(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
2018年10月4日(04.10.2018)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2018/180705 A1

(51) 国際特許分類:
B01J 23/63 (2006.01)　*F01N 3/022* (2006.01)
B01D 53/94 (2006.01)　*F01N 3/035* (2006.01)
B01J 35/04 (2006.01)

(21) 国際出願番号：　PCT/JP2018/010816

(22) 国際出願日：　2018年3月19日(19.03.2018)

(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 2017-072785　2017年3月31日(31.03.2017)　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).

(72) 発明者: 田中　江里子 (TANAKA, Eriko); 〒4371492 静岡県掛川市千浜７８００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２０番３号 ＢＰＲプレイス久屋大通 特許業務法人協働特許事務所 Aichi (JP).

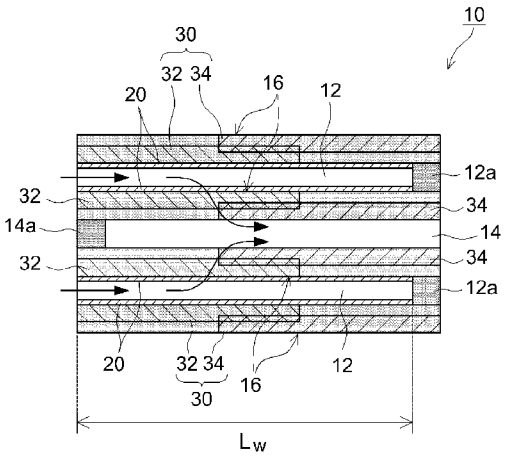
(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO,

(54) **Title:** EXHAUST GAS PURIFYING CATALYST

(54) 発明の名称： 排ガス浄化用触媒

[図3]

FIG.3



(57) **Abstract:** Disclosed is an exhaust gas purifying catalyst which is arranged in an exhaust passage of an internal combustion engine and collects a particulate material in an exhaust gas that is discharged from the internal combustion engine. This exhaust gas purifying catalyst is provided with: a substrate that has a porous partition wall 16; a catalyst layer 30 that is formed inside the partition wall 16 of the substrate; and a porous PM collection layer 20 that is provided on the partition wall 16 of the substrate. In addition, the catalyst layer 30 of this exhaust gas purifying catalyst comprises a

WO 2018/180705 A1

[続葉有]

DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, 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:

— 国際調査報告(条約第21条(3))

carrier and a metal catalyst. Meanwhile, the PM collection layer 20 contains a metal oxide; and in an electron microscopic observation image of a cross-section of the PM collection layer 20, large pores that have a circle-equivalent diameter of more than 5 μm occupy 45% or more if the PM collection layer is taken as 100%.

(57) 要約:ここで開示される排ガス浄化用触媒は、内燃機関の排気通路に配置され、該内燃機関から排出される排ガス中の粒子状物質を捕集する。かかる排ガス浄化用触媒は、多孔質の隔壁１６を有する基材と、該基材の隔壁１６内部に形成された触媒層３０と、基材の隔壁１６上に設けられた多孔質のＰＭ捕集層２０とを備えている。そして、かかる排ガス浄化用触媒の触媒層３０は担体と金属触媒とを含んでいる。また、ＰＭ捕集層２０は、金属酸化物を含み、断面の電子顕微鏡観察画像において、ＰＭ捕集層を１００％としたときに、円相当径が５μｍよりも大きな大細孔が４５％以上を占めている。

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、金属触媒を含む触媒層を備えた排ガス浄化用触媒に関する。なお、本国際出願は２０１７年３月３１日に出願された日本国特許出願第２０１７－０７２７８５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] ディーゼルエンジンやガソリンエンジンなどの内燃機関から排出される排ガスには、炭素を主体とする粒子状物質（ＰＭ：Particulate Matter）が含まれる。これを排ガス中から効率よく捕集・除去するために、従来から排ガス浄化フィルタが利用されている。

[0003] 近年、排ガス浄化システムの搭載性の観点から、排ガス浄化フィルタと他の触媒を一体化させた排ガス浄化用触媒の開発が進められている。

例えば、ガソリンエンジンでは、ＰＭ捕集用の排ガス浄化フィルタに三元触媒を含む触媒層を形成し、ＰＭの捕集と同時に、一酸化炭素（ＣＯ）、炭化水素（ＨＣ）、窒素酸化物（NO_x）の浄化を行う排ガス浄化用触媒（ガソリンパティキュレートフィルタ（ＧＰＦ））が提案されている。また、ディーゼルエンジンでは、ＰＭ捕集用の排ガス浄化フィルタにＳＣＲ触媒を含む触媒層を形成し、ＰＭの捕集と同時に、NO_xの浄化を行う排ガス浄化用触媒（ＳＣＲフィルタ）が提案されている。

[0004] また、近年では、ＰＭの中でも微小粒子の健康への影響が関心を集めており、排ガス中のＰＭの個数（ＰＮ：Particulate Number）に対する規制が設けられたことから、ＰＭをより効率よく捕集・除去することができる排ガス浄化フィルタ（排ガス浄化用触媒）の開発が求められている。特に、内燃機関の始動直後においては、微少なＰＭが排ガス浄化フィルタ（排ガス浄化用

触媒）をすり抜けてしまう現象が起こりやすいため、かかる内燃機関の始動直後のＰＭを適切に捕集・除去できるような技術が望まれている。

[0005] 例えば、特許文献１には、多孔質な隔壁を有する基材を用い、当該基材の隔壁内部に三元触媒を含む触媒層を付与した触媒化フィルタ（排ガス浄化用触媒）が記載されている。この触媒化フィルタでは、触媒層によって隔壁の細孔の径が小さくなるため、当該隔壁を濾過材として機能させて排ガス中のＰＭを捕集することができる。

[0006] また、特許文献２には、耐熱性材料よりなる繊維状物が絡み合ったファイバー層が、入側セルのセル隔壁の最表面に形成されている排ガス浄化フィルタ触媒が開示されている。この排ガス浄化フィルタ触媒では、セル隔壁表面に到達する前に、粒径の大きなＰＭをファイバー層で捕集することができる。

また、特許文献３には、触媒形成用のスラリーにクエン酸やでんぷんなどの発泡剤（造孔剤）を添加することによって、直径が０．５μｍ～１．０μｍの空隙を有する触媒層をフィルタの表面及びフィルタの細孔内に形成する技術が開示されている。かかる技術では、複数のＰＭが凝集したＰＭ二次粒子（直径０．５μｍ程度）が触媒層の空隙内に入り込み易いように空隙の直径を０．５μｍ以上とし、ＰＭと触媒との接触率の低下を回避するために当該空隙の直径を１．０μｍ以下としている。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：特表２０１５－５２１２４５号公報

特許文献2：特許第４２８４５８８号

特許文献3：特許第５５１９２０８号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] しかしながら、上記した従来の技術は、それぞれ何らかの問題を有してい

たため、更なる改良が望まれていた。

例えば、特許文献１に記載の技術の場合、基材の隔壁に大きな径の細孔が生じていると、触媒層が形成された後でも隔壁内に大きな細孔が残ることがある。このような場合、当該大きな細孔に優先的に排ガスが流れ込み、排ガス中のＰＭが触媒層を通過してしまうため、想定しているＰＭ捕集率を得られなくなることがある。

[0009] 一方、針状材料（繊維状材料）からなるファイバー層を設ける特許文献２のような技術の場合、ファイバー層を構成する針状材料が同じ向きに配向することがある。このような場合、ファイバー層におけるガス透過性が低下して圧損が大きく上昇するという問題が発生する。また、特許文献３の技術では、触媒層に空隙が形成されているが、かかる空隙がＰＭ二次粒子よりも僅かに大きい程度のものであるため、捕集したＰＭが堆積すると空隙が詰まって急激な圧損上昇が生じるという問題を有している。

[0010] また、ＰＭ捕集用の排ガス浄化フィルタと他の触媒を一体化させた排ガス浄化用触媒の場合、ＰＭの捕集だけでなく、触媒層における触媒機能を十分に発揮させて、ＰＭ以外の有害成分（ＣＯ、ＨＣ、NO_x）を好適に浄化することも求められている。

[0011] 本発明はかかる課題を解決すべく創出されたものであり、その目的は、圧損の増大を抑制するとともにＰＭを好適に捕集でき、さらにＰＭ以外の有害成分を好適に浄化することができる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

[0012] ここで開示される排ガス浄化用触媒は、内燃機関の排気通路に配置され、該内燃機関から排出される排ガス中の粒子状物質を捕集する。かかる排ガス浄化用触媒は、多孔質の隔壁を有する基材と、該基材の隔壁内部に設けられた触媒層と、基材の隔壁上に設けられた多孔質のＰＭ捕集層と、を備えている。上記触媒層は、担体と金属触媒とを含んでいる。そして、ＰＭ捕集層は、金属酸化物を含み、断面の電子顕微鏡観察画像において、上記ＰＭ捕集層

を１００％としたときに、円相当径が５μｍよりも大きな大細孔が４５％以上を占めている。

[0013] ここで開示される排ガス浄化用触媒では、触媒層上に多孔質のＰＭ捕集層が形成されている。かかる多孔質のＰＭ捕集層は濾過層として機能し、当該ＰＭ捕集層を排ガスが通過する際に、該排ガス中のＰＭを捕集することができる。

そして、ここで開示される排ガス浄化用触媒のＰＭ捕集層は、円相当径が５μｍよりも大きな大細孔がＰＭ捕集層の４５％以上を占めるように形成されている。かかるＰＭ捕集層は、上記した特許文献２のファイバー層や特許文献３の触媒層などに比べて、相対的に大きな細孔を高い割合で有しているため、顕著に高いガス透過性を有している。このため、かかる排ガス浄化用触媒では、良好なガス流路が確保されており、圧損の増大を好適に抑制することができる。

また、かかるＰＭ捕集層は、上記したように、濾過層としてＰＭ捕集機能を発揮することができるため、基材の隔壁内へのＰＭの侵入を抑制することができる。このため、例えば特許文献３に記載の技術に比べて、ＰＭ堆積時の圧損の上昇を相対的に低く抑えることができる。また、圧損ヒステリシスを低減することができる。

[0014] さらに、隔壁内に触媒層を形成させた排ガス浄化フィルタでは、排ガスがフィルタの隔壁内を通過する際に触媒機能が発揮されるため、隔壁内へのガス流れが不均一になったり、妨げられたりすると、ＰＭ以外の有害成分に対する浄化性能が低下する傾向がある。しかし、ここで開示される排ガス浄化用触媒では浄化性能を比較的良好な状態で維持できることを本発明者が確認している。これは、大きな細孔を高い割合で有したＰＭ捕集層が良好なガス透過性を有しているため、当該ＰＭ捕集層の下側に形成された触媒層に十分な量の排ガスを均一に供給できるからと推測される。

[0015] また、典型的な排ガス浄化装置では、排ガス浄化用触媒（または排ガス浄化フィルタ）に捕集されたＰＭの量（ＰＭ堆積量）を、圧損に基づいて推定

している。つまり、圧損が所定値以上になると、ＰＭ堆積量が増したと判断し、再生処理を行うようにしている。ここに開示される排ガス浄化用触媒ではＰＭ捕集量に応じて安定的に圧損が上昇するため、当該圧損上昇に基づいてＰＭ捕集量を精度よく推定することができ、再生制御性をも向上することができる。

