液を混合して、攪拌することにより、第一粒子の少なくとも一部の含有成分を含有する前駆体である水酸化物ゲルに、第二粒子の前駆体である水酸化物ゲルを付着させた。

【0167】

さらに、第一粒子の少なくとも一部の含有成分を含有する前駆体である混合水酸化物ゲルに、第二粒子の前駆体である混合水酸化物ゲルを付着させたものを、ろ過し、イオン交換水で洗浄した。さらに、ナトリウムが検出されなくなるまで、デカンテーションした。

20

【0168】

しかる後、100 で16時間乾燥し、さらに600 で5時間加熱処理することによって、La後入れ粉末を得た。このLa後入れ粉末のパラジウム (Pd) 濃度は、2質量%である。

【0169】

(実施例4-3)

まず、ジルコニウムセリウムイットリウム酸化物 (60.0質量%ジルコニウム酸化物 (ZrO_2) - 20.0質量%セリウム酸化物 (CeO_2) - 20.0質量%イットリウム酸化物 (Y_2O_3)) の前駆体である水酸化物ゲルを作製した。具体的には、ジルコニウム化合物 (オキシ硝酸ジルコニウム) 及びセリウム化合物 (硝酸セリウム) とイットリウム化合物 (硝酸イットリウム) を秤量し、各水溶液を得た。次いで、得られたジルコニウム化合物水溶液とセリウム化合物水溶液とイットリウム化合物水溶液が酸化物換算で所定の割合となるように混合し、混合水溶液を得た。しかる後、得られた混合水溶液を十分に攪拌しながら、アルカリ水溶液としての水酸化ナトリウム溶液を添加して、ジルコニウム水酸化物ゲル及びセリウム水酸化物ゲルとイットリウム水酸化物ゲルからなる混合水酸化物ゲルの分散液を得た。このようにして、第一粒子の少なくとも一部の含有成分を含有する前駆体である水酸化物ゲルを調製した。

30

40

【0170】

一方、ランタン酸化物 (La_2O_3) からなる第三粒子と、これに担持された貴金属であるパラジウム (Pd) からなる第四粒子とからなる第二粒子 (13.3質量%パラジウム担持ランタン酸化物 (13.3質量% Pd / La_2O_3)) の前駆体である水酸化物ゲルを作製した。具体的には、ランタン化合物 (硝酸ランタン) 及び13.3質量%硝酸パラジウム溶液を秤量し、各水溶液を得た。次いで、得られたセリウム化合物水溶液と硝酸パラジウム水溶液とが酸化物換算 (パラジウムについては金属換算) で所定の割合となるように混合し、混合水溶液を得た。しかる後、得られた混合水溶液を十分に攪拌しながら、アルカリ水溶液としての水酸化ナトリウム溶液を添加して、セリウム水酸化物ゲル及びパラジウム水酸化物ゲルからなる混合水酸化物ゲルの分散液を得た。このようにして、第

50

二粒子の前駆体である水酸化物ゲルを調製した。

【0171】

次いで、第一粒子の少なくとも一部の含有成分を含有する前駆体である混合水酸化物ゲルを含む溶液と第二粒子の前駆体である混合水酸化物ゲルを含む溶液を混合して、攪拌することにより、第一粒子の少なくとも一部の含有成分を含有する前駆体である水酸化物ゲルに、第二粒子の前駆体である水酸化物ゲルを付着させた。

【0172】

さらに、第一粒子の少なくとも一部の含有成分を含有する前駆体である混合水酸化物ゲルに、第二粒子の前駆体である混合水酸化物ゲルを付着させたものを、ろ過し、イオン交換水で洗浄した。さらに、ナトリウムが検出されなくなるまで、デカンテーションした。

【0173】

しかる後、100 で16時間乾燥し、さらに600 で5時間加熱処理することによって、La後入れ粉末を得た。このLa後入れ粉末のパラジウム(Pd)濃度は、2質量%である。

【0174】

(実施例4-4)

