

(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
2016年8月25日(25.08.2016)



(10) 国際公開番号
WO 2016/133086 A1

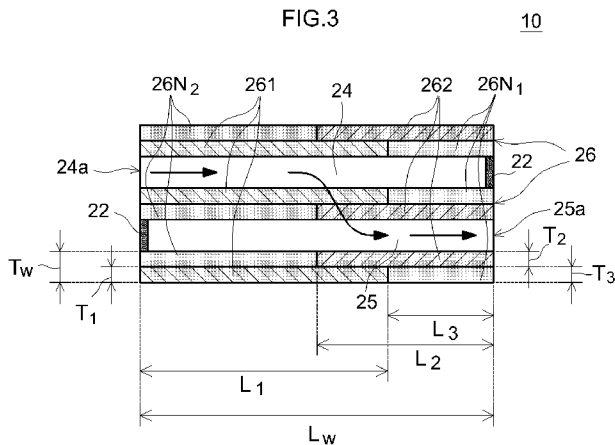
- (51) 国際特許分類:
B01J 35/04 (2006.01) B01J 23/63 (2006.01)
B01D 53/94 (2006.01) B01J 37/02 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/054433
- (22) 国際出願日: 2016年2月16日(16.02.2016)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2015-028796 2015年2月17日(17.02.2015) JP
- (71) 出願人: 株式会社キャタラー(CATALER CORPORATION) [JP/JP]; 〒4371492 静岡県掛川市千浜7800番地 Shizuoka (JP). トヨタ自動車株式会社 (TOYOTA JIDOSHA KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP]; 〒4718571 愛知県豊田市トヨタ町1番地 Aichi (JP).
- (72) 発明者: 北村 一郎 (KITAMURA, Ichiro); 〒4371492 静岡県掛川市千浜7800番地 株式会社キャタラー内 Shizuoka (JP). 成田 慶一 (NARITA, Keiichi); 〒4371492 静岡県掛川市千浜7800番地 株式会社キャタラー内 Shizuoka (JP). 野村 泰隆 (NOMURA, Yasutaka); 〒4371492 静岡県掛川市千浜7800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7800番地 株式会社キャタラー内 Shizuoka (JP). 森下 雄太 (MORISHITA, Yuta); 〒4371492 静岡県掛川市千浜7800番地 株式会社キャタラー内 Shizuoka (JP). 栗山 純実 (KURIYAMA, Junji); 〒4371492 静岡県掛川市千浜7800番地 株式会社キャタラー内 Shizuoka (JP). 関根 洋 (SEKINE, Hiroshi); 〒4371492 静岡県掛川市千浜7800番地 株式会社キャタラー内 Shizuoka (JP). 井上 亮人 (INOUE, Akihito); 〒4371492 静岡県掛川市千浜7800番地 株式会社キャタラー内 Shizuoka (JP). 落合 大輔 (OCHIAI, Daisuke); 〒4371492 静岡県掛川市千浜7800番地 株式会社キャタラー内 Shizuoka (JP). 澤田 淳 (SAWADA, Jun); 〒4371492 静岡県掛川市千浜7800番地 株式会社キャタラー内 Shizuoka (JP). 三好 直人 (MIYOSHI, Naoto); 〒4718571 愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内 Aichi (JP). 竹内 雅彦 (TAKEUCHI, Masahiko); 〒4718571 愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内 Aichi (JP). 佐藤 あけみ (SATO, Akemi); 〒4718571 愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内 Aichi (JP). 田中 淳 (TANAKA, Atsushi); 〒4718571 愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内 Aichi (JP).

[続葉有]

(54) Title: CATALYST FOR EXHAUST GAS PURIFICATION

(54) 発明の名称: 排ガス浄化用触媒



(57) Abstract: Provided is a catalyst for exhaust gas purification that can establish both reductions in pressure loss and improvements in purification performance. The present invention provides a catalyst 10 for exhaust gas purification, which is provided with a wall flow type base member, a first catalyst layer 261, and a second catalyst layer 262. The first catalyst layer 261 is provided inside a partition wall 26 and provided at a length L_1 less than L_w from an end part 24a on an exhaust gas inflow side toward the direction of extension so as to be in contact with an entry side cell 24. The second catalyst layer 262 is provided inside the partition wall 26 and provided at a length L_2 less than L_w from an end part 25a on an exhaust gas outflow side toward the direction of extension so as to be in contact with an exit side cell 25. The catalyst has a base member exposure part 26N₁ in a position in the proximity of the end part 25a on the exhaust gas outflow side in a region that is inside the partition wall 26 and in contact with the entry side cell 24.

(57) 要約: 圧力損失の低減と浄化性能の向上を両立する排ガス浄化用触媒を提供する。本発明により、ウォールフロー型の基材と、第1触媒層261と、第2触媒層262と、を備える排ガス浄化用触媒10が提供される。第1触媒層261は、隔壁26の内部に、入側セル24と接するよう排ガス流入側の端部24aから延伸方向に向かって L_w 未満の長さ L_1 で設けられて

いる。第2触媒層262は、隔壁26の内部に、出側セル25と接するよう排ガス流出側の端部25aから延伸方向に向かって L_w 未満の長さ L_2 で設けられている。隔壁26の内部であって入側セル24と接する領域には、排ガス流出側の端部25aと近接する位置に、基材露出部26N₁を有する。

WO 2016/133086 A1



- (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20番3号47KTビル10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, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, 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), ユーロアジア (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:

- 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称：排ガス浄化用触媒

技術分野

[0001] 本発明は内燃機関の排気系に設けられる排ガス浄化用触媒に関する。詳しくは、ウォールフロー型の排ガス浄化用触媒に関する。

なお、本国際出願は2015年2月17日に出願された日本国特許出願2015-28796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] 自動車エンジンなどの内燃機関から排出される排ガスには、粒子状物質（パティキュレートマター；PM）、炭化水素（HC）、一酸化炭素（CO）、窒素酸化物（NO_x）などの有害成分が含まれる。従来から、これらの排ガス成分を効率よく除去するために、担体と当該担体に担持された触媒金属とを含む触媒層を備えた排ガス浄化用触媒が利用されている。

[0003] 例えばウォールフロー型の排ガス浄化用触媒は、ウォールフロー型の基材と触媒層とを備えている。ウォールフロー型の基材は、排ガス流入側の端部が開いた入側セルと、排ガス流出側の端部が開いた出側セルと、両セルを仕切る多孔質な隔壁（リブ壁）とを有する。触媒層は上記隔壁に配置されている。内燃機関から排出された排ガスは、排ガス流入側の端部から入側セル内に流入し、多孔質な隔壁の細孔を通過して、出側セルの排ガス流出側の端部から流出する。この間に排ガスが触媒層（触媒金属）と接触することで、上記排ガス成分が浄化（無害化）される。

これに関連する従来技術文献として、特許文献1～7が挙げられる。例えば特許文献1には、二層構造の触媒層を備えた排ガス浄化用触媒が開示されている。具体的には、特許文献1には、隔壁の内部全体に第一の触媒層（Pd含有層）を備え、上記第一の触媒層を完全に覆うように隔壁の表面全体に第二の触媒層（Rh含有層）を備え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

- [0004] 特許文献1：日本国特許出願公開2009-82915号公報
特許文献2：日本国特許出願公開2007-185571号公報
特許文献3：日本国特許出願公開2013-500857号公報
特許文献4：日本国特許出願公開2010-269205号公報
特許文献5：日本国特許出願公開2014-188466号公報
特許文献6：日本国特許出願公開2009-22953号公報
特許文献7：日本国特許出願公開2003-154223号公報

発明の概要

- [0005] 特許文献1の排ガス浄化用触媒は、Pd含有層とRh含有層を隔壁の内外で分離する構成のため、触媒金属のシンタリング抑制には適している。しかしながら、隔壁の内部全体にPd含有層を備え、且つ隔壁の表面を覆うようにRh含有層を配置しているため、圧力損失（圧損）が増大して内燃機関の出力が低下する問題がある。またその一方で、圧力損失を重視して例えば触媒層のコート密度を低減させると、排ガスと触媒金属との接触の機会が減って、排ガス浄化性能が低下することがあり得る。

近年、排ガス規制や燃費規制は更に強化される傾向にある。したがって、排ガス浄化用触媒にあっては、圧損の低減を図るとともに排ガス浄化性能をより一層向上することが望まれている。

- [0006] 本発明は上記事情に鑑みてされたものであり、その目的は、ウォールフロー型の排ガス浄化用触媒であって、圧力損失の低減と排ガス浄化性能の維持向上とを高度に両立する排ガス浄化用触媒を提供することにある。

- [0007] 本発明者らは、ウォールフロー型の基材を備えた排ガス浄化用触媒において、上記課題を解決すべく様々な角度から検討を重ねた。その結果、煤（Soot）や灰（Ash）などの粒子状物質（PM）は、入側セルの排ガス流出側の端部に近い位置に堆積し易いことが判明した。かかる知見を踏まえて、本発明者らは更なる鋭意検討を重ね、本発明を完成させた。

- [0008] 本発明により、内燃機関の排気管に配置されて該内燃機関から排出される排ガスの浄化を行うウォールフロー型の排ガス浄化用触媒が開示される。かかる排ガス浄化用触媒は、ウォールフロー型の基材と、第1触媒層と、第2触媒層と、を備えている。上記基材は、排ガス流入側の端部が開口した入側セルと、排ガス流出側の端部が開口した出側セルとが、多孔質な隔壁によって仕切られている。上記第1触媒層は、上記隔壁の内部であって上記入側セルと接する領域に、上記排ガス流入側の端部から上記隔壁の延伸方向に沿って上記隔壁の延伸方向の全長 L_w 未満の長さ L_1 で設けられている。また、上記第2触媒層は、上記隔壁の内部であって上記出側セルと接する領域に、上記排ガス流出側の端部から上記隔壁の延伸方向に沿って上記隔壁の延伸方向の全長 L_w 未満の長さ L_2 で設けられている。上記隔壁の内部であって上記入側セルと接する領域には、上記排ガス流出側の端部と近接する位置に、上記第1触媒層及び上記第2触媒層が設けられていない基材露出部を有する。
- [0009] 上記排ガス浄化用触媒では、基材の隔壁内の所定の位置に、2つの触媒層と基材露出部とが配置され、排ガスの流れ（例えば、排ガスの流れ場や排ガス流速）が調整されている。これにより、圧損を効果的に低減すると共に、触媒の浄化性能（例えば NO_x 浄化性能）を格段に高めることができる。したがって、本発明によると、従来品に比べて、圧損の低減と浄化性能の向上とを高度に両立する排ガス浄化用触媒を実現することができる。
- [0010] なお、本明細書において、「（触媒層が）隔壁の内部に設けられている」とは、触媒層が、隔壁の外部（典型的には表面）に比べて、隔壁の内部に偏って存在する（偏在する）ことをいう。例えば、第1触媒層の隔壁の断面を電子顕微鏡で観察し、排ガス流入側の端部から延伸方向に向かって $0.1L_w$ の長さの範囲におけるコート密度全体を100%とする。このとき、隔壁の内部に存在するコート密度分が、典型的には80%以上、例えば90%以上、好ましくは95%以上、特には実質的に100%であることをいう。また、例えば、第2触媒層の隔壁の断面を電子顕微鏡で観察し、排ガス流出側の端部から延伸方向に向かって $0.1L_w$ の長さの範囲におけるコート密度全体

を100%とする。このとき、隔壁の内部に存在するコート密度分が、典型的には80%以上、例えば90%以上、好ましくは95%以上、特に実質的に100%であることをいう。したがって、例えば隔壁の表面に触媒層を配設しようとした際に触媒層の一部が非意図的に隔壁の内部へ浸透するような場合とは明確に区別されるものである。

[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、上記基材露出部が、上記隔壁の内部であって上記入側セルと接する領域に、上記排ガス流出側の端部から上記隔壁の延伸方向に沿って長さ L_3 で設けられており、上記 L_w と上記 L_3 とが、 $0.2L_w \leq L_3 \leq 0.4L_w$ を満たす。

ここに開示される排ガス浄化用触媒の他の好ましい一態様では、上記隔壁の上記延伸方向に直交する厚さ方向の全体厚みを T_w としたときに、上記基材露出部の厚み T_3 が $0.4T_w \leq T_3$ を満たす。

ここに開示される排ガス浄化用触媒の他の好ましい一態様では、上記第2触媒層のコート密度 D_2 に対する上記第1触媒層のコート密度 D_1 の比(D_1/D_2)が1.3~1.6である。

ここに開示される排ガス浄化用触媒の他の好ましい一態様では、上記 L_w と上記 L_1 と上記 L_2 とが、次式： $1.005L_w \leq (L_1 + L_2) \leq 1.3L_w$ ；を満たす。つまり、上記第1触媒層と上記第2触媒層とが上記延伸方向に一部重なり合って構成されている。

ここに開示される排ガス浄化用触媒の他の好ましい一態様では、上記 L_w と上記 L_2 とが、 $0.4L_w \leq L_2 \leq 0.8L_w$ を満たす。

ここに開示される排ガス浄化用触媒の他の好ましい一態様では、上記第1触媒層はアルミナを含む。そして、上記第1触媒層の固形分全体を100質量%としたときに上記アルミナの割合が15~50質量%である。

ここに開示される排ガス浄化用触媒の他の好ましい一態様では、上記第1触媒層はセリウムを含む。そして、上記第1触媒層の固形分全体を100質量%としたときに上記セリウムの割合が5~35質量%である。

上記1つ以上の条件を満たすことによって、圧損の低減と浄化性能の向上

とをより高いレベルで両立することができる。したがって、本発明の効果をより高いレベルで発揮することができる。

[0012] なお、本明細書において「コート密度」とは、基材の体積（セルの容積を含めた全体の嵩容積）1 L当たりの触媒層のコート量（g）をいう。単位は、g/Lである。

コート密度は、例えば、触媒層をコートする前のリファレンス基材と触媒層付きの基材とをそれぞれ溶媒中（例えば水中）に浸漬させ、アルキメデス法で溶媒中における質量を測定して、以下の（式1）から算出することができる。

$$\rho = W \times \rho(l) / (W - W') \quad (\text{式1})$$

ただし、 ρ は触媒層のコート密度（g/L）であり； W は「触媒層付き基材の大気中での質量」から「リファレンス基材の大気中での質量」を差し引いて求めた「触媒層の大気中での質量」であり； W' は「触媒層付き基材の溶媒中での質量」から「リファレンス基材の溶媒中での質量」を差し引いて求めた「触媒層の溶媒中での質量」であり； $\rho(l)$ は溶媒（例えば水）の密度である。

[0013] ここに開示される排ガス浄化用触媒の他の好ましい一態様では、上記隔壁の上記延伸方向に直交する厚さ方向の全体厚みを T_w としたときに、上記第1触媒層の厚み T_1 が、 $0.4 T_w \leq T_1 \leq 0.6 T_w$ を満たす。また、上記第2触媒層の厚み T_2 が、 $0.4 T_w \leq T_2 \leq 0.6 T_w$ を満たす。

これによって、圧損の上昇を高度に抑制することができる。したがって、本発明の効果をより高いレベルで発揮することができる。

[0014] ここに開示される排ガス浄化用触媒の他の好ましい一態様では、上記第1触媒層がロジウムを含む。第1触媒層に反応活性の高い貴金属種（ロジウム）を配置することで、限られた触媒金属量のなかで効果的に浄化性能（特に NO_x 浄化性能）を高めることができる。

ここに開示される排ガス浄化用触媒の他の好ましい一態様では、上記第2触媒層がパラジウムを含む。このような構成であると、排ガス中の有害成分

を効率よく浄化することができる。その結果、浄化性能をさらに向上することができる。

[0015] ここに開示される排ガス浄化用触媒の他の好ましい一態様では、上記第2触媒層はアルミナを含む。そして、上記第2触媒層の固形分全体を100質量%としたときに上記アルミナの割合が20～65質量%である。

ここに開示される排ガス浄化用触媒の他の好ましい一態様では、上記第2触媒層はセリウムを含む。そして、上記第2触媒層の固形分全体を100質量%としたときに上記セリウムの割合が2～30質量%である。

ここに開示される排ガス浄化用触媒の他の好ましい一態様では、上記第2触媒層はバリウムを含む。そして、上記第2触媒層の固形分全体を100質量%としたときに上記バリウムの割合が12質量%以下である。

