

(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7月5日(05.07.2018)



(10) 国際公開番号

WO 2018/123286 A1

- (51) 国際特許分類:
B01J 35/04 (2006.01) *B01J 23/63* (2006.01)
B01D 53/94 (2006.01) *F01N 3/28* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2017/040362
- (22) 国際出願日: 2017年11月9日(09.11.2017)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2016-254309 2016年12月27日(27.12.2016) JP
- (71) 出願人: 株式会社キャタラー (CATALER CORPORATION) [JP/JP]; 〒4371492 静岡県掛川市千浜7800番地 Shizuoka (JP).
- (72) 発明者: 猪田 悟 (INODA, Satoru); 〒4371492 静岡県掛川市千浜7800番地 株式会社キャ

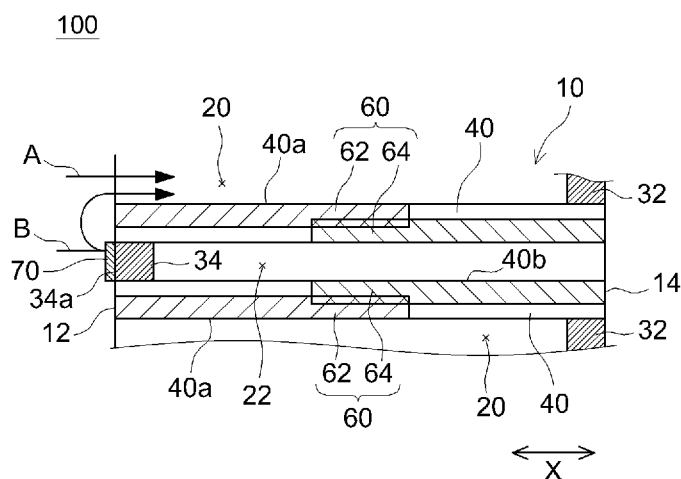
タラー内 Shizuoka (JP). 野村 泰隆 (NOMURA, Yasutaka); 〒4371492 静岡県掛川市千浜7800番地 株式会社キャタラー内 Shizuoka (JP). 尾上 亮太 (ONOE, Ryota); 〒4371492 静岡県掛川市千浜7800番地 株式会社キャタラー内 Shizuoka (JP). 星野 将 (HOSHINO, Sho); 〒4371492 静岡県掛川市千浜7800番地 株式会社キャタラー内 Shizuoka (JP). 栗山 純実 (KURIYAMA, Junji); 〒4371492 静岡県掛川市千浜7800番地 株式会社キャタラー内 Shizuoka (JP).

(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).

(54) Title: EXHAUST GAS PURIFICATION CATALYST

(54) 発明の名称: 排ガス浄化用触媒

FIG.3



(57) **Abstract:** Disclosed is a wall-flow type exhaust gas purification catalyst 100 which is disposed in an exhaust pipe of an internal combustion engine and which purifies exhaust gas discharged from the internal combustion engine. This exhaust gas purification catalyst 100 is provided with: a base material 10, of a wall-flow structure, which has an entrance-side cell 20 having an exhaust gas outflow-side end portion 14 that is sealed with an exit-side sealing member 32, has an exit-side cell 22 having an exhaust gas inflow-side end portion 12 that is sealed with an entrance-side sealing member 34, and has a porous partition wall 40; and an internal catalyst layer 60 which is formed in the partition wall 40 inside the base material 10. The exhaust gas purification catalyst 100 disclosed herein is characterized in that an end portion catalyst layer 70 is formed at least at an exhaust gas inflow-side end face 34a of the entrance-side sealing member 34.

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

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

添付公開書類:

一 国際調査報告(条約第21条(3))

(57) 要約: ここで開示される排ガス浄化用触媒 100 は、内燃機関の排気管に配置され、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る。かかる排ガス浄化用触媒 100 は、排ガス流出側の端部 14 が出側封止部材 32 で封止されている入側セル 20、及び、排ガス流入側の端部 12 が入側封止部材 34 で封止されている出側セル 22、並びに、多孔質な隔壁 40 を有するウォールフロー構造の基材 10 と、基材 10 内部の隔壁 40 に形成された内部触媒層 60 とを備えている。そして、ここで開示される排ガス浄化用触媒 100 は、少なくとも入側封止部材 34 の排ガス流入側の端面 34a に端部触媒層 70 が形成されていることを特徴とする。

明 細 書

発明の名称：排ガス浄化用触媒

技術分野

[0001] 本発明は内燃機関の排気管に設けられる排ガス浄化用触媒に関する。詳しくは、ウォールフロー構造の基材を備えた排ガス浄化用触媒に関する。

なお、本国際出願は2016年12月27日に出願された日本国特許出願第2016-254309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）や、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ており、これらの有害成分を効率よく除去するために、触媒金属が担体に担持された触媒体を含む触媒層を備えた排ガス浄化用触媒が従来から利用されている。かかる排ガス浄化用触媒の触媒層は、一般に複数の流路（セル）を有したハニカム構造の基材の内部に形成されている。

[0003] かかる排ガス浄化用触媒の基材の一例として、多孔質の隔壁を有しており、該多孔質の記載に排ガスを透過させるウォールフロー構造の基材が用いられる（例えば、特許文献1、2）。図1に示すように、かかるウォールフロー構造の基材10は、排ガス流入側の端部12のみが開口した入側セル20と、排ガス流出側の端部14のみが開口した出側セル22と、これらのセル20、22を仕切る多孔質の隔壁40とを有しており、上記した触媒体を含む触媒層（図示省略）は基材10の内部の隔壁40に形成される。