まず、ジルコニウムセリウムイットリウム酸化物(60.0質量%ジルコニウム酸化物(ZrO_2)-20.0質量%セリウム酸化物(CeO_2)-20.0質量%イットリウム酸化物(Y_2O_3))の前駆体である水酸化物ゲルを作製した。具体的には、ジルコニウム化合物(オキシ硝酸ジルコニウム)及びセリウム化合物(硝酸セリウム)とイットリウム化合物(硝酸イットリウム)を秤量し、各水溶液を得た。次いで、得られたジルコニウム化合物水溶液とセリウム化合物水溶液とイットリウム化合物水溶液が酸化物換算で所定の割合となるように混合し、混合水溶液を得た。しかる後、得られた混合水溶液を十分に攪拌しながら、アルカリ水溶液としての水酸化ナトリウム溶液を添加して、ジルコニウム水酸化物ゲル及びセリウム水酸化物ゲルとイットリウム水酸化物ゲルからなる混合水酸化物ゲルの分散液を得た。このようにして、第一粒子の少なくとも一部の含有成分を含有する前駆体である水酸化物ゲルを調製した。

【0175】

一方、ランタン酸化物(La_2O_3)からなる第三粒子と、これに担持された貴金属であるパラジウム(Pd)からなる第四粒子とからなる第二粒子(10質量%パラジウム担持ランタン酸化物(10質量%Pd/ La_2O_3))の前駆体である水酸化物ゲルを作製した。具体的には、ランタン化合物(硝酸ランタン)及び10質量%硝酸パラジウム溶液を秤量し、各水溶液を得た。次いで、得られたセリウム化合物水溶液と硝酸パラジウム水溶液とが酸化物換算(パラジウムについては金属換算)で所定の割合となるように混合し、混合水溶液を得た。しかる後、得られた混合水溶液を十分に攪拌しながら、アルカリ水溶液としての水酸化ナトリウム溶液を添加して、セリウム水酸化物ゲル及びパラジウム水酸化物ゲルからなる混合水酸化物ゲルの分散液を得た。このようにして、第二粒子の前駆体である水酸化物ゲルを調製した。

【0176】

次いで、第一粒子の少なくとも一部の含有成分を含有する前駆体である混合水酸化物ゲルを含む溶液と第二粒子の前駆体である混合水酸化物ゲルを含む溶液を混合して、攪拌することにより、第一粒子の少なくとも一部の含有成分を含有する前駆体である水酸化物ゲルに、第二粒子の前駆体である水酸化物ゲルを付着させた。

【0177】

さらに、第一粒子の少なくとも一部の含有成分を含有する前駆体である混合水酸化物ゲルに、第二粒子の前駆体である混合水酸化物ゲルを付着させたものを、ろ過し、イオン交換水で洗浄した。さらに、ナトリウムが検出されなくなるまで、デカンテーションした。

【0178】

しかる後、100 で16時間乾燥し、さらに600 で5時間加熱処理することによって、La後入れ粉末を得た。このLa後入れ粉末のパラジウム(Pd)濃度は、2質量

10

20

30

40

50

%である。

【0179】

[性能評価]

上記実施例3-1～3-4、比較例3-1及び実施例4-1～4-4の粉末について、分散度を測定し、分散度維持率を算出して、評価した。

【0180】

具体的には、まず、マイクロトラック・ベル株式会社のBEL-METAL-3を用い、COパルス法にて分散度を測定した。分散度測定は、初期品、つまり粉末作成後の段階と、マッフル炉を用い1100で3時間大気中焼成後の段階で行った。次に、以下の式により分散度維持率を算出した。

【0181】

【数1】

$$\text{分散度維持率(\%)} = \frac{\text{(1100℃で3時間大気中焼成後の分散度)}}{\text{(初期の分散度)}} \times 100$$

【0182】

なお、各例の仕様の一部とともに、得られた結果を表9及び表10に示す。

【0183】

【表9】

	第一粒子の組成	第二粒子の組成	Nd含有量 (質量%)	分散度維持率 (%)
実施例3-1	Zr-Ce-Y-Nd-Ox	Pd/Nd ₂ O ₃	4	13.2
実施例3-2	Zr-Ce-Y-Nd-Ox	Pd/Nd ₂ O ₃	10	11.4
実施例3-3	Zr-Ce-Y-Nd-Ox	Pd/Nd ₂ O ₃	15	9.1
実施例3-4	Zr-Ce-Y-Nd-Ox	Pd/Nd ₂ O ₃	20	7.1
比較例3-1	Zr-Ce-Ox	Pd	0	5.7