これによって、圧損の低減と浄化性能の向上とをより高いレベルで両立することができる。したがって、本発明の効果をより高いレベルで発揮することができる。

図面の簡単な説明

[0016] [図1]図1は、一実施形態に係る排ガス浄化用触媒の基材を模式的に示す斜視図である。

[図2]図2は、図1のハニカム基材の端部を模式的に示す断面図である。

[図3]図3は、一実施形態に係る排ガス浄化用触媒の隔壁近傍の構成を模式的に示す拡大断面図である。

[図4]図4は、例3と参考例1の圧損比率を比較したグラフである。

[図5]図5は、例3と参考例1の排ガス浄化性能($\text{NO}_x\text{-T}_{50}$)を比較したグラフである。

[図6]図6は、第1触媒層の長さ L_1 と圧損比率の関係を示すグラフである。

[図7]図7は、第1触媒層の長さ L_1 と排ガス浄化性能($\text{NO}_x\text{-T}_{50}$)の関係を示すグラフである。

[図8]図8は、触媒層の延伸方向の重なりと圧損比率の関係を示すグラフである。

[図9]図9は、触媒層の延伸方向の重なりと排ガス浄化性能（ $\text{NO}_{x_T_{50}}$ ）の関係を示すグラフである。

[図10]図10は、コート密度の比（ D_1/D_2 ）と圧損比率の関係を示すグラフである。

[図11]図11は、コート密度の比（ D_1/D_2 ）と排ガス浄化性能（ $\text{NO}_{x_T_{50}}$ ）の関係を示すグラフである。

[図12]図12は、第1触媒層のアルミナ含有割合 A_1 と圧損比率の関係を示すグラフである。

[図13]図13は、第1触媒層のアルミナ含有割合 A_1 と排ガス浄化性能（ $\text{NO}_{x_T_{50}}$ ）の関係を示すグラフである。

[図14]図14は、第1触媒層のセリウム含有割合 C_1 と圧損比率の関係を示すグラフである。

[図15]図15は、第1触媒層のセリウム含有割合 C_1 と排ガス浄化性能（ $\text{NO}_{x_T_{50}}$ ）の関係を示すグラフである。

[図16]図16は、触媒層の厚み T_1 、 T_2 と圧損比率の関係を示すグラフである。

[図17]図17は、触媒層の厚み T_1 、 T_2 と排ガス浄化性能（ $\text{NO}_{x_T_{50}}$ ）の関係を示すグラフである。

[図18]図18は、触媒金属種が異なる試験例の圧損比率を比較したグラフである。

[図19]図19は、触媒金属種が異なる試験例の排ガス浄化性能（ $\text{NO}_{x_T_{50}}$ ）を比較したグラフである。

[図20]図20は、第2触媒層のアルミナ含有割合 A_2 と圧損比率の関係を示すグラフである。

[図21]図21は、第2触媒層のアルミナ含有割合 A_2 と排ガス浄化性能（ $\text{NO}_{x_T_{50}}$ ）の関係を示すグラフである。

[図22]図22は、第2触媒層のセリウム含有割合 C_2 と圧損比率の関係を示すグラフである。

[図23]図23は、第2触媒層のセリウム含有割合 C_2 と排ガス浄化性能(NO_{x_T50})の関係を示すグラフである。

[図24]図24は、第2触媒層のバリウム含有割合と圧損比率の関係を示すグラフである。

[図25]図25は、第2触媒層のバリウム含有割合と排ガス浄化性能(NO_{x_T50})の関係を示すグラフである。

[図26]図26は、第2触媒層の長さ L_2 と圧損比率の関係を示すグラフである。

[図27]図27は、第2触媒層の長さ L_2 と耐久後の浄化量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、図面を参照しつつ本発明の好適ないくつかの実施形態を説明する。以下の図面において、同じ作用を奏する部材・部位には同じ符号を付し、重複する説明は省略又は簡略化することがある。各図における寸法関係(長さ、幅、厚みなど)は、実際の寸法関係を必ずしも反映するものではない。また、本明細書において特に言及している事項以外の事柄であって本発明の実施に必要な事柄は、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知識とに基づいて実施することができる。

なお、本明細書において「 $A \div B$ (ただし、 A , B が任意の値)」とは、製造過程で生じるバラつき(個体差)などを包含し得る用語であり、例えば A , B の差が $\pm 10\%$ 程度、典型的には $\pm 5\%$ 程度、好ましくは $\pm 2\%$ 程度であることをいう。

また、本明細書において「 $A \sim B$ (ただし、 A , B が任意の値)」という表現は、特に断らない限り A , B の値(上限値および下限値)を包含するものとする。

[0018] ここに開示される排ガス浄化用触媒はいわゆるウォールフロー型であり、ウォールフロー構造の基材と、2つの触媒層(第1触媒層及び第2触媒層)

と、を備える。かかる排ガス浄化用触媒は、上記基材の隔壁の内部に、所定の配置で2つの触媒層と少なくとも1つの基材露出部とが設けられていることにより、本発明特有の顕著な効果を発揮するものである。したがって、その他の構成については特に限定されず、種々の基準に照らして任意に決定し得る。

[0019] 排ガス浄化用触媒の骨格を構成する基材には、従来この種の用途に用いられる種々の形態のものを採用することができる。

図1は、一実施形態に係る排ガス浄化用触媒10の基材1を模式的に示す斜視図である。この態様では、外形が円筒形状のハニカム基材（ハニカム構造体）1を採用している。なお、ハニカム基材1全体の外形は、図1に示す円筒形にかえて、例えば、楕円筒形、多角筒形などとすることもできる。ハニカム基材1は、ハニカム基材1の延伸方向（円筒形状の筒軸方向）に沿って形成されている隔壁と、該隔壁によって仕切られ規則的に配列されている複数のセルと、を有している。ハニカム基材1は、端部1aにおいて、延伸方向の一の開口端と他の一の開口端とが隣り合うセル同士で交互に封止されている。

図2は、図1のハニカム基材1の端部1aを模式的に示す断面図である。この態様では、端部1aは円形状である。端部1aでは、隣り合うセル同士の間には多孔質な隔壁6が配置されている。また、封止部2と開口部4とがいわゆる市松模様状に配されている。

[0020] ハニカム基材1の素材には、従来この種の用途に用いられる種々の材料を採用することができる。好ましくは、内燃機関が高負荷条件で運転される場合などを考慮して、高温（例えば400℃以上）の排ガスに曝された場合にも安定した性状を有する材料で構成される。一好適例として、コーディエライト、チタン酸アルミニウム、炭化ケイ素（SiC）などのセラミックス製、或いはステンレス鋼などの合金製が挙げられる。

ハニカム基材1の容量（セルの総体積）は、通常0.1L以上、好ましくは0.5L以上であって、例えば5L以下、好ましくは3L以下、より好ま

しくは2 L以下であるとよい。また、ハニカム基材1の筒軸方向の全長（換言すれば隔壁6の延伸方向の全長 L_w ）は、通常10～500 mm、例えば50～300 mm程度であるとよい。

[0021] 図3は、一実施形態に係る排ガス浄化用触媒10の隔壁26近傍の構成を模式的に示す拡大断面図である。図3に示す排ガス浄化用触媒10の基材は、排ガス流入側の端部24aに開口部4を有する（コの字状の）入側セル24と、排ガス流出側の端部25aに開口部4を有する（コの字状の）出側セル25とが、多孔質な隔壁26によって仕切られている。入側セル24の排ガス流出側の端部、及び、出側セル25の排ガス流入側の端部には封止部22が設けられ、これによって目封じがされている。

入側セル24及び出側セル25は、例えば排ガス浄化用触媒10に供給される排ガスの流量や成分等を考慮して適切な形状及び大きさに設定するとよい。また、入側セル24及び出側セル25の形状は特に限定されず、例えば、正方形、平行四辺形、長方形、台形などの矩形、三角形、その他の多角形（例えば、六角形、八角形）、円形など種々の幾何学形状とすることができる。

[0022] 隔壁26は、排ガスが通過可能な多孔質構造である。隔壁26の全体厚み（換言すれば隔壁6の延伸方向に直交する方向の長さ） T_w は、排ガス浄化性能を向上する観点、機械的強度を向上する観点、圧損の増大を抑制する観点などから、例えば0.05～2 mm程度であるとよい。隔壁26の気孔率は、機械的強度を向上する観点や圧損の増大を抑制する観点などから、通常40～70%程度であるとよい。隔壁26の平均細孔径は、PMの捕集性能を向上する観点や圧損の増大を抑制する観点などから、通常10～40 μ m程度であるとよい。

ここに開示される排ガス浄化用触媒10は、隔壁26の内部（具体的には隔壁26の細孔内の表面）に、所定の性状（例えば、長さや厚み、コート密度）を有する2つの触媒層、すなわち第1触媒層261及び第2触媒層262を備えている。このように、隔壁26の内部に触媒層を配置すること、つ

まり隔壁26の表面には第1触媒層261及び第2触媒層262を実質的に（意図的に）設けないことで、排ガスの流路を適切に確保して圧損の増大を効果的に抑制することができる。

[0023] 排ガス浄化用触媒10では、内燃機関から排出された排ガスが、排ガス流入側の端部24aから入側セル24内へと流入する。入側セル24へ流入した排ガスは、図3の矢印で示すように、多孔質な隔壁26の細孔内を通過して、出側セル25の排ガス流出側の端部25aから流出する。排ガス浄化用触媒10では、排ガスが隔壁内26内を通過する間に触媒層（第1触媒層261及び／又は第2触媒層262）と接触する。これによって、排ガス中の有害成分が浄化（無害化）される。これによって、排ガス中の有害成分が浄化（無害化）される。換言すれば、排ガス浄化反応は、主に隔壁26を通過するときに進行する。このため、隔壁内の触媒層の配置が殊に重要となる。

例えば、排ガスに含まれるHC成分やCO成分は触媒層の触媒機能によって酸化され、水（ H_2O ）や二酸化炭素（ CO_2 ）などに変換（浄化）される。また、 NO_x 成分は触媒層の触媒機能によって還元され、窒素（ N_2 ）に変換（浄化）される。PM成分は隔壁26の細孔内を通り難いため、一般に、入側セル24内の隔壁26上に（例えば隔壁26上の封止部22に近い位置に）堆積する。堆積したPMは、第1触媒層261の触媒機能によって自己燃焼され、或いは所定の温度（例えば500～700℃程度）で強制的に燃焼され、分解される。

[0024] 第1触媒層261及び第2触媒層262は、いずれも排ガス浄化用触媒10の隔壁26の内部に設けられている。2つの触媒層をいずれも隔壁26の内部に備えることで、例えば2つの触媒層のうち少なくとも一方を隔壁26の表面に設ける場合と比べて、隔壁26の開口面積を広く確保することができる。

[0025] 第1触媒層261は、隔壁26の内部であって入側セル24と接する領域に、排ガス流入側の端部24aから隔壁26の延伸方向に向かって形成されている。

第1触媒層261の延伸方向の長さ L_1 は、隔壁26の延伸方向の全長 L_w よりも短い（つまり、 $L_1 < L_w$ ）限りにおいて特に限定されない。 $L_1 < L_w$ を満たすことで、圧損の増大を好適に抑制することができ、本発明の効果をより高いレベルで発揮することができる。かかる観点からは、 L_1 が、 $L_1 \leq 0.9 L_w$ を満たすことが好ましい。

[0026] また、本発明者らの検討によれば、排ガス中のPM成分は隔壁26を通過し難く、入側セル24内の排ガス流出側の端部25a付近に堆積し易い傾向にある。このため、隔壁26の内部であって入側セル24と接する領域において、排ガス流出側の端部25aと近接する位置には第1触媒層261が形成されていないことが好ましい。これにより、圧損の増大を好適に抑制することができる。かかる観点からは、 $L_1 \leq 0.8 L_w$ を満たすことが好ましく、 $L_1 \leq 0.75 L_w$ を満たすことがより好ましい。換言すれば、隔壁26の内部であって入側セル24と接する領域において、排ガス流出側の端部25aから延伸方向に向かって L_w の少なくとも10%（好ましくは20%、より好ましくは25%）の部分には、第1触媒層261が形成されていないことが好ましい。図3に示す実施形態では、 $L_1 \doteq 0.7 L_w$ であり、排ガス流出側の端部25aから延伸方向に向かって L_w の30%の部分には第1触媒層261が設けられていない。

[0027] 他の一好適例では、第1触媒層261の長さ L_1 が、 $0.6 L_w \leq L_1$ を満たす。これにより、触媒の浄化性能をより向上することができる。

例えばハイブリッドエンジンやアイドリングストップなどの省エネ機構を搭載したエコカーでは、運転中或いは信号待ちなどの一時停止中に、エンジンが頻繁に起動・停止を繰り返す。このようなエコカーでは、エンジンの起動・停止に伴って排ガスの温度が不安定となったり、排ガスの温度が一時的に触媒活性温度を下回ったりすることがある。第1触媒層261の延伸方向の長さ L_1 を所定値以上とすることで、触媒の保温性を向上することができる。このため、かかるエコカーに使用される場合にあっても、安定的に優れた触媒活性を安定的に実現することができる。

[0028] 第1触媒層261の厚み T_1 は、例えば隔壁26の厚みや触媒層の延伸方向の長さなどによっても異なり得るため特に限定されない。第1触媒層261は、典型的には、入側セル24に接し且つ出側セル25に接しないように、隔壁26の全体厚み T_w よりも短く形成されている（つまり、 $T_1 < T_w$ である）。第1触媒層261の厚み T_1 は、第2触媒層262の延伸方向の長さ L_2 や厚み T_2 などにもよるが、概ね $0.2 T_w$ 以上、典型的には $0.25 T_w$ 以上、好ましくは $0.3 T_w$ 以上、例えば $0.35 T_w$ 以上であって、 $0.9 T_w$ 以下、典型的には $0.8 T_w$ 以下、例えば $0.7 T_w$ 以下であるとよい。これにより、圧損の低減と、浄化性能の維持向上と、をより高いレベルで兼ね備えることができる。図3に示す実施形態では、 $T_1 \doteq 0.5 T_w$ である。

[0029] 例えば第2触媒層262の厚み T_2 などにもよるが、一好適例では、 T_1 が、 $0.4 T_w \leq T_1 \leq 0.6 T_w$ を満たす。なかでも、 T_1 が、 $0.5 T_w \leq T_1 \leq 0.6 T_w$ を満たすことが好ましい。これにより、圧損の低減と浄化性能の維持向上とをより高いレベルで兼ね備えることができる。

[0030] 第2触媒層262は、隔壁26の内部であって出側セル25と接する領域に、排ガス流出側の端部25aから延伸方向に向かって形成されている。

第2触媒層262の延伸方向の長さ L_2 は、隔壁26の延伸方向の全長 L_w よりも短い（つまり、 $L_2 < L_w$ ）限りにおいて特に限定されない。 $L_1 < L_w$ を満たすことで、圧損の増大を好適に抑制することができ、本発明の効果をより高いレベルで発揮することができる。

[0031] 一好適例では、第2触媒層262の長さ L_2 が、 $L_2 \leq 0.8 L_w$ を満たす。換言すれば、排ガス流入側の端部24aから延伸方向に向かって L_w の少なくとも20%の部分には、第2触媒層262が設けられていない。これにより、圧損の増大をより好適に抑制することができる。また、排ガスが隔壁26の排ガス流入側の端部24aに近い領域を流れやすくなるため、上述の保温性向上の効果をより良く発揮することができる。圧損を低減する観点からは、 $L_2 \leq 0.75 L_w$ を満たすことがより好ましい。図3に示す実施形態では、 $L_2 \doteq 0.5 L_w$ である。

[0032] 他の一好適例では、第2触媒層262の長さ L_2 が、 $0.35L_w \leq L_2$ を満たす。これにより、触媒の浄化性能をより向上することができる。かかる観点からは、 L_2 が、 $0.4L_w \leq L_2$ を満たすことが好ましく、例えば $0.5L_w \leq L_2$ を満たすことが好ましい。また、本発明者らの知見によれば、高耐久の観点、つまり、触媒の浄化性能向上と圧損の低減とを長期に亘り高いレベルで両立する観点からは、 L_2 が、 $0.6L_w \leq L_2 \leq 0.75L_w$ を満たすことが特に好ましい。

なお、第1触媒層261の長さ L_1 と、第2触媒層262の長さ L_2 とは、同じであってもよく、異なってもよい。

[0033] 第2触媒層262の厚み T_2 は、例えば隔壁26の厚みや触媒層の延伸方向の長さなどによっても異なり得るため特に限定されない。第2触媒層262は、典型的には、出側セル25に接し且つ入側セル24と接しないように、隔壁26の全体厚み T_w よりも短く形成されている（つまり、 $T_2 < L_w$ である）。第2触媒層262の厚み T_2 は、上述した第1触媒層261の延伸方向の長さ L_1 や厚み T_1 などにもよるが、概ね $0.2T_w$ 以上、典型的には $0.25T_w$ 以上、好ましくは $0.3T_w$ 以上、例えば $0.35T_w$ 以上であって、 $0.9T_w$ 以下、典型的には $0.8T_w$ 以下、例えば $0.7T_w$ 以下であるとよい。これにより、圧損の低減と、浄化性能の維持向上と、をより高いレベルで兼ね備えることができる。図3に示す実施形態では、 $T_2 \doteq 0.5T_w$ である。

[0034] 例えば第1触媒層261の厚み T_1 などにもよるが、一好適例では、 T_2 が、 $0.4T_w \leq T_2 \leq 0.6T_w$ を満たす。なかでも、 T_2 が、 $0.5T_w \leq T_2 \leq 0.6T_w$ を満たすことが好ましい。これにより、圧損の低減と浄化性能の維持向上とをより高いレベルで兼ね備えることができる。

なお、第1触媒層261の厚み T_1 と、第2触媒層262の厚み T_2 とは、同じであってもよく、異なってもよい。

[0035] 一好適例では、隔壁26の内部において、第1触媒層261と第2触媒層262が隔壁26の延伸方向に相互に重なり合っている（オーバーラップしている）。つまり、隔壁26の全長 L_w と、第1触媒層261の長さ L_1 と、

第2触媒層262の長さ L_2 とが、次式： $L_w < (L_1 + L_2) < 2L_w$ ；を満たす。第1触媒層261と第2触媒層262の一部を延伸方向に敢えて重ねることによって、隔壁26内の触媒層の形成されていない部分を通じて入側セル24から出側セル25へと達する経路が無くなる。したがって、排ガスを、より確実に触媒層（第1触媒層261及び／又は第2触媒層262）と接触させることができる。その結果、排ガスをよりの確に浄化することができ、排ガスエミッションを高度に低減することができる。

[0036] 2つの触媒層（第1触媒層261及び第2触媒層262）が隔壁26の延伸方向に重なり合う長さは、例えば各触媒層の厚みなどによっても異なり得るため特に限定されない。

