

(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
2017年11月30日(30.11.2017)



(10) 国際公開番号

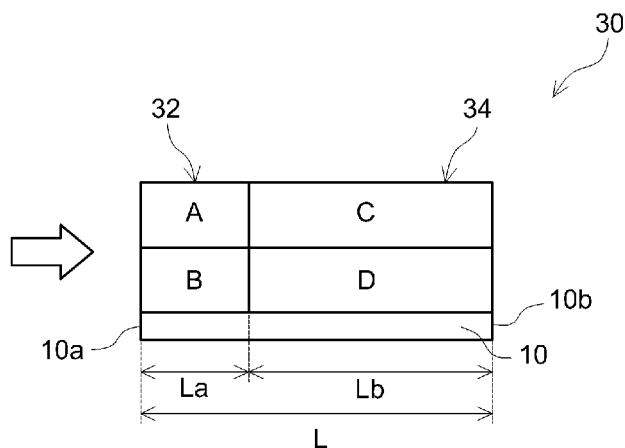
WO 2017/204008 A1

- (51) 国際特許分類:
B01J 35/04 (2006.01) *F01N 3/10* (2006.01)
B01D 53/94 (2006.01) *F01N 3/28* (2006.01)
B01J 23/63 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2017/018077
- (22) 国際出願日: 2017年5月12日(12.05.2017)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2016-103467 2016年5月24日(24.05.2016) JP
- (71) 出願人: 株式会社キャタラー (CATALER CORPORATION) [JP/JP]; 〒4371492 静岡県掛川市千浜 7 8 0 0 番地 Shizuoka (JP).
- (72) 発明者: 武居 佑起(TAKESUE, Yuki); 〒4371492 静岡県掛川市千浜 7 8 0 0 番地 株式会社キャタラー内 Shizuoka (JP). 村上 恭介(MURAKAMI, Kyosuke); 〒4371492 静岡県掛川市千浜 7 8 0 0 番地 株式会社キャタラー内 Shizuoka (JP). 尾上 亮太(ONOE, Ryota); 〒4371492 静岡県掛川市千浜 7 8 0 0 番地 株式会社キャタラー内 Shizuoka (JP).
- (74) 代理人: 安部 誠(ABE Makoto); 〒4600002 愛知県名古屋市中区丸の内三丁目 2 0 番 3 号 4 7 K T ビル 1 0 階 特許業務法人 協働特許事務所 Aichi (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO,

(54) Title: EXHAUST GAS PURIFYING CATALYST

(54) 発明の名称: 排ガス浄化用触媒

FIG.2



(57) **Abstract:** This exhaust gas purifying catalyst is provided with a base 10 and a catalyst coat layer 30. The catalyst coat layer is provided, as noble metal catalysts, with Rh and Pd. Rh is arranged on an upper layer A in a first stage and an upper layer C in a second stage. Pd is arranged on the upper layer A in the first stage, a lower layer B in the first stage and a lower layer D in the second stage. The mass ratio of the Pd arranged on the upper layer A in the first stage to the Rh arranged on the upper layer A in the first stage, namely (A_{Pd}/A_{Rh}) satisfies $0.5 \leq (A_{Pd}/A_{Rh}) \leq 3$.

DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

- 一 国際調査報告(条約第21条(3))

(57) 要約: 本発明に係る排ガス浄化用触媒は、基材10と触媒コート層30とを備える。触媒コート層は、貴金属触媒としてRhおよびPdとを備えている。Rhは、前段上層Aと後段上層Cとに配置されている。Pdは、前段上層Aおよび前段下層Bと、後段下層Dとに配置されている。前段上層Aに配置されたRhに対するPdの質量比(A_{Pd}/A_{Rh})が、 $0.5 \leq (A_{Pd}/A_{Rh}) \leq 3$ である。

明 細 書

発明の名称：排ガス浄化用触媒

技術分野

[0001] 本発明は、排ガス浄化用触媒に関する。詳しくは、基材と該基材の表面に形成された触媒コート層とを備える排ガス浄化用触媒に関する。

なお、本国際出願は2016年5月24日に出願された日本国特許出願第2016-103467号に基づく優先権を主張しており、その出願の全内容は本明細書中に参照として組み入れられている。

背景技術

[0002] 自動車エンジン等の内燃機関から排出される排ガスを浄化するために、Pt（白金）、Pd（パラジウム）、及びRh（ロジウム）の貴金属のうち少なくとも一種を含む三元触媒がよく用いられている。かかる三元触媒の一つの典型的な構成では、高耐熱性セラミックス基材の表面にアルミナからなる触媒コート層を形成し、この触媒コート層にPt、PdおよびRhの貴金属のうち一種または二種以上を担持させている。Pt、PdおよびRhを併用することによって、排ガス中の有害成分を一度に効率よく浄化することができる。

[0003] このような三元触媒を用いて効率的に排ガス中の成分を浄化するためには、エンジンに供給される空気とガソリンの混合比率である空燃比が理論空燃比（ストイキ）近傍であることが望ましい。従来、触媒が有効に働くことができる空燃比の雰囲気変動を緩和する目的で、上記貴金属の担体として酸素吸蔵能（OSC：Oxygen Storage Capacity）を有するCe含有酸化物（例えばセリア-ジルコニア複合酸化物）を用いることが広く行われている（例えば特許文献1～3）。Ce含有酸化物は、排ガスの空燃比がリーンであるとき（すなわち酸素過剰側の雰囲気）には排ガス中の酸素を吸蔵し、排ガスの空燃比がリッチであるとき（すなわち燃料過剰側の雰囲気）には吸蔵されている酸素を放出するという働きをする。これにより、排ガス中の酸素濃度が

変動したときでも安定した触媒性能が得られるようになり、触媒の浄化性能が向上する。

[0004] また、近年では排ガス浄化用触媒の性能をさらに向上させるために、貴金属触媒の全てを一つの担体層に担持させるのではなく、触媒コート層を少なくとも上下二層を有する積層構造に形成し、一方の層にPdを、他方の層にRhをそれぞれ分離して担持させた触媒が開発されている。例えば、特許文献1には、下層にPdを含有し、上層にRhを含有した排ガス浄化用触媒が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特表2005-506900号公報

特許文献2：特開2003-112049号公報

特許文献3：特開2011-183319号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] ところで、一般に、エンジン始動直後など排ガス温度が未だ低い場合、排ガス浄化用触媒は十分に暖機されていないため触媒の浄化性能が低下するという欠点がある。特に低温の排ガス中には燃料の未燃物質であるHCが多く含まれているため、エンジン始動直後の低温状態において良好なHC浄化性能を発揮し得る排ガス浄化用触媒が求められている。また、排ガスの流量が大きい場合でも良好な浄化性能を発揮し得る、高SV性能の良い排ガス浄化用触媒が求められている。

[0007] 本発明は、かかる事案に鑑みてなされたものであり、その主な目的は、積層構造タイプの触媒コート層を備えた排ガス浄化用触媒において、暖機性能に優れ、かつ高SV性能の良い排ガス浄化用触媒を提供することである。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明者は、Pdを下層に配置し、Rhを上層に配置した積層構造タイプ

の触媒コート層を備えた排ガス浄化用触媒において、下層の上流側（前段下層）に配置されたPdの一部を上層の上流側（前段上層）に移転することにより、触媒の暖機性能を向上させることに思い至り、さらに前段下層に配置されたRhに対するPdの質量比を適切に規定することによって、暖機性能と高SV性能との両立が高いレベルで実現され得ることを見出し、本発明を完成した。

[0009] すなわち、本発明によって提供される排ガス浄化用触媒は、内燃機関の排気通路内に配置され、排ガスを浄化する排ガス浄化用触媒であり、基材と、該基材の表面に形成された触媒コート層とを備える。前記触媒コート層は、貴金属触媒としてRhおよびPdと、酸素吸蔵能を有するOSC材とを備えている。前記触媒コート層は、排ガスの流通方向において、上流側に位置する前段コート層と下流側に位置する後段コート層とを備えている。前記前段コート層は、前記基材上に形成された前段下層と、該前段下層上に形成された前段上層とを備えている。前記後段コート層は、前記基材上に形成された後段下層と、該後段下層上に形成された後段上層とを備えている。前記Rhは、前記前段コート層の前段上層と、前記後段コート層の後段上層とに配置されている。前記Pdは、前記前段コート層の前段上層および前段下層と、前記後段コート層の後段下層とに配置されている。そして、前記前段上層に配置されたRhに対するPdの質量比（ A_{Pd}/A_{Rh} ）が、 $0.5 \leq (A_{Pd}/A_{Rh}) \leq 3$ である。かかる排ガス浄化用触媒によると、暖機性能と高SV性能とがより高いレベルで両立され得る。