【0184】

【表10】

	第一粒子の組成	第二粒子の組成	La含有量 (質量%)	分散度維持率 (%)
実施例4-1	Zr-Ce-Y-La-Ox	Pd/La ₂ O ₃	4	12.6
実施例4-2	Zr-Ce-Y-La-Ox	Pd/La ₂ O ₃	10	9.1
実施例4-3	Zr-Ce-Y-La-Ox	Pd/La ₂ O ₃	15	7.5
実施例4-4	Zr-Ce-Y-La-Ox	Pd/La ₂ O ₃	20	6.4
比較例3-1	Zr-Ce-Ox	Pd	0	5.7

【0185】

表9及び表10より、ネオジウム又はランタンの含有量が0質量%超15質量%以下であると分散度維持率が向上することが分かる。また、エンジンで90050時間耐久後の触媒性能試験をした際に、分散度維持率が高いほど、CO-T50()が低くなる傾向があることが分かっている。したがって、分散度維持率が高いため、低温活性が向上していると予測される。なお、「CO-T50()」とは、初期の排気ガス浄化モノリス触媒における一酸化炭素(CO)転化率が50%となった温度を示す。

【0186】

(実施例5-1)

まず、ジルコニウムセリウムイットリウム酸化物(60.0質量%ジルコニウム酸化物(ZrO₂)-20.0質量%セリウム酸化物(CeO₂)-20.0質量%イットリウム酸化物(Y₂O₃))の前駆体である水酸化物ゲルを作製した。具体的には、ジルコニ

10

20

30

40

50

ウム化合物（オキシ硝酸ジルコニウム）及びセリウム化合物（硝酸セリウム）とイットリウム化合物（硝酸イットリウム）を秤量し、各水溶液を得た。次いで、得られたジルコニウム化合物水溶液とセリウム化合物水溶液とイットリウム化合物水溶液が酸化物換算で所定の割合となるように混合し、混合水溶液を得た。しかる後、得られた混合水溶液を十分に攪拌しながら、アルカリ水溶液としての水酸化ナトリウム溶液を添加して、ジルコニウム水酸化物ゲル及びセリウム水酸化物ゲルとイットリウム水酸化物ゲルからなる混合水酸化物ゲルの分散液を得た。このようにして、第一粒子の少なくとも一部の含有成分を含有する前駆体である水酸化物ゲルを調製した。

【0187】

一方、ネオジム酸化物（ Nd_2O_3 ）からなる第三粒子と、これに担持された貴金属であるパラジウム（Pd）からなる第四粒子とからなる第二粒子（20質量%パラジウム担持ネオジム酸化物（20質量%Pd/ Nd_2O_3 ））の前駆体である水酸化物ゲルを作製した。具体的には、ネオジム化合物（硝酸ネオジム）及び20質量%硝酸パラジウム溶液を秤量し、各水溶液を得た。次いで、得られたネオジム化合物水溶液と硝酸パラジウム水溶液とが酸化物換算（パラジウムについては金属換算）で所定の割合となるように混合し、混合水溶液を得た。しかる後、得られた混合水溶液を十分に攪拌しながら、アルカリ水溶液としての水酸化ナトリウム溶液を添加して、ネオジム水酸化物ゲル及びパラジウム水酸化物ゲルからなる混合水酸化物ゲルの分散液を得た。このようにして、第二粒子の前駆体である水酸化物ゲルを調製した。

【0188】

次いで、第一粒子の少なくとも一部の含有成分を含有する前駆体である混合水酸化物ゲルを含む溶液と第二粒子の前駆体である混合水酸化物ゲルを含む溶液を混合して、攪拌することにより、第一粒子の少なくとも一部の含有成分を含有する前駆体である水酸化物ゲルに、第二粒子の前駆体である水酸化物ゲルを付着させた。

【0189】

さらに、第一粒子の少なくとも一部の含有成分を含有する前駆体である混合水酸化物ゲルに、第二粒子の前駆体である混合水酸化物ゲルを付着させたものを、ろ過し、イオン交換水で洗浄した。さらに、ナトリウムが検出されなくなるまで、デカンテーションした。