一好適例では、ここに開示される技術の効果をより高いレベルで発揮する観点から、隔壁26の全長 L_w と、第1触媒層261の長さ L_1 と、第2触媒層262の長さ L_2 とが、次式： $(L_1 + L_2) \leq 1.45L_w$ ；を満たし、好ましくは、次式： $1.005L_w \leq (L_1 + L_2) \leq 1.3L_w$ ；を満たす。換言すれば、2つの触媒層が延伸方向に重なり合う長さ（オーバーラップ部の長さ）は、 L_w の概ね45%以下、好ましくは30%以下、例えば20%以下であって、 L_w の0.5%以上、好ましくは1%以上、例えば10%以上であるとよい。図3に示す実施形態では、 $L_1 + L_2 \doteq 1.2L_w$ であり、 L_w の20%の長さに亘って2つの触媒層が重なり合っている。

[0037] 他の一好適例では、隔壁26の内部において、第1触媒層261と第2触媒層262が隔壁26の厚さ方向に相互に重なり合っているか或いは近接している。これにより、圧損の低減と浄化性能の維持向上とをより高いレベルで兼ね備えることができる。

一好適例では、隔壁26の全体厚み T_w と、第1触媒層261の厚み T_1 と、第2触媒層262の厚み T_2 とが、次式： $0.8T_w \leq (T_1 + T_2) \leq 1.2T_w$ ；を満たす。換言すれば、2つの触媒層が T_w の20%以下の長さで重なり合っているか、或いは T_w の20%以下の間隔を隔てているとよい。これにより、排ガスエミッションをより効果的に低減することができる。図3に示

す実施形態では、第1触媒層261と第2触媒層262が隔壁26の厚さ方向で接している。つまり、 $T_1 + T_2 \doteq T_w$ である。

[0038] ここに開示される排ガス浄化用触媒10は、隔壁26の内部であって入側セル24と接する領域において、排ガス流出側の端部25aと近接する（典型的には接する）位置に、第1の基材露出部26N₁を有する。第1の基材露出部26N₁は、第1触媒層261及び第2触媒層262がいずれも設けられていない部分である。本発明者らの検討によれば、排ガス中に含まれる粒子状物質（PM）は、入側セル24の排ガス流出側の端部25a近傍に堆積し易い傾向がある。このため、かかる部分に第1の基材露出部26N₁を有することで、例えばPMが多く発生する態様にあってもその影響を小さく抑えることができる。すなわち、圧損を確実に低く抑えることができる。

[0039] 第1の基材露出部26N₁の寸法（長さや厚み）は特に限定されない。例えば、基材の性状や使用用途（例えば、予想されるPMの発生量やエンジンの出力）などを考慮して決定するとよい。

一好適例では、第1の基材露出部26N₁が排ガス流出側の端部25aから隔壁26の延伸方向に沿って設けられている。第1の基材露出部26N₁の延伸方向の長さL₃は、概ね0.1L_w以上、好ましくは0.2L_w以上であり、典型的には0.5L_w以下、好ましくは0.4L_w以下、例えば0.3L_w以下である。このような態様であると、排ガス浄化用触媒10中の排ガスの流れが好適に調整されて、浄化性能の維持を良好に図りつつ圧損をより良く低減することができる。したがって、本発明の効果を更に高いレベルで発揮することができる。

[0040] 他の一好適例では、第1の基材露出部26N₁の厚みT₃が、入側セル24と接する表面から0.4T_w以上であり、例えば0.6T_w以下である。このような態様であると、排ガス浄化用触媒10中の排ガスの流れが好適に調整されて、浄化性能の維持を良好に図りつつ圧損をより良く低減することができる。したがって、本発明の効果を更に高いレベルで発揮することができる。

- [0041] 好適な一態様では、隔壁26の内部であって出側セル25と接する領域において、排ガス流入側の端部24aと近接する（典型的には接する）位置に、第2の基材露出部26N₂を有する。これにより、例えば第1触媒層261のコート密度（絶対値）を比較的高く設定する場合にあっても、圧損の上昇を効果的に抑えることができる。したがって、本発明の効果を更に高いレベルで発揮することができる。
- [0042] 第2の基材露出部26N₂の寸法（長さや厚み）は特に限定されない。例えば、基材の性状や使用用途（例えば、予想されるPMの発生量やエンジンの出力）などを考慮して決定するとよい。一好適例では、第2の基材露出部26N₂の長さが、排ガス流出側の端部25aから延伸方向に向かって $0.1L_w$ 以上であり、例えば $0.1L_w \sim 0.3L_w$ 、好ましくは $0.4L_w \sim 0.6L_w$ である。また、他の一好適例では、第2の基材露出部26N₂の厚みが、出側セル25と接する表面から $0.1T_w$ 以上であり、例えば $0.1T_w \sim 0.3T_w$ である。このような態様であると、浄化性能の維持向上を図りつつ、圧損をより良く低減することができる。したがって、本発明の効果を更に高いレベルで発揮することができる。
- [0043] なお、例えば、2つの触媒層の長さが次式： $L_w < (L_1 + L_2)$ ；を満たす場合や、2つの触媒層の厚みが次式： $T_w < (T_1 + T_2)$ ；を満たす場合には、第1の基材露出部26N₁は、排ガス流出側の端部25aに近接する位置のみならず、より広範囲に亘って設けられ得る。また、第1の基材露出部26N₁と第2の基材露出部26N₂とは、3次元的に連結した1の部分であり得る。
- [0044] 2つの触媒層（第1触媒層261及び第2触媒層262）は、排ガスを浄化する場として排ガス浄化用触媒10の主体をなすものであり、それぞれ、酸化及び／又は還元触媒として機能する触媒金属と、当該触媒金属を担持する担体と、を備えている。
- [0045] 触媒金属としては、酸化触媒や還元触媒として機能し得ることが知られている種々の金属種のなかから1種又は2種以上を適宜採用し得る。典型的に

は、白金族であるロジウム (Rh)、パラジウム (Pd)、白金 (Pt) などの貴金属が挙げられる。或いは、ルテニウム (Ru)、オスミウム (Os)、イリジウム (Ir)、金 (Au)、銀 (Ag)、銅 (Cu)、ニッケル (Ni)、鉄 (Fe)、コバルト (Co) 及び上記貴金属とこれら金属との合金を用いることもできる。

かかる触媒金属は、排ガスとの接触面積を高める観点から十分に小さい粒径の微粒子として使用されることが好ましい。触媒金属粒子の平均粒径 (TEM観察により求められる粒径の平均値。以下同じ。) は通常 1~15 nm 程度であり、10 nm 以下、7 nm 以下、更には 5 nm 以下であることが好ましい。

なお、2つの触媒層 (第1触媒層 261 及び第2触媒層 262) に含まれる触媒金属の種類は同じであってもよく、異なってもよい。

[0046] 一好適例では、第1触媒層 261 がロジウム (Rh) を含む。反応活性の高いロジウムを第1触媒層 261 に配置することで、排ガスの上流側 (第1触媒層 261) で活発に浄化反応を生じさせることができる。その結果、浄化反応時の反応熱を排ガスの下流側 (第2触媒層 262) に伝達することができ、排ガス浄化用触媒 10 全体の温度を高く維持する (保温する) ことができる。したがって、限られた触媒金属量のなかで効果的に浄化性能 (特に NO_x の浄化性能) を高めることができる。このことは、例えば排ガスの温度が一時的に触媒活性温度を下回ったりする態様 (例えば、運転中や信号待ちなどの一時停止中にエンジンが起動・停止を繰り返すようなエコカー) において殊に有効である。

[0047] 他の一好適例では、一方の触媒層に還元活性の高い金属種を、もう一方の触媒層に酸化活性が高い金属種を備える。例えば、第1触媒層 261 にロジウム (Rh) を含み、第2触媒層 262 にはパラジウム (Pd) を含む。かかる構成によると、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。

[0048] 各触媒層における触媒金属の担持率 (担体を 100 質量%としたときの触

媒金属含有量)は、特に限定されない。例えば2つの触媒層261、262の長さや厚み、供給される排ガスの流量などを考慮して決定するとよい。

一好適例では、各触媒層における担持率がそれぞれ1.5質量%以下、好ましくは0.05質量%以上1.5質量%以下、より好ましくは0.2質量%以上1質量%以下である。担持率が1.5質量%以下であると、金属の粒成長(シンタリング)を高度に抑制することができる。その結果、高耐久性を実現することができる。更に、コスト面でも有利である。また、担持率が0.05質量%以上であると、優れた触媒活性を実現するために効果的である。

なお、第1触媒層261の触媒金属の担持率と第2触媒層262の触媒金属の担持率とは、同じであってもよく、異なってもよい。

[0049] 近年、製造コストの低減や省資源の観点などから、触媒金属(例えばRh)の使用量を低減することが求められる傾向にある。ここに開示される技術によれば、触媒金属がいかに少なく効果を発揮し、限られた触媒金属量のなかで効果的に浄化性能(特にNO_x浄化性能)を高めることができる。したがって、ここに開示される技術は、触媒金属の担持率が低減されている場合(例えば担持率が1質量%以下の場合)に殊に格別な効果を発揮するものである。

[0050] 上述の触媒金属を担持する担体としては、従来の排ガス浄化用触媒と同様の無機材料を1種又は2種以上を適宜採用し得る。なかでも、比表面積(ここではBET法により測定される比表面積をいう。以下同じ。)が比較的大きな多孔質材料が好ましい。一好適例として、アルミナ(Al₂O₃)、セリア(CeO₂)、ジルコニア(ZrO₂)、シリカ(SiO₂)、チタニア(TiO₂)、及びこれらの固溶体(例えば、ジルコニア-セリア複合酸化物(ZC複合酸化物))などが挙げられる。なかでも、アルミナやZC複合酸化物が好適である。

担体(例えばアルミナ粉末やZC複合酸化物の粉末)の比表面積は、耐熱性や構造安定性の観点から、概ね10~300m²/g程度、例えば50~1

50 m²/gであるとよい。また、担体の平均粒径は、0.01~100 μm程度、例えば0.1~50 μmであるとよい。

なお、2つの触媒層（第1触媒層261及び第2触媒層262）に含まれる担体の種類は同じであってもよく、異なってもよい。

[0051] 2つの触媒層（第1触媒層261及び第2触媒層262）は、上記触媒金属の担持された担体のほか、触媒金属の担持していない助触媒を含み得る。助触媒としては、上記担体として例示したものを考慮することができる。さらに、上記担体を構成する添加元素として、或いは上記担体から独立した形態で、例えば、アルカリ金属成分、アルカリ土類金属成分（例えばバリウム成分）、希土類金属成分などを含んでもよい。

[0052] 好適な一態様では、第1触媒層261及び／又は第2触媒層262がアルミナを含む。アルミナは、触媒金属の担持されている担体の構成元素として、及び／又は、触媒金属の担持されていない助触媒の構成元素として、各触媒層内に含まれ得る。

なかでも、第1触媒層261及び第2触媒層262がいずれもアルミナを含むことが好ましい。これにより、優れた耐熱性や耐久性を安定的に実現することができる。本発明の効果をより高いレベルで発揮することができる。

各触媒層におけるアルミナの含有割合（各触媒層の固形分全体を100質量%としたときのアルミナ含有量）は、特に限定されない。例えば各触媒層の長さや厚み、供給される排ガスの流量などを考慮して決定するとよい。

[0053] 第1触媒層261におけるアルミナの含有割合A₁と第2触媒層262におけるアルミナの含有割合A₂とは、同じであってもよく、異なってもよい。好ましくは、第2触媒層262の含有割合A₂が、第1触媒層261の含有割合A₁よりも高い。

一好適例では、第1触媒層261において、固形分全体を100質量%としたときに、アルミナの含有割合A₁が15~50質量%（好ましくは15~40質量%、より好ましくは20~35質量%、例えば23~33質量%）である。

他の一好適例では、第2触媒層262において、固形分全体を100質量%としたときに、アルミナの含有割合 A_2 が20~65質量%（好ましくは25~50質量%、より好ましくは30~45質量%、例えば33~43質量%）である。このような態様であると、上述した効果がより良く発揮される。

[0054] 他の好適な一態様では、第1触媒層261及び／又は第2触媒層262がセリウムを含む。セリウムは、触媒金属の担持されている担体の構成元素として、及び／又は、触媒金属の担持されていない助触媒の構成元素として、各触媒層内に含まれ得る。例えば、セリア（ CeO_2 ）や該セリアを含む複合酸化物（例えばZC複合酸化物）の構成元素として、各触媒層内に含まれ得る。特に、ZC複合酸化物が好適である。ZC複合酸化物では、ジルコニアとセリアを固溶させることで、粒成長が抑制されている。このため、耐久性に優れ、長期に亘って優れた浄化性能を発揮することができる。なお、ZC複合酸化物におけるジルコニアとセリアの混合割合は、ジルコニア／セリア＝8／1～5／4（例えば7.5／1.5～6.5／2.5）程度であるとよい。

[0055] なかでも、第1触媒層261及び第2触媒層262がいずれもセリウムを含むことが好ましい。これにより、本発明の効果をより高いレベルで発揮することができる。また、セリア（ CeO_2 ）や該セリアを含む複合酸化物（例えばZC複合酸化物）は、触媒内の排ガス雰囲気を実験的にストイキ（理論空燃比）近傍に維持するために有効である。つまり、酸素吸蔵材（OSC（Oxygen Storage Capacity）材）として働き得る。したがって、安定した触媒性能が得られるようになり、浄化性能をより一層向上し得る。その結果、本発明の効果をより高いレベルで発揮することができる。

各触媒層におけるセリウムの含有割合（各触媒層の固形分全体を100質量%としたときのセリウム含有量）は、特に限定されない。例えば各触媒層の長さや厚み、供給される排ガスの流量などを考慮して決定するとよい。

[0056] 第1触媒層261におけるセリウムの含有割合 C_1 と第2触媒層262にお

けるセリウムの含有割合 C_2 とは、同じであってもよく、異なってもよい。好ましくは、第1触媒層261の含有割合 C_1 が第2触媒層262の含有割合 C_2 よりも高い。かかる態様によれば第1触媒層261において優れた反応活性や保温性を安定的に発揮することができる。

一好適例では、第1触媒層261において、固形分全体を100質量%としたときに、セリウムの含有割合 C_1 が5~35質量%（好ましくは5~30質量%、より好ましくは8~24質量%、例えば10~22質量%）である。

他の一好適例では、第2触媒層262において、固形分全体を100質量%としたときに、セリウムの含有割合 C_2 が2~30質量%（好ましくは5~25質量%、より好ましくは5~20質量%、例えば7.5~17.5質量%）である。このような態様であると、上述した効果がより良く発揮される。

[0057] 他の好適な一態様では、第1触媒層261及び／又は第2触媒層262がアルカリ土類金属成分、典型的にはバリウム（Ba）成分を含む。とりわけ触媒層（例えば第2触媒層262）にパラジウムを含む場合には、バリウム成分を併せて含むことが好ましい。これにより、パラジウムのHC被毒（特にオレフィン被毒）やシンタリングを好適に抑制することができる。したがって、排ガス浄化用触媒の触媒機能を高い状態で維持することができる。

バリウムの含有割合は特に限定されないが、一好適例では、パラジウムを含む触媒層（例えば第2触媒層262）の固形分全体を100質量%としたときに、バリウムの含有割合が12質量%以下（好ましくは3~9質量%、例えば4~8質量%）である。このような態様であると、上述した効果がより良く発揮される。

[0058] なお、バリウム成分は、例えば、触媒金属の担持されている担体及び／又は、触媒金属の担持されていない助触媒の一構成元素として、各触媒層内に含まれ得る。したがって、バリウムの形態は特に限定されないが、一態様では、硫酸バリウム、酢酸バリウム、炭酸バリウム等の化合物として触媒層内

に含まれ得る。例えば硫酸バリウムを採用する場合には、パラジウムを含む触媒層（例えば第2触媒層262）の固形分全体を100質量%としたときに、硫酸バリウムの含有割合が20質量%以下（好ましくは5~15質量%、例えば7~13質量%）であるとよい。このような態様であると、上述した効果がより良く発揮される。

[0059] 排ガス浄化用触媒10全体の触媒平均コート密度 D_A は特に限定されないが、概ね40~150g/L程度であるとよい。触媒平均コート密度 D_A が150g/L以下、好ましくは120g/L以下、例えば100g/L以下であると、排ガス浄化用触媒10全体としての圧損をより良く抑制することができる。また、触媒平均コート密度 D_A が40g/L以上、好ましくは50g/L以上、例えば60g/L以上であると、浄化性能をより良く発揮することができる。したがって、本願発明の効果をより高いレベルで発揮することができる。

[0060] 第1触媒層261のコート密度 D_1 は、例えば第1触媒層261のコート長さや厚み、基材の性状（例えばセルの形状や隔壁の全体厚み、気孔率）などを考慮して決定するとよい。一好適例では、圧損を低減する観点において、第1触媒層261のコート密度 D_1 が、概ね80g/L以下、好ましくは70g/L以下である。また、他の一好適例では、排ガスの上流側（隔壁の延伸方向において排ガス流入側の端部24aに近い領域）における浄化性能を高める観点から、第1触媒層261のコート密度 D_1 が、概ね50g/L以上、好ましくは60g/L以上である。これにより、圧損の低減を図りつつ、より良好な触媒性能を発揮することができる。

[0061] 第2触媒層262のコート密度 D_2 は、例えば第2触媒層262のコート長さや厚み、基材の性状（例えばセルの形状や隔壁の全体厚み、気孔率）などを考慮して決定するとよい。一好適例では、圧損を低減する観点において、第2触媒層262のコート密度 D_2 が、概ね60g/L以下、好ましくは50g/L以下である。また、他の一好適例では、第2触媒層262のコート密度 D_2 が、概ね40g/L以上、好ましくは45g/L以上である。これによ