かかるウォールフロー構造の基材10を備えた排ガス浄化用触媒（以下、「ウォールフロー型の排ガス浄化用触媒」ともいう）では、図1中の矢印Aに示すように、入側セル20に排ガスが流入し、当該排ガスが多孔質の隔壁40を通過する。このときに、基材10内部の隔壁40に形成された触媒層

と排ガスとが接触することによって排ガス中の有害成分が除去される。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開2009-82915号公報

特許文献2：特開2007-185571号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] ところで、近年、車両等に対する排ガス規制が更に強化される傾向にあり、当該排ガス規制に対応するために、上記したウォールフロー型の排ガス浄化用触媒において、排ガス中の有害成分を除去する能力（排ガス浄化能力）を向上させることが求められている。

本発明は、かかる要望を鑑みてなされたものであり、従来よりも高い排ガス浄化能力を有するウォールフロー型の排ガス浄化用触媒を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0006] 上記目的を実現するべく、本発明によって以下の構成の排ガス浄化用触媒が提供される。

[0007] ここで開示される排ガス浄化用触媒は、内燃機関の排気管に配置され、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る。

かかるウォールフロー型の排ガス浄化用触媒は、排ガス流入側の端部が開口するとともに排ガス流出側の端部が出側封止部材で封止されている入側セル、及び、該入側セルに隣接し排ガス流出側の端部が開口するとともに排ガス流入側の端部が入側封止部材で封止されている出側セル、並びに、入側セルと出側セルとを仕切る多孔質な隔壁を有するウォールフロー構造の基材と、基材内部の隔壁に形成された内部触媒層であって、酸化及び／又は還元触媒として機能する物質からなる触媒体を含む内部触媒層とを備えている。

そして、ここで開示される排ガス浄化用触媒は、少なくとも入側封止部材の排ガス流入側の端面に上記した物質からなる触媒体を含む端部触媒層が形成されていることを特徴とする。

[0008] 本発明者は、高い排ガス浄化能力を有した排ガス浄化用触媒を提供するために、排ガスと触媒層とを効率よく接触させることができるような構造を開発することを考えた。

そして、かかる構造の排ガス浄化用触媒を開発するに際して、先ず、ウォールフロー構造の基材において、排ガスがどのような流路を経て触媒層と接触しているのかについて検討した。かかる検討の結果、図1に示すようなウォールフロー構造の基材10の場合、入側セル20内に直接流入する排ガス（図1中の矢印A参照）だけでなく、矢印Bに示すように、入側封止部材34に衝突した後に入側セル20に流入する排ガスが存在していることが分かった。

本発明者は、かかる知見に基づいて、基材10の入側封止部材34の排ガス流入側の端面34aに触媒層（端部触媒層）を形成することによって、かかる入側封止部材34の端面34aに衝突する排ガスを端部触媒層に接触させて浄化することができると考えた。そして、種々の実験を行った結果、かかる端部触媒層が形成された排ガス浄化用触媒は、従来よりも高い排ガス浄化能力を有していることを確認し、本発明を完成させるに至った。

[0009] すなわち、ここで開示される排ガス浄化用触媒は、少なくとも入側封止部材の排ガス流入側の端面に端部触媒層が形成されており、排ガス浄化用触媒に供給された排ガスの一部を入側セルに流入する前に浄化することができるため、従来よりも高い排ガス浄化能力を発揮することができる。

[0010] ここで開示される排ガス浄化用触媒の好ましい一態様では、入側封止部材の排ガス流入側の端面に続いて、隔壁の排ガス流入側の端部にも形成されていることを特徴とする。

本発明者は、上記した端部触媒層が形成された排ガス浄化用触媒の排ガス浄化能力をさらに向上させるために、かかる触媒に供給される排ガスの流路

について再度検討した。

かかる検討の結果、ウォールフロー型の排ガス浄化用触媒では、図 1 中の矢印 C に示すように、排ガス流入側の端部 12 から隔壁 40 の内部に入り込んだ後に出側セル 22 へ流出するような排ガスが存在していることが分かった。かかる矢印 C に示す流路を経た排ガスは、入側セル 20 内に流入せずに排ガス浄化用触媒の外部に排出されるため、適切に有害成分が除去されない可能性がある。

本発明者は、このような排ガス流入側の端部 12 から隔壁 40 の内部に入り込む排ガスを適切に浄化するために種々の検討を行い、上記した端部触媒層を、入側封止部材 34 の端面 34a だけでなく、隔壁 40 の排ガス流側の端部 12 にも形成することを考え、本態様の排ガス浄化用触媒に思い至った。

[0011] ここで開示される排ガス浄化用触媒の好ましい一態様では、触媒体が、Pd、Pt、Rh から選択される少なくとも一種以上の金属元素を含むことを特徴とする。

ここで開示される排ガス浄化用触媒は、浄化対象とする有害成分の種類に応じて、触媒体の種類を適宜変更することができる。例えば、上記したように、パラジウム (Pd)、白金 (Pt)、ロジウム (Rh) を少なくとも一種以上を含む触媒体を用いることによって、排ガス中の有害成分 (PM、HC、CO、NO_x) のうち、HC、CO、NO_x を浄化する三元触媒を構築することができる。

[0012] ここで開示される排ガス浄化用触媒の好ましい一態様では、触媒体が、Cu、Fe から選択される少なくとも一種以上の金属元素がゼオライトに担持された遷移金属イオン交換ゼオライトであることを特徴とする。

上記したように、ここで開示される排ガス浄化用触媒の触媒体は、浄化対象とする有害成分の種類に応じて、触媒体の種類を適宜変更することができ、三元触媒以外の触媒体を用いることもできる。かかる触媒体の他の例としては SCR 触媒が挙げられる。この SCR 触媒は、遷移金属がゼオライトに

担持された遷移金属イオン交換ゼオライトを有しており、排ガスに供給された還元剤（尿素等）と、排ガス中の NO_x とを反応させることによって当該 NO_x を選択的に浄化することができる。