【0190】

しかる後、100 で16時間乾燥し、さらに600 で5時間加熱処理することによって、粉末を得た。この粉末のパラジウム（Pd）濃度は、2質量%である。このように得た粉末はNd後入れ粉末である。この場合、第一粒子は $\text{Zr}-\text{Ce}-\text{Y}-\text{O}_x$ にNdが必ず混入するので、第1粒子は $\text{Zr}-\text{Ce}-\text{Y}-\text{Nd}-\text{O}_x$ と表記する。

【0191】

さらに、得られた排気ガス浄化触媒粉末、バインダーとしてペーマイトアルミナ、コート層全体の50質量%分の γ -アルミナ、硝酸、純水を磁性ポットに投入し、アルミナボールと共に振とう粉碎して、スラリーを得、得られたスラリーをセラミック製の八ニカム担体（0.094L）に投入し、空気流にて余剰のスラリーを除去した。次いで、120 で乾燥した。しかる後、空気流通下、400 で焼成して、本例の排気ガス浄化モノリス触媒を得た。このときのコート量は、145.6g/Lであった。また、排気ガス浄化モノリス触媒中のパラジウム（Pd）量は0.96g/Lであった。

【0192】

（実施例5-2）

まず、ジルコニウムセリウムイットリウム酸化物（60.0質量%ジルコニウム酸化物（ ZrO_2 ）-20.0質量%セリウム酸化物（ CeO_2 ）-20.0質量%イットリウム酸化物（ Y_2O_3 ））の前駆体である水酸化物ゲルを作製した。具体的には、ジルコニウム化合物（オキシ硝酸ジルコニウム）及びセリウム化合物（硝酸セリウム）とイットリウム化合物（硝酸イットリウム）を秤量し、各水溶液を得た。次いで、得られたジルコニウム化合物水溶液とセリウム化合物水溶液とイットリウム化合物水溶液が酸化物換算で所定の割合となるように混合し、混合水溶液を得た。しかる後、得られた混合水溶液を十分

10

20

30

40

50

に攪拌しながら、アルカリ水溶液としての水酸化ナトリウム溶液を添加して、ジルコニウム水酸化物ゲル及びセリウム水酸化物ゲルとイットリウム水酸化物ゲルからなる混合水酸化物ゲルの分散液を得た。このようにして、第一粒子の少なくとも一部の含有成分を含有する前駆体である水酸化物ゲルを調製した。

【0193】

一方、ランタン酸化物 (La_2O_3) からなる第三粒子と、これに担持された貴金属であるパラジウム (Pd) からなる第四粒子とからなる第二粒子 (20質量%パラジウム担持ランタン酸化物 (20質量% Pd / La_2O_3)) の前駆体である水酸化物ゲルを作製した。具体的には、ランタン化合物 (硝酸ランタン) 及び20質量%硝酸パラジウム溶液を秤量し、各水溶液を得た。次いで、得られたランタン化合物水溶液と硝酸パラジウム水溶液とが酸化物換算 (パラジウムについては金属換算) で所定の割合となるように混合し、混合水溶液を得た。しかる後、得られた混合水溶液を十分に攪拌しながら、アルカリ水溶液としての水酸化ナトリウム溶液を添加して、ランタン水酸化物ゲル及びパラジウム水酸化物ゲルからなる混合水酸化物ゲルの分散液を得た。このようにして、第二粒子の前駆体である水酸化物ゲルを調製した。

10

【0194】

次いで、第一粒子の少なくとも一部の含有成分を含有する前駆体である混合水酸化物ゲルを含む溶液と第二粒子の前駆体である混合水酸化物ゲルを含む溶液を混合して、攪拌することにより、第一粒子の少なくとも一部の含有成分を含有する前駆体である水酸化物ゲルに、第二粒子の前駆体である水酸化物ゲルを付着させた。

20

【0195】

さらに、第一粒子の少なくとも一部の含有成分を含有する前駆体である混合水酸化物ゲルに、第二粒子の前駆体である混合水酸化物ゲルを付着させたものを、ろ過し、イオン交換水で洗浄した。さらに、ナトリウムが検出されなくなるまで、デカンテーションした。

【0196】

しかる後、100 で16時間乾燥し、さらに600 で5時間加熱処理することによって、粉末を得た。この粉末のパラジウム (Pd) 濃度は、2質量%である。このように得た粉末はLa後入れ粉末である。この場合、第一粒子はZr - Ce - Y - O_x にLaが必ず混入するので、第一粒子はZr - Ce - Y - La - O_x と表記する。