り、圧損の低減を図りつつ、より良好な触媒性能を発揮することができる。

[0062] 2つの触媒層（第1触媒層261及び第2触媒層262）のコート密度は、同じであってもよく、異なってもよい。

好適な一態様では、第2触媒層262よりも第1触媒層261のコート密度が高い。なかでも、第2触媒層262のコート密度 D_2 に対する第1触媒層261のコート密度 D_1 の比（ D_1/D_2 ）が1.3～1.6（例えば1.3～1.4）であるとよい。換言すれば、第1触媒層261のコート密度 D_1 が、第2触媒層262のコート密度 D_2 の1.3～1.6倍（例えば1.3～1.4倍）であるとよい。これにより、排ガス浄化用触媒10全体としての圧損の低減と浄化性能の向上とをより高度に両立することができる。

[0063] つまり、 $1.3 \leq (D_1/D_2)$ を満たすことによって、第1触媒層261の圧損が増大する。これにより、排ガスは、隔壁26の第1触媒層261が形成されている部分を通り抜け難くなる。そのため、排ガス流入側の端部24aから入側セル24へと流入した排ガスは、第1触媒層261が形成されていない部分まで入側セル24内をまっすぐ進み易くなる。入側セル24内をまっすぐ進んだ排ガスは、隔壁26の第1触媒層261が形成されていない部分（典型的には第2触媒層262のみが形成されている部分）を優先して流れ、出側セル26に到達するようになる。その結果、入側セル24から出側セル25に至る排ガスの流れが円滑になり、排ガス浄化用触媒10全体としての圧損を低減することができる。しかし、第1触媒層261と第2触媒層262を流れる排ガス流量の差が大きくなり過ぎると、排ガスが隔壁26の触媒層内を素早く通り抜けてしまう。（ D_1/D_2 ） ≤ 1.6 を満たすことで、優れた浄化性能をより安定的に実現することができる。

[0064] このような触媒層は、従来と同様の方法で形成し得る。例えば図3に示すような2つの触媒層（第1触媒層261及び第2触媒層262）は、以下のように形成し得る。

先ず、図1, 2に示すような基材を用意する。次に、2種類の触媒層形成用スラリー（すなわち、第1触媒層形成用スラリー及び第2触媒層形成用ス

ラリー)を調製する。触媒層形成用スラリーは、それぞれ、所望の触媒金属成分(典型的にはPd、Pt、Rhなどの触媒金属をイオンとして含む溶液)と、所望の担体粉末(典型的には、アルミナ、セリアなどのOSC材)とを必須の成分として含み、その他の任意成分(例えば助触媒としてのOSC材やバインダ、各種添加剤など)を含み得る。なお、スラリーの性状(粘度や固形分率など)は、使用する基材の寸法や隔壁26の性状(気孔率など)、形成する触媒層の性状などを考慮して調整するとよい。

[0065] 次に、上記調製した第1触媒層形成用スラリーを基材の排ガス流入側の端部24aから延伸方向に L_1 の長さまで入側セル24内に供給し、乾燥、焼成する。これにより、入側セル24に接する部分の隔壁26の細孔内に、所望の性状の第1触媒層261を形成する。第1触媒層261の性状(例えばコート密度 D_1 や気孔率)は、第1触媒層形成用スラリーの性状やスラリーの供給量、供給回数などによって調整することができる。例えばコート密度 D_1 を大きくしたい場合には、スラリーの粘度を高めること、スラリーの固形分率を上げること、スラリーの供給量を増やすこと、スラリーの供給を複数回行うこと、などが有効である。また、第1触媒層261の厚み T_1 は、スラリーの供給時間や、上記スラリーの供給時に出側セル25を加圧して入側セル24と出側セル25との間に圧力差を生じさせることなどによって、調整することができる。なお、スラリーの供給や乾燥、焼成の操作は従来の触媒層形成時と同様でよい。

[0066] 次に、上記調製した第2触媒層形成用スラリーを基材の排ガス流出側の端部25aから延伸方向に L_2 の長さまで出側セル25内に供給し、乾燥、焼成する。これにより、出側セル25に接する部分の隔壁26の細孔内に、所望の性状の第2触媒層262を形成する。第2触媒層262の性状(例えばコート密度 D_2 や気孔率)や厚み T_2 は、上記第1触媒層261の形成時と同様に、第2触媒層形成用スラリーの性状やスラリーの供給量、供給回数、供給時間、入側セル24と出側セル25との間に生じさせる圧力差などによって調整することができる。

これによって、図3に示すような2つの触媒層（第1触媒層261及び第2触媒層262）を形成し得る。

[0067] ここに開示される排ガス浄化用触媒10は、従来に比べて圧損の低減と浄化性能（ NO_x 浄化性能）の向上とを高度なレベルで両立可能なものであり得る。したがって、種々の内燃機関、例えば自動車のガソリンエンジンやディーゼルエンジンの排気系（排気管）に好適に配置することができる。

[0068] 以下、本発明に関するいくつかの実施例につき説明するが、本発明をかか
る具体例に示
すものに限定することを意図したものではない。

なお、以下の試験例において、延伸方向のコート長さ L_1 、 L_2 は、隔壁の全長 L_w を100%としたときの相対値（%）として示している。同様に、厚み T_1 、 T_2 は、隔壁の全体厚み T_w を100%としたときの相対値（%）として示している。

[0069] ハニカム基材として、図1、2に示すような形状を有するコーディエライト製のハニカム基材を準備した。かかるハニカム基材は、全長が122mm、外径が118mm、容積が1.3L、セル数が300cps i (cells per square inch)、隔壁の平均細孔径が20 μm 、隔壁の気孔率が65%である。このハニカム基材を用いて、触媒層の配置や性状に係る以下の検討（I～X）を行った。

[0070] [I. 基材露出部と触媒層の延伸方向の長さに係る検討]

まず、アルミナ粉末（ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ）18gと、焼成後のZC複合酸化物（ $\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2$ ）量が42gとなるジルコニアセリア複合酸化物粉末（ジルコニア/セリア=7/2）と、Rh含有量が0.2gである硝酸ロジウムと、適量のイオン交換水とを混合した。得られた混合液を乾燥した後、焼成（500 $^\circ\text{C}$ 、1時間）することにより、Rh担持粉末を得た。かかる粉末とイオン交換水を混合して、第1触媒層形成用スラリーを調製した。

次に、この第1触媒層形成用スラリーをハニカム基材の排ガス流入側の端部から入側セル内に供給し、150 $^\circ\text{C}$ で1時間乾燥し、500 $^\circ\text{C}$ で1時間焼

成することにより、隔壁内の入側セルに接する領域の細孔に第1触媒層を形成した。ここでは、延伸方向のコート長さ L_1 のみを表1のように異ならせた第1触媒層を形成した。

[0071] 次に、アルミナ粉末 ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) 10gと、焼成後のZC複合酸化物 ($\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2$) 量が15gとなるジルコニア-セリア複合酸化物粉末 (ジルコニア/セリア=7/2) と、硫酸バリウム2.5gと、Pd含有量が0.8gである硝酸パラジウムと、適量のイオン交換水とを混合した。得られた混合液を乾燥した後、焼成 (500℃、1時間) することにより、 Al_2O_3 及びZC複合酸化物にPd担持粉末を得た。かかる粉末とイオン交換水を混合して、第2触媒層形成用スラリーを調製した。

次に、この第2触媒層形成用スラリーをハニカム基材の排ガス流出側の端部から出側セル内に供給し、乾燥、焼成することにより、隔壁内の出側セルに接する領域の細孔に第2触媒層を形成した。ここでは、延伸方向のコート長さ L_2 のみを表1のように異ならせた第2触媒層を形成した。

[0072] このようにして、排ガス浄化用触媒 (参考例1, 例1~5) を得た。

触媒層の仕様を下表1に纏める。

[0073] [表1]

表1 基材露出部と触媒層の長さに係る検討結果

	第1触媒層			第2触媒層				基材露出部		性能評価		
	触媒金属	コート長さ L_1 (%)	コート量 (g)	コート厚み T_1 (%)	触媒金属	コート長さ L_2 (%)	コート量 (g)	コート厚み T_2 (%)	長さ L_3 (%)	厚み T_3 (%)	圧損比率 (倍)*	NO_x T_{50} (°C)*
参考例1	Rh	100	60.2	50	Pd	100	28.3	50	—	—	1	(基準)
例1	Rh	53	60.2	50	Pd	45	28.3	50	47	50	0.61	-9.9
例2		62							38		0.36	-14.3
例3		70							30		0.40	-10.0
例4		77							23		0.34	-11.6
例5		87							13		0.60	-16.2

※:参考例1の結果を基準とした相対値。

[0074] <圧損の評価>

上記排ガス浄化用触媒の圧損比率を測定した。具体的には、先ず、触媒層をコートする前のハニカム基材 (リファレンス) を準備し、 $7\text{ m}^3/\text{min}$ の

風量で空気を流通させたときの圧力を測定した。次に、作製した排ガス浄化用触媒（触媒層付きのハニカム基材）を用いて、リファレンスと同様に空気を流通させたときの圧力を測定した。そして、次式：〔（排ガス浄化用触媒の圧力－リファレンスの圧力）／リファレンスの圧力〕×100；から圧損増加率（％）を算出した。結果を表1の該当欄に示す。なお、表1には、1つの試験例の圧損増加率に対する相対比、つまり、1つの試験例の圧損増加率を基準（1）としたときの相対的な圧損比率（倍）を表している。この値が小さいほど（マイナスの値が大きいほど）、圧損の上昇が小さく抑えられているといえる。

[0075] <排ガス浄化性能の評価>

上記得られた排ガス浄化用触媒をガソリンエンジンの排気管に装着し、昇温時の排ガス浄化性能を比較した。具体的には、排ガス浄化用触媒をエンジンベンチの排気系に設置し、熱交換器を用いて触媒入ガス温度を150℃から50℃／minで上昇させた。このときの触媒入ガス濃度と出ガス濃度から、昇温時におけるNO_x成分の50%浄化温度（NO_x_T₅₀）を算出した。結果を表1の該当欄に示す。なお、表1には、1つの試験例のNO_x_T₅₀に対する相対差、つまり、1つの試験例のNO_x_T₅₀を基準としたときの差分を表している。この数値が小さいほど（マイナスの値が大きいほど）、NO_x_T₅₀が低く浄化性能が良好であるといえる。

[0076] 図4は、例3と参考例1の圧損比率を比較したグラフである。表1および図4から明らかなように、本発明に係る例3では参考例1に比べて圧損比率が低減されていた。参考例1の圧損比率が高かった理由としては、2つの触媒層が基材の延伸方向の全長で重なっているため、隔壁の細孔、つまりガス流路が塞がれた状態となっているためと考えられる。これに対して、例3ではガス流路の塞がれた状態が解消されたため、圧損比率が小さく抑えられたと考えられる。

図5は、例3と参考例1の排ガス浄化性能（NO_x_T₅₀の絶対値）を比較したグラフである。表1および図5から明らかなように、本発明に係る例3

では参考例 1 に比べて浄化性能が向上した。これは、2つの触媒層で貴金属密度が向上したためと考えられる。

[0077] 図 6 は、例 1～5 における、第 1 触媒層の長さ L_1 と圧損比率の関係を示すグラフである。図 7 は、例 1～5 における、第 1 触媒層の長さ L_1 と排ガス浄化性能 (NO_{x_T50}) の関係を示すグラフである。

第 1 触媒層の長さ L_1 が長くなると、基材露出部の長さ L_3 が短くなる。また、延伸方向において第 1 触媒層と第 2 触媒層との重なり部分が増えることにもなる。そのため、ガス流路が塞がれた部分が増えて、圧損が増大する傾向にある。一方で、本試験例ではコート量を等しくしているため、第 1 触媒層の長さ L_1 が短くなると隔壁内でのコート密度が増加する。そのため、ガス流路が塞がれて、圧損が増大する傾向にある。表 1 及び図 6, 7 から明らかのように、基材露出部の長さ L_3 が、 $0.2L_w \leq L_1 \leq 0.4L_w$ (例えば $0.23L_w \leq L_3 \leq 0.38L_w$) を満たすこと、換言すれば、第 1 触媒層の長さ L_1 が、 $0.6L_w \leq L_1 \leq 0.8L_w$ (例えば $0.62L_w \leq L_1 \leq 0.77L_w$) を満たすことで、圧損の低減と浄化性能の向上とをより高度に両立することができる。

[0078] [11. 触媒層の延伸方向の重なりに係る検討]

本試験例では、上記 1. と同様の触媒層形成用スラリーを用いた。このスラリーを用いて、上記 1. に準じて、延伸方向のコート長さ L_1 , L_2 のみが表 2 に示すように異なる第 1 触媒層及び第 2 触媒層を形成した。そして、上記 1. と同様に圧損と排ガス浄化性能の評価を実施した。結果を表 2 の該当欄に示す。なお、表 2 において、「 L_1 と L_2 の重なり (%)」は、隔壁の延伸方向の全長 L_w を 100% としたときの、 L_1 と L_2 の重なり部分の長さの割合 (%) を示すものである。つまり、値がマイナスのときは、延伸方向において第 1 触媒層と第 2 触媒層の間に隙間があることを示している。

[0079]

[表2]

表2 触媒層の延伸方向の重なりに係る検討結果

	第1触媒層			第2触媒層				基材露出部		L ₁ とL ₂ の 重なり (%)	性能評価		
	触媒金属	コート長さ L ₁ (%)	コート量 (g)	コート厚み T ₁ (%)	触媒金属	コート長さ L ₂ (%)	コート量 (g)	コート厚み T ₂ (%)	長さ L ₃ (%)		厚み T ₃ (%)	圧損比率 (倍)*	NO _x T ₅₀ (°C)*
例6	Rh	30	60.2	50	Pd	30	28.3	50	70	50	-40	1	(基準)
例7		63				38			37		1	2.36	-67.8
例8		70				45			30		15	1.63	-69.0
例9		77				52			23		29	1.39	-70.6
例10		80				80			20		60	16.79	-66.1

※:例6の結果を基準とした相対値。

[0080] 図8は、触媒層の延伸方向の重なりと圧損比率の関係を示すグラフである。図9は、触媒層の延伸方向の重なりと排ガス浄化性能 (NO_x_T₅₀) の関係を示すグラフである。

図8から明らかなように、第1触媒層と第2触媒層の重なり部分が増えると、ガス流路が塞がれた部分が増えるため、圧損が増大する。一方で、図9から明らかなように、第1触媒層と第2触媒層の重ならない部分が生じると、排ガスが触媒層の存在しない部分を通過してしまい、浄化性能が低下する。以上のことから、第1触媒層の長さL₁と第2触媒層の長さL₂との重なり部分(オーバーラップ部分)が隔壁の延伸方向の全長L_wの0.5~30%であると、つまり、 $1.005L_w \leq (L_1 + L_2) \leq 1.3L_w$ (例えば $1.01L_w \leq (L_1 + L_2) \leq 1.29L_w$)を満たすと、圧損の低減と浄化性能の向上とをより高度に両立することができる。

[0081] [111. 触媒層のコート密度に係る検討]

本試験例では、触媒層形成用スラリーを調製する際に以下の材料を用いた。これ以外は上記1. に準じて、コート量(コート密度)のみが表3に示すように異なる第1触媒層及び第2触媒層を形成した。そして、上記1. と同様に圧損と排ガス浄化性能の評価を実施した。結果を表3の該当欄に示す。

<例11>

- ・第1触媒層形成用スラリー：アルミナ粉末15.5g、ジルコニアセリ

ア複合酸化物粉末（ジルコニア／セリア＝7／2）36.1g、硝酸ロジウム（Rh含有量0.2g）

・第2触媒層形成用スラリー：アルミナ粉末11.4g、ジルコニア－セリア複合酸化物粉末（ジルコニア／セリア＝7／2）17.2g、硫酸バリウム2.9g、硝酸パラジウム（Pd含有量0.8g）

<例12>

・第1触媒層形成用スラリー：アルミナ粉末17.5g、ジルコニア－セリア複合酸化物粉末（ジルコニア／セリア＝7／2）40.7g、硝酸ロジウム（Rh含有量0.2g）

・第2触媒層形成用スラリー：アルミナ粉末10.2g、ジルコニア－セリア複合酸化物粉末（ジルコニア／セリア＝7／2）15.3g、硫酸バリウム2.6g、硝酸パラジウム（Pd含有量0.8g）

<例13>

・第1触媒層形成用スラリー：アルミナ粉末18g、ジルコニア－セリア複合酸化物粉末（ジルコニア／セリア＝7／2）42g、硝酸ロジウム（Rh含有量0.2g）

・第2触媒層形成用スラリー：アルミナ粉末10g、ジルコニア－セリア複合酸化物粉末（ジルコニア／セリア＝7／2）15g、硫酸バリウム2.5g、硝酸パラジウム（Pd含有量0.8g）

<例14>

・第1触媒層形成用スラリー：アルミナ粉末18.9g、ジルコニア－セリア複合酸化物粉末（ジルコニア／セリア＝7／2）44.1g、硝酸ロジウム（Rh含有量0.2g）

・第2触媒層形成用スラリー：アルミナ粉末9.5g、ジルコニア－セリア複合酸化物粉末（ジルコニア／セリア＝7／2）14.3g、硫酸バリウム2.3g、硝酸パラジウム（Pd含有量0.8g）