[0013] ここで開示される排ガス浄化用触媒の好ましい一態様では、内部触媒層および端部触媒層に含まれる触媒体の合計量を $100\text{ wt}\%$ としたときの端部触媒層に含まれる触媒体の重量比が $0.06\text{ wt}\%\sim 3\text{ wt}\%$ であることを特徴とする。

端部触媒層に含まれる触媒体の重量は、内部触媒層の触媒の重量、浄化対象とする有害成分の濃度、排ガスの流量などを考慮して適宜調整することが好ましい。例えば、上記した態様のように、内部触媒層および端部触媒層に含まれる触媒体の合計量を $100\text{ wt}\%$ とした場合には、端部触媒層における触媒体の重量を $0.06\text{ wt}\%\sim 3\text{ wt}\%$ 程度にすることが好ましい。これによって、端部触媒層と接触した排ガスを適切に浄化して十分に高い排ガス浄化能力を発揮させることができる。

[0014] ここで開示される排ガス浄化用触媒の好ましい一態様では、基材の体積 1 L 当たりの内部触媒層および端部触媒層に含まれる触媒体の合計量が 10 g 以上 150 g 以下であることを特徴とする。

ここで開示される排ガス浄化用触媒は、排ガス中の有害成分の濃度や基材の容積（入側セルと出側セルの体積の総量）や製造コストなどを考慮して、触媒全体における触媒体の合計量を調節することが好ましい。例えば、基材の体積 1 L 当たりの内部触媒層と端部触媒層に含まれる触媒体の合計量は 10 g 以上 150 g 以下とすることが好ましい。

図面の簡単な説明

[0015] [図1]図1は、ウォールフロー構造の基材の断面構造を模式的に示す図である。

[図2]図2は、本発明の一実施形態に係る排ガス浄化用触媒を模式的に示す斜視図である。

[図3]図3は、本発明の一実施形態に係る排ガス浄化用触媒を模式的に示す断

面図である。

[図4]図4は、本発明の他の実施形態に係る排ガス浄化用触媒を模式的に示す断面図である。

[図5]図5は、本発明の他の実施形態に係る排ガス浄化用触媒を模式的に示す断面図である。

[図6]図6は、本発明の他の実施形態に係る排ガス浄化用触媒を模式的に示す断面図である。

発明を実施するための形態

[0016] 以下、図面を参照しつつ本発明の好適な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。また、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。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。

[0017] 1. 本実施形態に係る排ガス浄化用触媒

以下、本実施形態に係る排ガス浄化用触媒について具体的に説明する。図2は本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。本実施形態に係る排ガス浄化用触媒100は、図2に示すように、外形が円筒形のハニカム構造体である基材10と、該基材10に形成される触媒層（図示省略）とを備えている。なお、基材10の外形は、図2のような円筒形に限られず、楕円筒形、多角筒形などであってもよい。

[0018] (1) 基材

本実施形態に係る排ガス浄化用触媒100には、従来の排ガス浄化用触媒と同様に、図1に示すようなウォールフロー構造の基材10が用いられている。

上記したように、かかるウォールフロー構造の基材10は、入側セル20

と出側セル２２と隔壁４０とを備えている。

入側セル２０は、排ガス浄化用触媒１００に供給された排ガスが流入するガス流路であり、排ガス流入側の端部１２が開口するとともに、排ガス流出側の端部１４が出側封止部材３２によって封止されている。また、出側セル２２は、排ガスを排ガス浄化用触媒１００の外部に排出するためのガス流路であり、排ガス流出側の端部１４が開口するとともに、排ガス流入側の端部１２が入側封止部材３４によって封止されている。

そして、ウォールフロー構造の基材１０では、上記した入側セル２０と出側セル２２とが隣接して形成されており、かかる隣接した入側セル２０と出側セル２２とが多孔質の隔壁４０によって仕切られている。

[0019] かかる基材１０の材料には、一般的な排ガス浄化用触媒の基材に用いられ得る種々の材料を用いることができる。かかる基材１０の材料の好適例としては、コーージェライト、炭化ケイ素（SiC）、チタン酸アルミニウムなどのセラミックス、或いはステンレス鋼などの合金が挙げられる。これらの材料は高い耐熱性を有しているため、高負荷条件で内燃機関を運転して排ガス浄化用触媒が高温環境（例えば４００℃以上）に曝された場合でも、かかる温度上昇によって基材１０が破損することを防止できる。

[0020] なお、基材１０の具体的な寸法等は、内燃機関の排気管の寸法や排ガス中の有害成分の濃度などを考慮して適宜調節することが好ましい。例えば、基材１０の容積（入側セル２０と出側セル２２の体積の総量）は、０．１Ｌ～５Ｌ（好ましくは０．５Ｌ～３Ｌ、例えば１Ｌ）に設定することが好ましく、筒軸方向Ｘにおける基材１０の全長は、１０ｍｍ～５００ｍｍ（例えば５０ｍｍ～３００ｍｍ）の範囲内に設定することが好ましい。また、各々の隔壁４０の厚みは、基材１０の耐久性と通気性の観点から、０．０５ｍｍ以上２ｍｍ以下の範囲内に設定されていることが好ましい。

[0021] （２）触媒層

図３は本実施形態に係る排ガス浄化用触媒を模式的に示す断面図である。図３に示すように、本実施形態に係る排ガス浄化用触媒１００は、内部触媒

層 6 0 と端部触媒層 7 0 の 2 種類の触媒層を備えている。

[0022] 内部触媒層 6 0 と端部触媒層 7 0 の各々には、排ガス中の有害成分に対して酸化触媒（及び／又は還元触媒）として機能する物質からなる触媒体が含まれている。かかる触媒体は、触媒作用の主体となる触媒金属と、該触媒金属を担持する担体とから構成される。