【0197】

さらに、得られた排気ガス浄化触媒粉末、バインダーとしてペーマイトアルミナ、コート層全体の50質量%分の - アルミナ、硝酸、純水を磁性ポットに投入し、アルミナボールと共に振とう粉碎して、スラリーを得、得られたスラリーをセラミック製のハニカム担体 (0.094L) に投入し、空気流にて余剰のスラリーを除去した。次いで、120 で乾燥した。しかる後、空気流通下、400 で焼成して、本例の排気ガス浄化モノリス触媒を得た。このときのコート量は、145.6g/Lであった。また、排気ガス浄化モノリス触媒中のパラジウム (Pd) 量は0.96g/Lであった。

30

【0198】

(実施例5-3)

まず、ジルコニウムセリウムイットリウム酸化物 (60.0質量%ジルコニウム酸化物 (ZrO_2) - 20.0質量%セリウム酸化物 (CeO_2) - 20.0質量%イットリウム酸化物 (Y_2O_3)) の前駆体である水酸化物ゲルを作製した。具体的には、ジルコニウム化合物 (オキシ硝酸ジルコニウム) 及びセリウム化合物 (硝酸セリウム) とイットリウム化合物 (硝酸イットリウム) を秤量し、各水溶液を得た。次いで、得られたジルコニウム化合物水溶液とセリウム化合物水溶液とイットリウム化合物水溶液が酸化物換算で所定の割合となるように混合し、混合水溶液を得た。しかる後、得られた混合水溶液を十分に攪拌しながら、アルカリ水溶液としての水酸化ナトリウム溶液を添加して、ジルコニウム水酸化物ゲル及びセリウム水酸化物ゲルとイットリウム水酸化物ゲルからなる混合水酸化物ゲルの分散液を得た。このようにして、第一粒子の少なくとも一部の含有成分を含有する前駆体である水酸化物ゲルを調製した。

40

50

【 0 1 9 9 】

一方、カルシウム酸化物 (CaO) からなる第三粒子と、これに担持された貴金属であるパラジウム (Pd) からなる第四粒子とからなる第二粒子 (20質量%パラジウム担持カルシウム酸化物 (20質量% Pd / CaO)) の前駆体である水酸化物ゲルを作製した。具体的には、カルシウム化合物 (硝酸カルシウム) 及び20質量%硝酸パラジウム溶液を秤量し、各水溶液を得た。次いで、得られたカルシウム化合物水溶液と硝酸パラジウム水溶液とが酸化物換算 (パラジウムについては金属換算) で所定の割合となるように混合し、混合水溶液を得た。しかる後、得られた混合水溶液を十分に攪拌しながら、アルカリ水溶液としての水酸化ナトリウム溶液を添加して、カルシウム水酸化物ゲル及びパラジウム水酸化物ゲルからなる混合水酸化物ゲルの分散液を得た。このようにして、第二粒子の前駆体である水酸化物ゲルを調製した。

10

【 0 2 0 0 】

次いで、第一粒子の少なくとも一部の含有成分を含有する前駆体である混合水酸化物ゲルを含む溶液と第二粒子の前駆体である混合水酸化物ゲルを含む溶液を混合して、攪拌することにより、第一粒子の少なくとも一部の含有成分を含有する前駆体である水酸化物ゲルに、第二粒子の前駆体である水酸化物ゲルを付着させた。

【 0 2 0 1 】

さらに、第一粒子の少なくとも一部の含有成分を含有する前駆体である混合水酸化物ゲルに、第二粒子の前駆体である混合水酸化物ゲルを付着させたものを、ろ過し、イオン交換水で洗浄した。さらに、ナトリウムが検出されなくなるまで、デカンテーションした。

20

【 0 2 0 2 】

しかる後、100 で16時間乾燥し、さらに600 で5時間加熱処理することによって、粉末を得た。この粉末のパラジウム (Pd) 濃度は、2質量%である。このように得た粉末はCa後入れ粉末である。この場合、第一粒子はZr - Ce - Y - O_xにCaが必ず混入するので、第一粒子はZr - Ce - Y - Ca - O_xと表記する。