[0010] ここに開示される排ガス浄化用触媒の好ましい一態様では、前記前段コート層に配置されたRhに対するPdの質量比と、前記後段コート層に配置されたRhに対するPdの質量比とが同じである。このように前段コート層と後段コート層とで全体のPd/Rhの質量比を揃えることによって、暖機性能向上効果および高SV性能向上効果がより好適に発揮され得る。

[0011] ここに開示される排ガス浄化用触媒の好ましい一態様では、前記前段下層に配置されたPdに対する前記前段上層に配置されたPdの質量比（ $A_{Pd}/$

B_{Pd}) が、 $0.1 \leq (A_{Pd}/B_{Pd}) \leq 0.7$ である。かかる態様によると、前段上層に配置された Pd と前段下層に配置された Pd との比率が適切なバランスにあるので、暖機性能と高 SV 性能とがより高いレベルで両立され得る。

[0012] ここに開示される排ガス浄化用触媒の好ましい一態様では、前記後段上層に配置された Rh に対する前記後段下層に配置された Pd の質量比 (D_{Pd}/C_{Rh}) が、 $5 \leq (D_{Pd}/C_{Rh}) \leq 10$ である。かかる態様によると、触媒コート層全体において Pd と Rh との比率が適切なバランスにあるので、暖機性能向上効果および高 SV 性能向上効果が好適に発揮され得る。

[0013] ここに開示される排ガス浄化用触媒の好ましい一態様では、前記 OSC 材は、 CeO_2 または CeO_2-ZrO_2 複合酸化物からなる。 CeO_2 または CeO_2-ZrO_2 複合酸化物は高い OSC 能を有しており、ここで開示される排ガス浄化用触媒に用いられる OSC 材として好適である。

[0014] ここに開示される排ガス浄化用触媒の好ましい一態様では、前記 OSC 材は、少なくとも前記前段上層に配置されている。前記前段上層に配置された CeO_2 に対する Pd の質量比 (A_{Pd}/A_{Ce}) が、 $0.01 \leq (A_{Pd}/A_{Ce}) \leq 0.06$ である。かかる態様によると、暖機性能と高 SV 性能とがバランスよく向上した、最適な排ガス浄化用触媒を実現し得る。

[0015] ここに開示される排ガス浄化用触媒の好ましい一態様では、前記前段コート層は、前記基材の排ガス入口側の端部から排ガス出口側に向かって前記基材の長さの少なくとも 20% に当たる部分に形成されている。前記後段コート層は、前記基材の排ガス出口側の端部から排ガス入口側に向かって前記基材の長さの少なくとも 50% に当たる部分に形成されている。このような前段コート層および後段コート層の長さの範囲内であると、暖機性能の向上と高 SV 性能の向上とをより高いレベルで達成することができる。

図面の簡単な説明

[0016] [図1] 図 1 は、本発明の一実施形態に係る排ガス浄化用触媒の概略構成説明図である。

[図2]図2は、本発明の一実施形態に係る排ガス浄化用触媒におけるリブ壁部分の構成を模式的に示す図である。

[図3]図3は、R hに対するP dの質量比とH C浄化率との関係を示すグラフである。

[図4]図4は、R hに対するP dの質量比とO S C量との関係を示すグラフである。

[図5]図5は、R hに対するP dの質量比とH C浄化率との関係を示すグラフである。

[図6]図6は、R hに対するP dの質量比とO S C量との関係を示すグラフである。

発明を実施するための形態

[0017] 以下、本発明の好適な実施形態を図面に基づいて説明する。なお、本明細書において特に言及している事項（例えば多孔質担体の組成など）以外の事柄であって本発明の実施に必要な事柄（例えば排ガス浄化用触媒の配置に関する一般的な事項）は、当該分野における従来技術に基づく当業者の設計事項として把握され得る。本発明は、本明細書に開示されている内容と当該分野における技術常識とに基づいて実施することができる。なお、以下の説明において、空燃比がリーン、ストイキおよびリッチの排ガスとは、それぞれリーン、ストイキおよびリッチの混合ガスを内燃機関にて燃焼させた際に、該内燃機関から排出される排ガスの空燃比と同等の空燃比を有する排ガスもしくは該排ガスに炭化水素を後供給した排ガスを指すものである。

[0018] ここで開示される排ガス浄化用触媒は、基材と、該基材の表面に形成された触媒コート層とからなり、触媒コート層は積層構造に形成されている。

[0019] 図1は排ガス浄化用触媒の一典型例の模式図である。本実施形態に係る排ガス浄化用触媒100は、複数の規則的に配列されたセル12と、該セル12を構成するリブ壁14を有するハニカム基材10を備える。

[0020] ここで開示される排ガス浄化用触媒100を構成する上記基材10としては、従来のこの種の用途に用いられる種々の素材及び形態のものが使用可能

である。例えば、コーゼライト、炭化ケイ素（SiC）等のセラミックスまたは合金（ステンレス等）から形成されたハニカム構造を備えるハニカム基材などを好適に採用することができる。一例として外形が円筒形状であるハニカム基材であって、その筒軸方向に排ガス通路としての貫通孔（セル）が設けられ、各セルを仕切る隔壁（リブ壁）に排ガスが接触可能となっているものが挙げられる。基材の形状はハニカム形状の他にフォーム形状、ペレット形状などとすることができる。また基材全体の外形については、円筒形に代えて、楕円筒形、多角筒形を採用してもよい。なお、本明細書において、基材10の体積（容積）とは、基材の純容積に加えて内部の空隙（セル）容積を含む（即ち当該空隙（セル）内に形成された触媒コート層を含む）嵩容積をいう。

[0021] <触媒コート層>

図2は、図1のハニカム基材10におけるリブ壁14の表面部分の構成を模式的に示す図である。リブ壁14は、基材10と、その表面に形成された触媒コート層30を備えている。ここに開示される技術では、触媒コート層30は、貴金属触媒としてロジウム（Rh）およびパラジウム（Pd）と、酸素吸蔵能を有するOSC材とを備えている。また、触媒コート層30は、排ガスの流通方向において、上流側に位置する前段コート層32と下流側に位置する後段コート層34とを備えている。前段コート層32は、基材10上に形成された前段下層Bと、該前段下層B上に形成された前段上層Aとを備えている。後段コート層34は、基材10上に形成された後段下層Dと、該後段下層D上に形成された後段上層Cとを備えている。Rhは、前段コート層32の前段上層Aと、後段コート層34の後段上層Cとに配置されている。Pdは、前段コート層32の前段上層Aおよび前段下層Bと、後段コート層34の後段下層Dとに配置されている。そして、前段上層Aに配置されたRhに対するPdの質量比（ A_{Pd}/A_{Rh} ）が、 $0.5 \leq (A_{Pd}/A_{Rh}) \leq 3$ である。このことによって、例えば、Pdを下層のみに配置し、Rhを上層のみに配置したような従来の排ガス浄化用触媒に比べて、良好な暖機性能

および高SV性能が実現され得る。

[0022] このような効果が得られる理由としては、特に限定的に解釈されるものではないが、例えば以下のように考えられる。すなわち、一般にエンジン始動直後などの暖機時には排ガスの温度が伝わりやすい上層の上流側（すなわち前段上層A）から浄化反応が開始される。そのため、下層の上流側（すなわち前段下層B）に配置されたPdの一部を上層の上流側（すなわち前段上層A）に移転することにより、前段上層AにもHCとの反応性が高いPdが配置され、暖機時におけるHC浄化性能が向上すると考えられる。前段上層Aに配置されたRhに対するPdの質量比（ A_{Pd}/A_{Rh} ）としては、 $0.5 \leq (A_{Pd}/A_{Rh})$ を満足することが適当であり、より暖機性能に優れた触媒を実現する等の観点から、 $0.7 \leq (A_{Pd}/A_{Rh})$ を満足するものが好ましく、 $0.8 \leq (A_{Pd}/A_{Rh})$ を満足するものがより好ましく、 $0.9 \leq (A_{Pd}/A_{Rh})$ を満足するものが特に好ましい。

[0023] その一方で、上記質量比（ A_{Pd}/A_{Rh} ）が大きすぎると、前段上層AにおいてPdとRhとのシンタリングによる合金化が起こり得る。また、Pdはオレフィン系HC、Rhはパラフィン系HCの浄化性能に優れるところ、上記質量比（ A_{Pd}/A_{Rh} ）が大きすぎる排ガス浄化用触媒では、Pd上のオレフィン系HCの浄化に前段上層A中の酸素が優先的に使用され、Rh上のパラフィン系HCの浄化が進行しにくい。そのため、暖機時におけるHC浄化性能が反って低下する場合があります。また、RhがHCに被毒され、Rh上のOSC反応が阻害される結果、高SV（排ガス流量大）時におけるOSC能が低下する虞がある。暖機性能および高SV性能等の観点からは、上記質量比（ A_{Pd}/A_{Rh} ）は、概ね3以下にすることが適当であり、好ましくは2.6以下（例えば2.5以下）、より好ましくは2以下、さらに好ましくは1.5以下である。例えば、上記質量比（ A_{Pd}/A_{Rh} ）は、1.2以下であってもよい。ここに開示される技術は、例えば、前段上層Aに配置されたRhに対するPdの質量比（ A_{Pd}/A_{Rh} ）が、0.5以上2.6以下（例えば0.55以上2.6以下）である態様で好ましく実施され得る。このよう