本実施形態に係る排ガス浄化用触媒 1 0 0 において、触媒体の種類は特に限定されず、浄化対象とする有害成分の種類に応じて適宜変更することができる。

例えば、本実施形態に係る排ガス浄化用触媒 1 0 0 を C O、H C の酸化と N O x の還元とを行う三元触媒として使用する場合には、パラジウム（P d）、白金（P t）、ロジウム（R h）から選択される少なくとも一種以上の元素を触媒金属として含む触媒体を用いることが好ましい。また、これらの白金族元素（P G M）を含む触媒金属を用いる場合には、当該 P G M を担持する担体として、例えば、アルミナ添加セリアージルコニア複合酸化物（A l₂O₃／Z r O₂－C e O₂複合体）を用いることが好ましい。

また、本実施形態に係る排ガス浄化用触媒 1 0 0 を、排ガス中の N O x を選択的に浄化する S C R 触媒として使用する場合には、内部触媒層 6 0 と端部触媒層 7 0 に含まれる触媒体として、ゼオライトに銅（C u）や鉄（F e）などの遷移金属を担持させた遷移金属イオン交換ゼオライトを用いることが好ましい。

[0023] なお、内部触媒層 6 0 と端部触媒層 7 0 には、同じ種類の触媒体が含まれていてもよいし、異なる種類の触媒体が含まれていてもよい。また、詳しくは後述するが、本実施形態に係る排ガス浄化用触媒 1 0 0 の内部触媒層 6 0 は、入側触媒層 6 2 と出側触媒層 6 4 の 2 種類の触媒層から構成されているが、このように内部触媒層 6 0 が複数の触媒層から構成されている場合についても同様に、各々の触媒層に含まれる触媒体を同じ種類の触媒体にしてもよいし、異なる種類の触媒体にしてもよい。

[0024] また、内部触媒層 6 0 と端部触媒層 7 0 に含まれる触媒体の合計量は、排

ガス中の有害成分の濃度や基材の容積や製造コスト等を考慮して、適宜調節することが好ましい。例えば、基材 10 の体積 1 L 当たりの内部触媒層 60 と端部触媒層 70 に含まれる触媒体の合計量を 10 g 以上 150 g 以下（より好ましくは 50 g 以上 150 g 以下、例えば 100 g）とすることが好ましい。

[0025] 次に、内部触媒層 60 と端部触媒層 70 の各々の構造について具体的に説明する。

[0026] (a) 内部触媒層

上記したように、内部触媒層 60 は基材 10 内部の隔壁 40 に形成されている。本実施形態における内部触媒層 60 は、入側触媒層 62 と出側触媒層 64 とから構成されている。

内部触媒層 60 の入側触媒層 62 は、入側セル 20 に接する隔壁 40 の表面 40 a から隔壁 40 の内方に所定の厚みで形成され、かつ、排ガス流入側の端部 12 から筒軸方向 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 64 は、出側セル 22 に接する隔壁 40 の表面 40 b から隔壁 40 の内方に所定の厚みで形成され、かつ、排ガス流出側の端部 14 から筒軸方向 X に沿って所定の長さで形成されている。

本実施形態のように、入側触媒層 62 と出側触媒層 64 からなる二層構造の内部触媒層 60 を形成した場合には、供給される排ガスの流量などを考慮して各々の触媒層 62、64 の寸法（長さおよび厚み）を調節することができる。これによって、排ガスを内部触媒層 60 に効率よく接触させることができるようになるため、排ガス浄化能力を向上させることができる。

[0027] (b) 端部触媒層

本実施形態に係る排ガス浄化用触媒 100 では、基材 10 の排ガス流入側の端部 12 に端部触媒層 70 が形成されている。具体的には、本実施形態における端部触媒層 70 は、基材 10 の排ガス流入側の端部 12 のうち、入側封止部材 34 の排ガス流入側の端面 34 a を覆うように形成されている。これによって、図中の矢印 B に示すように流れる排ガスを、入側セル 20 に流

入する前に浄化することができるため、排ガス浄化用触媒 100 全体の排ガス浄化能力を向上させることができる。

[0028] 具体的には、上記したように、ウォールフロー構造の排ガス浄化用触媒 100 では、入側セル 20 に直接流入する排ガス（矢印 A 参照）だけでなく、矢印 B に示すような入側封止部材 34 に衝突した後に入側セル 20 内に流入するような排ガスも生じ得る。

本実施形態に係る排ガス浄化用触媒 100 では、かかる矢印 B で示される排ガスが衝突する入側封止部材 34 の排ガス流入側の端面 34 a を覆うように端部触媒層 70 が形成されているため、当該矢印 B の排ガスを入側セル 20 に流入する前に浄化することができる。このように、本実施形態に係る排ガス浄化用触媒 100 によれば、排ガスと触媒層とを従来よりも効率よく接触させて高い排ガス浄化能力を発揮することができる。

[0029] なお、端部触媒層 70 に含まれる触媒体の重量は、内部触媒層 60 の触媒体の重量、浄化対象とする有害成分の種類、該有害成分の濃度、排ガスの流量などを考慮して適宜調整することが好ましい。例えば、内部触媒層 60 および端部触媒層 70 に含まれる触媒体の合計量を 100 wt % としたとき、端部触媒層 70 に含まれる触媒体の重量は 0.06 wt % ~ 3 wt % 程度にすることが好ましく、0.1 wt % ~ 3 wt % にすることがより好ましい。これによって、十分に高い排ガス浄化能力を発揮させることができる。

[0030] 2. 他の実施形態に係る排ガス浄化用触媒

以上、本発明の一実施形態に係る排ガス浄化用触媒について説明したが、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ず、種々の構造を変更することができる。以下、本発明の他の実施形態に係る排ガス浄化用触媒について説明する。