[0016] ここに開示される排ガス浄化用触媒の好ましい他の一態様では、上記ＰＭ捕集層の断面の電子顕微鏡観察画像において、細孔全体を１００％としたときに、上記大細孔が６０％以上を占めている。これにより、ＰＭ捕集層のガス透過性がより良好になり、ＰＭ捕集層の形成に伴う圧損の増大やＰＭ堆積圧損をより良く抑えることができる。したがって、本発明の効果を高いレベルで発揮することができる。

[0017] また、ここに開示される排ガス浄化用触媒の好ましい他の一態様では、上記ＰＭ捕集層の断面の電子顕微鏡観察画像において、上記ＰＭ捕集層の空隙率が７０％以上である。これにより、ＰＭ捕集層の形成に伴う圧損の増大やＰＭ堆積圧損をより良く抑えることができる。したがって、本発明の効果を高いレベルで発揮することができる。

[0018] また、ここに開示される排ガス浄化用触媒の好ましい他の一態様では、上記ＰＭ捕集層は、細孔径が１μｍ以上１０μｍ未満である第１の細孔と、細孔径が０．５μｍ以上１μｍ未満である第２の細孔と、を有する多元細孔構造である。これにより、ＰＭ捕集層が多段階の細孔径（目開き）を有する構造となるため、より一層優れたＰＭ捕集機能を発揮することができる。その結果、触媒層へのＰＭの侵入を高度に抑制することができる。したがって、本発明の効果を高いレベルで発揮することができる。

[0019] また、ここに開示される排ガス浄化用触媒の好ましい他の一態様では、水銀ポロシメータの細孔分布測定において、上記第１の細孔の細孔容積が、上記第２の細孔の細孔容積の４倍以上である。これにより、ＰＭ捕集層のガス透過性がより一層良好になり、圧損の抑制をさらに高いレベルで発揮することができる。

[0020] また、ここに開示される排ガス浄化用触媒の好ましい他の一態様では、上記ＰＭ捕集層の骨格部分の表面の電子顕微鏡観察画像において、表面開口率が２５％以上である。これにより、ＰＭ捕集層へのＰＭ捕集効率を高めて、排出ＰＭ粒子数をより良く削減することができる。

[0021] また、ここに開示される排ガス浄化用触媒の好ましい他の一態様では、上記ＰＭ捕集層の骨格部分の表面の電子顕微鏡観察画像において、小細孔側から累積５％に相当する細孔径$Ｐ_{5}$と小細孔側からの累積９５％に相当する細孔径$Ｐ_{95}$とがいずれも０．０２μｍ以上４μｍ以下である。これにより、ＰＭ捕集層におけるＰＭ捕集効率と機械的強度とを高いレベルで両立させることができる。

[0022] 更に好ましい一態様では、上記触媒層上に設けられているＰＭ捕集層は、上記隔壁の延伸方向の全長を１００％としたときに、上記排ガス流入側の端部から上記隔壁の上記延伸方向に沿って９０％以上の長さで設けられている。これによって、上述した効果（ＰＭ堆積圧損の低減、圧損ヒステリシスの抑制、ＰＭ捕集効率の向上）のうち少なくとも１つの効果をより高いレベルで発揮することができる。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。

図面の簡単な説明

[0023] [図1]図１は、一実施形態に係る排ガス浄化装置を模式的に示す図である。

[図2]図２は、一実施形態に係る排ガス浄化用触媒を模式的に示す斜視図である。

[図3]図３は、一実施形態に係る排ガス浄化用触媒の筒軸方向に沿った断面を模式的に示す図である。

[図4]図４は、一実施形態に係る排ガス浄化用触媒の断面ＳＥＭ観察画像（倍率：２００倍）である。

[図5]図５は、試験例において測定した圧損上昇割合を示すグラフである。

[図6]図６は、試験例において測定したＰＭ捕集率を示すグラフである。

[図7]図７は、試験例において測定したＰＭ排出挙動を示すグラフである。

[図8]図８は、例１の排ガス浄化用触媒の断面ＳＥＭ観察画像である。

[図9]図９は、例１のＰＭ捕集層の表面ＳＥＭ観察画像である。

発明を実施するための形態

[0024] 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、厚さなど）は、実際の寸法関係を必ずしも反映するものではない。なお、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（例えば排ガス浄化用触媒の自動車における配置に関するような一般的事項）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知識とに基づいて実施することができる。

[0025] ＜排ガス浄化装置１＞

先ず、本発明の一実施形態に係る排ガス浄化用触媒１０を備えた排ガス浄化装置１の構成について説明する。図１は、一実施形態に係る排ガス浄化装置１の模式図である。排ガス浄化装置１は、内燃機関２の排気系に設けられている。

[0026] 内燃機関（エンジン）２には、酸素と燃料ガスとを含む混合気が供給される。内燃機関２は、この混合気を燃焼させ、燃焼エネルギーを力学的エネルギーに変換する。このときに燃焼された混合気は排ガスとなって排気系に排出される。図１に示す構成の内燃機関２は、自動車のガソリンエンジンを主体として構成されている。なお、排ガス浄化装置１は、ガソリンエンジン以外のエンジン（例えばディーゼルエンジン等）にも、勿論適用可能である。

[0027] 排ガス浄化装置１は、排気通路（エキゾーストマニホールド３および排気管４）と、ＥＣＵ５と、担体と金属触媒とを含んだ排気温度上昇用触媒９と、排ガス浄化用触媒１０とを備えている。排ガス浄化装置１は、内燃機関２から排出される排ガスに含まれる有害成分（例えば、一酸化炭素（ＣＯ）、炭化水素（ＨＣ）、窒素酸化物（NO_x））を浄化するとともに、排ガスに含

まれる粒子状物質（ＰＭ）を捕集する。

[0028] 内燃機関２と排気系とを連通する排気ポート（図示せず）には、エキゾーストマニホールド３の一端が接続されている。エキゾーストマニホールド３の他の一端は、排気管４に接続されている。なお、図中の矢印は、排ガスの流通方向を示している。ここでは、エキゾーストマニホールド３と排気管４によって排ガスの排気通路が構成されている。排気管４には、排気温度上昇用触媒９と排ガス浄化用触媒１０とが配置されている。本実施形態では、排ガス浄化用触媒１０の上流側に排気温度上昇用触媒９が設けられている。排気温度上昇用触媒９は、排ガス浄化用触媒１０の再生時に、排ガス浄化用触媒１０に流入する排気温度を上昇させる機能を有する。排気温度上昇用触媒９には、例えば、従来公知の三元触媒、典型的には白金（Ｐｔ）、パラジウム（Ｐｄ）、ロジウム（Ｒｈ）等の貴金属を備えた触媒であってもよい。ただし、排気温度上昇用触媒９は必ずしも必要ではなく、場合によっては省略することも可能である。なお、排気温度上昇用触媒９の構成は本発明を特徴付けるものではないため、ここでは説明を省略する。

[0029] ＥＣＵ５は、内燃機関２と排ガス浄化装置１の制御を行うエンジンコントロールユニットである。ＥＣＵ５は、例えば、一般的な制御装置と同様に、デジタルコンピュータを備えている。ＥＣＵ５は、さらに、制御プログラムの命令を実行する中央演算処理装置（ＣＰＵ：central processing unit）と、ＣＰＵが実行する制御プログラムを格納したＲＯＭ（read only memory）と、制御プログラムを展開するワーキングエリアとして使用されるＲＡＭ（random access memory）と、各種データを格納するメモリなどの記憶装置（記録媒体）とを備え得る。

[0030] ＥＣＵ５には、入力ポート（図示せず）が設けられている。ＥＣＵ５は、内燃機関２や排ガス浄化装置１の各部位に設置されているセンサ（例えば圧力センサ８）と電気的に接続されている。これにより、各々のセンサで検知した情報が上記入力ポートを介して電気信号としてＥＣＵ５に伝達される。ＥＣＵ５にはまた、出力ポート（図示せず）が設けられている。ＥＣＵ５は

、出力ポートを介して制御信号を送信することにより、内燃機関２や排ガス浄化装置１を制御している。

[0031] 一例として、ＥＣＵ５は、圧力センサ８の圧損値に基づいて、排ガス浄化用触媒１０にどの程度ＰＭが捕集されたか（ＰＭ堆積量）を推定する。ＥＣＵ５は、圧損値が所定値以上になると、排ガス浄化用触媒１０を所定の温度まで上昇させて、ＰＭを燃焼・除去する。ここに開示される排ガス浄化用触媒１０では、上記したように、圧損ヒステリシスを小さく抑えることができるため、圧力センサ８の圧損値に基づいてＰＭ堆積量を精度よく推定することができる。したがって、排ガス浄化用触媒１０を備えた排ガス浄化装置１は、再生制御性に優れている。また、排ガス浄化装置１は、再生処理の頻度を最小限に抑えて燃費を向上することができる。

[0032] ＜排ガス浄化用触媒１０＞

次に、本実施形態に係る排ガス浄化用触媒１０について説明する。

図２は、一実施形態に係る排ガス浄化用触媒１０の斜視図である。図３は、一実施形態に係る排ガス浄化用触媒１０の筒軸方向に沿った断面を模式的に示す図である。また、図４は一実施形態に係る排ガス浄化用触媒１０の断面ＳＥＭ観察画像（倍率：２００倍）である。なお、図２，３では、排ガス流動方向を矢印方向で描いている。即ち、図２，３の左側が排気通路（排気管４）の上流側であり、右側が排気通路（排気管４）の下流側である。

[0033] 排ガス浄化用触媒１０は、排ガスに含まれる粒子状物質（ＰＭ）を捕集して、排ガスを浄化する機能を有する。本実施形態の排ガス浄化用触媒１０は、多孔質な隔壁１６を有する基材１１と、該基材１１の隔壁１６内部に形成された触媒層３０と、触媒層３０上に形成された多孔質なＰＭ捕集層２０とを備えている。以下、かかる排ガス浄化用触媒１０を構成する各々の部材について説明する。

[0034] （１）基材

基材１１は、排ガス浄化用触媒１０の骨組みを構成するものである。基材１１としては、従来この種の用途に用いられている種々の素材及び形態のも

のを適宜採用することができる。例えば、コージェライト、チタン酸アルミニウム、炭化ケイ素（ＳｉＣ）などのセラミックや、ステンレス鋼などの合金に代表されるような高耐熱性の素材で形成されたものを好適に採用することができる。基材１１の外形は、円筒形、楕円筒形、多角筒形などとすることができる。一例として、図２では、外形が円筒形の基材１１が採用されている。また、基材１１の形状は、例えば、ハニカム形状、フォーム形状、ペレット形状などとすることができ、図２の態様では、ハニカム形状の基材１１が採用されている。

[0035] 基材１１の性状（例えば、基材１１の容量や排ガス流動方向の全長Ｌｗ）は特に限定されない。基材１１は、図２および図３に示すように、排ガス流入側の端部が開口した入側セル１２と、排ガス流出側の端部が開口した出側セル１４と、入側セル１２と出側セル１４とを仕切る隔壁１６とを有している。入側セル１２の排ガス流出側の端部には封止部１２ａが配置され、目封じされている。出側セル１４の排ガス流入側の端部には、封止部１４ａが配置され、目封じされている。入側セル１２および出側セル１４の形状は、正方形、平行四辺形、長方形、台形などの矩形状、三角形状、その他の多角形状（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。