にすれば、前段上層AにおいてRhとPdとの比率が適切なバランスにあるので、上述した効果がより効果的に発揮され得る。

[0024] 好ましい一態様では、前段コート層32（すなわち前段上層Aおよび前段下層B全体）に配置されたRhに対するPdの質量比と、後段コート層34（すなわち後段上層Cおよび後段下層D全体）に配置されたRhに対するPdの質量比とが同じである。換言すれば、前段コート層32と後段コート層34とで全体のPd/Rhの質量比を揃えつつ、前段下層Bに配置されたPdの一部が前段上層Aに移転されていることが好ましい。このように、前段コート層32と後段コート層34とで全体のPd/Rhの質量比を揃えつつ、前段下層Bに配置されたPdの一部を前段上層Aに移転することにより、暖機性能と高SV性能との両立がより高いレベルで実現され得る。

[0025] <前段上層A>

ここで開示される前段コート層32の上層を構成する前段上層Aは、貴金属触媒としてRhおよびPdと、酸素吸蔵能を有するOSC材とを含んでいる。

[0026] OSC材は、排ガスの空燃比がリーンであるとき（即ち酸素過剰側の雰囲気）には排ガス中の酸素を吸蔵し、排ガスの空燃比がリッチであるとき（即ち燃料過剰側の雰囲気）には吸蔵されている酸素を放出するという働きをする。かかるOSC材としては、例えば、酸化セリウム（セリア： CeO_2 ）や該セリアを含む複合酸化物（例えば、セリアージルコニア複合酸化物（ $\text{CeO}_2-\text{ZrO}_2$ 複合酸化物））などが挙げられる。上述したOSC材の中でも、 $\text{CeO}_2-\text{ZrO}_2$ 複合酸化物の使用が好ましい。 CeO_2 に ZrO_2 を固溶させることにより、 CeO_2 の粒成長が抑制され、耐久後のOSC能の低下を抑制することができる。 $\text{CeO}_2-\text{ZrO}_2$ 複合酸化物における CeO_2 と ZrO_2 との混合割合は、 $\text{CeO}_2/\text{ZrO}_2=0.1\sim0.9$ （好ましくは $0.25\sim0.75$ 、より好ましくは 0.25 程度）であるとよい。 $\text{CeO}_2/\text{ZrO}_2$ を上記範囲にすると、RhおよびPdを含む前段上層Aにおいて高い触媒活性とOSC（酸素吸蔵能）を実現することができる。

[0027] 上記 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ 複合酸化物は、副成分として他の化合物（典型的には無機酸化物）が混在するものであってもよい。そのような化合物としては、ランタン等の希土類元素、カルシウムなどのアルカリ土類元素、遷移金属元素などが用いられ得る。上記の中で、触媒機能を阻害せずに高温における比表面積を向上させる観点から、安定化剤としてはランタン等の希土類元素が好適に用いられる。例えば、焼結抑制等の目的で、 La_2O_3 、 Y_2O_3 、 Pr_6O_{11} などの希土類酸化物を混合してもよい。上記希土類酸化物は単独酸化物として $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ 複合酸化物粉末に物理混合してもよいし、該複合酸化物の一成分とすることもできる。これら副成分の含有割合（質量比）が担体全体の2%～30%（例えば3%～6%）であることが好ましい。副成分の含有割合が少なすぎると焼結抑制等の効果が低く、多すぎると相対的に ZrO_2 や CeO_2 の量が減るため耐熱性及びOSCが低下する場合がある。

[0028] 前段上層Aに配置された CeO_2 の含有量（質量） A_{Ce} は特に制限はないが、基材の体積1リットル当たり、概ね5g以上にすることが適当である。OSC能向上等の観点から、 CeO_2 の含有量 A_{Ce} は、好ましくは8g以上、より好ましくは10g以上、さらに好ましくは15g以上である。前段上層Aに配置された CeO_2 の質量 A_{Ce} の上限は特に制限されないが、基材の体積1リットル当たり、好ましくは40g以下、より好ましくは30g以下、さらに好ましくは25g以下、特に好ましくは20g以下である。ここに開示される技術は、例えば、前段上層Aに配置された CeO_2 の質量 A_{Ce} が、基材の体積1リットル当たり10g以上20g以下である態様で好ましく実施され得る。

[0029] ここで開示される前段上層Aは、OSC材以外の材料（非OSC材）が含まれていてもよい。かかる非OSC材としては、多孔質であり、且つ、耐熱性に優れた金属酸化物が好ましく用いられる。例えば、酸化アルミニウム（アルミナ： Al_2O_3 ）、酸化ジルコニウム（ジルコニア： ZrO_2 ）等が挙げられる。中でも Al_2O_3 の使用が好ましい。 Al_2O_3 は、OSC材（例えば $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ 複合酸化物）に比べて比表面積が小さく、かつ耐久性（特

に耐熱性)が高い。そのため、触媒全体としての熱安定性が向上する。 Al_2O_3 とOSC材とは、質量混合比(Al_2O_3 :OSC材)が80:20~20:80(好ましくは45:55~30:70)の範囲内で混合することが好ましい。かかる構成によると、 Al_2O_3 とOSC材との比率が適切なバランスにあるので、 Al_2O_3 とOSC材とを混合することによる効果(例えば、 Al_2O_3 が持つ大きな比表面積及び高い耐久性と、OSC材が持つ酸素吸蔵放出能を合わせ持つことができる効果)をより良く発揮することができる。

[0030] ここに開示される前段上層Aに含有されるRhおよびPdは、上述したOSC材および非OSC材の少なくとも一方(例えば両方)に担持されている。

[0031] 前段上層Aに配置されたPdの含有量(質量) A_{Pd} は、前段上層Aに配置されたRhの質量 A_{Rh} との間で前記関係を満たす限りにおいて特に制限はないが、基材の体積1リットル当たり、概ね0.005g以上にするのが適当である。より暖機性能に優れた触媒を実現する等の観点から、上記Pdの質量 A_{Pd} は、好ましくは0.01g以上、より好ましくは0.02g以上、さらに好ましくは0.03g以上である。前段上層Aに配置されたPdの質量 A_{Pd} の上限は特に制限されないが、暖機性能および高SV性能等の観点から、基材の体積1リットル当たり、好ましくは1.5g以下、より好ましくは1g以下、さらに好ましくは0.5g以下、特に好ましくは0.3g以下である。ここに開示される技術は、例えば、前段上層Aに配置されたPdの質量 A_{Pd} が、基材の体積1リットル当たり0.04g以上0.2g以下である態様で好ましく実施され得る。

[0032] 前段上層Aおよび前段下層Bの双方にPdを配置することによる効果をより良く発揮させる観点から、前段下層Bに配置されたPdに対する前段上層Aに配置されたPdの質量比(A_{Pd}/B_{Pd})は、 $0.01 \leq (A_{Pd}/B_{Pd})$ を満足することが好ましい。より暖機性能に優れた触媒を実現する等の観点から、上記Pdの質量比(A_{Pd}/B_{Pd})は、 $0.05 \leq (A_{Pd}/B_{Pd})$ が好ましく、 $0.1 \leq (A_{Pd}/B_{Pd})$ がさらに好ましく、 $0.3 \leq (A_{Pd}/B_{Pd})$

）が特に好ましい。また、上記Pdの質量比（ A_{Pd}/B_{Pd} ）は、概ね1未満にすることが適当であり、暖機性能および高SV性能等の観点から、好ましくは0.9以下、より好ましくは0.8以下、さらに好ましくは0.7以下、特に好ましくは0.6以下である。例えば、上記Pdの質量比（ A_{Pd}/B_{Pd} ）が、0.1以上0.8以下（特には0.5以上0.7以下）である触媒コート層30が、暖機性能と高SV性能とを高いレベルで両立するという観点から好適である。

[0033] 好ましい一態様では、前段上層Aに配置されたCeO₂に対するPdの質量比（ A_{Pd}/A_{Ce} ）は、概ね0.005以上である。OSC能を高める等の観点から、上記質量比（ A_{Pd}/A_{Ce} ）は、好ましくは0.01以上、より好ましくは0.02以上である。上記有量の比（ A_{Pd}/A_{Ce} ）の上限は特に制限されないが、暖機性能および高SV性能等の観点から、概ね0.1以下にすることが適当であり、好ましくは0.06以下、より好ましくは0.04以下である。ここに開示される技術は、例えば、前段上層Aに配置されたCeO₂に対するPdの質量比（ A_{Pd}/A_{Ce} ）が0.01以上0.06以下である態様で好ましく実施され得る。