[0031] (1) 端部触媒層を形成する領域

上記した実施形態に係る排ガス浄化用触媒 100 では、入側封止部材 34 の排ガス流入側の端面 34 a のみに端部触媒層 70 が形成されている。しかし、端部触媒層 70 は、少なくとも入側封止部材 34 の排ガス流入側の端面

34aに形成されていればよく、当該入側封止部材34の端面34a以外の領域に形成されていてもよい。

[0032] 例えば、図4に示す排ガス浄化用触媒100のように、入側封止部材34の排ガス流入側の端面34aに続いて、隔壁40の排ガス流入側の端部12にも端部触媒層70が形成されていると好ましい。これによって、排ガス浄化用触媒100の排ガス浄化能力をさらに向上させることができる。

具体的には、図1に示すようなウォールフロー構造の基材10を用いた場合、矢印Cに示すように、排ガス流入側の端部12から多孔質の隔壁40の内部に流入する排ガスが生じることがある。かかる端部から隔壁40内部に流入した排ガスは、触媒層（内部触媒層）と接触しない可能性があるため、排ガス浄化能力を低下させる要因となり得る。

これに対して、図4に示す排ガス浄化用触媒100では、隔壁40の排ガス流入側の端部12にも端部触媒層70が形成されているため、矢印Cのような端部から隔壁40の内部に流入する排ガスを浄化することができる。このため、図4に示す排ガス浄化用触媒100によれば、触媒層と接触せずに排ガス浄化用触媒の外部に排出される排ガスが生じることを防止し、より高い排ガス浄化能力を発揮させることができる。

なお、隔壁40の排ガス流入側の端部12に形成される端部触媒層70は、図4に示すように、当該隔壁40の端面だけでなく、隔壁40の内部に形成されていてもよい。

[0033] (2) 内部触媒層の他の形態

また、図3に示す実施形態に係る排ガス浄化用触媒100は、入側触媒層62と出側触媒層64とから構成された内部触媒層60を備えているが、かかる内部触媒層60の構造は特に限定されない。例えば、図5に示すように隔壁40の内部全体に均質に内部触媒層60が形成されていてもよいし、図6に示すように入側セル20に接する隔壁40の表面40aを覆うように内部触媒層60が形成されていてもよい。

なお、図6に示すような隔壁40の表面40aに内部触媒層60が形成さ

れている排ガス浄化用触媒 100 の場合には、排ガス流入側の端部 12 から隔壁 40 内部に流入する排ガス（矢印 C 参照）が内部触媒層 60 に接触せずに排ガス浄化用触媒 100 の外部に排出される可能性が高まる虞がある。このため、隔壁 40 の表面 40a に内部触媒層 60 を形成する場合には、図 6 に示すように、端部触媒層 70 を入側封止部材 34 の排ガス流入側の端面 34a と、隔壁 40 の排ガス流入側の端部 12 の両方に形成する方が好ましい。

[0034] 3. 製造方法

次に、上記した図 3 に示す排ガス浄化用触媒 100 を製造する方法の一例を説明する。なお、以下の説明は、ここで開示される排ガス浄化用触媒を限定することを意図するものではない。

[0035] ここでは、まず、各々の触媒層の前駆体である原料スラリーを調製する。具体的には、必須成分である触媒体（触媒金属および担体）と、その他の任意成分（例えば助触媒、増粘剤など）とを水系溶媒（例えばイオン交換水）に分散させることによって原料スラリーを調製する。

[0036] 次に、図 1 および図 3 に示すようなウォールフロー構造の基材 10 を用意し、該基材 10 内部の隔壁 40 に内部触媒層 60 を形成する。

具体的には、上記した原料スラリーを、基材 10 の排ガス流入側の端部 12 から入側セル 20 内に導入し、多孔質の隔壁 40 の内部に浸透させる。ついで、基材 10 を所定の温度で加熱して乾燥および焼成することによって、隔壁 40 の内部に入側触媒層 62 を形成する。なお、原料スラリーを基材 10 の入側セル 20 内に導入する方法としては、例えばエアブローなどを用いる事ができる。

そして、上記した入側触媒層 62 と同じ手順で出側触媒層 64 を形成する。すなわち、調製した原料スラリーを排ガス流出側の端部 14 から出側セル 22 内に導入した後、基材 10 を乾燥および焼成することによって隔壁 40 の内部に出側触媒層 64 を形成する。

以上の工程によって、基材 10 内部の隔壁 40 に入側触媒層 62 と出側触

媒層 6 4 とからなる内部触媒層 6 0 が形成される。

[0037] 次に、基材 1 0 の排ガス流入側の端部 1 2 のうち、少なくとも入側封止部材 3 4 の排ガス流入側の端面 3 4 a を覆うように端部触媒層 7 0 を形成する。

具体的には、先ず、上記した内部触媒層 6 0 と同様の手順で調製した原料スラリーを、少なくとも入側封止部材 3 4 の排ガス流入側の端面 3 4 a を覆うように塗布する。そして、原料スラリーが塗布された基材を、所定の温度で乾燥および焼成することによって、入側封止部材 3 4 の排ガス流入側の端面 3 4 a に端部触媒層 7 0 が形成された排ガス浄化用触媒 1 0 0 を得ることができる。

[0038] [試験例]

次に、本発明に関する試験例を説明するが、以下の説明は本発明を限定することを意図したものではない。

[0039] 本試験例においては、内部触媒層と端部触媒層とが形成されている排ガス浄化用触媒を作製し、かかる排ガス浄化用触媒の排ガス浄化能力を調べた。
以下、具体的な試験条件について説明する。