【 0 2 0 3 】

さらに、得られた排気ガス浄化触媒粉末、バインダーとしてペーマイトアルミナ、コート層全体の50質量%分の - アルミナ、硝酸、純水を磁性ポットに投入し、アルミナボールと共に振とう粉砕して、スラリーを得、得られたスラリーをセラミック製の八ニカム担体 (0.094L) に投入し、空気流にて余剰のスラリーを除去した。次いで、120 で乾燥した。しかる後、空気流通下、400 で焼成して、本例の排気ガス浄化モノリス触媒を得た。このときのコート量は、145.6g/Lであった。また、排気ガス浄化モノリス触媒中のパラジウム (Pd) 量は0.96g/Lであった。

30

【 0 2 0 4 】

[性能評価]

上記実施例5-1、実施例5-2及び実施例5-3の耐久後の排気ガス浄化モノリス触媒を用いて、下記評価条件下、排気ガス浄化性能を評価した。具体的には、各排気ガス浄化モノリス触媒を用いて、排気ガスの各成分 (炭化水素 (HC)、一酸化炭素 (CO)、窒素酸化物 (NO_x)) の転化率が20%となる温度を測定した。

【 0 2 0 5 】

得られた結果を各例の仕様の一部とともに表11~表13に示す。なお、表11中における「Zr - Y - Ce - Nd - O_x」は、ジルコニウムイットリウムセリウムネオジム酸化物、「Zr - Y - Ce - La - O_x」は、ジルコニウムイットリウムセリウムランタン酸化物、「Zr - Y - Ce - Ca - O_x」は、ジルコニウムイットリウムセリウムカルシウム酸化物を示す。また、表11中において、「耐久後HC - T20 ()」とは、耐久後の排気ガス浄化モノリス触媒における炭化水素 (HC) 転化率が20%となった温度を示す。また、表12及び表13中のCOやNO_xの記載についても同様である。「耐久後の排気ガス浄化モノリス触媒」とは、モノリス触媒作製後、下記耐久条件下、耐久処理をした後、性能評価に供されるものを意味する。

40

【 0 2 0 6 】

50

< 耐久条件 >

日産自動車株式会社製V型6気筒3.5Lエンジンの後方に各例の排気ガス浄化モノリス触媒を配置し、触媒入口温度が900 となるように調整し、排気ガス雰囲気下にて50時間耐久処理を行った。なお、燃料は無鉛ガソリンを使用した。

【0207】

< 評価条件 >

- ・コート量：145.6 g / L
- ・ハニカム担体容量：0.094 L
- ・評価モード：モデルガス評価
- ・濃度：HC (1667体積ppmC)、CO (0.7体積%)、O₂ (0.5体積%)、CO₂ (14体積%)、NO (1000体積ppm)、N₂ (バランス)
- ・流量：40 L / 分
- ・昇温速度：10 / 分

【0208】

【表11】

	第一粒子の組成	第二粒子の組成	耐久後HC-T20 (°C)
実施例5-1	Zr-Ce-Y-Nd-Ox	Pd/Nd ₂ O ₃	290
実施例5-2	Zr-Ce-Y-La-Ox	Pd/La ₂ O ₃	287
実施例5-3	Zr-Ce-Y-Ca-Ox	Pd/CaO	287

20

【0209】

【表12】

	第一粒子の組成	第二粒子の組成	耐久後CO-T20 (°C)
実施例5-1	Zr-Ce-Y-Nd-Ox	Pd/Nd ₂ O ₃	308
実施例5-2	Zr-Ce-Y-La-Ox	Pd/La ₂ O ₃	303
実施例5-3	Zr-Ce-Y-Ca-Ox	Pd/CaO	299

【0210】

【表13】

	第一粒子の組成	第二粒子の組成	耐久後NO-T20 (°C)
実施例5-1	Zr-Ce-Y-Nd-Ox	Pd/Nd ₂ O ₃	321
実施例5-2	Zr-Ce-Y-La-Ox	Pd/La ₂ O ₃	314
実施例5-3	Zr-Ce-Y-Ca-Ox	Pd/CaO	317

30

【0211】

さらに、各例の耐久後のTEM観察によるPdの平均粒子径及び検出粒子数を表14に示す。なお、「平均粒子径」の値としては、透過型電子顕微鏡(TEM)を用いて観察される粒子(観察面)の輪郭線上の任意の2点間の距離のうち、最大の距離を粒子径とし、この粒子径の平均値として算出される値を採用するものとする。