[0034] 前段上層AにおけるPdの密度（すなわち、前段上層Aに配置されたPdの質量 A_{Pd} を基材の長さ L_a 部分の体積で割った値）は特に制限はないが、より暖機性能に優れた触媒を実現する等の観点から、好ましくは0.05 g/L以上、より好ましくは0.1 g/L以上、さらに好ましくは0.14 g/L以上である。また、上記Pdの密度は、暖機性能および高SV性能等の観点から、好ましくは3 g/L以下、より好ましくは2 g/L以下、さらに好ましくは1 g/L以下である。

[0035] 前段上層Aに配置されたRhの含有量（質量） A_{Rh} は、前段上層Aに配置されたPdの質量 A_{Pd} との間で前記関係を満たす限りにおいて特に制限はないが、基材の体積1リットル当たり、概ね0.005 g以上にすることが適当である。より暖機性能に優れた触媒を実現する等の観点から、上記Rhの質量 A_{Rh} は、好ましくは0.01 g以上、より好ましくは0.03 g以上、

さらに好ましくは0.05 g以上、特に好ましくは0.07 g以上である。
前段上層Aに配置されたRhの質量 A_{Rh} の上限は特に制限されないが、基材の体積1リットル当たり、概ね0.5 g以下にすることが適当であり、暖機性能および高SV性能等の観点から、好ましくは0.3 g以下、より好ましくは0.2 g以下、さらに好ましくは0.1 g以下である。ここに開示される技術は、例えば、前段上層Aに配置されたRhの質量 A_{Rh} が、基材の体積1リットル当たり0.05 g以上0.1 g以下である態様で好ましく実施され得る。

[0036] 前段上層AにおけるRhの密度（すなわち、前段上層Aに配置されたRhの質量 A_{Rh} を基材の長さ L_a 部分の体積で割った値）は特に制限はないが、より暖機性能に優れた触媒を実現する等の観点から、好ましくは0.1 g/L以上、より好ましくは0.15 g/L以上、さらに好ましくは0.2 g/L以上、特に好ましくは0.25 g/L以上である。また、上記Rhの密度は、暖機性能および高SV性能等の観点から、好ましくは3 g/L以下、より好ましくは2 g/L以下、さらに好ましくは1 g/L以下、特に好ましくは1.5 g/L以下である。

[0037] ここで開示される前段上層Aは、RhおよびPdの性能を損なわない程度に他の貴金属触媒を含んでいてもよい。RhおよびPd以外の貴金属触媒として、例えば、ルテニウム（Ru）、イリジウム（Ir）、オスミウム（Os）、白金（Pt）等が挙げられる。

[0038] 前段上層Aの成形量（コート量）は特に制限されないが、例えば、基材の体積1リットル当たり、50 g～200 g（典型的には75 g～150 g、例えば90 g～120 g）程度であることが好ましい。前段上層Aの成形量が少なすぎる場合は、触媒コート層としての機能が弱くなる虞がある。また、前段上層Aの成形量が多すぎると、基材のセル内を排気ガスが通過する際の圧力損失の上昇を招く虞がある。

[0039] <前段下層B>

ここで開示される前段コート層32の下層を構成する前段下層Bは、貴金

属触媒としてPdと、Pdを担持する担体とを含んでいる。

[0040] 前段下層Bに配置されたPdの含有量（質量） B_{Pd} は、特に制限はないが、基材の体積1リットル当たり、概ね0.1g以上にすることが適当である。より暖機性能に優れた触媒を実現する等の観点から、上記Pdの質量 B_{Pd} は、好ましくは0.15g以上、より好ましくは0.18g以上、さらに好ましくは0.2g以上、特に好ましくは0.25g以上である。前段下層Bに配置されたPdの質量 B_{Pd} の上限は特に制限されないが、基材の体積1リットル当たり、概ね3g以下にすることが適当であり、暖機性能および高SV性能等の観点から、好ましくは2g以下、より好ましくは1g以下、さらに好ましくは0.5g以下である。ここに開示される技術は、例えば、前段下層Bに配置されたPdの質量 B_{Pd} が、基材の体積1リットル当たり0.2g以上0.4g以下である態様で好ましく実施され得る。

[0041] 基材の体積1リットル当たりについて、前段下層Bに配置されたPdの質量 B_{Pd} は、前段上層Aに配置されたPdの質量 A_{Pd} よりも0.01g以上大きいことが好ましく、0.03g以上大きいことがより好ましく、0.05g以上大きいことがさらに好ましい。また、 B_{Pd} から A_{Pd} を減じた値（すなわち、 $B_{Pd} - A_{Pd}$ ）は、例えば1.5g以下とすることができ、好ましくは1g以下、より好ましくは0.8g以下、さらに好ましくは0.4g以下である。例えば、 $B_{Pd} - A_{Pd}$ が0.35g以下であってもよい。

[0042] 前段下層Bに配置されたPdの密度（すなわち、前段下層Bに配置されたPdの質量 B_{Pd} を基材の長さ L_a 部分の体積で割った値）は特に制限はないが、より暖機性能に優れた触媒を実現する等の観点から、好ましくは0.1g/L以上、より好ましくは0.3g/L以上、さらに好ましくは0.5g/L以上、特に好ましくは0.8g/L以上である。また、前段下層BにおけるPdの密度は、暖機性能および高SV性能等の観点から、好ましくは3g/L以下、より好ましくは2.5g/L以下、さらに好ましくは2g/L以下、特に好ましくは1.8g/L以下である。前段下層BにおけるPdの密度は、例えば、1.5g/L以下であってもよい。

- [0043] ここで開示される前段下層Bは、Pdの性能を損なわない程度に他の貴金属触媒を含んでいてもよい。Rh以外の貴金属触媒として、例えば、ルテニウム(Ru)、イリジウム(Ir)、オスミウム(Os)、白金(Pt)等が挙げられる。
- [0044] ここに開示される前段下層BのPdを担持する担体は、OSC材および／または非OSC材を含み得る。前段下層Bに含まれ得るOSC材および非OSC材としては、前段上層Aについて説明したOSC材および非OSC材と同様のものを用いることができる。また、前段下層BにおけるCeO₂および非OSC材の含有量についても、前段上層Aについて説明したものと同様の構成とすることができる。
- [0045] 前段下層Bの成形量(コート量)は特に制限されないが、例えば、基材の体積1リットル当たり、50g～200g(典型的には75g～150g、例えば90g～120g)程度であることが好ましい。前段下層Bの成形量が少なすぎる場合は、触媒コート層としての機能が弱くなる虞がある。また、後段上層Cの成形量が多すぎると、基材のセル内を排気ガスが通過する際の圧力損失の上昇を招く虞がある。
- [0046] 好ましい一態様では、前段コート層32は、基材10の排ガス入口側の端部(上流端)10aから排ガス出口側(下流側)に向かって基材10の長さ(全長)Lの少なくとも20%(多くとも50%以内、すなわち $L_a = 0.2L \sim 0.5L$ 、好ましくは $L_a = 0.25L \sim 0.35L$)に当たる部分に形成されている。図示した例では、前段コート層32は、基材10の排ガス流入側の端部10aから排ガス出口側に向かって基材10の全長Lの30%に当たる部分($L_a = 0.3L$)に形成されている。基材10の排ガス入口側の端部10aから排ガス出口側に向かって基材10の全長Lの少なくとも20%(好ましくは30%)に当たる部分を前段コート層32とすることにより、触媒の暖機性能が効果的に向上し、エンジン始動直後において高いHC浄化性能をより確実に発揮できる。

[0047] <後段上層C>

ここで開示される後段コート層34の上層を構成する後段上層Cは、貴金属触媒としてRhと、Rhを担持する担体とを含んでいる。

[0048] 後段上層Cに配置されたRhの含有量（質量） C_{Rh} は、特に制限はないが、基材の体積1リットル当たり、概ね0.005g以上にすることが適当である。より暖機性能に優れた触媒を実現する等の観点から、Rhの質量 C_{Rh} は、好ましくは0.01g以上、より好ましくは0.03g以上、さらに好ましくは0.05g以上、特に好ましくは0.07g以上である。後段上層Cに配置されたRhの質量 C_{Rh} の上限は特に制限されないが、基材の体積1リットル当たり、概ね0.5g以下にすることが適当であり、暖機性能および高SV性能等の観点から、好ましくは0.3g以下、より好ましくは0.2g以下、さらに好ましくは0.1g以下である。ここに開示される技術は、例えば、後段上層Cに配置されたRhの質量 C_{Rh} が、基材の体積1リットル当たり0.05g以上0.1g以下である態様で好ましく実施され得る。