[0036] 入側セル１２と出側セル１４とを仕切る隔壁１６は、排ガスが通過可能な多孔質構造である。隔壁１６の平均細孔径は特に限定されないが、ＰＭの捕集性能向上や圧損上昇を抑制する観点などから、概ね５～３０μｍ、例えば１０～２０μｍであるとよい。隔壁１６の厚みは特に限定されないが、ＰＭの捕集性能の向上や圧損上昇を抑制する観点などから、概ね１～３０ミル（１ミルは約２５．４μｍ）程度であるとよい。隔壁１６の気孔率は特に限定されないが、ＰＭの捕集性能の向上や圧損上昇を抑制する観点などから、概ね２０～７０体積％、例えば３０～６０体積％であるとよい。

[0037] （２）触媒層

触媒層３０は、上記した基材１１の隔壁１６内部に設けられている。本実

施形態における触媒層３０は、入側触媒層３２と出側触媒層３４の２種類の層を備えている。

かかる触媒層３０を構成する２つの層のうち、入側触媒層３２は隔壁１６内部の排ガス流入側に設けられており、出側触媒層３４は隔壁１６内部の排ガス流出側に設けられている。具体的には、入側触媒層３２は、入側セル１２に接する隔壁１６の表面から隔壁１６の内方に向かって所定の厚みで形成されているとともに、排ガス流入側の端部近傍から隔壁１６の延伸方向Ｘに沿って所定の長さで形成されている。一方、出側触媒層３４は、出側セル１４に接する隔壁１６の表面から隔壁１６の内方に向かって所定の厚みで形成されているとともに、排ガス流出側の端部近傍から隔壁１６の延伸方向Ｘに沿って所定の長さで形成されている。

[0038] そして、本実施形態における触媒層３０を構成する各層（入側触媒層３２、出側触媒層３４）には、担体と、当該担体に担持された金属触媒とが含まれている。

本実施形態における触媒層３０には、この種の排ガス浄化用触媒に用いられ得る金属触媒を特に制限なく使用することができる。かかる金属触媒には、例えば、排ガス中のＣＯおよびＨＣを酸化し、かつ、NO_xを還元する三元触媒を用いることができる。この三元触媒としては、例えば、白金（Ｐｔ）、パラジウム（Ｐｄ）、ロジウム（Ｒｈ）、ルテニウム（Ｒｕ）、オスミウム（Ｏｓ）、イリジウム（Ｉｒ）などの白金族元素などが用いられる。これらの三元触媒の少なくとも何れかを金属触媒として用いることによって、排ガスに含まれるＣＯ、ＨＣ、NO_xの各々を効率良く浄化することができる。なかでも、酸化活性が高い白金、パラジウム、ロジウムの何れかを好ましく用いることができる。

なお、上記したように、触媒層３０に含まれる金属触媒は、上記した三元触媒に限定されず、例えば、所定の還元剤（尿素など）が存在する雰囲気でNO_xを還元するＳＣＲ触媒などを使用することもできる。かかるＳＣＲ触媒としては、ゼオライトに遷移金属（ＣｕやＦｅなど）を担持させた遷移金属

イオン交換ゼオライトなどを用いることができる。

また、金属触媒の含有量は特に制限されないが、例えば触媒層３０に含まれる担体の全質量に対して０．０１質量％～１０質量％の範囲（例えば０．０５質量％～５質量％）とするとよい。

[0039] なお、本実施形態のように、入側触媒層３２と出側触媒層３４の２つの層を備えた触媒層３０を設ける場合には、排ガス中の有害成分の組成や基材内部における排ガスの流通経路などを考慮して、入側触媒層３２と出側触媒層３４に使用する金属触媒の種類や含有量を適宜変更すると好ましい。これによって、より好適な排ガス浄化性能を発揮させることができる。

[0040] また、上記した金属触媒を担持する担体には、大きな比表面積を有していると共に高い耐久性（特に耐熱性）を有する金属酸化物が好ましく用いられる。かかる担体に用いられる金属酸化物としては、例えば、アルミナ（Al_2O_3）、セリア（CeO_2）、ジルコニア（ZrO_2）、シリカ（SiO_2）、チタニア（TiO_2）などが挙げられる。これらの金属酸化物を含む担体を用いることによって、当該担体に担持された金属触媒の触媒作用を適切に発揮させることができる。

[0041] また、触媒層３０には、上記した金属触媒と担体以外に各種添加剤が含まれていてもよい。例えば、上記した三元触媒を金属触媒に使用する場合には、上記添加剤として、ＯＳＣ材を用いることができる。かかるＯＳＣ材は、酸素を吸蔵・放出する機能を有しており、触媒層３０内部における排ガス雰囲気を安定的にストイキ（理論空燃比）近傍に維持することができるため、三元触媒の触媒作用を安定して発揮させることができる。かかるＯＳＣ材としては、例えばセリア－ジルコニア複合酸化物などが挙げられる。また、触媒層３０に含まれる添加剤の他の例としては、NO_x吸蔵能を有するNO_x吸着剤や安定化剤などが挙げられる。

[0042] また、本実施形態に係る排ガス浄化用触媒では、触媒層３０が隔壁１６内部に形成されることによって、上記した隔壁１６の細孔が狭められる。特に限定されないが、隔壁１６の細孔内に形成される触媒層３０の厚みは、０．

１μｍ～６μｍ（例えば３μｍ程度）程度であり、触媒層３０形成後の隔壁１６の細孔は５μｍ～１５μｍ（例えば１２μｍ程度）になる。

[0043] （３）ＰＭ捕集層

図３および図４に示すように、本実施形態に係る排ガス浄化用触媒１０では、基材１１の隔壁１６の上（入側セル１２に接する側の表面）にＰＭ捕集層２０が設けられている。図４に示すように、かかるＰＭ捕集層２０は、大きな細孔が高い割合で形成されている層である。このようなＰＭ捕集層２０を隔壁１６上に設けることによって、排ガス浄化用触媒１０の圧損の増大を抑制するとともにＰＭを好適に捕集できる。また、かかるＰＭ捕集層２０は、触媒層３０中の金属触媒の触媒作用を大きく阻害することがないため、本実施形態では、ＰＭ以外の有害成分（ＣＯ、ＨＣ、NO_x）を好適に浄化することもできる。以下、本実施形態におけるＰＭ捕集層２０について具体的に説明する。

[0044] かかるＰＭ捕集層２０の骨格部分には、主に金属酸化物が含まれている。かかる金属酸化物には、所定の耐熱性と強度を有する材料を好ましく用いることができ、例えば、アルミナ（Al_2O_3）、セリア（CeO_2）、ジルコニア（ZrO_2）、シリカ（SiO_2）、チタニア（TiO_2）等の耐熱性素材で形成されたものを好適に採用することができる。かかるＰＭ捕集層２０の骨格部分に含まれる金属酸化物の形状は、高アスペクト比を有する針状であるとよい。なお、本明細書でいう「針状」は、例えば長棒状、ワイヤ状、鱗片状などと称される形状を含む概念である。かかる針状の金属酸化物粒子の平均アスペクト比（長軸方向の長さを短軸方向の長さ（典型的には直径）で除すことによって得られる値。）は、概ね３以上、好ましくは５以上、例えば１０～５０程度であるとよい。また、かかる金属酸化物粒子の長軸方向の平均長さは、概ね０．１μｍ以上、好ましくは０．５μｍ以上、例えば１～１０μｍであるとよい。金属酸化物粒子の短軸方向の平均長さ（典型的には直径）は、概ね０．０１μｍ以上、好ましくは０．０５μｍ以上、例えば０．１～１μｍであるとよい。

[0045] また、ＰＭ捕集層２０の広さ（隔壁１６上における配設面積）は特に限定されない。ＰＭ捕集層２０は、例えば、隔壁１６の壁表面の全体に設けられていてもよく、一部のみに設けられていてもよい。一例では、隔壁１６の全表面積を１００％としたときに、ＰＭ捕集層２０が概ね５０％以上、例えば８０％以上、好ましくは９０％以上の表面を覆っているとよい。図３に示すようなウォールフロー構造の排ガス浄化用触媒１０では、隔壁１６の延伸方向Ｘの（排ガス流動方向の）全長Ｌｗを１００％としたときに、ＰＭ捕集層２０の長さが概ね５０％以上、典型的には８０％以上、好ましくは９０％以上、例えば隔壁１６の延伸方向の全長Ｌｗと同じ長さであるとよい。これによって、ＰＭ捕集性能をより良く向上することができる。また、隔壁１６の全表面積の９０％以上がＰＭ捕集層２０によって覆われていると、基材１１の隔壁１６内部へＰＭが侵入し難くなる。そのため、隔壁１６内部にＰＭが堆積することを抑制して、圧損ヒステリシスを顕著に小さく抑えることができる。なお、ＰＭ捕集層２０は隔壁１６の壁表面に連続的に設けられていてもよく、断続的に設けられていてもよい。また、ＰＭ捕集層２０の長さは、例えば後述する製造方法において、スラリーの投入量によって調整することができる。

[0046] ＰＭ捕集層２０の平均厚み（隔壁１６の延伸方向に直交する長さ）は特に限定されないが、本願発明の効果を高いレベルで発揮する観点とＰＭ捕集性能をより良く発揮する観点とから、概ね１～３００μｍ、典型的には５～１００μｍ、例えば１０～５０μｍ程度であるとよい。また、ＰＭ捕集層２０の基材の体積１Ｌあたりのコート量は特に制限されないが、圧損をより高いレベルで低減する観点からは、概ね１００ｇ／Ｌ以下、好ましくは５０ｇ／Ｌ以下、例えば３０ｇ／Ｌ以下であるとよい。

[0047] そして、図４に示すように、本実施形態におけるＰＭ捕集層２０では、実体的な部分、特にはＰＭ捕集層２０の骨格部分の占める割合が小さく抑えられている。言い換えれば、ＰＭ捕集層２０は空隙率が高く、ガス透過性に優れた構造的特性を有する。電子顕微鏡観察に基づいて算出されるＰＭ捕集層

２０の空隙率（すなわち、ＰＭ捕集層２０に占める細孔の割合）Ｖａは、概ね６０％以上、好ましくは７０％以上であって、概ね９０％以下、典型的には８５％以下、例えば８０％以下であるとよい。上記空隙率Ｖａを所定値以上とすることで、ＰＭ捕集層２０のガス透過性がより良好になり、圧損ヒステリシスをより良く抑制することができる。また、上記空隙率Ｖａを所定値以下とすることで、ＰＭ捕集層２０の機械的強度を向上することができる。空隙率Ｖａは、例えば後述する製造方法において、スラリー中の担体と造孔剤との混合比や、担体および／または造孔剤の大きさ（粒径）を制御することで調整することができる。

[0048] なお、ＰＭ捕集層２０の空隙率Ｖａは、次のようにして算出することができる。

（１）先ず、ＰＭ捕集層２０を含む試料片を樹脂で包埋し、ＰＭ捕集層２０の断面を削りだす。

（２）次に、削りだした試料片の断面を走査型電子顕微鏡（ＳＥＭ）で観察し、断面ＳＥＭ観察画像（反射電子像、観察倍率６００倍）を得る。なお、観察視野は、ＰＭ捕集層２０の骨格部分によって区画されている細孔が、概ね２０個以上、例えば５０個以上含まれるように設定し、断面ＳＥＭ観察画像を得る。