<例15>

・第1触媒層形成用スラリー：アルミナ粉末19.8g、ジルコニア－セリ

ア複合酸化物粉末（ジルコニア／セリア＝7／2）46.3g、硝酸ロジウム（Rh含有量0.2g）

・第2触媒層形成用スラリー：アルミナ粉末9.0g、ジルコニア－セリア複合酸化物粉末（ジルコニア／セリア＝7／2）13.5g、硫酸バリウム2.2g、硝酸パラジウム（Pd含有量0.8g）

[0082] [表3]

表3 触媒層のコート密度に係る検討結果

	第1触媒層				第2触媒層				D ₁ / D ₂	性能評価		
	触媒金属	コート長さ L ₁ (%)	コート量 (g) コート密度 D ₁ (g/L)	コート厚み T ₁ (%)	触媒金属	コート長さ L ₂ (%)	コート量 (g) コート密度 D ₂ (g/L)	コート厚み T ₂ (%)		圧損比率 (倍)*	NO _x T ₅₀ (°C)*	
例11	Rh	70	51.8	50	Pd	45	32.3	50	1.03	1	(基準)	
			56.9									55.2
例12			58.4									28.9
			64.2									49.4
例13			60.2									28.3
	66.2		48.4									
例14			63.2			26.9		1.51	0.62	14.5		
			67.5			46.0						
例15			66.3			25.5		1.67	0.89	12.7		
			72.9			43.6						

※：例11の結果を基準とした相対値。

[0083] 図10は、コート密度の比（D₁／D₂）と圧損比率の関係を示すグラフである。図11は、コート密度の比（D₁／D₂）と排ガス浄化性能（NO_x T₅₀）の関係を示すグラフである。

図10, 11から明らかなように、コート密度の比（D₁／D₂）が1.3～1.6（例えば1.30 ≤ D₁／D₂ ≤ 1.51）を満たすことで、圧損の低減と浄化性能の向上とをより高度に両立することができる。つまり、第1触媒層のコート密度D₁と第2触媒層のコート密度D₂を変えることで、第1触媒層の形成されていない隔壁部分に排ガスを誘導することができる。その結果、排ガスの流れが円滑になり、圧損が低減される。D₁とD₂が均一に近づくとその効果が減少するため、圧損が増大する。

[0084] [IV. 第1触媒層のアルミナ含有割合に係る検討]

本試験例では、第1触媒層形成用スラリーを調製する際に以下の材料を用

い、第2触媒層形成用スラリーに全て上記1.と同様のものを用いた。これ以外は上記1.に準じて、第1触媒層のアルミナ含有割合のみが表4に示すように異なる第1触媒層及び第2触媒層を形成した。そして、上記1.と同様に圧損と排ガス浄化性能の評価を実施した。結果を表4の該当欄に示す。

<例16>

・第1触媒層形成用スラリー：アルミナ粉末7g、ジルコニアセリア複合酸化物粉末（ジルコニア／セリア＝7／2）53g、硝酸ロジウム（Rh含有量0.2g）

<例17>

・第1触媒層形成用スラリー：アルミナ粉末10g、ジルコニアセリア複合酸化物粉末（ジルコニア／セリア＝7／2）50g、硝酸ロジウム（Rh含有量0.2g）

<例18>

・第1触媒層形成用スラリー：アルミナ粉末18g、ジルコニアセリア複合酸化物粉末（ジルコニア／セリア＝7／2）42g、硝酸ロジウム（Rh含有量0.2g）

<例19>

・第1触媒層形成用スラリー：アルミナ粉末29g、ジルコニアセリア複合酸化物粉末（ジルコニア／セリア＝7／2）31g、硝酸ロジウム（Rh含有量0.2g）

<例20>

・第1触媒層形成用スラリー：アルミナ粉末32g、ジルコニアセリア複合酸化物粉末（ジルコニア／セリア＝7／2）28g、硝酸ロジウム（Rh含有量0.2g）

[0085]

[表4]

表4 第1触媒層のアルミナ含有割合に係る検討結果

	第1触媒層					第2触媒層					性能評価	
	触媒金属	コート長さ L ₁ (%)	コート量 (g)	アルミナ割合 A ₁ (%)	コート厚み T ₁ (%)	触媒金属	コート長さ L ₂ (%)	コート量 (g)	アルミナ割合 A ₂ (%)	コート厚み T ₂ (%)	圧損比率 (倍) [※]	NO _x T ₅₀ (°C) [※]
例16	Rh	70	60.2	11.6	50	Pd	45	28.3	35.3	50	1	(基準)
例17				16.6							0.98	-20.6
例18				29.9							1.00	-25.3
例19				48.2							1.23	-20.5
例20				53.2							1.54	-20.3

※:例16の結果を基準とした相対値。

[0086] 図12は、第1触媒層のアルミナ含有割合 A₁ と圧損比率の関係を示すグラフである。図13は、第1触媒層のアルミナ含有割合 A₁ と排ガス浄化性能 (NO_x-T₅₀) の関係を示すグラフである。

一般に、アルミナは、他の材料と比較して耐熱性は高いが嵩密度は低い傾向にある。このため、アルミナの割合が高いと圧損が増加する傾向にあり、逆にアルミナの割合が低いと浄化性能は低下する傾向にある。図12, 13から明らかなように、第1触媒層の固形分全体を100質量%としたときのアルミナ含有割合 A₁ が15~50質量% (例えば16.6~48.2質量%) を満たすことで、圧損の低減と浄化性能の向上とをより高度に両立することができる。

[0087] [V. 第1触媒層のセリウム含有割合に係る検討]

本試験例では、第1触媒層形成用スラリーを調製する際に以下の材料を用い、第2触媒層形成用スラリーに全て上記I. と同様のものを用いた。これ以外は上記I. に準じて、第1触媒層のセリウム含有割合のみが表5に示すように異なる第1触媒層及び第2触媒層を形成した。そして、上記I. と同様に圧損と排ガス浄化性能の評価を実施した。結果を表5の該当欄に示す。

<例21>

・第1触媒層形成用スラリー：アルミナ粉末29g、ジルコニアセリア複合酸化物粉末 (ジルコニア/セリア=8.5/0.5) 31g、硝酸ロジウ

ム (Rh含有量0.2g)

<例22>

・第1触媒層形成用スラリー：アルミナ粉末29g、ジルコニア-セリア複合酸化物粉末 (ジルコニア/セリア=8/1) 31g、硝酸ロジウム (Rh含有量0.2g)

<例23>

・第1触媒層形成用スラリー：アルミナ粉末18g、ジルコニア-セリア複合酸化物粉末 (ジルコニア/セリア=8/1) 42g、硝酸ロジウム (Rh含有量0.2g)

<例24>

・第1触媒層形成用スラリー：アルミナ粉末18g、ジルコニア-セリア複合酸化物粉末 (ジルコニア/セリア=7.5/1.5) 42g、硝酸ロジウム (Rh含有量0.2g)

<例25>

・第1触媒層形成用スラリー：アルミナ粉末18g、ジルコニア-セリア複合酸化物粉末 (ジルコニア/セリア=7/2) 42g、硝酸ロジウム (Rh含有量0.2g)

<例26>

・第1触媒層形成用スラリー：アルミナ粉末18g、ジルコニア-セリア複合酸化物粉末 (ジルコニア/セリア=6.5/2.5) 42g、硝酸ロジウム (Rh含有量0.2g)

<例27>

・第1触媒層形成用スラリー：アルミナ粉末18g、ジルコニア-セリア複合酸化物粉末 (ジルコニア/セリア=5/4) 42g、硝酸ロジウム (Rh含有量0.2g)

<例28>

・第1触媒層形成用スラリー：アルミナ粉末10g、ジルコニア-セリア複合酸化物粉末 (ジルコニア/セリア=5/4) 50g、硝酸ロジウム (Rh

含有量 0.2 g)

<例 29>

・第1触媒層形成用スラリー：アルミナ粉末 10 g、ジルコニア-セリア複合酸化物粉末（ジルコニア/セリア=3/6）50 g、硝酸ロジウム（Rh 含有量 0.2 g)

[0088] [表5]

表5 第1触媒層のセリウム含有割合に係る検討結果

	第1触媒層					第2触媒層					性能評価	
	触媒金属	コート長さ L ₁ (%)	コート量 (g)	Ce 割合 C ₁ (%)	コート厚み T ₁ (%)	触媒金属	コート長さ L ₂ (%)	コート量 (g)	Ce 割合 C ₂ (%)	コート厚み T ₂ (%)	圧損比率 (倍) [※]	NO _x T ₅₀ (°C) [※]
例21	Rh	70	60.2	2.6	50	Pd	45	28.3	10.6	50	1	(基準)
例22				5.1							1.02	-13.0
例23				7.0							0.91	-10.0
例24				10.5							0.87	-18.8
例25				14.0							0.81	-20.0
例26				17.4							0.93	-21.9
例27				27.9							0.97	-15.0
例28				33.2							0.83	-8.0
例29				49.8							0.81	20.0

※:例21の結果を基準とした相対値。

[0089] 図14は、第1触媒層のセリウム含有割合C₁と圧損比率の関係を示すグラフである。図15は、第1触媒層のセリウム含有割合C₁と排ガス浄化性能（NO_x-T₅₀）の関係を示すグラフである。

図14, 15から明らかなように、第1触媒層の固形分全体を100質量%としたときのセリウム含有割合C₁が5~35質量%（例えば5.1~33.2質量%）を満たすことで、圧損の低減と浄化性能の向上とをより高度に両立することができる。

[0090] [V1. 基材露出部と触媒層の厚みに係る検討]

本試験例では、上記1.と同様の触媒層形成用スラリーを用いた。このスラリーを用い、上記1.に準じて、隔壁の厚さ方向の全長T_wを100%としたときに厚みT₁, T₂が表6に示すように異なる第1触媒層及び第2触媒層を形成した。そして、上記1.と同様に圧損と排ガス浄化性能の評価を実施

した。結果を表6の該当欄に示す。

なお、表6において、「コート厚み」の値がマイナスのとき（参考例2）は、隔壁の内部ではなく、隔壁上（隔壁の表面）に触媒層が堆積していることを示している。また、「 T_1 と T_2 の重なり（%）」は、隔壁の厚さ方向の全長 T_w を100%としたときの、 T_1 と T_2 の重なり部分の厚みの割合（%）を示すものである。値が0のときは隔壁内で2つの触媒層が厚さ方向に2分されている（接している）ことを示し、値がマイナスのときは厚さ方向において第1触媒層と第2触媒層の間に隙間があることを示している。

[0091] [表6]

表6 基材露出部と触媒層の厚みに係る検討結果

	第1触媒層			第2触媒層				基材露出部		T_1 と T_2 の重なり（%）	性能評価		
	触媒金属	コート長さ L_1 （%）	コート量（g）	コート厚み T_1 （%）	触媒金属	コート長さ L_2 （%）	コート量（g）	コート厚み T_2 （%）	長さ L_3 （%）		厚み T_3 （%）	圧損比率（倍）※	NO_x T_{50} （°C）※
例30	Rh	70	60.2	30	Pd	45	28.3	30	30	70	-40	1	(基準)
例31				40				40		60	-20	0.97	-1.9
例32				50				50		50	0	0.84	-3.2
例33				60				60		40	20	0.81	-3.6
例34				90				90		10	80	0.66	32.2
参考例2				-30				-30		-	-	1.44	-

※:例30の結果を基準とした相対値。

コート厚みがマイナスのものは、触媒層が隔壁上（隔壁の表面）に堆積していることを示す。

[0092] 表6に示すように、隔壁上に触媒層を設けている参考例2では、他の試験例に比べて排ガスが通過し難くなり、圧損が増大してしまう。換言すれば、例30～34のように隔壁の内部に触媒層を形成することで、圧損の増大を効果的に抑制することができる。

また、図16は、触媒層の厚み T_1 、 T_2 と圧損比率の関係を示すグラフである。図17は、触媒層の厚み T_1 、 T_2 と排ガス浄化性能（ NO_x T_{50} ）の関係を示すグラフである。

一般に、コート厚みが薄いほど隔壁内のコート密度が増加するため、ガスの流路が塞がれて圧損が増大する傾向にある。一方で、コート厚みが厚いと圧損は低減されるが、排ガスが触媒層内を通過する時間が短くなるため、浄化

性能が低下傾向となる。表6及び図16, 17から明らかなように、基材露出部の厚み T_3 が、 $0.4 T_w \leq T_3$ (例えば $0.4 T_w \leq T_3 \leq 0.6 T_w$) を満たすこと、換言すれば、第1触媒層の厚み T_1 が $0.4 T_w \leq T_1 \leq 0.6 T_w$ を満たすこと、及び/又は、第2触媒層の厚み T_2 が $0.4 T_w \leq T_2 \leq 0.6 T_w$ を満たすこと、及び/又は、 T_1 と T_2 の重なり部分(オーバーラップ部分)が隔壁の厚さ方向の全長 T_w の $-20 \sim +20\%$ であること、によって、圧損の低減と浄化性能の向上とをより高度に両立することができる。

[0093] [V11. 触媒金属種に係る検討]

本試験例では、触媒層形成用スラリーを調製する際に以下の材料を用いた。これ以外は上記1. に準じて、コート量(コート密度)のみが表7に示すように異なる第1触媒層及び第2触媒層を形成した。そして、上記1. と同様に圧損と排ガス浄化性能の評価を実施した。結果を表7の該当欄に示す。

<例35>

・第1触媒層形成用スラリー：アルミナ粉末18g、ジルコニア-セリア複合酸化物粉末(ジルコニア/セリア=7/2)42g、硝酸白金(Pt含有量0.8g)

・第2触媒層形成用スラリー：アルミナ粉末10g、ジルコニア-セリア複合酸化物粉末(ジルコニア/セリア=7/2)15g、硫酸バリウム2.5g、硝酸ロジウム(Rh含有量0.2g)

<例36>

・第1触媒層形成用スラリー：アルミナ粉末18g、ジルコニア-セリア複合酸化物粉末(ジルコニア/セリア=7/2)42g、硝酸ロジウム(Rh含有量0.2g)

・第2触媒層形成用スラリー：アルミナ粉末10g、ジルコニア-セリア複合酸化物粉末(ジルコニア/セリア=7/2)15g、硫酸バリウム2.5g、硝酸白金(Pt含有量0.8g)

<例37>

・第1触媒層形成用スラリー：アルミナ粉末18g、ジルコニア-セリア複

合酸化物粉末（ジルコニア／セリア＝7／2）42g、硝酸ロジウム（Rh含有量0.2g）

・第2触媒層形成用スラリー：アルミナ粉末10g、ジルコニア－セリア複合酸化物粉末（ジルコニア／セリア＝7／2）15g、硫酸バリウム2.5g、硝酸パラジウム（Pd含有量0.8g）

[0094] [表7]

表7 触媒金属に係る検討結果

	第1触媒層				第2触媒層				性能評価	
	触媒金属	コート長さ L ₁ (%)	コート量 (g)	コート厚み T ₁ (%)	触媒金属	コート長さ L ₂ (%)	コート量 (g)	コート厚み T ₂ (%)	圧損比率 (倍)*	NO _x T ₅₀ (°C)*
例35	Pt	70	60.8	50	Rh	45	27.7	50	1	(基準)
例36	Rh		60.2		Pt		28.3		1.03	-24.6
例37	Rh		Pd		0.96		-31.5			

※：例35の結果を基準とした相対値。

[0095] 図18は、触媒金属種が異なる場合の圧損比率を比較したグラフである。

図19は、触媒金属種が異なる場合の排ガス浄化性能（NO_xT₅₀）を比較したグラフである。

例35と比較して例36は浄化性能が向上した。これは、酸化／還元性能に優れるRhを前方（第1触媒層）に配置することで、触媒の暖機性が向上した効果と考えられる。また、例36と比較して例37はさらに浄化性能が向上した。これは、第2触媒層にPtよりもNO_x還元性能の高いPdを配置した効果と考えられる。

[0096] [V111. 第2触媒層のアルミナ含有割合に係る検討]

本試験例では、第1触媒層形成用スラリーに全て上記I.と同様のものを用い、第2触媒層形成用スラリーを調製する際に以下の材料を用いた。これ以外は上記I.に準じて、第2触媒層のアルミナ含有割合のみが表8に示すように異なる第1触媒層及び第2触媒層を形成した。そして、上記I.と同様に圧損と排ガス浄化性能の評価を実施した。結果を表8の該当欄に示す。

<例38>

・第2触媒層形成用スラリー：アルミナ粉末5g、ジルコニアセリア複合酸化物粉末（ジルコニア／セリア＝7／2）20g、硫酸バリウム2.5g、硝酸パラジウム（Pd含有量0.8g）

<例39>

・第2触媒層形成用スラリー：アルミナ粉末6g、ジルコニアセリア複合酸化物粉末（ジルコニア／セリア＝7／2）19g、硫酸バリウム2.5g、硝酸パラジウム（Pd含有量0.8g）

<例40>

・第2触媒層形成用スラリー：アルミナ粉末10g、ジルコニアセリア複合酸化物粉末（ジルコニア／セリア＝7／2）15g、硫酸バリウム2.5g、硝酸パラジウム（Pd含有量0.8g）

<例41>

・第2触媒層形成用スラリー：アルミナ粉末18g、ジルコニアセリア複合酸化物粉末（ジルコニア／セリア＝7／2）7g、硫酸バリウム2.5g、硝酸パラジウム（Pd含有量0.8g）

<例42>

・第2触媒層形成用スラリー：アルミナ粉末19g、ジルコニアセリア複合酸化物粉末（ジルコニア／セリア＝7／2）6g、硫酸バリウム2.5g、硝酸パラジウム（Pd含有量0.8g）

[0097] [表8]