[0049] RhとPdとを組み合わせる用いることによる効果をより良く発揮させる観点から、後段上層Cに配置されたRhに対する後段下層Dに配置されたPdの質量比（ D_{Pd}/C_{Rh} ）は、概ね2以上にすることが適当である。上記質量比（ D_{Pd}/C_{Rh} ）は、好ましくは3以上、より好ましくは5以上、さらに好ましくは5.5以上である。また、上記質量比（ D_{Pd}/C_{Rh} ）は、概ね20以下にすることが適当であり、好ましくは15以下、より好ましくは12以下、さらに好ましくは10以下である。例えば、上記質量比（ D_{Pd}/C_{Rh} ）は、8以下であってもよい。ここに開示される技術は、例えば、後段上層Cに配置されたRhに対する後段下層Dに配置されたPdの質量比（ D_{Pd}/C_{Rh} ）が、5以上10以下である態様で好ましく実施され得る。かかる構成によると、触媒コート層全体においてRhとPdとの比率が適切なバランスにあるので、上述した効果がより効果的に発揮され得る。

[0050] 後段上層CにおけるRhの密度（すなわち、後段上層Cに配置されたRhの質量 C_{Rh} を基材の長さLb部分の体積で割った値）は特に制限はないが、より暖機性能に優れた触媒を実現する等の観点から、好ましくは0.01g

／L以上、より好ましくは0.05 g／L以上、さらに好ましくは0.08 g／L以上、特に好ましくは0.1 g／L以上である。また、上記Rhの密度は、暖機性能および高SV性能等の観点から、好ましくは2 g／L以下、より好ましくは1 g／L以下、さらに好ましくは0.5 g／L以下、特に好ましくは0.2 g／L以下である。上記Rhの密度は、例えば、0.12 g／L以下であってもよい。

[0051] ここで開示される後段上層Cは、Rhの性能を損なわない程度に他の貴金属触媒を含んでいてもよい。Rh以外の貴金属触媒として、例えば、ルテニウム（Ru）、イリジウム（Ir）、オスミウム（Os）、白金（Pt）等が挙げられる。

[0052] ここに開示される後段上層CのRhを担持する担体は、OSC材および／または非OSC材を含み得る。後段上層Cに含まれ得るOSC材および非OSC材としては、前段上層Aについて説明したOSC材および非OSC材と同様のものを用いることができる。また、後段上層CにおけるCeO₂および非OSC材の含有量についても、前段上層Aについて説明したものと同様の構成とすることができる。

[0053] 後段上層Cの成形量（コート量）は特に制限されないが、例えば、基材の体積1リットル当たり、50 g～200 g（典型的には75 g～150 g、例えば90 g～120 g）程度であることが好ましい。後段上層Cの成形量が少なすぎる場合は、触媒コート層としての機能が弱くなる虞がある。また、後段上層Cの成形量が多すぎると、基材のセル内を排気ガスが通過する際の圧力損失の上昇を招く虞がある。

[0054] ＜後段下層D＞

ここで開示される後段コート層34の下層を構成する後段下層Dは、貴金属触媒としてPdと、Pdを担持する担体とを含んでいる。

[0055] 後段下層Dに配置されたPdの含有量（質量）D_{Pd}は、特に制限はないが、基材の体積1リットル当たり、概ね0.05 g以上にすることが適当である。より暖機性能に優れた触媒を実現する等の観点から、Pdの質量D_{Pd}は

、好ましくは0.1 g以上、より好ましくは0.2 g以上、さらに好ましくは0.3 g以上、特に好ましくは0.4 g以上である。後段下層Dに配置されたPdの質量 D_{Pd} の上限は特に制限されないが、基材の体積1リットル当たり、概ね3 g以下にすることが適当であり、暖機性能および高SV性能等の観点から、好ましくは2 g以下、より好ましくは1 g以下、さらに好ましくは0.6 g以下である。ここに開示される技術は、例えば、後段下層Dに配置されたPdの質量 D_{Pd} が、基材の体積1リットル当たり0.3 g以上0.6 g以下である態様で好ましく実施され得る。

[0056] 後段下層DにおけるPdの密度（すなわち、後段下層Dに配置されたPdの質量 D_{Pd} を基材の長さ L_b 部分の体積で割った値）は特に制限はないが、より暖機性能に優れた触媒を実現する等の観点から、好ましくは0.05 g/L以上、より好ましくは0.1 g/L以上、さらに好ましくは0.3 g/L以上、特に好ましくは0.5 g/L以上である。また、上記Pdの密度は、暖機性能および高SV性能等の観点から、好ましくは3 g/L以下、より好ましくは2 g/L以下、さらに好ましくは1.5 g/L以下、特に好ましくは1 g/L以下である。上記Pdの密度は、例えば、0.8 g/L以下であってもよい。

[0057] ここで開示される後段下層Dは、Pdの性能を損なわない程度に他の貴金属触媒を含んでいてもよい。Pd以外の貴金属触媒として、例えば、ルテニウム（Ru）、イリジウム（Ir）、オスミウム（Os）、白金（Pt）等が挙げられる。

[0058] ここに開示される後段下層DのPdを担持する担体は、OSC材および／または非OSC材を含み得る。後段下層Dに含まれ得るOSC材および非OSC材としては、前段上層Aについて説明したOSC材および非OSC材と同様のものを用いることができる。また、後段下層Dにおける CeO_2 および非OSC材の含有量についても、前段上層Aについて説明したものと同様の構成とすることができる。

[0059] 後段下層Dの成形量（コート量）は特に制限されないが、例えば、基材の

体積 1 リットル当たり、50 g ~ 200 g（典型的には 75 g ~ 150 g、例えば 90 g ~ 120 g）程度であることが好ましい。後段下層 D の成形量が少なすぎる場合は、触媒コート層としての機能が弱くなる虞がある。また、後段下層 D の成形量が多すぎると、基材のセル内を排気ガスが通過する際の圧力損失の上昇を招く虞がある。

[0060] 好ましい一態様では、後段コート層 34 は、基材 10 の排ガス出口側の端部（下流端）10b から排ガス入口側（上流側）に向かって基材 10 の長さ（全長）L の少なくとも 50 %（多くとも 80 % 以内、すなわち $L_b = 0.5L \sim 0.8L$ 、好ましくは $L_b = 0.65L \sim 0.75L$ ）に当たる部分に形成されている。図示した例では、後段コート層 34 は、基材 10 の排ガス出口側の端部 10b から排ガス入口側に向かって基材 10 の全長 L の 70 % に当たる部分（ $L_b = 0.7L$ ）に形成されている。基材 10 の排ガス出口側の端部 10b から排ガス入口側に向かって基材 10 の全長 L の少なくとも 50 %（好ましくは、少なくとも 60 %）に当たる部分を後段コート層 34 とすることにより、本態様による効果がより良く発揮され得る。

[0061] <触媒コート層の形成方法>

触媒コート層 30 は、前段上層 A と前段下層 B と後段上層 C と後段下層 D とで異なるスラリーを基に形成するとよい。例えば、前段上層 A を形成するための前段上層形成用スラリーと、前段下層 B を形成するための前段下層形成用スラリーと、後段上層 C を形成するための後段上層形成用スラリーと、後段下層 D を形成するための後段下層形成用スラリーとを用意する。前段上層形成用スラリーには、Pd および Rh と OSC 材と他の前段上層構成成分（例えば非 OSC 材）が含まれる。前段下層形成用スラリーには、Pd と他の前段下層構成成分（例えば OSC 材や非 OSC 材）が含まれる。後段上層形成用スラリーには、Rh と他の後段上層構成成分（例えば OSC 材や非 OSC 材等）が含まれる。後段下層形成用スラリーには、Pd と他の後段下層構成成分（例えば OSC 材や非 OSC 材）が含まれる。前段下層形成用スラリーおよび後段下層形成用スラリーを基材 10 の前段下層 B および後段下層

Dが形成される部分にウォッシュコートすることにより、基材10の表面に前段下層Bおよび後段下層Dを形成する。次いで、前段上層形成用スラリーおよび後段上層形成用スラリーを基材10の前段上層Aおよび後段上層Cが形成される部分にウォッシュコートすることにより、前段下層Bおよび後段下層D上に前段上層Aおよび後段上層Cを形成する。このようにして、前段上層A、前段下層B、後段上層Cおよび後段下層Dを備えた触媒コート層30が形成され得る。なお、触媒コート層30をウォッシュコートにより形成するプロセスにおいて、スラリーを基材に適当に密着させるため、スラリーにはバインダーを含有させもよい。バインダーとしては、例えばアルミナゾル、シリカゾル等の使用が好ましい。スラリーの粘度は、該スラリーが基材（例えばハニカム基材）のセル内へ容易に流入し得るように適宜調整するとよい。基材10の表面にウォッシュコートされたスラリーの乾燥条件は基材または担体の形状及び寸法により左右されるが、典型的には80～300℃程度（例えば100～250℃）で1～10時間程度であり、焼成条件は約400～1000℃程度（例えば500～700℃）で約1～4時間程度である。