[0040] 1. 各試験例の作製

(1) 試験例 1

試験例 1 では、比較対象として、端部触媒層が形成されておらず、内部触媒層のみが形成されている排ガス浄化用触媒を作製した。

具体的には、先ず、硝酸パラジウム ($\text{Pd}(\text{NO}_3)$) と、酸化アルミニウム (Al_2O_3) 粉末と、セリアージルコニア複合体 ($\text{ZrO}_2\text{--CeO}_2$ 複合体) 粉末とをイオン交換水に分散させて原料スラリーを調製した。このとき、原料スラリー中の Pd と Al_2O_3 と $\text{ZrO}_2\text{--CeO}_2$ 複合体との重量比が 2 : 60 : 38 になるように各々の添加量を調整した。そして、調製後の原料スラリーに対して粒度の調整を行った後に、増粘剤を添加して粘度を調整し、さらにイオン交換水を添加して固形分濃度を調整した。

[0041] 次に、調製した原料スラリーを、ウォールフロー構造の基材 (容量 : 1 L

）の内部に100g導入した後に、当該基材を200℃で60分間乾燥させた後、500℃で10分間焼成することによって、基材内部の隔壁に内部触媒層が形成された排ガス浄化用触媒を作製した。

[0042] （２）試験例２～試験例７

試験例２～試験例７では、内部触媒層と端部触媒層の２種類の触媒層が形成されている排ガス浄化用触媒を作製した。

具体的には、試験例２～試験例７では、先ず、上記した試験例１と同様の手順で100gの原料スラリーを調製し、かかる100gの原料スラリーの一部を基材の内部に導入した後に乾燥および焼成を行うことによって内部触媒層を形成した。そして、内部触媒層の形成に使用しなかった残りの原料スラリーを基材の排ガス流入側の端部に塗布した後、乾燥および焼成を再度行うことによって端部触媒層を形成した。なお、試験例２～試験例７では、内部触媒層の形成に使用した原料スラリーの量と、端部触媒層の形成に使用した原料スラリーの量をそれぞれ異ならせた。

[0043] そして、作製後の各試験例の排ガス浄化用触媒について、使用した原料スラリー中のPd濃度と、触媒層の形成に使用した原料スラリー量とに基づいて、排ガス浄化用触媒全体に存在しているPdの重量を100%としたときの内部触媒層と端部触媒層の各々に存在するPdの重量比（%）を「Pd存在比率」として算出した。算出結果を表１に示す。

[0044] ２．評価試験

本試験例においては、試験例１～試験例７の排ガス浄化用触媒の排ガス浄化能力を評価する指標としてCO浄化の暖機性能を測定した。

具体的には、先ず、各試験例の排ガス浄化用触媒を内燃機関の排気経路に配置し、内燃機関を回転数 2500 ± 10 rpm、吸入空気量 25.0 ± 0.5 g/s、理論空燃比（ストイキ）の条件で稼働させた。そして、内燃機関から排出される排ガスの温度が測定開始温度（ 50 ± 1 ℃）になるまで排ガスを排気経路の外部に排出し続け、測定開始温度になった時点で排ガス浄化用触媒に供給した。

そして、排ガス浄化用触媒の上流側と下流側の両方で、排ガス中の一酸化炭素（ＣＯ）濃度を測定し、排ガス浄化用触媒の下流側のＣＯ濃度が上流側のＣＯ濃度の５０％になる（排ガス浄化用触媒のＣＯ浄化率が５０％になる）まで内燃機関を稼働し続けた。そして、当該ＣＯ浄化率が５０％に達するまでに要した時間（ｓ ｅ ｃ）をＣＯ浄化の暖機性能として評価した。結果を表１に示す。

[0045] [表1]

表 1

	Pd存在比率(%)		CO浄化の暖機性能 (sec)
	端部触媒層	内部触媒層	
試験例1	0	100	18. 2
試験例2	0. 06	99. 94	17. 0
試験例3	0. 10	99. 90	16. 5
試験例4	1. 00	99. 00	16. 1
試験例5	3. 00	97. 00	16. 8
試験例6	5. 00	95. 00	18. 2
試験例7	10. 00	90. 00	21. 5

[0046] 表１に示すように、試験例１～試験例７の各々を比較すると、試験例２～試験例５では、ＣＯ浄化の暖機性能が試験例１よりも向上していた。このことから、試験例２～試験例５の排ガス浄化用触媒のように、内部触媒層と端部触媒層の２つの触媒層を形成することによって、高い排ガス浄化能力を発揮できることが確認できた。

また、Pd存在比率が０．１０ｗｔ％～３．００ｗｔ％の範囲内であった試験例３～試験例５では、ＣＯ浄化の暖機性能が１６ｓ ｅ ｃ以下という特に好ましい排ガス浄化能力を発揮できることが確認できた。

[0047] なお、試験例６および試験例７については、外部触媒層を形成しているにも関わらず、排ガス浄化能力が試験例１と同程度に（若しくは試験例１よりも低く）なっていた。これは、本試験例の試験条件において、内部触媒層と端部触媒層の触媒体（Pd）の合計量を１００ｇに固定した結果、試験例６、７のように端部触媒層のPd存在比率を大きくすると、主な触媒反応の場である内部触媒層のPd存在比率が少なくなるためと解される。

但し、かかる結果は、本試験例のように内部触媒層と端部触媒層の触媒体の合計量を100gに固定した場合に限るものであり、内部触媒層の触媒体量を100gに固定した場合には、端部触媒層のPd存在比率を5.00wt%以上にしてもCO浄化の暖機性能の低下は生じず、高い排ガス浄化能力を発揮させることができる。