表8 第2触媒層のアルミナ含有割合に係る検討結果

	第1触媒層					第2触媒層					性能評価	
	触媒金属	コート長さ L ₁ (%)	コート量 (g)	アルミナ割合 A ₁ (%)	コート厚み T ₁ (%)	触媒金属	コート長さ L ₂ (%)	コート量 (g)	アルミナ割合 A ₂ (%)	コート厚み T ₂ (%)	圧損比率 (倍) [*]	NO _x T ₅₀ (°C) [*]
例38									17.7		1	(基準)
例39									21.2		1.01	-21.0
例40	Rh	70	60.2	29.9	50	Pd	45	28.3	35.3	50	1.05	-21.8
例41									63.6		1.29	-23.4
例42									67.1		1.72	-28.9

※:例38の結果を基準とした相対値。

[0098] 図20は、第2触媒層のアルミナ含有割合 A_2 と圧損比率の関係を示すグラフである。図21は、第2触媒層のアルミナ含有割合 A_2 と排ガス浄化性能(NO_{x-T50})の関係を示すグラフである。

一般に、上記の通り、アルミナは、他の材料と比較して耐熱性は高いが嵩密度は低い傾向にある。このため、アルミナの割合が高いと圧損が増加する傾向にあり、逆にアルミナの割合が低いと浄化性能は低下する傾向にある。図20、21から明らかなように、第2触媒層の固形分全体を100質量%としたときのアルミナ含有割合 A_2 が20~65質量% (例えば21.2~63.6質量%)を満たすことで、圧損の低減と浄化性能の向上とをより高度に両立することができる。

[0099] [1X. 第2触媒層のセリウム含有割合に係る検討]

本試験例では、第1触媒層形成用スラリーに全て上記1.と同様のものを用い、第2触媒層形成用スラリーを調製する際に以下の材料を用いた。これ以外は上記1.に準じて、第2触媒層のセリウム含有割合のみが表9に示すように異なる第1触媒層及び第2触媒層を形成した。そして、上記1.と同様に圧損と排ガス浄化性能の評価を実施した。結果を表9の該当欄に示す。

<例43>

・第2触媒層形成用スラリー：アルミナ粉末18g、ジルコニア-セリア複合酸化物粉末(ジルコニア/セリア=8.5/0.5)7g、硫酸バリウム2.5g、硝酸パラジウム(Pd含有量0.8g)

<例44>

・第2触媒層形成用スラリー：アルミナ粉末18g、ジルコニア-セリア複合酸化物粉末(ジルコニア/セリア=8/1)7g、硫酸バリウム2.5g、硝酸パラジウム(Pd含有量0.8g)

<例45>

・第2触媒層形成用スラリー：アルミナ粉末10g、ジルコニア-セリア複合酸化物粉末(ジルコニア/セリア=8/1)15g、硫酸バリウム2.5g、硝酸パラジウム(Pd含有量0.8g)

<例46>

・第2触媒層形成用スラリー：アルミナ粉末10g、ジルコニア－セリア複合酸化物粉末（ジルコニア／セリア＝7.5／1.5）15g、硫酸バリウム2.5g、硝酸パラジウム（Pd含有量0.8g）

<例47>

・第2触媒層形成用スラリー：アルミナ粉末10g、ジルコニア－セリア複合酸化物粉末（ジルコニア／セリア＝7／2）15g、硫酸バリウム2.5g、硝酸パラジウム（Pd含有量0.8g）

<例48>

・第2触媒層形成用スラリー：アルミナ粉末10g、ジルコニア－セリア複合酸化物粉末（ジルコニア／セリア＝6.5／2.5）15g、硫酸バリウム2.5g、硝酸パラジウム（Pd含有量0.8g）

<例49>

・第2触媒層形成用スラリー：アルミナ粉末10g、ジルコニア－セリア複合酸化物粉末（ジルコニア／セリア＝5／4）15g、硫酸バリウム2.5g、硝酸パラジウム（Pd含有量0.8g）

<例50>

・第2触媒層形成用スラリー：アルミナ粉末6g、ジルコニア－セリア複合酸化物粉末（ジルコニア／セリア＝5／4）19g、硫酸バリウム2.5g、硝酸パラジウム（Pd含有量0.8g）

<例51>

・第2触媒層形成用スラリー：アルミナ粉末6g、ジルコニア－セリア複合酸化物粉末（ジルコニア／セリア＝3／6）19g、硫酸バリウム2.5g、硝酸パラジウム（Pd含有量0.8g）

[0100]

[表9]

表9 第2触媒層のセリウム含有割合に係る検討結果

	第1触媒層					第2触媒層					性能評価	
	触媒金属	コート長さ L ₁ (%)	コート量 (g)	Ce 割合 C ₁ (%)	コート厚み T ₁ (%)	触媒金属	コート長さ L ₂ (%)	コート量 (g)	Ce 割合 C ₂ (%)	コート厚み T ₂ (%)	圧損比率 (倍) [*]	NO _x T ₅₀ (°C) [*]
例43	Rh	70	60.2	14.0	50	Pd	45	28.3	1.2	50	1	(基準)
例44									2.5		1.02	-12.2
例45									5.3		0.94	-20.3
例46									8.0		0.87	-27.6
例47									10.6		0.84	-27.4
例48									13.3		0.91	-28.3
例49									21.2		0.92	-22.5
例50									26.9		0.83	-13.2
例51									40.3		0.87	7.7

※: 例43の結果を基準とした相対値。

[0101] 図22は、第2触媒層のセリウム含有割合C₂と圧損比率の関係を示すグラフである。図23は、第2触媒層のセリウム含有割合C₂と排ガス浄化性能 (NO_x-T₅₀) の関係を示すグラフである。

図22, 23から明らかなように、第2触媒層の固形分全体を100質量%としたときのセリウム含有割合C₂が2~30質量% (例えば2.5~26.9質量%) を満たすことで、圧損の低減と浄化性能の向上とをより高度に両立することができる。

[0102] [X. 第2触媒層のバリウム含有割合に係る検討]

本試験例では、第1触媒層形成用スラリーに全て上記1.と同様のものを用い、第2触媒層形成用スラリーを調製する際に以下の材料を用いた。これ以外は上記1.に準じて、第2触媒層の硫酸バリウム含有割合のみが表10に示すように異なる第1触媒層及び第2触媒層を形成した。そして、上記1.と同様に圧損と排ガス浄化性能の評価を実施した。結果を表10の該当欄に示す。

<例52>

・第2触媒層形成用スラリー: アルミナ粉末10g、ジルコニアセリア複合酸化物粉末 (ジルコニア/セリア=7/2) 15g、硫酸バリウム1.2

g、硝酸パラジウム（Pd含有量0.8g）

<例53>

・第2触媒層形成用スラリー：アルミナ粉末10g、ジルコニア－セリア複合酸化物粉末（ジルコニア／セリア＝7／2）15g、硫酸バリウム2.3g、硝酸パラジウム（Pd含有量0.8g）

<例54>

・第2触媒層形成用スラリー：アルミナ粉末10g、ジルコニア－セリア複合酸化物粉末（ジルコニア／セリア＝7／2）15g、硫酸バリウム2.5g、硝酸パラジウム（Pd含有量0.8g）

<例55>

・第2触媒層形成用スラリー：アルミナ粉末10g、ジルコニア－セリア複合酸化物粉末（ジルコニア／セリア＝7／2）15g、硫酸バリウム2.8g、硝酸パラジウム（Pd含有量0.8g）

<例56>

・第2触媒層形成用スラリー：アルミナ粉末10g、ジルコニア－セリア複合酸化物粉末（ジルコニア／セリア＝7／2）15g、硫酸バリウム5.9g、硝酸パラジウム（Pd含有量0.8g）

<例57>

・第2触媒層形成用スラリー：アルミナ粉末10g、ジルコニア－セリア複合酸化物粉末（ジルコニア／セリア＝7／2）15g、硫酸バリウム11.8g、硝酸パラジウム（Pd含有量0.8g）

[0103]

[表10]

表10 第2触媒層のバリウム含有割合に係る検討結果

	第1触媒層				第2触媒層					性能評価		
	触媒金属	コート長さ L ₁ (%)	コート量 (g)	コート厚み T ₁ (%)	触媒金属	コート長さ L ₂ (%)	コート量 (g)	BaSO ₄ 比率 (%)	Ba 比率 (%)	コート厚み T ₂ (%)	圧損比率 (倍)*	NO _x T ₅₀ (°C)*
例52	Rh	70	60.2	50	Pd	45	27.0	4.4	2.6	50	1	(基準)
例53							28.1	8.2	4.8		0.98	-14.9
例54							28.3	8.8	5.2		1.00	-14.8
例55							28.6	9.8	5.8		1.08	-18.1
例56							31.7	18.6	11.0		1.26	-16.0
例57							37.6	31.4	18.5		1.74	-18.1

※:例52の結果を基準とした相対値。

[0104] 図24は、第2触媒層のバリウム含有割合と圧損比率の関係を示すグラフである。図25は、第2触媒層のバリウム含有割合と排ガス浄化性能（NO_x、T₅₀）の関係を示すグラフである。

一般に、触媒層にバリウムを添加することで、貴金属のHC被毒やシンタリングが抑制される効果がある。これにより、浄化性能が向上する。しかし、バリウムを添加し過ぎると触媒層中にバリウムが偏析してしまい、ガス流路が塞がれてしまう。このため、圧損が増加する傾向にある。図24、25から明らかのように、第2触媒層の固形分全体を100質量%としたとき、バリウム含有割合が12質量%以下（例えば2.6～11質量%）、ここでは硫酸バリウム含有割合が20質量%以下（例えば4.4～18.6質量%）であると、圧損の低減と浄化性能の向上とをより高度に両立することができる。

[0105] 次に、排ガス浄化用触媒の耐久性評価を実施した。

具体的にはまず、ハニカム基材として、図1、2に示すような形状を有するコーディエライト製のハニカム基材を準備した。かかるハニカム基材は、全長が105mm、外径が103mm、容積が0.9L、セル数が300cps i (cells per square inch)、隔壁の厚みが0.3mm、隔壁の気孔率が59%である。このハニカム基材を用いて、第2触媒層の延伸方向のコート長さL₂のみを異ならせた排ガス浄化用触媒を作製した。

[0106] 先ず、担体であるアルミナ粉末 ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) 40gと、触媒金属としてのRh含有量が0.2gである硝酸ロジウムと、適量の純水とを混合した。得られた混合液を攪拌混合した後、乾燥、焼成(500℃、1時間)することにより、 Al_2O_3 粉末にRhが担持された形態のRh担持粉末を得た。かかるRh担持粉末と、焼成後のZrCe複合酸化物($\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2$)量が60gとなるジルコニアセリア複合酸化物と、適量の純水とを混合して、触媒層形成用スラリーを調製した。

次に、上記スラリーを、ハニカム基材の排ガス流入側の端部から入側セル内に供給し、150℃で1時間乾燥した後、500℃で1時間の焼成を行うことにより、該入側セルと接する隔壁の細孔内に第1触媒層を形成した。

次に、上記スラリーを、ハニカム基材の排ガス流出側の端部から出側セル内に供給し、150℃で1時間乾燥した後、500℃で1時間の焼成を行うことにより、該出側セルと接する隔壁の細孔内に第2触媒層を形成した。

このようにして、排ガス浄化用触媒を得た。触媒層の仕様を下表11に纏める。

[0107] [表11]

表11 第2触媒層の長さ L_2 に係る検討結果

	第1触媒層				第2触媒層				T ₁ とT ₂ の重なり (%)	圧損比率 (倍) ※	耐久後浄化量 (倍) ※
	触媒金属	コート長さ L ₁ (%)	コート量 (g)	コート厚み T ₁ (%)	触媒金属	コート長さ L ₂ (%)	コート量 (g)	コート厚み T ₂ (%)			
例58	Rh	70	90	35	Rh	30	90	35	0	1.15	0.986
例59						40			1	1	
例60						50			0.97	1.003	
例61						60			0.60	1.010	
例62						75			0.69	1.007	
例63						80			0.88	1.011	

※;例59の結果を基準(1)とした相対値。

[0108] <圧損の評価>

次に、排ガス浄化用触媒について、上記1.と同様に圧損(kPa)を測定した。結果を表11の該当欄に示す。なお、表11では例59の圧損を基準(1)とし、これに対する圧損の比率を表している。

[0109] <耐久処理>

上記排ガス浄化用触媒に耐久処理を施した。具体的には、排ガス浄化用触媒を触媒コンバータにセットし、エンジン排気口の下流に設置した。そして、触媒の入側温度を900℃として50時間排ガスに曝し、耐久処理を行った。なお、排ガスは排ガス浄化用触媒に均等に流通されるようにし、また、排ガスは、ストイキ ($A/F = 14.6$)、リッチ ($A/F = 12.0$)、燃料カットを周期的に繰り返すモードでエンジン運転された時に排出されたものとした。

[0110] <耐久後の排ガス浄化性能の評価>

次に、耐久試験後の排ガス浄化用触媒について、排ガス浄化性能の評価を実施した。具体的には、耐久処理後の排ガス浄化用触媒を触媒コンバータにセットし、エンジン排気口の下流に設置した。そして、触媒の入側温度を400℃に固定し、周期1Hzで±0.5または±1.0の振幅をかけた状態で、 A/F を13.5から15.5に変動させながらエンジン運転し、排ガス浄化用触媒に排ガスを流通させた。なお、空間速度 (SV) は10000 h^{-1} とした。このときのCO、HC、 NO_x の濃度を記録して、縦軸：転化率、横軸： A/F のグラフから、HC- NO_x のクロスオーバーポイント (COP; HCが、 NO_x と交差する点) を読み取り、浄化量を算出した。結果を表11の該当欄に示す。

[0111] 図26は、第2触媒層の長さ L_2 と耐久後の圧損比率の関係を示すグラフである。図27は、第2触媒層の長さ L_2 と耐久後の浄化量の関係を示すグラフである。

図26から明らかなように、本試験例ではコート量を等しくしているため、第2触媒層の長さ L_2 が隔壁の全長 L_w の40%以上であると、圧損が低減される。特に、 L_2 が隔壁の全長 L_w の60%以上であると、その効果が高い。ただし、第2触媒層を長くしすぎると、延伸方向において第1触媒層と重なる部分が増えることになる。そのため、ガス流路が塞がれた部分が増えて、圧損が増大する傾向にある。また、図27から明らかなように、第2触媒

層の長さ L_2 が長くなるほど、浄化量は増加する。これは、第2触媒層の圧損が低減されることで排ガスが入側セル内をまっすぐ進み易くなり、排ガスと触媒金属との接触の機会が増加するためと考えられる。以上のことから、第2触媒層の長さ L_2 が、 $0.4L_w \leq L_2 \leq 0.8L_w$ （例えば $0.6L_w \leq L_2 \leq 0.75L_w$ ）を満たすと、圧損の低減と浄化性能の向上とをより高度に両立することができる。

[0112] 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。

符号の説明

- [0113] 1 ハニカム基材
- 1 a 端部
- 2 封止部
- 4 開口部
- 6、26 隔壁
- 10 排ガス浄化用触媒
- 22 封止部
- 24 入側セル
- 24 a 排ガス流入側の端部
- 25 出側セル
- 25 a 排ガス流出側の端部
- 261 第1触媒層
- 262 第2触媒層
- 26N₁ 第1の基材露出部
- 26N₂ 第2の基材露出部

請求の範囲

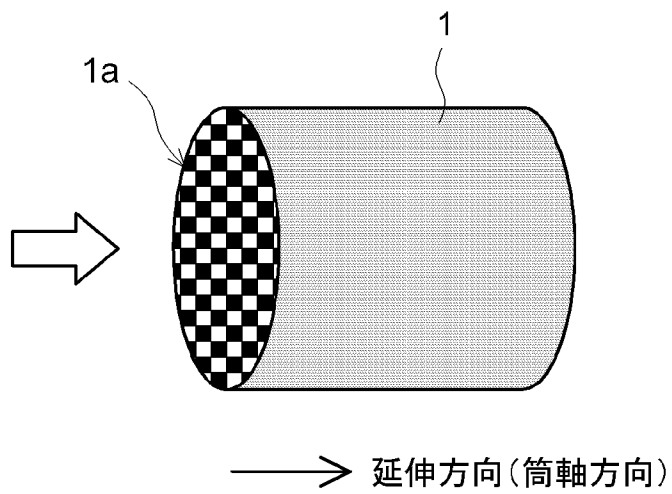
- [請求項1] 内燃機関の排気管に配置されて該内燃機関から排出される排ガスの浄化を行うウォールフロー型の排ガス浄化用触媒であって、
排ガス流入側の端部が開口した入側セルと、排ガス流出側の端部が開口した出側セルとが、多孔質な隔壁によって仕切られているウォールフロー構造の基材と、
前記隔壁の内部であって前記入側セルと接する領域に、前記排ガス流入側の端部から前記隔壁の延伸方向に沿って前記隔壁の延伸方向の全長 L_w 未満の長さ L_1 で設けられている第1触媒層と、
前記隔壁の内部であって前記出側セルと接する領域に、前記排ガス流出側の端部から前記隔壁の延伸方向に沿って前記隔壁の延伸方向の全長 L_w 未満の長さ L_2 で設けられている第2触媒層と、
を備え、
前記隔壁の内部であって前記入側セルと接する領域には、前記排ガス流出側の端部と近接する位置に、前記第1触媒層及び前記第2触媒層が設けられていない基材露出部を有する、排ガス浄化用触媒。
- [請求項2] 前記基材露出部が、前記隔壁の内部であって前記入側セルと接する領域に、前記排ガス流出側の端部から前記隔壁の延伸方向に沿って長さ L_3 で設けられており、
前記 L_w と前記 L_3 とが、 $0.2L_w \leq L_3 \leq 0.4L_w$ を満たす、請求項1に記載の排ガス浄化用触媒。
- [請求項3] 前記隔壁の前記延伸方向に直交する厚さ方向の全体厚みを T_w としたときに、
前記基材露出部の厚み T_3 が $0.4T_w \leq T_3$ を満たす、請求項1又は2に記載の排ガス浄化用触媒。
- [請求項4] 前記第2触媒層のコート密度 D_2 に対する前記第1触媒層のコート密度 D_1 の比(D_1/D_2)が1.3以上1.6以下である、請求項1～3のいずれか一項に記載の排ガス浄化用触媒。