（３）次に、二次元画像解析ソフト　ｗｉｎｒｏｏｆ（登録商標）を使用して、処理範囲をＰＭ捕集層２０に設定し、自動２値化（判別分析法）によって細孔が占める部分を抽出し、２値画像を得る。

（４）次に、２値画像に対して膨張・収縮処理を各２回ずつ行う。

（５）次に、円形分離計測（自動処理）によって、各細孔を円形状に分離する。

（６）そして、上記解析済みの画像内において、触媒層の面積を１００％としたときの細孔の占める面積の割合（面積％）を計測し、空隙率Ｖａを算出する。

[0049] ＰＭ捕集層２０では、電子顕微鏡観察に基づいて算出される大細孔の空隙

率（すなわち、ＰＭ捕集層２０に占める円相当径が５μｍよりも大きな細孔の割合）Ｖｂが、概ね４５％以上、例えば５０％以上であって、上記したＶａ以下であり、概ね８５％以下、典型的には８０％以下、例えば７０％以下であるとよい。上記大細孔の空隙率Ｖｂを所定値以上とすることで、ガス透過性が向上して、ＰＭ捕集層２０の形成に伴う圧損の増大を抑えることができる。また、上記Ｖｂを所定値以下とすることで、ＰＭ捕集層２０の機械的強度を向上することができる。空隙率Ｖｂは、例えば後述する製造方法において、スラリー中の担体と造孔剤との混合比や、担体および／または造孔剤の大きさ（粒径）を制御することで調整することができる。

なお、ＰＭ捕集層２０の大細孔の空隙率Ｖｂは、ＰＭ捕集層２０全体の空隙率（上記（６）で算出された空隙率）Ｖａから円相当径が５μｍ以下の細孔部分を除いた後、細孔の占める面積の割合（面積%）を計測し、算出することができる。

[0050] ＰＭ捕集層２０では、空隙率Ｖａに対する大細孔の空隙率Ｖｂの割合（Ｖｂ／Ｖａ）が、概ね６０％以上、好ましくは７０％以上であって、概ね９９％以下、典型的には９８％以下、例えば９０％以下、一例では８０％以下であるとよい。これにより、本発明の効果と、機械的強度の維持向上とを高いレベルで両立させることができる。

[0051] ＰＭ捕集層２０は、典型的には、骨格部分によって区画されている第１の細孔と、当該骨格部分の内部に形成され上記第１の細孔と連通している第２の細孔とを有している。換言すれば、ＰＭ捕集層２０は多元細孔構造（例えば２元細孔構造）を有しており、骨格部分にもＰＭが捕集可能なように構成されている。第１の細孔および第２の細孔の平均細孔径は、触媒層３０（典型的には、入側触媒層３２）が形成された後の隔壁１６の細孔の平均細孔径以下であり、好ましくは、かかる触媒層３０形成後の隔壁１６の細孔の平均細孔径よりも小さい。

[0052] 好適な一態様では、平均細孔径の大小関係が、第２の細孔＜第１の細孔＜触媒層３０形成後の隔壁１６の細孔、を満たしている。第２の細孔の細孔径

を相対的に小さくすることで、骨格部分の機械的強度や耐久性を向上することができる。また、上記構成によれば、ＰＭ捕集層２０が多段階の細孔径（例えば２段階の細孔径）を有する構造となるため、一層優れたＰＭ捕集機能を発揮することができる。その結果、隔壁内部の細孔にＰＭが堆積することを抑制して、圧損ヒステリシスをより良く抑制することができる。

[0053] ＰＭ捕集層２０は骨格部分によって区画されている第１の細孔を有し、立体網目状に構成されている。ＰＭ捕集層２０の任意の断面は、骨格部分が分断されて複数の分割された部分を有し得る。この分割された部分の数（分割数）が多ければ多いほど細孔の連通性が高いと考えられる。つまり、分割数は、ＰＭ捕集層２０内の細孔の連通性を示す指標となり得る。ＰＭ捕集層２０の断面において、ガス透過性を向上する観点からは、単位断面積（０．０１ｍｍ^2）あたりの分割数が、概ね１０個以上、典型的には２０個以上、好ましくは３０個以上、より好ましくは５０個以上、例えば６０個以上、一例では８０個以上であるとよい。機械的強度を向上する観点からは、単位断面積あたりの分割数が、概ね２００個以下、好ましくは１８０個以下、例えば１２０個以下であるとよい。

[0054] なお、骨格部分の単位断面積あたりの分割数は、次のようにして算出することができる。

（１）先ず、ＰＭ捕集層２０を含む試料片を樹脂で包埋し、ＰＭ捕集層２０の断面を削りだす。

（２）次に、削りだした試料片の断面を走査型電子顕微鏡（ＳＥＭ）で観察し、断面ＳＥＭ観察画像（反射電子像、観察倍率６００倍）を得る。

（３）次に、二次元画像解析ソフト　ｗｉｎｒｏｏｆ（登録商標）を使用して、処理範囲をＰＭ捕集層２０に設定し、自動２値化（判別分析法）によって骨格部分を抽出し、２値画像を得る。

（４）次に、２値画像に対して膨張・収縮処理を各２回ずつ行った後、面積が０．９μｍ^{2}よりも小さい点を削除して、ノイズを除去する。

（５）そして、上記解析済みの画像内において骨格部分の分割数を読み取り

、単位断面積（０．０１ｍｍ^2）あたりに換算する。

[0055] 骨格部分の平均厚みは、概ね５μｍ以下、典型的には４μｍ以下、好ましくは３．５μｍ以下、例えば３μｍ以下であるとよい。これにより、ＰＭ捕集層２０の形成に伴う圧損の増大を抑えることができる。平均厚みの下限は特に限定されないが、機械的強度を向上する観点からは、概ね０．５μｍ以上、典型的には１μｍ以上、例えば１．５μｍ以上であるとよい。

なお、骨格部分の平均厚みは、上記分割数の算出と同じ手順で（１）～（４）までを実施した後、各分割部分について最も短い箇所の長さ（重心を通る最小長さ）を求め、その値を算術平均することで求められる。

[0056] ＰＭ捕集層２０の表面において、骨格部分の表面開口率は、概ね２０％以上、典型的には２５％以上、好ましくは３０％以上であって、概ね６０％以下、典型的には５５％以下、例えば５０％以下であるとよい。上記表面開口率を所定値以上とすることで、ＰＭ捕集層の形成に伴う圧損の増大を劇的に低く抑えることができる。また、上記表面開口率を所定値以下とすることで、ＰＭ捕集性能や機械的強度を向上することができる。

[0057] なお、ＰＭ捕集層２０の骨格部分の表面開口率は、次のようにして算出することができる。

（１）先ず、ＰＭ捕集層２０を含む試料片を、基材１１の延伸方向と試料台の表面とが平行になるように試料台の表面に固定する。

（２）次に、試料片の表面を電界放射形走査電子顕微鏡（ＦＥ－ＳＥＭ）で観察し、ＰＭ捕集層２０の最表面側から表面ＳＥＭ観察画像（２次電子像、観察倍率２００００倍）を得る。

（３）次に、二次元画像解析ソフト　ｗｉｎｒｏｏｆ（登録商標）を使用して、自動２値化（判別分析法）によって表面開口部を抽出し、２値画像を得る。

（４）次に、２値画像に対して収縮処理を２回と、穴埋め処理とを行った後、面積が０．００１μｍ^{2}以下の点を削除して、ノイズを除去する。

（５）そして、上記解析済みの画像内において、ＰＭ捕集層の面積を１００

％としたときの表面開口部の占める面積の割合（面積％）を計測し、表面開口率を算出する。

[0058] ＰＭ捕集層２０の骨格部分に形成されている第２の細孔の平均細孔径は、典型的には、第１の細孔の平均細孔径よりも小さく、例えば５μｍよりも小さい。また、細孔径の小さい小細孔側から累積５％に相当する細孔径$Ｐ_{5}$は、例えば０．０１μｍ以上、好ましくは０．０２μｍ以上、典型的には０．０３μｍ以上、例えば０．０３５μｍ以上であって、概ね０．１μｍ以下、典型的には０．０５μｍ以下、例えば０．０４μｍ以下であるとよい。また、細孔径の小さい小細孔側から累積９５％に相当する細孔径$Ｐ_{95}$は、概ね１μｍ以上、典型的には１．５μｍ以上、例えば２μｍ以上であって、例えば５μｍ以下、好ましくは４μｍ以下、典型的には３．５μｍ以下、例えば３μｍ以下であるとよい。換言すれば、細孔径$Ｐ_{5}$と細孔径$Ｐ_{95}$とが、いずれも０．０１～５μｍ、好ましくは０．０２～４μｍであるとよい。これにより、ＰＭ捕集機能と機械的強度とを高いレベルで両立させることができ、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。

[0059] なお、第２の細孔の平均細孔径は、上記表面開口率の算出と同じ手順で（１）～（４）までを実施した後、上記解析済みの画像内において形状特徴測定を行い、円相当径を測定することで求められる。

[0060] 上述の通り、ＰＭ捕集層２０に含まれる細孔は、触媒層３０形成後の隔壁１６の細孔の大きさと同等か、それ以下の細孔を有する。一典型例では、水銀ポロシメータの測定で得られる微分細孔分布曲線において、ＰＭ捕集層２０が、細孔径０．５～１０μｍの範囲に２つの細孔ピークを有している。例えば、細孔径が１μｍ以上１０μｍ未満の範囲にピークＡを有し、細孔径が０．５μｍ以上１μｍ未満の範囲にピークＢを有し得る。この２つのピークＡ，Ｂは、それぞれ、ＰＭ捕集層２０の骨格部分によって区画されている第１の細孔と、当該骨格部分の内部に形成され第１の細孔と連通している第２の細孔と、を示唆するものであり得る。

[0061] 基材１１の種類などによっても異なり得るが、第１の細孔に由来するピー

クＡの細孔容積（Ｖ１）は、概ね０．０３ｃｍ^3／ｇ以上、好ましくは０．０４ｃｍ^3／ｇ以上、より好ましくは０．０５ｃｍ^3／ｇ以上であるとよい。これにより、ＰＭ捕集層２０の形成に伴う圧損の増大を抑えることができる。また、機械的強度を向上する観点からは、Ｖ１が、概ね０．１ｃｍ^3／ｇ以下、例えば０．０８ｃｍ^3／ｇ以下であるとよい。

基材１１の種類などによっても異なり得るが、第２の細孔に由来するピークＢの細孔容積（Ｖ２）は、典型的にはピークＡよりも小さい。本発明の効果を高いレベルで発揮する観点から、概ね０．００１ｃｍ^3／ｇ以上、好ましくは０．００２ｃｍ^3／ｇ以上であるとよい。また、Ｖ１を確保する観点や機械的強度を向上する観点からは、Ｖ２が、概ね０．０２ｃｍ^3／ｇ以下、例えば０．０１５ｃｍ^3／ｇ以下であるとよい。

[0062] 第２の細孔の細孔容積に対する第１の細孔の細孔容積の比（Ｖ１／Ｖ２）は、概ね３以上、好ましくは４以上、より好ましくは５以上、例えば６以上であるとよい。これにより、ＰＭ捕集層２０の形成に伴う圧損の増大を抑えることができる。上限値は特に限定されないが、機械的強度を向上する観点からは、概ね３０以下、好ましくは２０以下、例えば１０以下であるとよい。