[0062] 以上、本発明の一実施形態に係る排ガス浄化用触媒100について説明したが、本発明は上記の実施形態に限定されない。

[0063] 例えば、上述した実施形態では、触媒コート層30の積層構造は、基材10表面に近い下層としてPdを含む前段下層Bと後段下層Dとを備えた層があり、基材10表面から遠い上層としてRhおよびPdを含む前段上層AとRhを含む後段上層Cがあるが、当該二つの層に加えて他の層を有する三層以上であってもよい。また、触媒コート層30は、上層と下層とが基材（例えばハニカム基材）10の全域にわたって上下二層構造になっている必要はなく、上層の一部と下層の一部とが部分的に積層されたものであってもよい。

[0064] 以下、本発明に関する試験例を説明するが、本発明を以下の試験例に示すものに限定することを意図したものではない。

[0065] <試験例 1>

本例では、前段コート層 3 2 と後段コート層 3 4 とのコート幅の比率が 30 : 70 である排ガス浄化用触媒を作製した。前段コート層 3 2 は、前段上層 A と前段下層 B とを備えている。後段コート層 3 4 は、後段上層 C と後段下層 D とを備えている。比較例 1 では、Rh を前段上層 A および後段上層 C に配置し、Pd を前段下層 B および後段下層 D に配置した排ガス浄化用触媒を作製した。実施例 1 ~ 3 および比較例 2、3 では、比較例 1 において前段下層 B に配置した Pd の一部または全部を前段上層 A に移転した排ガス浄化用触媒を作製した。また、比較例 4 ~ 6 では、比較例 1 において後段下層 D に配置した Pd の一部または全部を後段上層 C に移転した排ガス浄化用触媒を作製した。

[0066] 具体的には、硝酸 Pd 溶液および／または硝酸 Rh 溶液と、アルミナ粉末 40 g と、 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ 複合酸化物 59 g (CeO_2 : 3.1 g) と、アルミナゾル 1 g と、水とを混合して前段下層形成用スラリーを得た。この前段下層形成用スラリーを用いてモノリスハニカム基材（容積 1 L）の排ガス流入側の端部から下流側に向かって基材の長さ L の 30% に当たる部分にウォッシュコートをし、250℃で 1 時間乾燥、500℃で 1 時間焼成することによって、前段下層 B を形成した。

[0067] 硝酸 Pd 溶液および／または硝酸 Rh 溶液と、アルミナ粉末 40 g と、 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ 複合酸化物 59 g (CeO_2 : 7.3 g) と、アルミナゾル 1 g と、水とを混合して後段下層形成用スラリーを得た。この後段下層形成用スラリーを用いてモノリスハニカム基材（容積 1 L）の排ガス流出側の端部から上流側に向かって基材の長さ L の 70% に当たる部分にウォッシュコートをし、250℃で 1 時間乾燥、500℃で 1 時間焼成することによって、後段下層 D を形成した。

[0068] 硝酸 Pd 溶液および／または硝酸 Rh 溶液と、アルミナ粉末 40 g と、 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ 複合酸化物 59 g (CeO_2 : 3.1 g) と、アルミナゾル 1 g と、水とを混合して前段上層形成用スラリーを得た。この前段上層形成用

スラリーを用いてモノリスハニカム基材（容積 1 L）の排ガス流入側の端部から下流側に向かって基材の長さ L の 30% に当たる部分にウォッシュコートを施し、250℃で1時間乾燥、500℃で1時間焼成することによって、前段下層 B 上に前段上層 A を形成した。

[0069] 硝酸 Pd 溶液および／または硝酸 Rh 溶液と、アルミナ粉末 40 g と、 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ 複合酸化物 59 g (CeO_2 : 7.3 g) と、アルミナゾル 1 g と、水とを混合して後段上層形成用スラリーを得た。この後段上層形成用スラリーを用いてモノリスハニカム基材（容積 1 L）の排ガス流出側の端部から上流側に向かって基材の長さ L の 70% に当たる部分にウォッシュコートを施し、250℃で1時間乾燥、500℃で1時間焼成することによって、後段下層 D 上に後段上層 C を形成した。

[0070] このようにして各例に係る排ガス浄化用触媒を作製した。実施例 1～3 および比較例 1～3 に係る排ガス浄化用触媒について、前段上層 A に配置された Pd の質量 A_{Pd} および Rh の質量 A_{Rh} 、前段下層 B に配置された Pd の質量 C_{Pd} 、後段上層 C に配置された Rh の質量 B_{Rh} 、後段下層 D に配置された Pd の質量 D_{Pd} 、 $A_{\text{Pd}}/A_{\text{Rh}}$ の質量比、前段上層 A に配置された CeO_2 に対する Pd の質量比 ($A_{\text{Pd}}/A_{\text{Ce}}$) を表 1 に纏めて示す。

[0071] [表1]

表1

	前段コート層			後段コート層		$A_{\text{Pd}}/A_{\text{Rh}}$	$A_{\text{Pd}}/A_{\text{Ce}}$
	前段上層A		前段下層B	後段上層C	後段下層D		
	Pd量 A_{Pd} (g/unit)	Rh量 A_{Rh} (g/unit)	Pd量 B_{Pd} (g/unit)	Rh量 C_{Rh} (g/unit)	Pd量 D_{Pd} (g/unit)		
実施例1	0.04	0.07	0.40	0.07	0.44	0.6	0.012
実施例2	0.07	0.07	0.37	0.07	0.44	1.0	0.022
実施例3	0.18	0.07	0.26	0.07	0.44	2.6	0.058
比較例1	0	0.07	0.44	0.07	0.44	0	0
比較例2	0.25	0.07	0.19	0.07	0.44	3.6	0.08
比較例3	0.44	0.07	0	0.07	0.44	6.3	0.14

[0072] また、比較例 4～6 に係る排ガス浄化用触媒について、前段上層 A に配置された Pd の質量 A_{Pd} および Rh の質量 A_{Rh} 、前段下層 B に配置された Pd の質量 C_{Pd} 、後段上層 C に配置された Pd の質量 C_{Pd} および Rh の質量 B_{Rh}

、後段下層Dに配置されたPdの質量 D_{Pd} 、後段上層Cに配置されたRhに対するPdの質量比 (C_{Pd}/C_{Rh}) を表2に纏めて示す。なお、各例の前段コート層全体に配置されたRhに対するPdの質量比 $(A_{Pd} + B_{Pd})/A_{Rh}$ と、後段コート層全体に配置されたRhに対するPdの質量比 D_{Pd}/C_{Rh} とは何れも6.3である。

[0073] [表2]

表2							
	前段コート層			後段コート層			C_{Pd}/C_{Rh}
	前段上層A		前段下層B	後段上層C		後段下層D	
	Pd量 A_{Pd} (g/unit)	Rh量 A_{Rh} (g/unit)	Pd量 B_{Pd} (g/unit)	Pd量 C_{Pd} (g/unit)	Rh量 C_{Rh} (g/unit)	Pd量 D_{Pd} (g/unit)	
比較例4	0	0.07	0.44	0.07	0.07	0.37	1.0
比較例5	0	0.07	0.44	0.25	0.07	0.19	3.6
比較例6	0	0.07	0.44	0.44	0.07	0	6.3

[0074] <耐久試験>

各例の排ガス浄化用触媒について、耐久試験を行った。耐久試験は、各例の排ガス浄化用触媒を排気量4.6Lのエンジンの排気系にそれぞれ設置し、エンジンを稼働させ、触媒床温度1000℃で46時間保持することにより行った。

[0075] <暖機性評価試験>

上記耐久試験終了後、各例の排ガス浄化用触媒を排気量2.4Lのエンジンの排気系に取り付けた。そして、熱交換機を利用して触媒温度50℃の状態のサンプルに520℃の排ガスを導入し、始動15秒後におけるHC浄化率を測定した。結果を図3に示す。図3は、Rhに対するPdの質量比 (A_{Pd}/A_{Rh}) 、 (C_{Pd}/C_{Rh}) とHC浄化率との関係を示すグラフである。

[0076] <高SV時OSC評価試験>

各例の排ガス浄化用触媒の酸素吸放出能(OSC)を評価した。具体的には、上記耐久試験後の排ガス浄化用触媒を排気量2.4Lのエンジンの排気系に取り付けた。また、各々のサンプルの下流にO₂センサを取り付けた。そして、エンジンに供給する混合ガスの空燃比A/Fをリッチとリーンの間で所定時間ごとに周期的に切り替えながら排ガスを触媒に流通させた。空間速

度 (Space Velocity : SV) は約 40000 h^{-1} とした。そして、 O_2 センサの挙動遅れから各排ガス浄化用触媒の平均酸素吸放出量 (OSC 量) を算出した。結果を図 4 に示す。図 4 は、 Rh に対する Pd の質量比 (A_{Pd}/A_{Rh})、(C_{Pd}/C_{Rh}) と OSC 量との関係を示すグラフである。