- [請求項5] 前記 L_w と前記 L_1 と前記 L_2 とが、次式： $1.005L_w \leq (L_1 + L_2) \leq 1.3L_w$ ；を満たすよう、前記第1触媒層と前記第2触媒層とが前記延伸方向に一部重なり合って構成されている、請求項1～4のいずれか一項に記載の排ガス浄化用触媒。
- [請求項6] 前記 L_w と前記 L_2 とが、 $0.4L_w \leq L_2 \leq 0.8L_w$ を満たす、請求項1～5のいずれか一項に記載の排ガス浄化用触媒。
- [請求項7] 前記隔壁の前記延伸方向に直交する厚さ方向の全体厚みを T_w としたときに、
前記第1触媒層の厚み T_1 が、 $0.4T_w \leq T_1 \leq 0.6T_w$ を満たし、
前記第2触媒層の厚み T_2 が、 $0.4T_w \leq T_2 \leq 0.6T_w$ を満たす、請求項1～6のいずれか一項に記載の排ガス浄化用触媒。
- [請求項8] 前記第1触媒層はアルミナを含み、
前記第1触媒層の固形分全体を100質量%としたときに前記アルミナの割合が15質量%以上50質量%以下である、請求項1～7のいずれか一項に記載の排ガス浄化用触媒。
- [請求項9] 前記第1触媒層はセリウムを含み、
前記第1触媒層の固形分全体を100質量%としたときに前記セリウムの割合が5質量%以上35質量%以下である、請求項1～8のいずれか一項に記載の排ガス浄化用触媒。
- [請求項10] 前記第1触媒層がロジウムを含む、請求項1～9のいずれか一項に記載の排ガス浄化用触媒。
- [請求項11] 前記第2触媒層がパラジウムを含む、請求項1～10のいずれか一項に記載の排ガス浄化用触媒。
- [請求項12] 前記第2触媒層はアルミナを含み、
前記第2触媒層の固形分全体を100質量%としたときに前記アルミナの割合が20質量%以上65質量%以下である、請求項1～11のいずれか一項に記載の排ガス浄化用触媒。

- [請求項13] 前記第2触媒層はセリウムを含み、
前記第2触媒層の固形分全体を100質量%としたときに前記セリウムの割合が2質量%以上30質量%以下である、請求項1～12のいずれか一項に記載の排ガス浄化用触媒。
- [請求項14] 前記第2触媒層はバリウムを含み、
前記第2触媒層の固形分全体を100質量%としたときに前記バリウムの割合が12質量%以下である、請求項1～13のいずれか一項に記載の排ガス浄化用触媒。

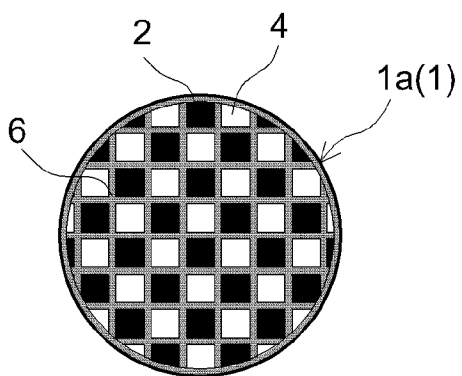
[図1]

FIG.1



[図2]

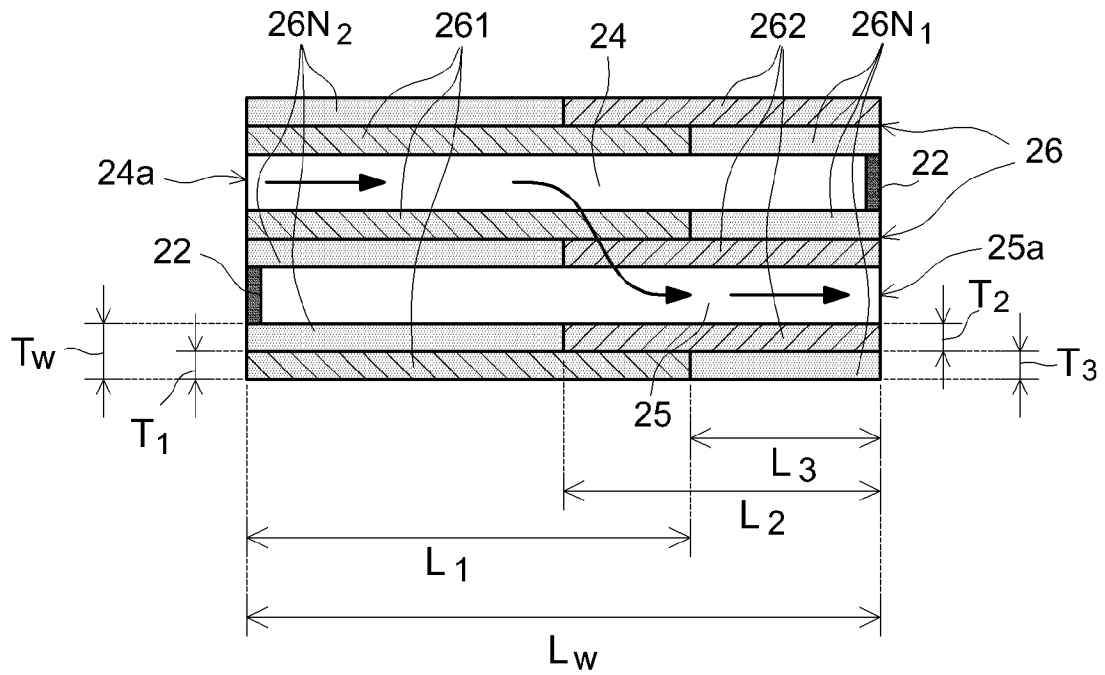
FIG.2



[図3]

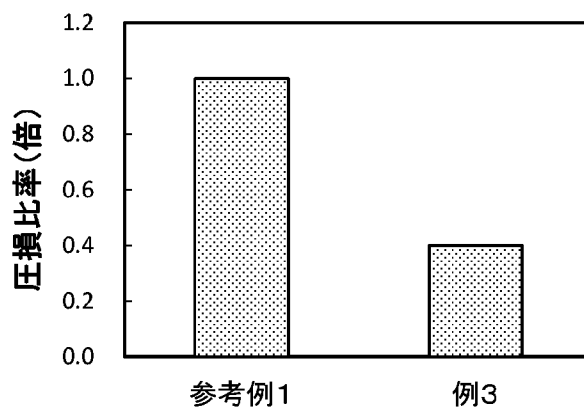
FIG.3

10

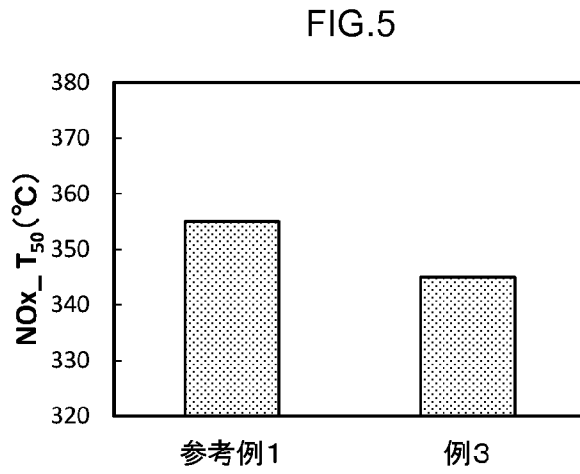


[図4]

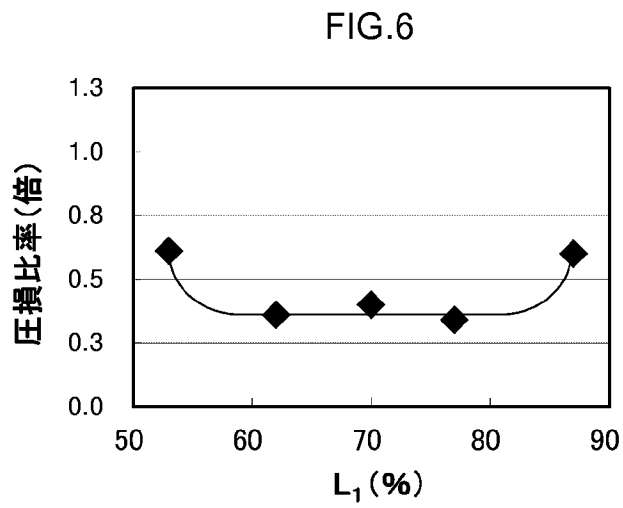
FIG.4



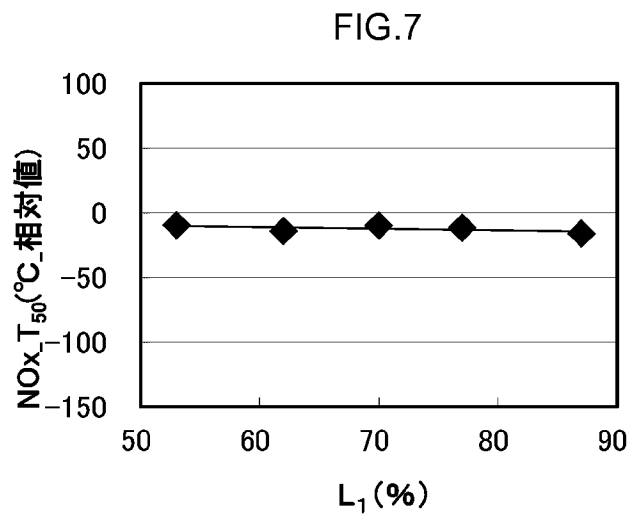
[图5]



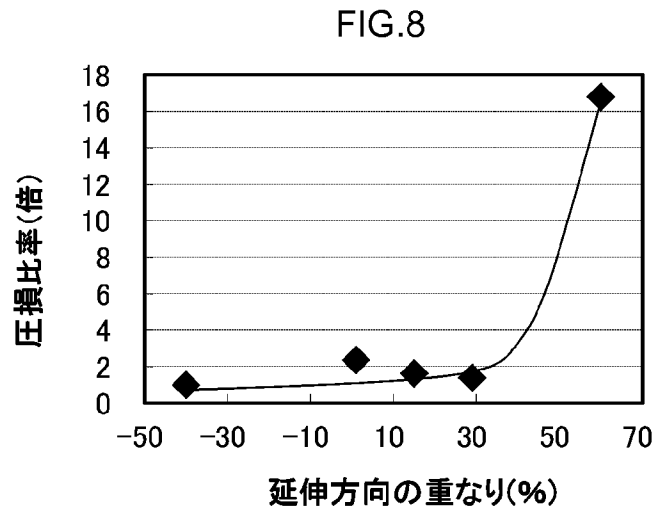
[图6]



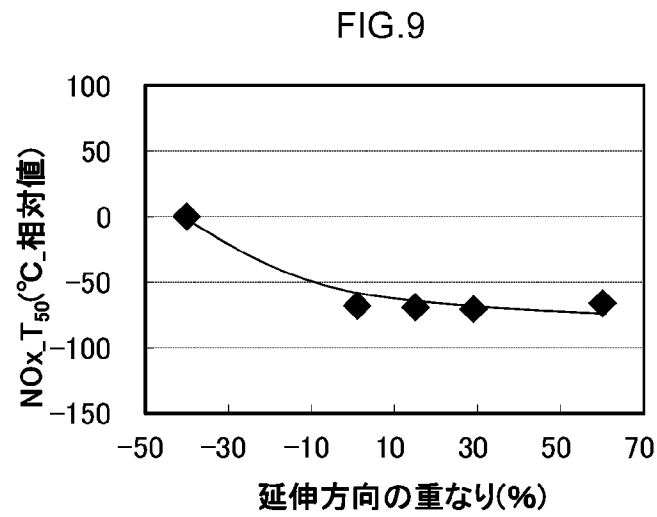
[图7]



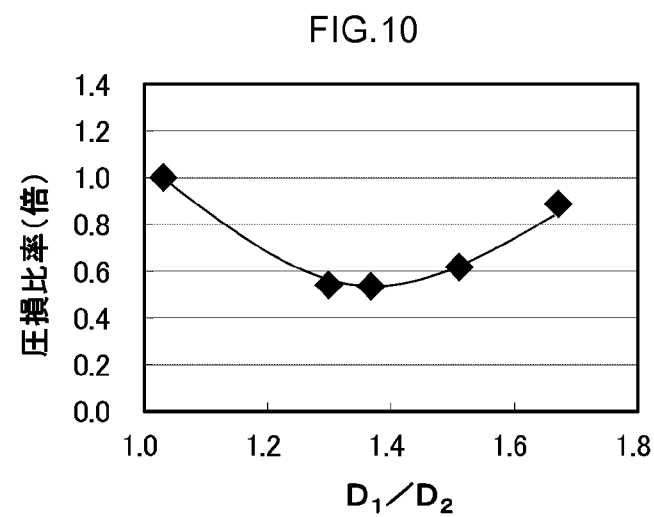
[図8]



[図9]

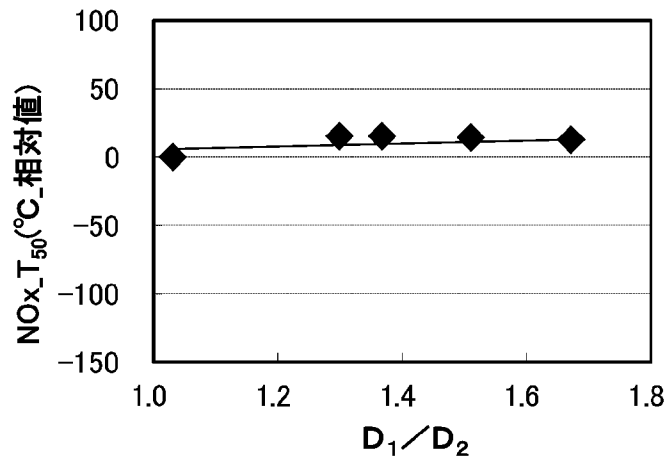


[図10]



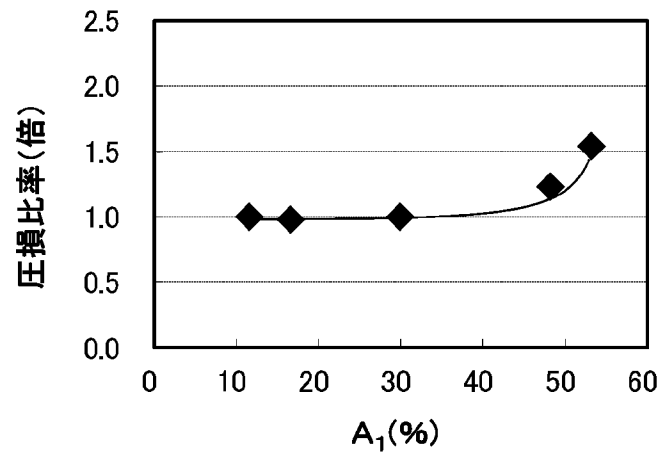
[図11]

FIG.11



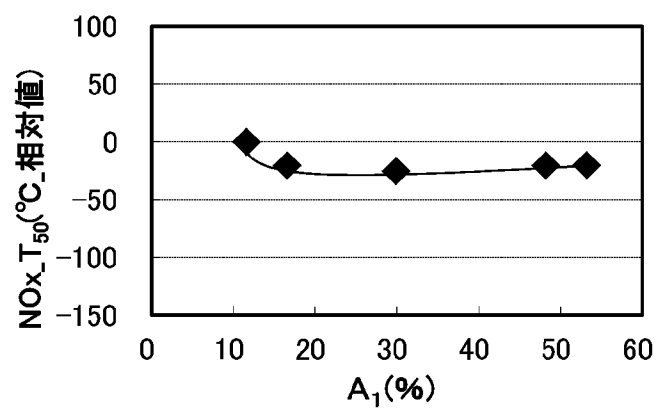
[図12]

FIG.12



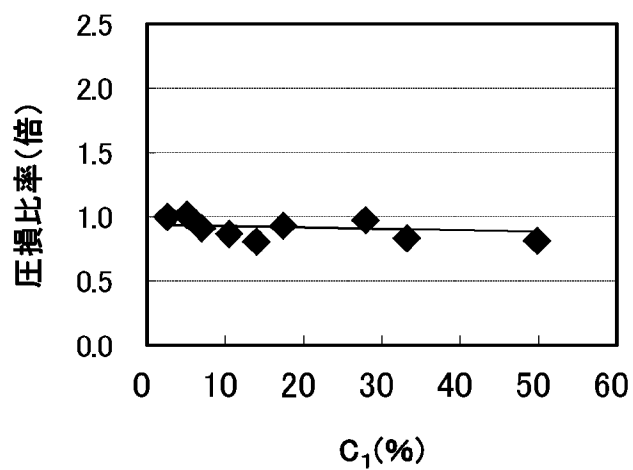
[図13]