[0063] なお、ＰＭ捕集層２０の細孔分布は、次のようにして算出することができる。先ず、ＰＭ捕集層２０と触媒層３０とが設けられた基材１１の試料片を用意し、市販の水銀ポロシメータを用いて、圧力が１～６００００ｐｓｉの範囲で試料片の細孔分布を測定する。これにより、細孔径と細孔容積との関係を示す細孔分布曲線が得られる。得られた細孔分布曲線を、触媒層３０のみが設けられた基材１１の細孔分布曲線と比較することで、ＰＭ捕集層２０に形成された細孔の状態が確認される。

また、各ピークの細孔容積は、上記得られた細孔分布曲線から求めることができる。具体的には、積算細孔容積分布曲線より、ＰＭ捕集層２０を含む試料片の各ピークの積算細孔容積（ｃｍ^3／ｇ）を算出し、触媒層３０のみが設けられた基材１１の同範囲の領域における細孔容積を差し引くことで、Ｐ

Ｍ捕集層２０の単位質量当たりの細孔容積（ｃｍ^3／ｇ）を求めることができる。

[0064] ＜排ガス浄化用触媒に供給された排ガスの説明＞

図３に示すように、内燃機関２（図１参照）から排出された排ガスは、基材１１の排ガス流入側の端部から排ガス浄化用触媒１０の入側セル１２へと流入する。入側セル１２に流入した排ガスは、多孔質構造のＰＭ捕集層２０を通過した後、隔壁１６内部の入側触媒層３２と出側触媒層３４とを通過して出側セル１４に到達する。このとき、排ガス中のＰＭがＰＭ捕集層２０の表面及び／又は内部に捕集され、他の有害成分（ＣＯ、ＨＣ、ＮＯ$_x$など）が触媒層３０において金属触媒によって浄化される。そして、出側セル１４に到達した排ガスは、出側セルの排ガス流出側の端部から排ガス浄化用触媒１０の外部へと流出する。

[0065] そして、本実施形態に係る排ガス浄化用触媒は、上記したように、従来技術に比べて大きな細孔を相対的に高い割合で有するＰＭ捕集層２０が形成されている。このようなＰＭ捕集層２０を備えることで、ガス透過性が向上するため、ＰＭ捕集層２０の形成に伴う圧損の増大を抑えることができる。

加えて、本実施形態に係る排ガス浄化用触媒では、排ガスが触媒層３０を通過する間に、排ガス中のＰＭ以外の有害成分を同時に浄化（無害化）することができる。なお、一般的には、隔壁内部に触媒層を設け、当該隔壁の上に別の層を設けた場合、触媒層中の金属触媒の浄化性能が低下する傾向があるが、本実施形態では、大きな細孔を相対的に高い割合で有しているＰＭ捕集層２０が形成されているため、触媒層３０に十分な量の排ガスを供給することができ、当該触媒層３０の浄化性能の低下を最小限に留めることができる。

さらに、本実施形態に係るＰＭ捕集層２０は、第１の細孔と第２の細孔とを含む多元細孔構造（例えば２元細孔構造）であり、ＰＭ捕集層２０の骨格部分がＰＭ捕集機能を有する。したがって、優れたＰＭ捕集機能を発揮することができる。また、ＰＭ捕集層２０が多元細孔構造を有することによって

、隔壁１６内部の細孔にＰＭが堆積することが抑制される。したがって、圧損ヒステリシスを抑制することができる。

[0066] ＜排ガス浄化用触媒１０の製造方法＞

上述のような構成の排ガス浄化用触媒１０は、例えば、次の手順に基づいて作製することができる。

[0067] 上述の構成の排ガス浄化用触媒１０を作製するに際しては、先ず、基材１１の隔壁１６内部に触媒層３０を形成する。

具体的には、担体となる金属酸化物と金属触媒の供給源となる化合物とを所定の比率で混合して混合液を調製する。そして、調製した混合液を乾燥させた後に所定の温度および時間で焼成することによって、担体に金属触媒が担持された複合材料の粉末を作製する。そして、かかる複合材料を所望の添加物と共に適当な溶媒（例えばイオン交換水）に混合して触媒層形成用スラリーを調製する。

次に、触媒層形成用スラリーを基材１１の隔壁１６に付与した後、乾燥することによって隔壁１６内部に触媒層３０を形成する。例えば、上述のような入側触媒層３２と出側触媒層３４とを備えた触媒層３０を形成する場合には、先ず、基材１１の入側セル１２に触媒層形成用スラリーを供給して出側セル１４から吸引を行う。これによって、入側セル１２から隔壁１６内部にスラリーが浸透するため、この状態で基材１１を乾燥することによって隔壁１６内部に入側触媒層３２を形成することができる。そして、基材１１の出側セル１４に触媒層形成用スラリーを供給し、入側セル１２から吸引を行うことによって、出側セル１４から隔壁１６内部にスラリーを浸透させる。この状態で乾燥を行うことによって、隔壁１６内部に出側触媒層３４を形成することができる。

[0068] 本実施形態においては、次に、基材１１の隔壁１６上にＰＭ捕集層２０を形成する。

具体的には、先ず、ＰＭ捕集層２０の骨格となる金属酸化物の粉末を用意し、かかる金属酸化物の粉末と造孔剤と適当な溶媒（例えばイオン交換水）

とを所定の比率で混合して、ＰＭ捕集層形成用スラリーを調製する。

次に、かかるＰＭ捕集層形成用スラリーを基材１１の入側セル１２内に供給し、基材１１の隔壁１６上にＰＭ捕集層形成用スラリーを付与する。この状態で基材１１を乾燥、焼成することによって、基材１１の隔壁１６上にＰＭ捕集層２０が形成される。

このとき、ＰＭ捕集層形成用スラリーに含まれている造孔剤が焼成中に熱分解除去され、当該造孔剤が存在していた箇所が細孔となる。これによって、円相当径が５μｍよりも大きな大細孔がＰＭ捕集層の体積の４５％以上を占める多孔質なＰＭ捕集層を形成することができる。また、このとき、造孔剤の作用によって金属酸化物が同じ向きに揃って配向することが阻害されるため、ＰＭ捕集層の骨格部分も比較的に多孔質に形成され、好適なガス透過性を発揮することができる。

[0069] なお、上記したＰＭ捕集層形成用スラリーの調製において、造孔剤としては焼成時に熱分解除去が可能なものであればよい。一例として、澱粉、カーボン粉末、活性炭、高分子有機材料（例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、メラミン樹脂、ポリメタクリル酸メチル（ＰＭＭＡ）樹脂）などが挙げられる。造孔剤の平均粒径は、概ね２μｍ以上、好ましくは５μｍ以上、例えば５～２０μｍ程度であるとよい。

[0070] また、ＰＭ捕集層形成用スラリーの調製において、金属酸化物の粉末と造孔剤との混合比率は、上述したＰＭ捕集層２０を実現するという観点から一つの重要なファクターとなり得る。金属酸化物粉末と造孔剤との混合比率は、例えば金属酸化物粉末の物性（例えばアスペクト比や長軸方向の長さ）などによっても異なり得るが、造孔剤の体積が金属酸化物粉末の体積の概ね３倍以上であって、概ね１５倍以下、例えば１０倍以下となるように調整するとよい。これにより、ガス透過性の良好なＰＭ捕集層２０をより良く実現することができる。その結果、例えばＰＭ捕集層２０の形成による圧損の増加割合を、基材１１のみの場合の概ね１．６倍以下に抑えることができる。

[0071] 上記ＰＭ捕集層形成用スラリーの調製において、スラリーの粘度もまた、

上述したＰＭ捕集層２０を実現するという観点から一つの重要なファクターとなり得る。ＰＭ捕集層形成用スラリーの粘度は、測定温度：２５℃、せん断速度：３００～５００s^{-1}のときに、概ね３０ｍＰａ・ｓ以上、好ましくは５０ｍＰａ・ｓ以上であって、概ね５００ｍＰａ・ｓ以下になるように調整するとよい。上記スラリー粘度は、市販の粘度計（例えば動的粘弾性測定装置）により測定することができる。このような粘度のスラリーを用いることにより、基材の表面にＰＭ捕集層２０を良好に形成することができる。

[0072] かかるＰＭ捕集層形成用スラリーの粘度の調整には、例えば、増粘剤、界面活性剤、分散剤などの各種添加剤を用いることができる。増粘剤としては、例えば、ヒドロキシエチルセルロース（ＨＥＣ）、メチルセルロース（ＭＣ）、カルボキシメチルセルロース（ＣＭＣ）、ヒドロキシプロピルメチルセルロース（ＨＰＭＣ）、ヒドロキシエチルメチルセルロース（ＨＥＭＣ）等のセルロース系のポリマーが挙げられる。また、界面活性剤としては、例えば、ノニオン性（非イオン性）のものが挙げられる。

[0073] また、上記した製造工程において、各スラリーを乾燥・焼成する際の条件は特に限定されないが、例えば、８０～３００℃程度で１～１０時間程度乾燥した後、４００～１０００℃程度で２～４時間程度の焼成を行うとよい。

[0074] ＜排ガス浄化用触媒の他の形態＞

なお、ここで開示される排ガス浄化用触媒は、上記した実施形態に限定されない。例えば、上記した実施形態においては、入側触媒層３２と出側触媒層３４の２つの層を備えた触媒層３０が設けられているが、ここで開示される排ガス浄化用触媒の触媒層は単一の層で構成されていてもよい。具体的には、ここで開示される排ガス浄化用触媒の触媒層として、上記した入側触媒層および出側触媒層の何れか一方のみが形成されていてもよいし、隔壁の全域に亘って単一の触媒層が形成されていてもよい。この場合でも、本発明の効果を適切に発揮することができる。

また、上記したＰＭ捕集層２０には金属酸化物以外の種々の材料が含まれていてもよい。かかるＰＭ捕集層２０への添加剤の一例として、CeO_2など

のＰＭ燃焼用金属酸化物が挙げられる。かかるＰＭ燃焼用金属酸化物をＰＭ捕集層２０に添加することによって、ＰＭ捕集層２０に捕集されたＰＭを効率良く燃焼除去することができる。また、ＰＭ捕集層２０への添加剤の他の例として、ゼオライトに遷移金属（ＣｕやＦｅなど）を担持させた遷移金属イオン交換ゼオライトなどのNO_x浄化用のＳＣＲ触媒が挙げられる。

[0075] ［第１の試験］

以下、本発明に関するいくつかの試験例を説明するが、本発明をかかる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。

[0076] ≪Ｉ．触媒層の形成≫

（例１） 先ず、基材として、ハニカム基材（コージェライト製、セル数３００ｃｐｓｉ、隔壁厚み１２ミル）を準備した。

次に、硝酸ロジウム溶液（Ｒｈ含有量：０．２ｇ）と、担体としてのAl_2O_3（$\gamma-Al_2O_3$）の粉末（４０ｇ）とを適量のイオン交換水と混合し、当該混合液を乾燥した後、焼成（５００℃、１時間）し、Ｒｈ担持－Al_2O_3粉末を得た。そして、かかるＲｈ担持Al_2O_3粉末と、ＯＳＣ材としてのセリア－ジルコニア複合酸化物（６０ｇ）とイオン交換水とを混合して入側触媒層用スラリーを調製した。