40

【0212】

【表14】

	耐久後のTEM観察による平均粒子径 (nm)	検出粒子数 (-)
実施例5-1	102	12
実施例5-2	115	15
実施例5-3	112	10

50

【0213】

表11～表13より、本発明の範囲に属する実施例5-1～5-3は、耐久後HC-T20()が低いことが分かる。したがって、耐久後において、優れた排気ガス浄化性能を有する排気ガス浄化触媒及び排気ガス浄化モノリス触媒であることが分かる。また、表11～13における実施例5-1～5-3の結果を比較すると、実施例5-1より、実施例5-2や実施例5-3が耐久性が優れると考えられる。

【0214】

表14における実施例5-1～5-3の結果と、表7における比較例1-1の結果とを比較すると、実施例5-1～5-3においては、パラジウムの凝集が抑制できていることが分かる。

10

【0215】

以上、本発明を若干の実施形態、実施例などにより説明したが、本発明は、これら実施形態及び実施例に限定されるものではなく、本発明の要旨の範囲内で種々の変形が可能である。

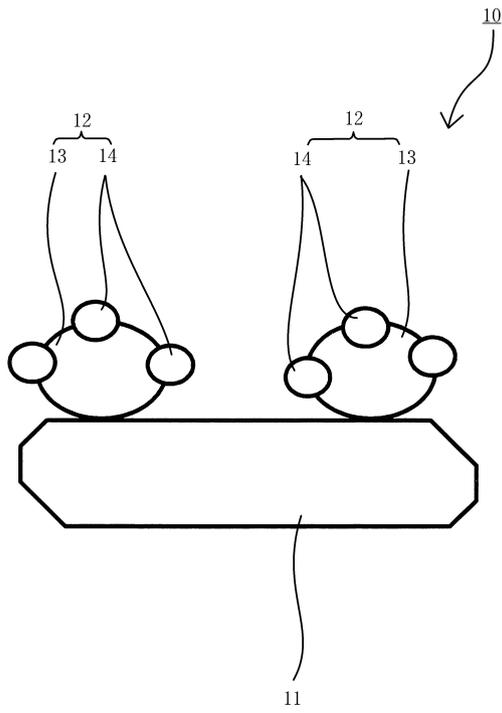
【符号の説明】

【0216】

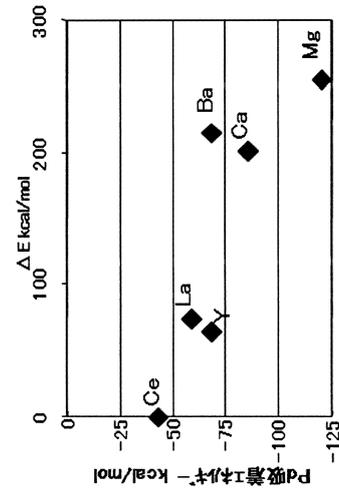
- 1 排気ガス浄化モノリス触媒
- 2 触媒層
- 3 モノリス担体
- 3 a 排気ガス流路
- 10, 10' 排気ガス浄化触媒
- 11 第一粒子
- 12 第二粒子
- 13 第三粒子
- 14 第四粒子
- 15 第五粒子
- 16 第六粒子