[0077] 図 3、図 4、表 1 および表 2 に示すように、前段下層 B の Pd の一部を前段上層 A に移転し、かつ、前段上層 A に配置された Rh に対する Pd の質量比 (A_{Pd}/A_{Rh}) を 0.5 以上 3 以下とした実施例 1～3 の排ガス浄化用触媒は、比較例 1～6 に比べて暖機性評価試験における HC 浄化率が高く、暖機性能に優れていた。また、実施例 1～3 の排ガス浄化用触媒は、 Pd を前段下層のみに配置した比較例 1 や後段下層 D の Pd を後段上層 C に移転した比較例 4～6 に比べて、高 SV 時 OSC 量が大きく、高 SV 性能に優れるものとなった。この結果から、前段下層 B の Pd の一部を前段上層 A に移転し、かつ、前段上層 A に配置された Rh に対する Pd の質量比 (A_{Pd}/A_{Rh}) を 0.5 以上 3 以下とした排ガス浄化用触媒によると、暖機性能と高 SV 性能との両立が高いレベルで実現され得ることが確かめられた。

[0078] <試験例 2>

本例では、前段コート層と後段コート層とのコート幅の比率が触媒性能に与える影響を確認するため、以下の試験を行った。すなわち、上述した実施例 2、比較例 1～3 の排ガス浄化用触媒作製過程において、前段コート層（前段上層 A および前段下層 B）と後段コート層（後段上層 C および後段下層 D）とのコート幅の比率を 40 : 60 に変更して排ガス浄化用触媒を作製した。そして、試験例 1 と同じ手順で暖機性評価および高 SV 時 OSC 評価を行った。結果を図 5 および図 6 に示す。図 5 は、 Rh に対する Pd の質量比 (A_{Pd}/A_{Rh}) と HC 浄化率との関係を示すグラフである。図 6 は、 Rh に対する Pd の質量比 (A_{Pd}/A_{Rh}) と OSC 量との関係を示すグラフである。

[0079] 図 5 および図 6 に示すように、前段コート層と後段コート層とのコート幅の比を 40 : 60 に変更した場合でも、前段上層 A に配置された Rh に対す

るPdの質量比 (A_{Pd}/A_{Rh}) を0.5以上3以下とした場合において、より良好な結果が得られることが確認された。

[0080] 以上、本発明の具体例を詳細に説明したが、これらは例示にすぎず、請求の範囲を限定するものではない。請求の範囲に記載の技術には、以上に例示した具体例を様々に変形、変更したものが含まれる。

産業上の利用可能性

[0081] 本発明によれば、暖機性能に優れ、かつ高SV性能の良い排ガス浄化用触媒を提供することができる。

請求の範囲

- [請求項1] 内燃機関の排気通路内に配置され、該内燃機関から排出される排ガスを浄化する排ガス浄化用触媒であって、
- 基材と、該基材の表面に形成された触媒コート層とを備え、
- 前記触媒コート層は、貴金属触媒としてRhおよびPdと、酸素吸蔵能を有するOSC材とを備えており、
- 前記触媒コート層は、排ガスの流通方向において、上流側に位置する前段コート層と下流側に位置する後段コート層とを備えており、
- 前記前段コート層は、前記基材上に形成された前段下層と、該前段下層上に形成された前段上層とを備えており、
- 前記後段コート層は、前記基材上に形成された後段下層と、該後段下層上に形成された後段上層とを備えており、
- 前記Rhは、前記前段コート層の前段上層と、前記後段コート層の後段上層とに配置されており、
- 前記Pdは、前記前段コート層の前段上層および前段下層と、前記後段コート層の後段下層とに配置されており、
- 前記前段上層に配置されたRhに対するPdの質量比 (A_{Pd}/A_{Rh}) が、 $0.5 \leq (A_{Pd}/A_{Rh}) \leq 3$ である、排ガス浄化用触媒。
- [請求項2] 前記前段コート層に配置されたRhに対するPdの質量比と、前記後段コート層に配置されたRhに対するPdの質量比とが同じである、請求項1に記載の排ガス浄化用触媒。
- [請求項3] 前記前段下層に配置されたPdに対する前記前段上層に配置されたPdの質量比 (A_{Pd}/B_{Pd}) が、 $0.1 \leq (A_{Pd}/B_{Pd}) \leq 0.7$ である、請求項1または2に記載の排ガス浄化用触媒。
- [請求項4] 前記後段上層に配置されたRhに対する前記後段下層に配置されたPdの質量比 (D_{Pd}/C_{Rh}) が、 $5 \leq (D_{Pd}/C_{Rh}) \leq 10$ である、請求項1～3の何れか一つに記載の排ガス浄化用触媒。
- [請求項5] 前記OSC材は、 CeO_2 または CeO_2-ZrO_2 複合酸化物から

なる、請求項 1 ～ 4 の何れか一つに記載の排ガス浄化用触媒。

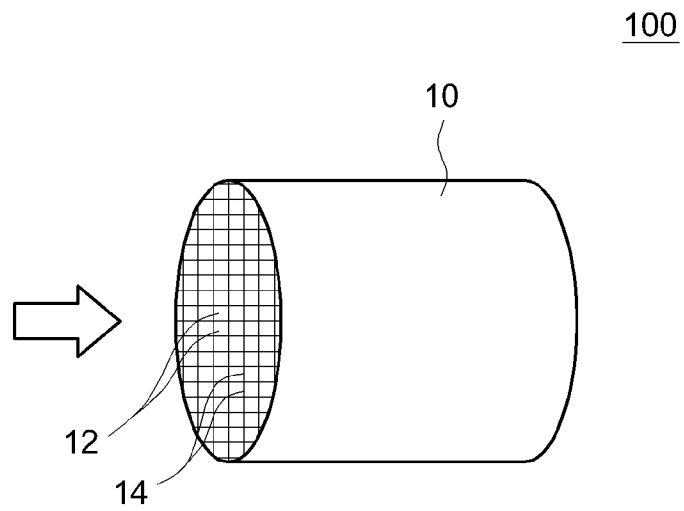
[請求項6] 前記OSC材は、少なくとも前記前段上層に配置されており、
前記前段上層に配置されたCeO₂に対するPdの質量比 (A_{Pd}/A_{Ce}) が、 $0.01 \leq (A_{Pd}/A_{Ce}) \leq 0.06$ である、請求項 5
に記載の排ガス浄化用触媒。

[請求項7] 前記前段コート層は、前記基材の排ガス入口側の端部から排ガス出口側に向かって前記基材の長さの少なくとも 20% に当たる部分に形成されており、

前記後段コート層は、前記基材の排ガス出口側の端部から排ガス入口側に向かって前記基材の長さの少なくとも 50% に当たる部分に形成されている、請求項 1 ～ 6 の何れか一つに記載の排ガス浄化用触媒。
。

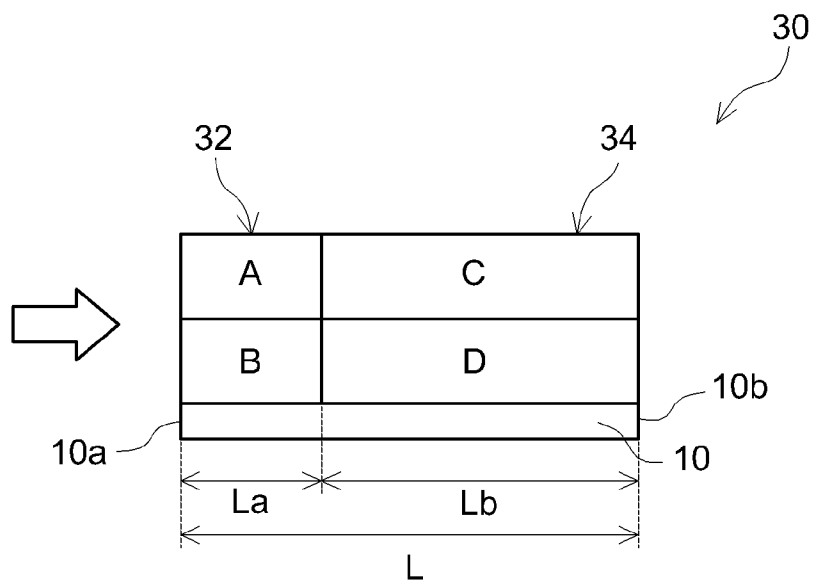
[図1]