そして、調製した入側触媒層用スラリーを、排ガス流入側端部からハニカム基材の入側セル内に供給した後に乾燥させることにより、入側セルに接する隔壁の内部に、隔壁の全長Ｌｗの７０％の長さの入側触媒層を形成した。なお、入側触媒層用スラリーのコート量は、形成される入側触媒層が基材容量あたり４５ｇ／Ｌとなるように調整した。

[0077] 本試験例では、次に出側触媒層の形成を行った。かかる出側触媒層の形成においては、Ｒｈ源となる硝酸ロジウムの代わりに、Ｐｄ源となる硝酸パラジウムを用いたことを除いて、上記した入側触媒層と同じ手順で出側触媒層用スラリーを調製した。

そして、調製した出側触媒層用スラリーを、排ガス流出側端部からハニカム基材の出側セル内に供給した後に乾燥させることにより、出側セルに接す

る隔壁の内部に、隔壁の全長Ｌｗの５０％の長さの出側触媒層を形成した。なお、入側触媒層用スラリーのコート量は、形成される入側触媒層が基材容量あたり２０ｇ／Ｌとなるように調整した。

[0078] 次に、上記した触媒層が形成された隔壁の表面に多孔質なＰＭ捕集層を形成した。

具体的には、針状TiO_2粉末（平均繊維径φ＝０．２μｍ、平均繊維長Ｌ＝３μｍ）と、TiO_2ゾル（TiO_2含有量：６％）と、水とを、２００：１２００：２００の割合で混合した。そして、かかる混合液に、造孔材としてメラミン樹脂製のビーズ（平均粒径１０μｍ）を添加した。さらに、本試験例においては、増粘剤としてＣＭＣ（カルボキシメチルセルロース）を添加し、これらを攪拌することによって、ＰＭ捕集層形成用スラリーを得た。

そして、このＰＭ捕集層形成用スラリーを排ガス流入側の端部から入側セル内へ投入した後、排ガス流出側の端部から吸引することによって、排ガス流入側の隔壁の壁表面に隔壁の延伸方向の長さの１００％の領域にわたってスラリーを付与した。これを１５０℃で乾燥した後、５００℃で１時間焼成して造孔剤成分を熱分解除去した。これによって、隔壁内に触媒層が形成され、隔壁の表面にＰＭ捕集層が形成された排ガス浄化用触媒を作製した。なお、ＰＭ捕集層形成用スラリーのコート量は、形成される触媒層が基材容量あたり２５ｇ／Ｌとなるように調整した。

[0079] （例２） ＰＭ捕集層に使用する金属酸化物をAl_2O_3に変更し、針状Al_2O_3粉末（平均繊維径Φ＝０．５μｍ、平均繊維長Ｌ＝５μｍ）と、Al_2O_3ゾル（Al_2O_3含有量：１５％）と、水との混合比率を、１００：６００：８００の割合としたこと以外は上記例１と同様にして、排ガス浄化用触媒を作製した。

[0080] （参考例１） 基材の隔壁表面にＰＭ捕集層を形成せず、隔壁内に触媒層のみが形成された排ガス浄化用触媒を作製した。なお、触媒層は上記例１と同じ条件で基材の隔壁内に形成した。

[0081] （参考例２） 造孔剤が添加されていないことを除いて、例１と同じ条件で

ＰＭ捕集層形成用スラリーを調製し、当該スラリーを用いて隔壁表面に金属酸化物の層を形成し、排ガス浄化用触媒を作製した。なお、他の条件については、上記例１と同条件に設定した。

[0082] （参考例３） メラミン樹脂製のビーズの代わりにクエン酸（発泡剤）を添加したことを除いて、例１と同じ条件でＰＭ捕集層形成用スラリーを調製し、当該スラリーを用いて隔壁表面に金属酸化物の層を形成し、排ガス浄化用触媒を作製した。なお、他の条件については、上記例１と同条件に設定した。

[0083] ≪ＩＩ．製品圧損の評価≫

上記した各例において作製した排ガス浄化用触媒に５ｍ^3／ｍｉｎの流量で空気を供給し、各々のフィルタの圧損（製品圧損）を測定した。結果を図５に示す。なお、図５中の縦軸に示す「圧損上昇割合」は、触媒層やＰＭ捕集層が形成されていない状態の基材の圧損を１とした場合の比率を示している。

図５に示すように、参考例２のように、触媒層が形成された隔壁表面に金属酸化物の層を別途設けると、排ガス浄化用触媒の圧損が基材に比べて２．５倍以上に上昇することが確認できた。そして、参考例３の結果より、かかる圧損の上昇はクエン酸をスラリーに添加することによって一応は低減できるが、依然として高いままであり、製品として使用するには不十分であることが確認された。

これに対して、例１および例２の排ガス浄化用触媒１０では、圧損が基材の約１．５倍程度まで低減していた。このことから、焼成時に熱分解除去される造孔剤をスラリーに添加し、大きな細孔が高い割合で形成されたＰＭ捕集層を形成した場合、基材の隔壁表面に金属酸化物の層を別途設けているにも関わらず、十分なガス透過性を確保して圧損の上昇を抑制できることが分かった。

[0084] ≪ＩＩＩ．ＰＭ捕集性の評価≫

上記作製した排ガス浄化用触媒のうち、例１、例２および参考例１につい

て、車両評価でＰＭ捕集性能を評価した。具体的には、各々の排ガス浄化用触媒を車両（２Ｌガソリンエンジン）の排気経路に設置して、当該車両をＮＥＤＣモードで１２００秒間走行させた。そして、排ガス浄化用触媒の下流側の排出ＰＭ粒子数（個／ｋｍ）を測定し、エンジン直下における排出ＰＭ粒子数に対する割合をＰＭ捕集率（％）として算出した。結果を図６に示す。

図６に示すように、例１および例２の排ガス浄化用触媒では、いずれも９０％を超えるＰＭ捕集率を有していた。かかる結果より、隔壁の表面に多孔質のＰＭ捕集層を形成することによって、当該ＰＭ捕集層においてＰＭを好適に捕集して、排ガス浄化用触媒全体のＰＭ捕集効率を向上できることが分かった。

[0085] また、図７に示すように、例１と参考例１の排ガス浄化用触媒におけるＰＭ排出挙動を調べた結果、例１では、エンジン始動直後（試験開始から１００秒以内）においても、適切にＰＭが捕集されて排出ＰＭ粒子数が少なくなっていた。これは、参考例１のような通常の触媒ではエンジン始動直後に微小なＰＭがすりぬける現象がおこり排出ＰＭ粒子数が多くなるが、大きな細孔が高い割合で形成されているＰＭ捕集層を有する例１のような触媒においては、かかるＰＭ捕集層に微小なＰＭが捕集されて、エンジン始動直後のＰＭのすりぬけが抑えられるためと考えられる。

[0086] 以上の実験の結果より、大きな細孔が高い割合で形成されているＰＭ捕集層を隔壁の表面に設けることによって、圧損の増大が十分に抑制されているとともにＰＭを好適に捕集することができる排ガス浄化用触媒が得られることが確認された。

[0087] ≪ＩＶ．触媒活性の評価≫

次に、上記した排ガス浄化用触媒について、基材の隔壁内部の触媒層における金属触媒の活性について調べた。具体的には、上記した例１および参考例１の排ガス浄化用触媒を車両（２Ｌガソリンエンジン）の排気経路に設置して、当該車両をＮＥＤＣモードで走行させた。そして、排ガス浄化用触媒

の下流側におけるＣＯ、ＨＣ、ＮＯ$_x$の排出量（ｇ／ｋｍ）を測定した。結果を下記の表１に示す。なお、本試験例における炭化水素（ＨＣ）の測定では、排ガス中の総炭化水素量（ＴＨＣ：Ｔｏｔａｌ　Ｈｙｄｒｏｃａｒｂｏｎ）を測定した。

[0088] [表1]

表１

	例１	参考例１
ＣＯ排出量（ｇ／ｋｍ）	０．２３９	０．１７１
ＨＣ排出量（ｇ／ｋｍ）	０．０６２	０．０５４
ＮＯｘ排出量（ｇ／ｋｍ）	０．００８	０．００６

[0089] 表１に示すように、例１の排ガス浄化用触媒は、触媒層の上に別途ＰＭ捕集層を設けているにも関わらず、金属触媒の触媒活性の大きな低下が生じておらず、参考例１と同程度であった。これは、触媒層の上に形成されたＰＭ捕集層のガス透過性が高いため、十分な量の排ガスを触媒層に供給することができたからと考えられる。

[0090] ［第２の試験］

第２の試験では、上記した第１の試験において作製した例１～例２および参考例３の排ガス浄化用触媒のＰＭ捕集層の細孔構造を種々の手段で観察した。

[0091] ≪Ｉ．ＳＥＭ観察≫

上記した試験用の排ガス浄化用触媒のうち、例１、例２および参考例３の排ガス浄化用触媒の断面および表面を電子顕微鏡（ＳＥＭ）で観察し解析した。代表的な観察結果を図８～９に示す。図８は、例１の排ガス浄化用触媒の断面ＳＥＭ観察画像であり、図９は、例１のＰＭ捕集層の表面ＳＥＭ観察画像である。

[0092] 例１および例２の排ガス浄化用触媒では、図８および図９に示すような、２種類の細孔を有する２元細孔構造がＰＭ捕集層に形成されていた。つまり

、例１および例２のＰＭ捕集層では、当該ＰＭ捕集層の骨格部分によって区画される相対的に大きな第１の細孔と、骨格部分の内部に形成されている相対的に小さな第２の細孔とを有していた。また、第２の細孔を詳しく見てみると、図９に示すように、ＰＭ捕集層の骨格部分では、担体として使用した針状の材料が相互に接続しネットワークを形成することで、第１の細孔よりも小さい（１μｍ未満の）細孔が分布していた。なお、図示は省略するが、参考例３では、ＰＭ捕集層に明確な２元細孔構造の形成が認められなかった。これは、ＰＭ捕集層形成用スラリーに適切な造孔剤を使用しなかったためと考えられる。

[0093] ≪ＩＩ．ＳＥＭ観察画像の解析（１）≫

ＰＭ捕集層の断面ＳＥＭ観察画像（倍率６００倍）を用いて、ＰＭ捕集層全体に占める空隙全体の割合（面積％）；空隙率Ｖａ（％）と、ＰＭ捕集層に占める大細孔（円相当径が５μｍよりも大きな細孔）の空隙の割合（面積％）；空隙率Ｖｂ（％）とを算出した。結果を表２に示す。なお、算出方法は既に上述した通りである。

[0094] [表2]

表２

	空隙率Ｖａ（％）	空隙率Ｖｂ（％）	Ｖｂ／Ｖａ（％）
例１	７０．３	６１．６	８７．６
例２	７４	６２．９	８５．０
参考例３	２５．２	０．８７	３．４５

[0095] 表２に示すように、例１および例２では、ＰＭ捕集層の空隙率Ｖａが７０％以上（例えば７０～７５％程度）と高かった。また、大細孔（円相当径が５μｍよりも大きな細孔）の空隙率ＶｂがＰＭ捕集層全体の４５％以上（例えば６０％以上）を占めていた。また、例１および例２では、Ｖａに対するＶｂの比（Ｖｂ／Ｖａ）は、６０％以上（例えば８５％以上）を占めていた。これに対して、参考例３では、ＰＭ捕集層の空隙率Ｖａが２５％程度にとどまっていた。