[0048] 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

[0049] 本発明によれば、ウォールフロー型の排ガス浄化用触媒において、排ガスと触媒層とを効率よく接触させることができるため、従来よりも高い排ガス浄化能力を有するウォールフロー型の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] 内燃機関の排気管に配置され、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するとともに排ガス流出側の端部が出側封止部材で封止されている入側セル、及び、該入側セルに隣接し排ガス流出側の端部が開口するとともに排ガス流入側の端部が入側封止部材で封止されている出側セル、並びに、前記入側セルと前記出側セルとを仕切る多孔質な隔壁を有するウォールフロー構造の基材と、
- 前記基材内部の前記隔壁に形成された内部触媒層であって、酸化及び／又は還元触媒として機能する物質からなる触媒体を含む内部触媒層と、
- を備え、
- ここで、少なくとも前記入側封止部材の前記排ガス流入側の端面に、前記物質からなる触媒体を含む端部触媒層が形成されていることを特徴とする排ガス浄化用触媒。
- [請求項2] 前記端部触媒層が、前記入側封止部材の前記排ガス流入側の端面に続いて、前記隔壁の前記排ガス流入側の端部にも形成されていることを特徴とする請求項1に記載の排ガス浄化用触媒。
- [請求項3] 前記触媒体が、P d、P t、R hから選択される少なくとも一種以上の金属元素を含むことを特徴とする請求項1または請求項2に記載の排ガス浄化用触媒。
- [請求項4] 前記触媒体が、C u、F eから選択される少なくとも一種以上の金属元素がゼオライトに担持された遷移金属イオン交換ゼオライトであることを特徴とする請求項1または請求項2に記載の排ガス浄化用触媒。
- [請求項5] 前記内部触媒層および前記端部触媒層に含まれる前記触媒体の合計量を100wt%としたときの前記端部触媒層に含まれる前記触媒体の重量比量が0.06wt%～3wt%であることを特徴とする請求

項 1 ～請求項 4 のいずれか一項に記載の排ガス浄化用触媒。

[請求項6] 前記基材の体積 1 L 当たりの前記内部触媒層および前記端部触媒層に含まれる前記触媒体の合計量が 1 0 g 以上 1 5 0 g 以下であることを特徴とする請求項 1 ～請求項 5 のいずれか一項に記載の排ガス浄化用触媒。

FIG.1

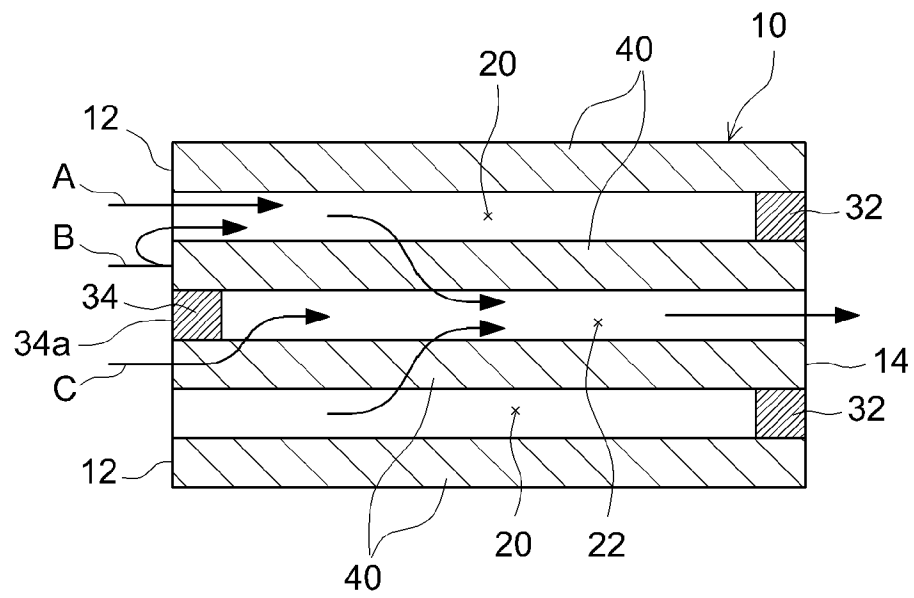
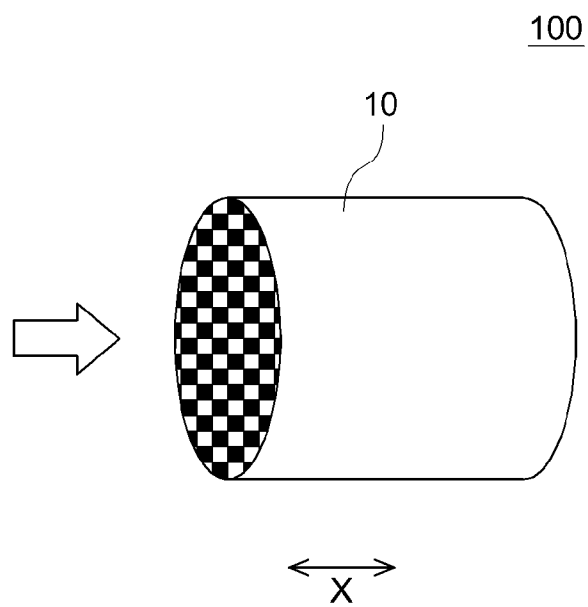
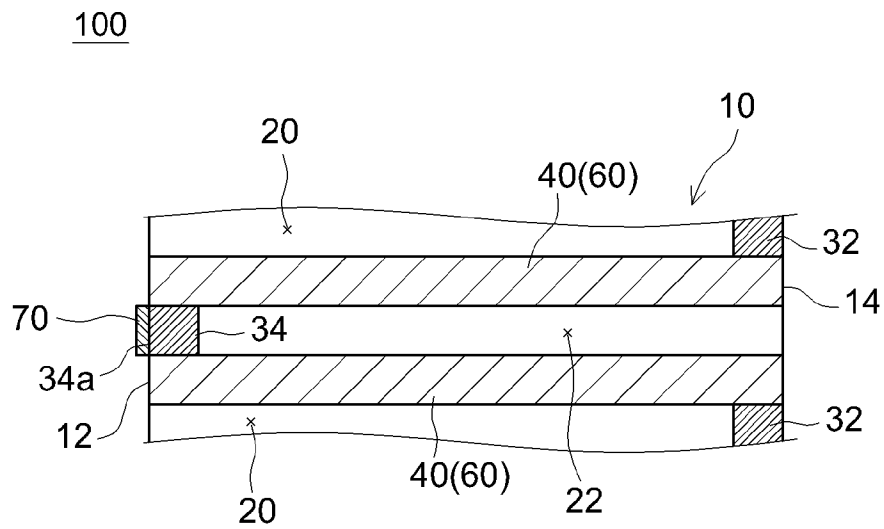