FIG.1



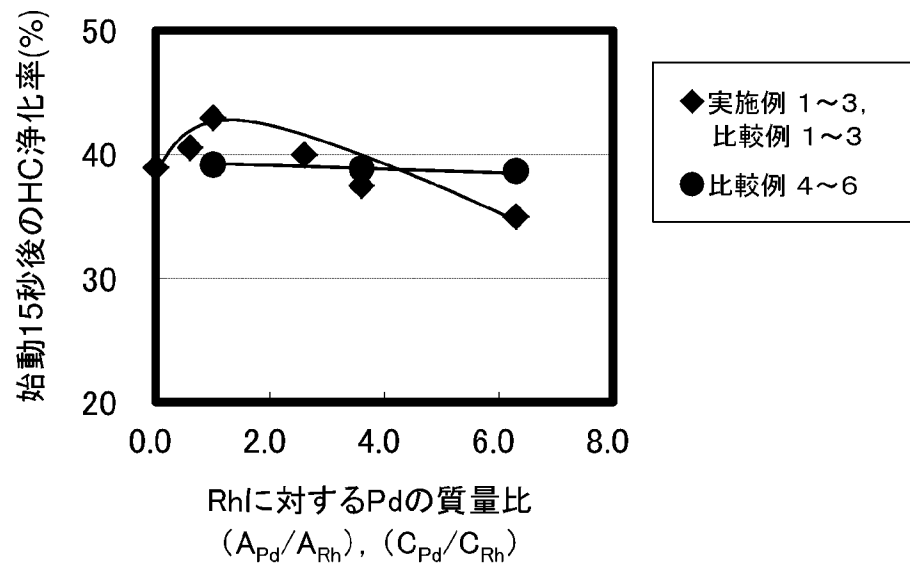
[図2]

FIG.2



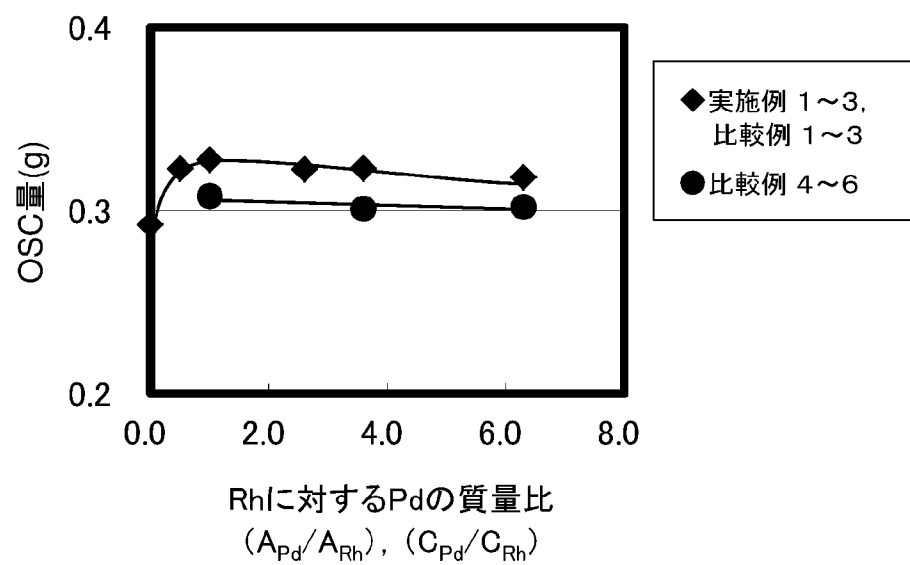
[図3]

FIG.3



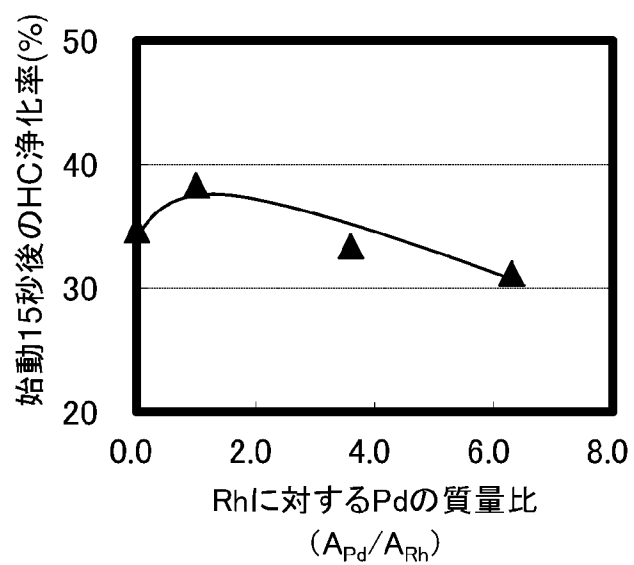
[図4]

FIG.4



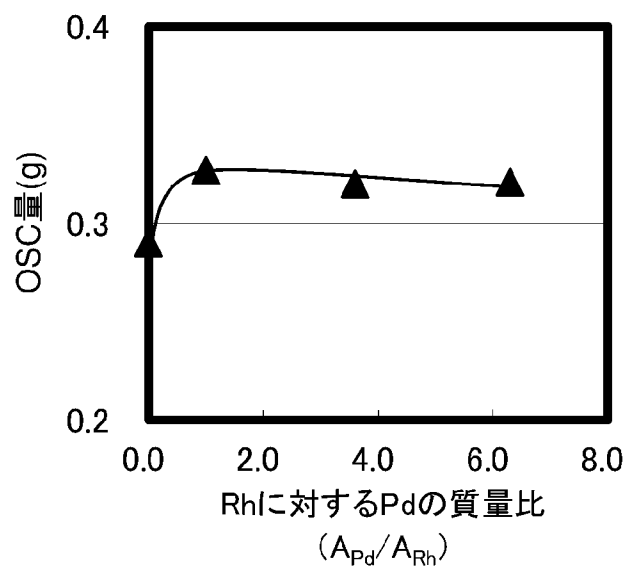
[図5]

FIG.5



[図6]

FIG.6



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/018077

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B01J35/04(2006.01)i, B01D53/94(2006.01)i, B01J23/63(2006.01)i, F01N3/10(2006.01)i, F01N3/28(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

B01J35/04, B01D53/94, B01J23/63, F01N3/10, F01N3/28

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2017
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2017	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2017

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2014/195196 A1 (Umicore AG. & Co. KG.), 11 December 2014 (11.12.2014), entire text & US 2016/0121267 A entire text & JP 2016-525936 A & EP 3003537 A & DE 102013210270 A1 & CN 105339074 A & KR 10-2016-0016968 A	1-7
A	WO 2015/087871 A1 (Cataler Corp.), 18 June 2015 (18.06.2015), entire text & US 2016/0199815 A entire text & EP 3034166 A & CN 105517705 A	1-7

☒ 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
02 June 2017 (02.06.17)

Date of mailing of the international search report
13 June 2017 (13.06.17)

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

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/018077

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2015/087872 A1 (Cataler Corp.), 18 June 2015 (18.06.2015), entire text & US 2016/0199816 A entire text & EP 3034165 A & CN 105517706 A	1-7
A	JP 2012-040547 A (Toyota Motor Corp.), 01 March 2012 (01.03.2012), entire text (Family: none)	1-7
A	JP 2014-509242 A (Umicore AG. & Co. KG.), 17 April 2014 (17.04.2014), entire text & US 2012/0128558 A1 & US 2013/0058848 A1 entire text & WO 2012/069405 A1 & EP 2643078 A & CN 103201018 A & KR 10-2013-0141540 A & RU 2013128390 A	1-7
A	CN 103182305 A (BYD CO., LTD.), 03 July 2013 (03.07.2013), entire text (Family: none)	1-7

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. B01J35/04(2006.01)i, B01D53/94(2006.01)i, B01J23/63(2006.01)i, F01N3/10(2006.01)i, F01N3/28(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. B01J35/04, B01D53/94, B01J23/63, F01N3/10, F01N3/28

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2017年
日本国実用新案登録公報	1996-2017年
日本国登録実用新案公報	1994-2017年

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

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	WO 2014/195196 A1 (UMICORE AG & CO KG) 2014.12.11, 全文 & US 2016/0121267 A 全文 & JP 2016-525936 A & EP 3003537 A & DE 102013210270 A1 & CN 105339074 A & KR 10-2016-0016968 A	1-7
A	WO 2015/087871 A1 (株式会社キャタラー) 2015.06.18, 全文 & US 2016/0199815 A 全文 & EP 3034166 A & CN 105517705 A	1-7

☑ 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

02.06.2017

国際調査報告の発送日

13.06.2017

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/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)

山口 俊樹

4G

5077

電話番号 03-3581-1101 内線 3416

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	WO 2015/087872 A1 (株式会社キャタラー) 2015.06.18, 全文 & US 2016/0199816 A 全文 & EP 3034165 A & CN 105517706 A	1-7
A	JP 2012-040547 A (トヨタ自動車株式会社) 2012.03.01, 全文 (ファミリーなし)	1-7
A	JP 2014-509242 A (ユミコア・アクチエンゲゼルシャフト・ウント・ コムパニー・コマンディットゲゼルシャフト) 2014.04.17, 全文 & US 2012/0128558 A1 & US 2013/0058848 A1 全文 & WO 2012/069405 A1 & EP 2643078 A & CN 103201018 A & KR 10-2013-0141540 A & RU 2013128390 A	1-7
A	CN 103182305 A (BYD CO LTD) 2013.07.03, 全文 (ファミリーなし)	1-7