[0096] ≪ＩＩＩ．ＳＥＭ観察画像の解析（２）≫

ＰＭ捕集層の断面ＳＥＭ観察画像（倍率６００倍）を用いて、ＰＭ捕集層の単位断面積あたりの分割数（個／０．０１ｍｍ^2）と、骨格部分の平均厚み（μｍ）とを算出した。画像処理は、各例につきＮ＝５で行い、得られた値を平均した。結果を表３に示す。なお、算出方法は既に上述した通りである。また、「分割数」は、ＰＭ捕集層の単位断面積（０．０１ｍｍ^2）あたりの個数を示しており、分割数の値が大きいほどＰＭ捕集層内の細孔が連通しているといえる。

[0097] [表3]

表３

	分割数 （個／０．０１ｍｍ^2）	平均厚み （μｍ）
例１	７６．３	１．８０
例２	５６．０	１．６１
参考例３	２．４	３０．２

[0098] 上述のように、例１および例２では、ＰＭ捕集層が２元細孔構造を有し、ＰＭ捕集層内に分散した細孔が互いに連結している。このため、表３に示すように、例１および例２では、任意の断面において骨格部分が分断されており、その分割数が５０～８０個／０．０１ｍｍ^{2}程度と大きかった。また、例１および例２では、骨格部分の平均厚みも、４μｍ以下（例えば２μｍ以下）に抑えられていた。これに対して、２元細孔構造が認められなかった参考例３では、骨格部分に分割している箇所が殆ど無く、分割数が２程度と少なく、骨格部分の平均厚みが３０μｍを超えていた。

[0099] ≪ＩＶ．ＳＥＭ観察画像の解析（３）≫

ＰＭ捕集層の骨格部分の表面ＳＥＭ観察画像を用いて、骨格部分の表面開口率（面積%）と細孔径（μｍ）を算出した。結果を表４に示す。なお、算出方法は既に上述した通りである。また、表４中の「P_5」は小細孔側から累積５％に相当する細孔径を、「P_{95}」は、小細孔側からの累積９５％に相当する細孔径を、それぞれ表している。

[0100]

[表4]

表４

	表面開口率（%）	細孔径P_5（μm）	細孔径P_{95}（μm）
例１	２７．７	０．０５５９	３．２８
例２	３４．７	０．０５５８	２．３５
参考例３	３１．５	０．０３２６	１．３１

[0101] 表４に示すように、例１～例２および参考例３では、骨格部分の表面開口率が２５～５５％の範囲内であった。また、骨格部分の細孔径についても、０．０２～４μｍ程度の範囲にあった。

[0102] ≪Ｖ．水銀ポロシメータの測定≫

上記作製した排ガス浄化用触媒について、水銀ポロシメータで細孔分布を測定し、ＰＭ捕集層と基材の細孔容積との差分から、ＰＭ捕集層の細孔容積を算出した。ここでは、細孔径１μｍ以上１０μｍ未満における細孔容積の差分を、「第１の細孔ピークの細孔容積Ｖ１」、細孔径０．５μｍ以上１μｍ未満における細孔容積の差分を、「第２の細孔ピークの細孔容積Ｖ２」とした。結果を表５に示す。

[0103] [表5]

表５

	第１の細孔ピークＶ１	第２の細孔ピークＶ２	容積比（Ｖ１／Ｖ２）
例１	０．０８０３	０．０１１５	７．０
例２	０．０７８２	０．０１３４	５．８
参考例３	０．０２４５	０．０１１４	２．１

[0104] 表５に示すように、例１および例２は、参考例３に比べて、相対的に第１の細孔ピークの細孔容積Ｖ１が大きく、第２の細孔ピークの細孔容積Ｖ２に対する第１の細孔ピークの細孔容積Ｖ１の比（Ｖ１／Ｖ２）も４以上（例えば５以上）と高かった。一方、参考例３ではＶ１／Ｖ２が２程度であった。

[0105] 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

[0106] 本発明によれば、圧損の増大を抑制するとともにＰＭを好適に捕集できる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に配置され、該内燃機関から排出される排ガス中の粒子状物質を捕集する排ガス浄化用触媒であって、

多孔質の隔壁を有する基材と、該基材の隔壁内部に形成された触媒層と、前記基材の隔壁上に設けられた多孔質のＰＭ捕集層と、を備え、

前記触媒層は担体と金属触媒とを含み、

前記ＰＭ捕集層は、金属酸化物を含み、断面の電子顕微鏡観察画像において、前記ＰＭ捕集層を１００％としたときに、円相当径が５μｍよりも大きな大細孔が４５％以上を占めている、排ガス浄化用触媒。

[請求項2] 前記ＰＭ捕集層の断面の電子顕微鏡観察画像において、細孔全体を１００％としたときに、前記大細孔が６０％以上を占めている、請求項１に記載の排ガス浄化用触媒。

[請求項3] 前記ＰＭ捕集層の断面の電子顕微鏡観察画像において、前記ＰＭ捕集層の空隙率が７０％以上である、請求項１または請求項２に記載の排ガス浄化用触媒。

[請求項4] 前記ＰＭ捕集層は、細孔径が１μｍ以上１０μｍ未満である第１の細孔と、細孔径が０．５μｍ以上１μｍ未満である第２の細孔と、を有する多元細孔構造である、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] 水銀ポロシメータの細孔分布測定において、前記第１の細孔の細孔容積が、前記第２の細孔の細孔容積の４倍以上である、請求項４に記載の排ガス浄化用触媒。

[請求項6] 前記ＰＭ捕集層の骨格部分の表面の電子顕微鏡観察画像において、表面開口率が２５％以上である、請求項１～５のいずれか一項に記載の排ガス浄化用触媒。

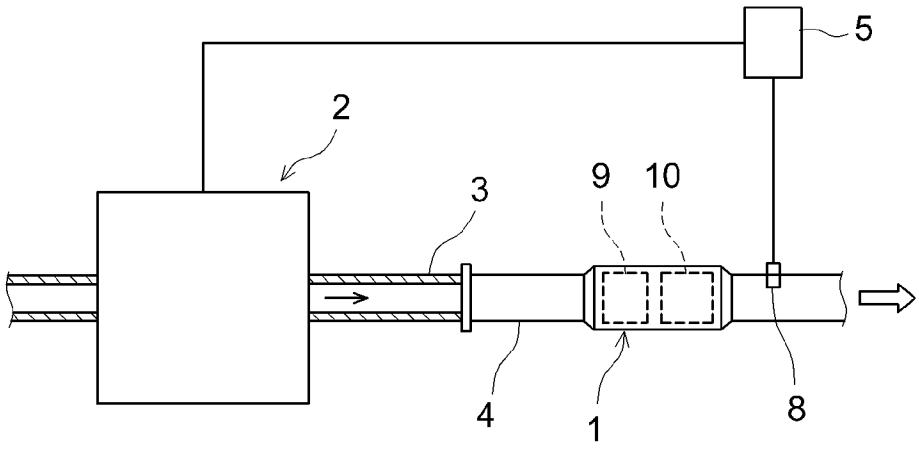
[請求項7] 前記ＰＭ捕集層の骨格部分の表面の電子顕微鏡観察画像において、

小細孔側から累積５％に相当する細孔径P_5と小細孔側からの累積９５％に相当する細孔径P_{95}とがいずれも０．０２μｍ以上４μｍ以下である、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ＰＭ捕集層は、前記隔壁の延伸方向の全長を１００％としたときに、前記排ガス流入側の端部から前記隔壁の前記延伸方向に沿って９０％以上の長さで設けられている、請求項１～７のいずれか一項に記載の排ガス浄化用触媒。

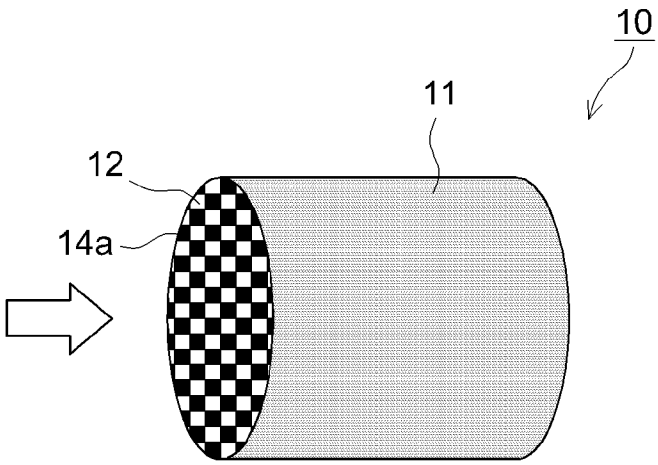
[図1]

FIG.1



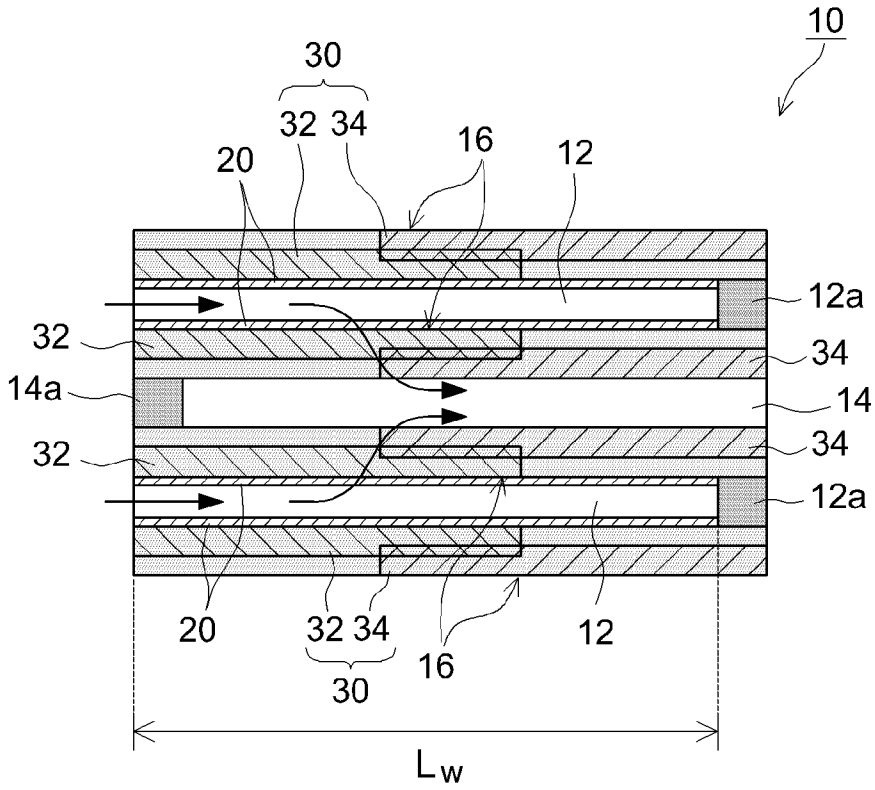
[図2]