FIG.2



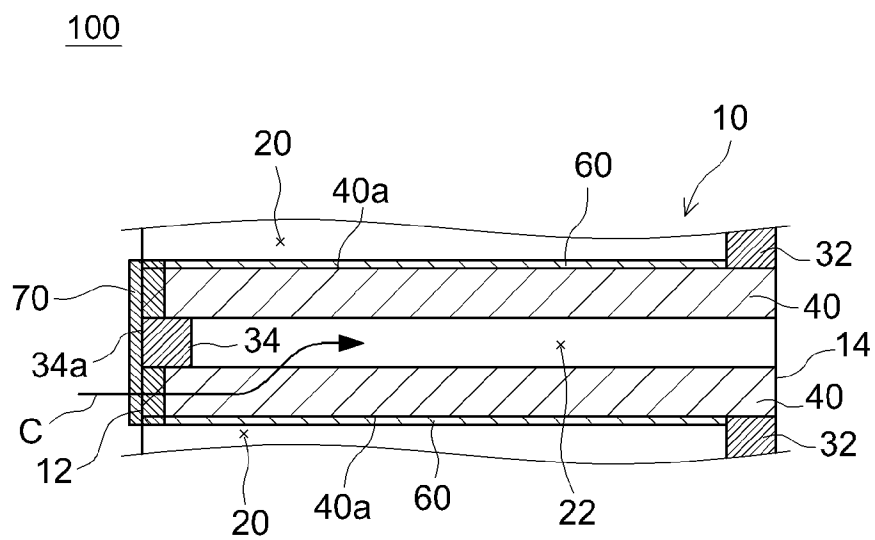
[図5]

FIG.5



[図6]

FIG.6



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/040362

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

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

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

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

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)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2011-78899 A (NGK INSULATORS, LTD.) 21 April 2011, claims 1-3, 8, paragraphs [0048]-[0055], [0073]-[0080], examples 1-7, table 1, fig. 1-6 (Family: none)	1-6
X	JP 2005-9454 A (TOKYO YOGYO CO., LTD.) 13 January 2005, claims 1-3, paragraphs [0013], [0016]-[0021], examples 1, 2 (Family: none)	1-6

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search 11 January 2018 (11.01.2018)	Date of mailing of the international search report 30 January 2018 (30.01.2018)
Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/040362

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 60-238152 A (TOYOTA MOTOR CORP.) 27 November 1985, claims, page 1, lower right column, lines 13-15, page 2, upper right column, line 2 to lower right column, line 6, examples, page 3, lower left column, fig. 2 (Family: none)	1-3, 5, 6 4
Y	WO 2016/036780 A1 (CORNING INCORPORATED) 10 March 2016, abstract, paragraphs [0040]-[0044], examples, claim 1, fig. 2 & JP 2017-527437 A & US 2017/0282124 A1 & EP 3189020 A1 & CN 107073377 A	4
A	WO 2005/045207 A1 (HITACHI METALS, LTD.) 19 May 2005 & US 2007/0277511 A1 & EP 1693554 A1 & KR 10-2006-0117321 A & CN 1875173 A	1-6
A	WO 2016/060050 A1 (CATALER CORPORATION) 21 April 2016 & US 2017/0298797 A1 & EP 3207987 A1 & CN 107073447 A	1-6

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

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

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

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

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2018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）

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	JP 2011-78899 A（日本碍子株式会社）2011.04.21, 請求項 1-3, 8, [0048]-[0055], [0073]-[0080], 実施例 1-7, 表 1, 図 1-6（ファミリーなし）	1-6
X	JP 2005-9454 A（東京窯業株式会社）2005.01.13, 請求項 1-3, [0013], [0016]-[0021], 実施例 1, 2（ファミリーなし）	1-6

☒ 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

11.01.2018

国際調査報告の発送日

30.01.2018

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）

大城 公孝

4G

4488

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
X Y	JP 60-238152 A (トヨタ自動車株式会社) 1985. 11. 27, 特許請求の 範囲, 第 1 頁右下欄第 13-15 行, 第 2 頁右上欄第 2 行-右下欄第 6 行, 実施例, 第 3 頁左下欄, 第 2 図 (ファミリーなし)	1-3, 5, 6 4
Y	WO 2016/036780 A1 (CORNING INCORPORATED) 2016. 03. 10, Abstract, [0040]-[0044], Examples, Claim 1, Fig. 2 & JP 2017-527437 A & US 2017/0282124 A1 & EP 3189020 A1 & CN 107073377 A	4
A	WO 2005/045207 A1 (日立金属株式会社) 2005. 05. 19, & US 2007/0277511 A1 & EP 1693554 A1 & KR 10-2006-0117321 A & CN 1875173 A	1-6
A	WO 2016/060050 A1 (株式会社キャタラー) 2016. 04. 21, & US 2017/0298797 A1 & EP 3207987 A1 & CN 107073447 A	1-6