20

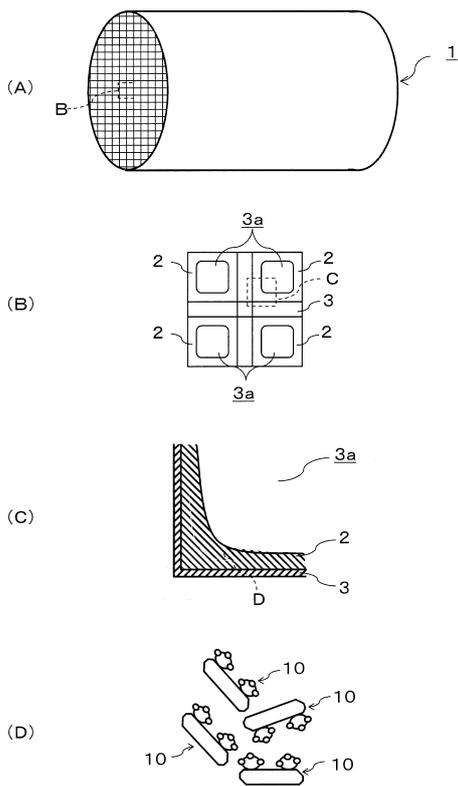
【図1】



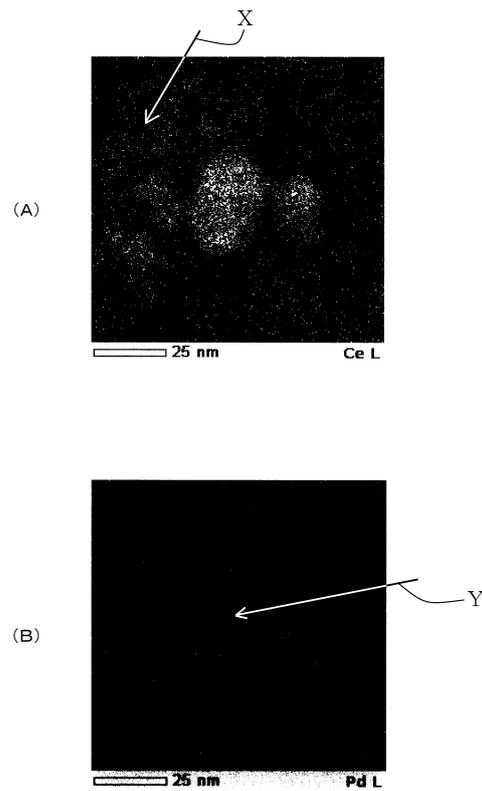
【図2】



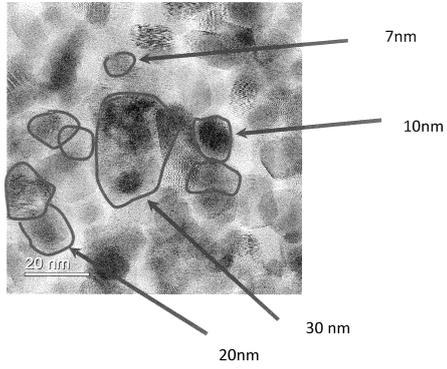
【図3】



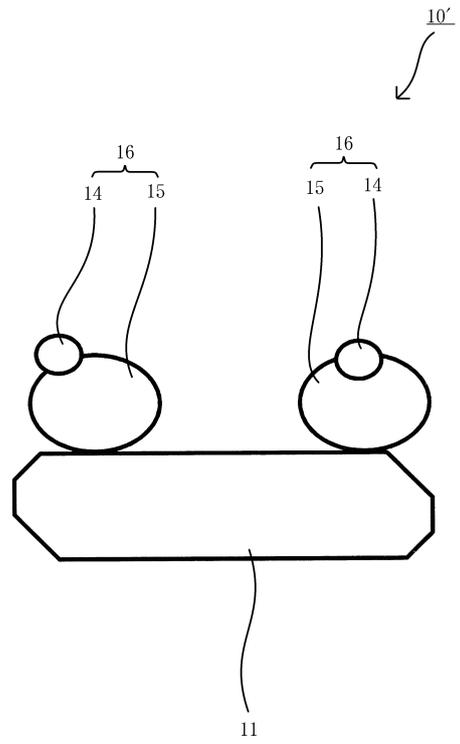
【図4】



【 図 5 】



【 図 6 】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
F 0 1 N 3/10 A
F 0 1 N 3/28 3 0 1 P

(72)発明者 花木 保成
神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地 日産自動車株式会社内

審査官 中村 俊之

(56)参考文献 特開2006-334490(JP,A)
国際公開第2010/119904(WO,A1)
国際公開第2015/087781(WO,A1)
特開2008-284534(JP,A)
特開2007-229653(JP,A)
特開2008-093496(JP,A)
特開2010-012397(JP,A)
特開2014-200714(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
B 0 1 D 5 3 / 7 3
B 0 1 D 5 3 / 8 6 - 5 3 / 9 0
B 0 1 D 5 3 / 9 4
B 0 1 D 5 3 / 9 6
B 0 1 J 2 1 / 0 0 - 3 8 / 7 4
F 0 1 N 3 / 0 0 - 3 / 3 8
F 0 1 N 9 / 0 0 - 1 1 / 0 0