FIG.2



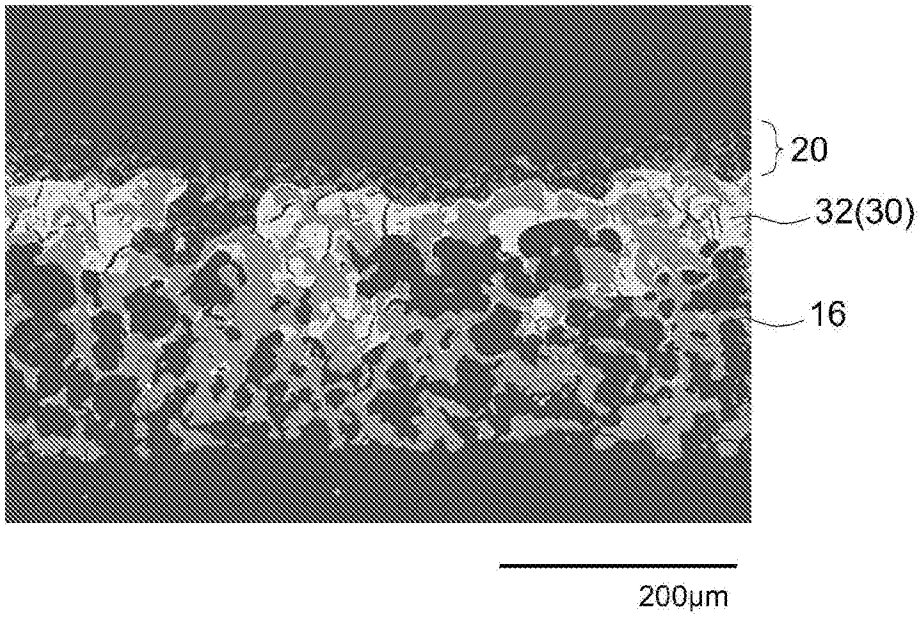
[図3]

FIG.3



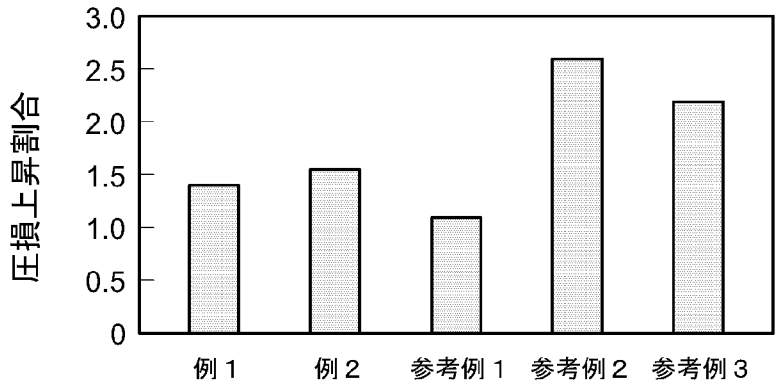
[図4]

FIG.4



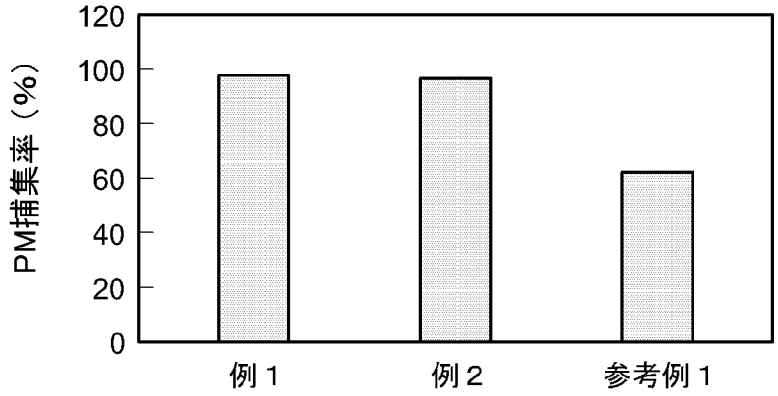
[図5]

FIG.5



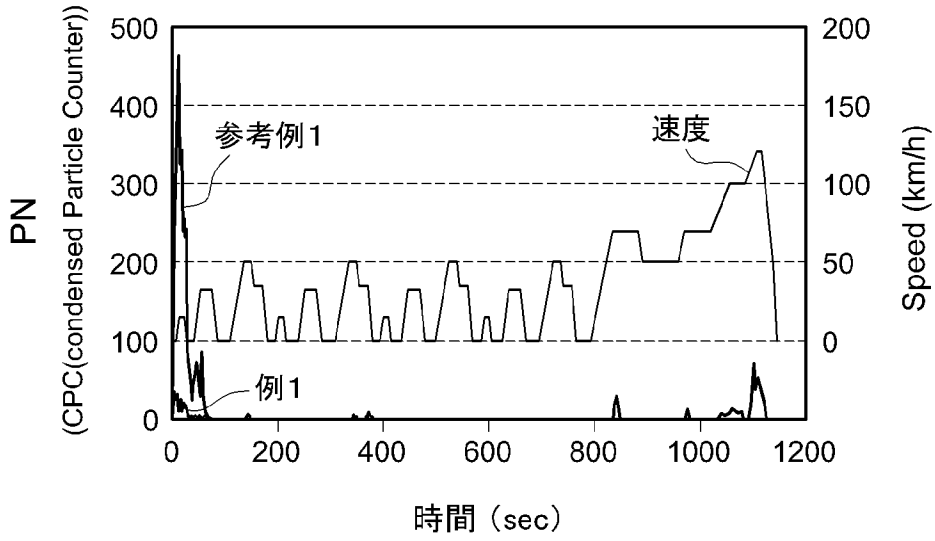
[図6]

FIG.6



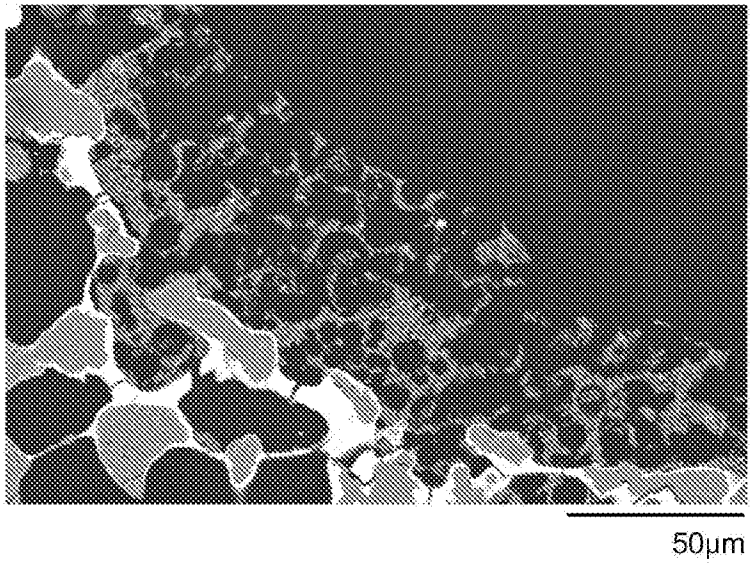
[図7]

FIG.7



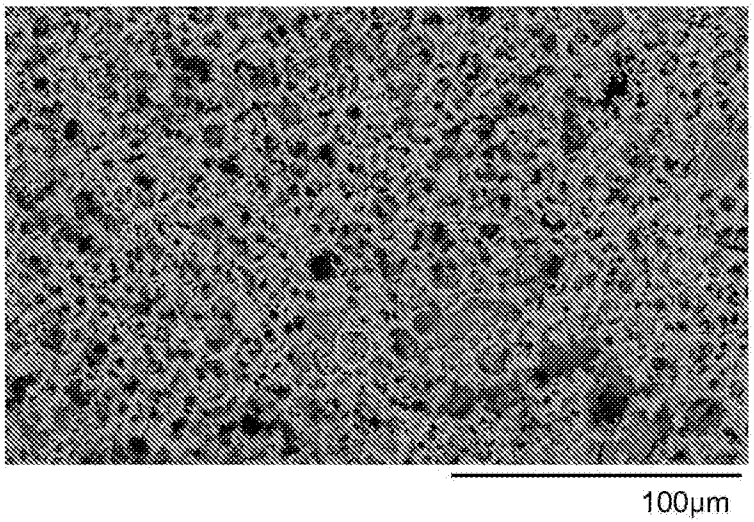
[図8]

FIG.8



[図9]

FIG.9



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2018/010816

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl. B01J23/63(2006.01)i, B01D53/94(2006.01)i, B01J35/04(2006.01)i, F01N3/022(2006.01)i, F01N3/035(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)
Int.Cl. B01J23/63, B01D53/94, B01J35/04, F01N3/022, F01N3/035

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

Published examined utility model applications of Japan	1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2018
Registered utility model specifications of Japan	1996-2018
Published registered utility model applications of Japan	1994-2018

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2012-075989 A (NGK INSULATORS, LTD.) 19 April 2012, claims, paragraphs [0001]-[0008], [0057]-[0058], example 17, table 1 (Family: none)	1-8
Y	WO 2011/125772 A1 (NGK INSULATORS, LTD.) 13 October 2011, claims, paragraphs [0001]-[0007], [0031] & EP 2554236 A1, claims, paragraphs [0001]-[0007], [0031]	1-8

☒ 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	Date of mailing of the international search report
10 April 2018 (10.04.2018)	24 April 2018 (24.04.2018)

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2018/010816

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2016-175045 A (NGK INSULATORS, LTD.) 06 October 2016, paragraphs [0001]-[0011], [0062]-[0063] & US 2016/0271549 A1, paragraphs [0001]-[0016], [0076]-[0077] & EP 3070066 A1	6
A	JP 2011-98337 A (IBIDEN CO., LTD.) 19 May 2011, entire text (Family: none)	1-8
A	JP 2014-198654 A (NGK INSULATORS, LTD.) 23 October 2014, entire text (Family: none)	1-8

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１８／０１０８１６

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　B01J23/63(2006.01)i, B01D53/94(2006.01)i, B01J35/04(2006.01)i, F01N3/022(2006.01)i, F01N3/035(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.　B01J23/63, B01D53/94, B01J35/04, F01N3/022, F01N3/035

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　　１９７１－２０１８年
日本国実用新案登録公報　　１９９６－２０１８年
日本国登録実用新案公報　　１９９４－２０１８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）

DWPI (Derwent Innovation)

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
Y	JP 2012-075989 A（日本碍子株式会社）2012.04.19, 特許請求の範囲, 0001-0008, 0057-0058, 実施例17, 表1（ファミリーなし）	1-8
Y	WO 2011/125772 A1（日本碍子株式会社）2011.10.13, 特許請求の範囲, 段落0001-0007, 0031 & EP 2554236 A1, claims, paragraphs0001-0007, 0031	1-8

☑　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	国際調査報告の発送日
１０．０４．２０１８	２４．０４．２０１８

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）
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）　４Ｇ　３４４２
岡田　隆介
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
Y	JP 2016-175045 A (日本碍子株式会社) 2016.10.06, 段落 0001-0011, 0062-0063 & US 2016/0271549 A1, paragraphs0001-0016, 0076-0077 & EP 3070066 A1	6
A	JP 2011-98337 A (イビデン株式会社) 2011.05.19, 全文 (ファミリーなし)	1-8
A	JP 2014-198654 A (日本碍子株式会社) 2014.10.23, 全文 (ファミリーなし)	1-8