FIG.13



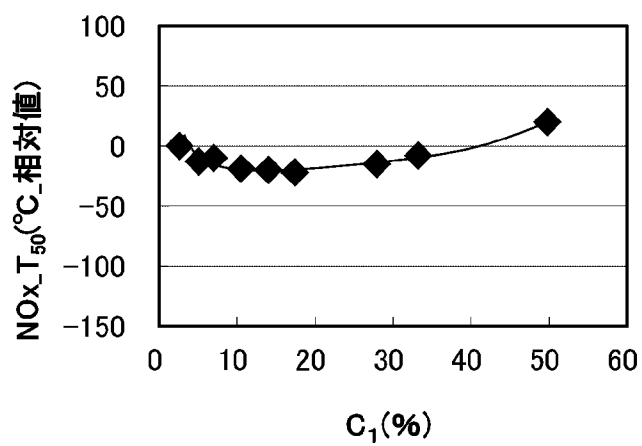
[図14]

FIG.14



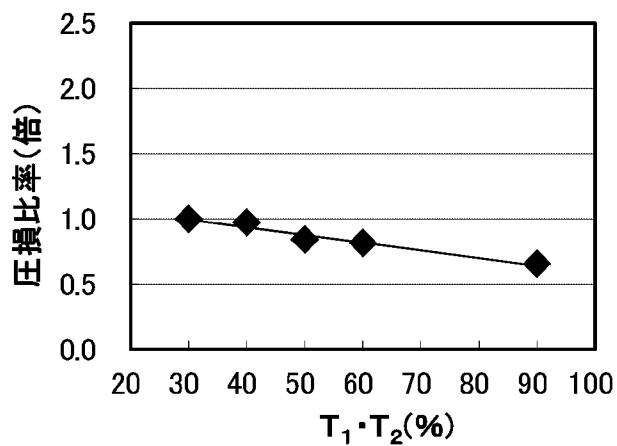
[図15]

FIG.15



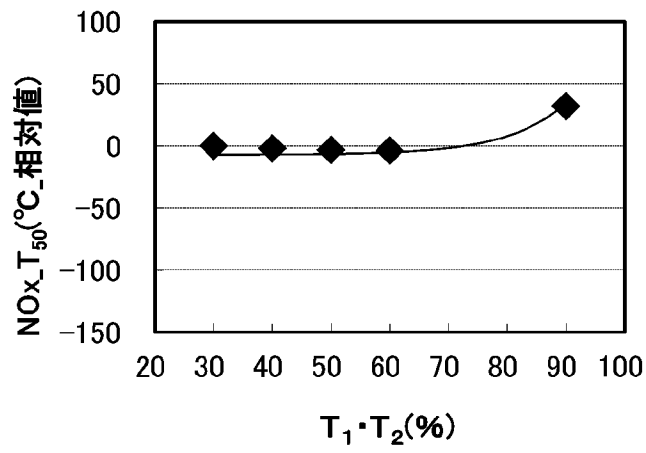
[図16]

FIG.16



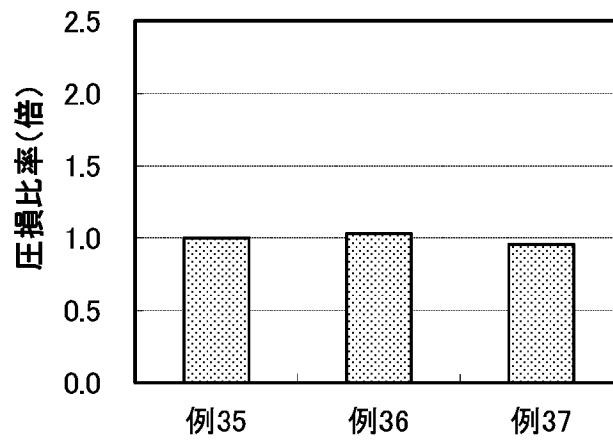
[圖17]

FIG.17



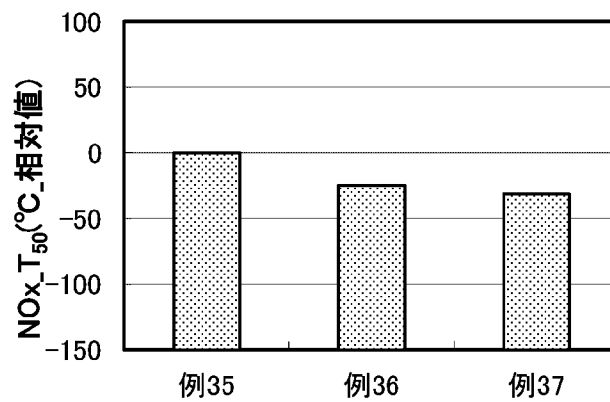
[圖18]

FIG.18



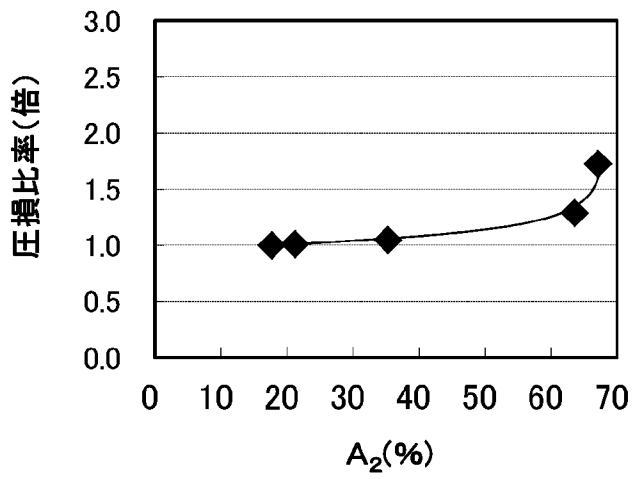
[圖19]

FIG.19



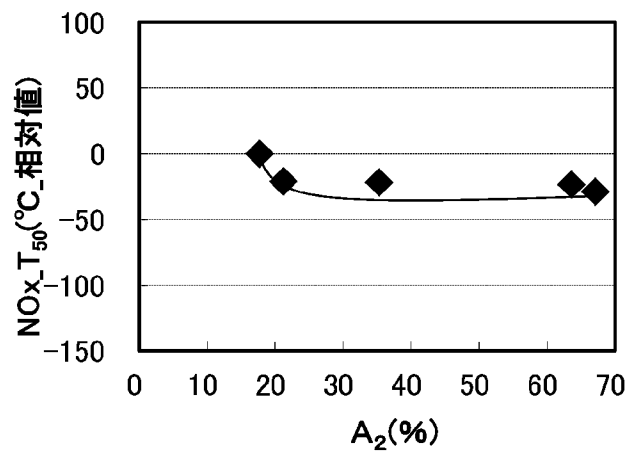
[図20]

FIG.20



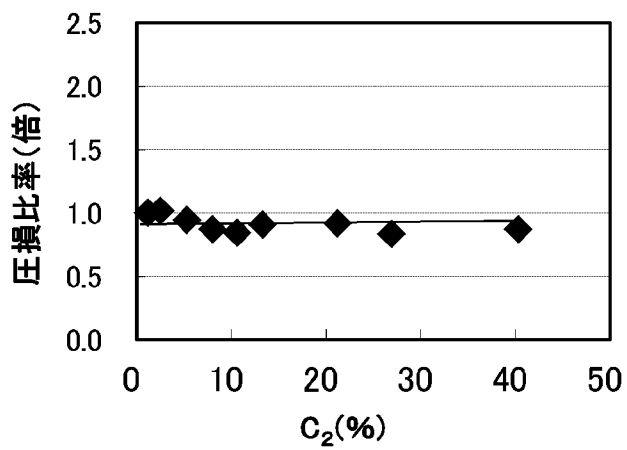
[図21]

FIG.21



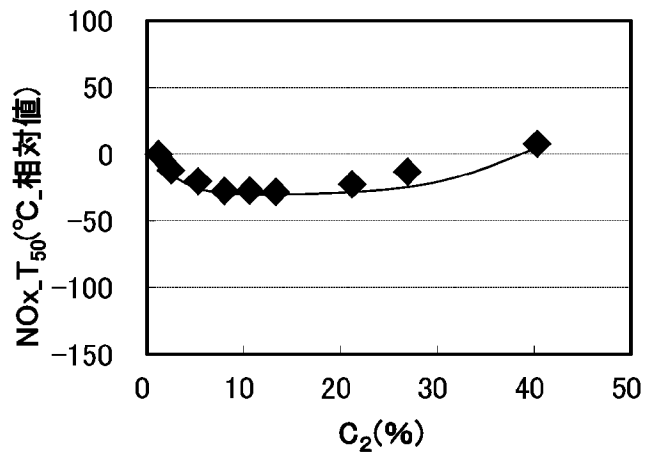
[図22]

FIG.22



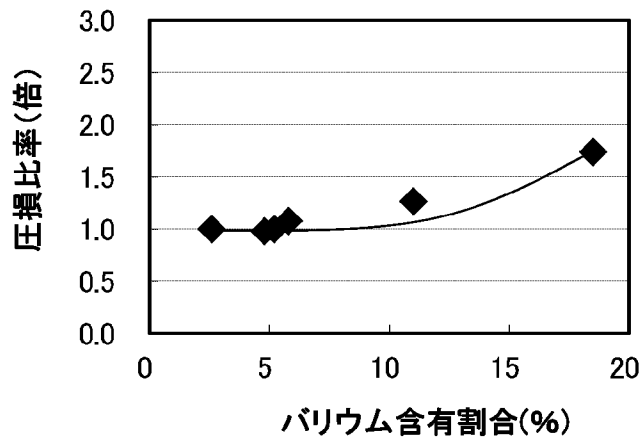
[図23]

FIG.23



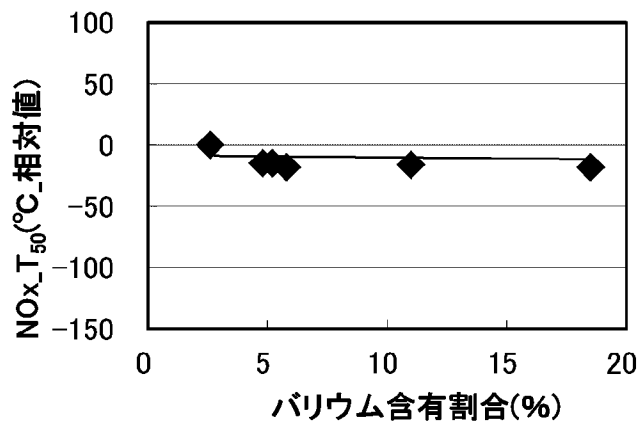
[図24]

FIG.24



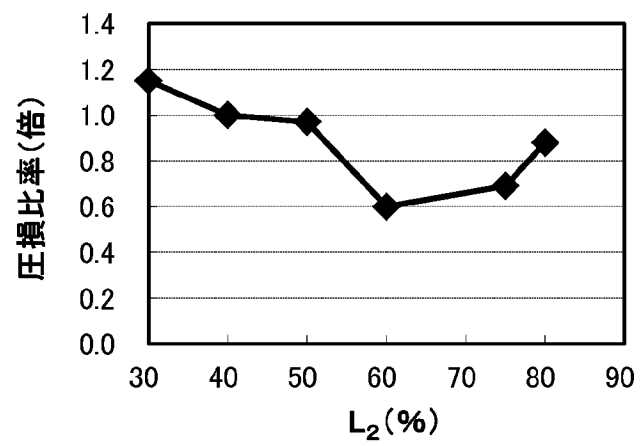
[図25]

FIG.25



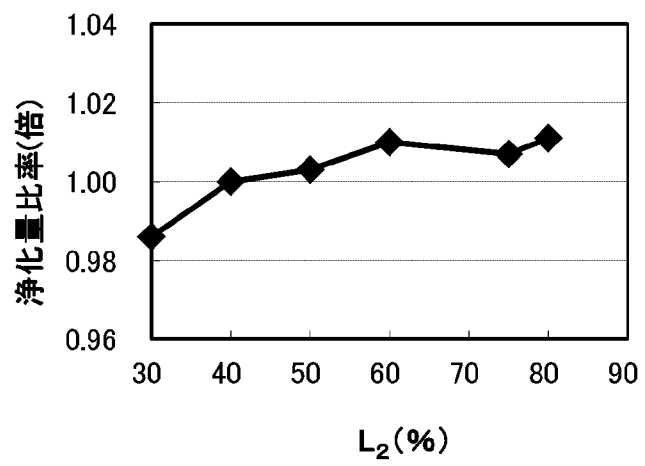
[図26]

FIG.26



[図27]

FIG.27



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/054433

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER <i>B01J35/04(2006.01)i, B01D53/94(2006.01)i, B01J23/63(2006.01)i, B01J37/02(2006.01)i</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) <i>B01J21/00-38/74, B01D53/86-94</i>												
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched <table border="0"> <tr> <td><i>Jitsuyo Shinan Koho</i></td> <td><i>1922-1996</i></td> <td><i>Jitsuyo Shinan Toroku Koho</i></td> <td><i>1996-2016</i></td> </tr> <tr> <td><i>Kokai Jitsuyo Shinan Koho</i></td> <td><i>1971-2016</i></td> <td><i>Toroku Jitsuyo Shinan Koho</i></td> <td><i>1994-2016</i></td> </tr> </table>			<i>Jitsuyo Shinan Koho</i>	<i>1922-1996</i>	<i>Jitsuyo Shinan Toroku Koho</i>	<i>1996-2016</i>	<i>Kokai Jitsuyo Shinan Koho</i>	<i>1971-2016</i>	<i>Toroku Jitsuyo Shinan Koho</i>	<i>1994-2016</i>		
<i>Jitsuyo Shinan Koho</i>	<i>1922-1996</i>	<i>Jitsuyo Shinan Toroku Koho</i>	<i>1996-2016</i>									
<i>Kokai Jitsuyo Shinan Koho</i>	<i>1971-2016</i>	<i>Toroku Jitsuyo Shinan Koho</i>	<i>1994-2016</i>									
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) <i>JSTPlus/JST7580 (JDreamIII)</i>												
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT												
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.										
X A	JP 2013-99748 A (BAFS Catalysts L.L.C.), 23 May 2013 (23.05.2013), claims; paragraphs [0025], [0057], [0058], [0063], [0082], [0084], [0093]; example 5 & US 2006/0057046 A1 claims; paragraphs [0025], [0060], [0061], [0066], [0085], [0087], [0096]; example 5 & WO 2006/031600 A1 & EP 1797288 A1 & KR 10-2007-0053331 A	1-4, 6-14 5										
X A	JP 2005-500147 A (Johnson Matthey PLC), 06 January 2005 (06.01.2005), claims; paragraphs [0034] to [0037] & US 2004/0175315 A1 paragraphs [0035] to [0038] & WO 2001/012320 A1 & EP 1133355 A1 & DE 60020070 D	1, 3, 7, 8, 11, 12 2, 4-6, 9, 10, 13, 14										
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.												
* Special categories of cited documents: <table border="0"> <tr> <td>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</td> <td>"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</td> </tr> <tr> <td>"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date</td> <td>"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</td> </tr> <tr> <td>"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)</td> <td>"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</td> </tr> <tr> <td>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</td> <td>"&" document member of the same patent family</td> </tr> <tr> <td>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</td> <td></td> </tr> </table>			"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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	"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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	"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)	"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	"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	"&" document member of the same patent family	"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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											
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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											
"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)	"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											
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	"&" document member of the same patent family											
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed												
Date of the actual completion of the international search 04 April 2016 (04.04.16)		Date of mailing of the international search report 19 April 2016 (19.04.16)										
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/JP2016/054433

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2010-269205 A (Toyota Motor Corp.), 02 December 2010 (02.12.2010), claims; paragraph [0027] (Family: none)	1, 3, 6-8, 10-12, 14 2, 4, 5, 9, 13
X A	JP 2012-36821 A (Mitsui Mining & Smelting Co., Ltd.), 23 February 2012 (23.02.2012), claims; paragraphs [0029], [0032], [0036], [0041], [0042]; fig. 1, 3, 4, 9 (Family: none)	1-3, 5, 6, 9, 11-13 4, 7, 8, 10, 14

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, B01J37/02(2006.01)i		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） Int.Cl. B01J21/00-38/74, B01D53/86-94		
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 1971-2016年 日本国実用新案登録公報 1996-2016年 日本国登録実用新案公報 1994-2016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） JSTPlus/JST7580 (JDreamIII)		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X A	JP 2013-99748 A (バスフ・カタリスツ・エルエルシー) 2013.05.23, 特許請求の範囲、[0025], [0057], [0058], [0063], [0082], [0084], [0093], 実施例5 & US 2006/0057046 A1 claims, [0025], [0060], [0061], [0066], [0085], [0087], [0096], example 5 & WO 2006/031600 A1 & EP 1797288 A1 & KR 10-2007-0053331 A	1-4, 6-14 5
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> 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 04.04.2016	国際調査報告の発送日 19.04.2016	
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） 増山 淳子 電話番号 03-3581-1101 内線 3416	4G 9830

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 A	JP 2005-500147 A (ジョンソン、マッセイ、パブリック、リミテッド、カンパニー) 2005. 01. 06, 特許請求の範囲、[0034]-[0037] & US 2004/0175315 A1 [0035]-[0038] & WO 2001/012320 A1 & EP 1133355 A1 & DE 60020070 D	1, 3, 7, 8, 11, 12 2, 4-6, 9, 10, 13, 14
X A	JP 2010-269205 A (トヨタ自動車株式会社) 2010. 12. 02, 特許請求の範囲、[0027] (ファミリーなし)	1, 3, 6-8, 10-12, 14 2, 4, 5, 9, 13
X A	JP 2012-36821 A (三井金属鉱業株式会社) 2012. 02. 23, 請求項, [0029], [0032], [0036], [0041], [0042], 図 1, 3, 4, 9 (ファミリーなし)	1-3, 5, 6, 9, 11-13 4, 7, 8, 10, 14