

号 セレスティン芝三井ビルディング 1 1 階
 鈴榮特許総合事務所内 Tokyo (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, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, 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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, 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))

closed at the second end, the second cell is closed at the first end, and the first cell and the second cell are arranged adjacent to each other with the porous partitioning wall (W) interposed therebetween. In the porous partitioning wall (W), the ratio of the total area S_s of pores each having an opening diameter of less than 40 μm to the total area S of all of the pores, i.e., S_s/S , on the first-cell-sided surface is 65% or more.

(57) 要約 : PMの堆積により生じる圧力損失が小さいウォールフロー型の排ガス浄化用触媒を提供する。排ガス浄化用触媒 (1) は、触媒塗布フィルタ (2) を含んでいる。触媒塗布フィルタ (2) は、フィルタ基材 (21) とフィルタ基材 (21) の細孔壁上に設けられた触媒層 (22) とを含んでいる。排ガス浄化用触媒 (1) は、第1端と第2端と多孔質隔壁 (W) と第1セルと第2セルとを有している。第1セルは第2端で閉塞され、第2セルは第1端で閉塞され、第1セル及び第2セルは多孔質隔壁 (W) を間に挟んで隣接している。多孔質隔壁 (W) は、第1セル側の表面において、全細孔の合計面積 S に占める、開口径が 40 μm 未満である細孔の合計面積 S_s の割合 S_s/S が 65% 以上である。

明 細 書

発明の名称： 排ガス浄化用触媒

技術分野

[0001] 本発明は、排ガス浄化用触媒に関する。

背景技術

[0002] 内燃機関が排出する排ガスは、炭化水素（HC）、一酸化炭素（CO）及び窒素酸化物（NO_x）などの有害物質を含んでいる。そのような排ガスの浄化には、例えば、白金族金属を触媒金属として含んだストレートフロー型の排ガス浄化用触媒が使用されている。

[0003] また、ディーゼル機関が排出する排ガスは、上記の有害物質に加え、粒子状物質（PM）を比較的高い濃度で含んでいる。それ故、ディーゼル機関が排出する排ガスの浄化には、排ガスからPMを除去するべく、ディーゼルパーティキュレートフィルタ（DPF）が更に使用されている。

[0004] 近年、PM排出への規制が強まり、ディーゼル機関が排出する排ガスだけでなく、ガソリン機関が排出する排ガスからも、PMを除去する必要を生じてきている。そのため、ガソリン機関が排出する排ガスの浄化に、ガソリンパーティキュレートフィルタ（GPF）が使用されつつある。

[0005] これらパーティキュレートフィルタとしては、例えば、担持触媒をフィルタの隔壁に担持させてなるウォールフロー型の排ガス浄化用触媒がある。そのような排ガス浄化用触媒を使用すると、排ガス浄化システムの設置スペースを小さくすることや、排ガス浄化システムを低コスト化することが可能である。

[0006] ウォールフロー型の排ガス浄化用触媒は、例えば、特許文献1に記載されている。特許文献1には、例えば金属酸化物からなる粉末を、ウォールフロー型の排ガス浄化用触媒のフィルタ壁である多孔質隔壁の細孔内にのみ堆積させるとともに、最大で全細孔容積の50%を上記粉末で充填することが記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：国際公開第2019/197177号

発明の概要

[0008] 本発明は、粒子状物質の堆積により生じる圧力損失が小さいウォールフロ一型の排ガス浄化用触媒を提供することを目的とする。

[0009] 本発明の一態様によると、触媒塗布フィルタを備え、前記触媒塗布フィルタは、フィルタ基材と前記フィルタ基材の細孔壁上に設けられた触媒層とを含んだ排ガス浄化用触媒であって、第1端と第2端と多孔質隔壁と第1セルと第2セルとを有し、前記第1セルは、前記第1端から前記第2端へ向けて伸び、前記第1端で開口し、前記第2端で閉塞され、前記第2セルは、前記第2端から前記第1端へ向けて伸び、前記第2端で開口し、前記第1端で閉塞され、前記第1セル及び前記第2セルは前記多孔質隔壁を間に挟んで隣接し、前記多孔質隔壁は、前記第1セル側の表面において、全細孔の合計面積 S に占める、開口径が $40\mu\text{m}$ 未満である細孔の合計面積 S_s の割合 S_s/S が65%以上である排ガス浄化用触媒が提供される。

[0010] ここで、「開口径」は、以下の方法によって得られる値である。

先ず、多孔質隔壁の第1セル側の表面を、200倍の倍率で撮像して、グレイスケール画像を取得する。この撮像には、光学顕微鏡を使用する。また、この撮像は、多孔質隔壁の第1セル側の表面のうち、触媒塗布フィルタの長さ方向における中央付近の領域に対して行う。なお、この「長さ方向」は、第1及び第2セルの長さ方向と等しい。次いで、得られたグレイスケール画像を二値化して、二値化画像を取得する。そして、二値化画像における第1セル側表面の黒色部の各々の面積を求め、この面積と等しい面積を有する円の直径、即ち円相当径を、その黒色部に対応した細孔の「開口径」とする。ここでは、或る黒色部が他の黒色部から離間している限り、それがどのような形状を有していようと、その黒色部は1つの細孔に対応しているとする。なお、この画像処理には、画像処理ソフトウェア「ImageJ」を使用

することができる。

- [0011] この排ガス浄化用触媒は、触媒層を含んだパーティキュレートフィルタである。より詳細には、この排ガス浄化用触媒は、排ガスが、第1セル、多孔質隔壁の細孔、及び第2セルを順次通過し、その過程で、排ガス中のPMを多孔質隔壁によって捕集するウォールフロー型の排ガス浄化用触媒である。
- [0012] 一般に、ウォールフロー型の排ガス浄化用触媒は、ガソリン機関及びディーゼル機関などの内燃機関が排出した排ガスからPMを除去するために使用する。例えば、ウォールフロー型の排ガス浄化用触媒は、動力源の少なくとも一部としてガソリン機関又はディーゼル機関を含んだ自動推進車両において使用する。
- [0013] ウォールフロー型の排ガス浄化用触媒では、触媒層は、多孔質隔壁によって捕集されたPMの燃焼を促進するために設けられる。
- [0014] 例えば、ガソリン機関において生じた動力を推進力として使用し、ウォールフロー型の排ガス浄化用触媒を搭載したガソリン自動車では、触媒層は、特には、郊外や高速道路の走行時のように、ガソリン機関が高温の排ガスを排出している高負荷運転期間において、捕集されたPMの燃焼を促進する。
- [0015] また、ディーゼル機関が排出する排ガスは、ガソリン機関が排出する排ガスと比較して、温度がより低い。そこで、ディーゼル機関において生じた動力を推進力として使用し、ウォールフロー型の排ガス浄化用触媒を搭載したディーゼル自動車では、排ガスへ燃料を噴射することにより排ガスの温度を上昇させて、捕集されたPMを燃焼させる。触媒層は、この燃焼を促進し、それ故、排ガスへ噴射する燃料の減少に寄与する。
- [0016] 上記のように、触媒層はPMの燃焼を促進し得るが、触媒層によるPM燃焼が常に十分に促進される訳ではない。例えば、ウォールフロー型の排ガス浄化用触媒を搭載したガソリン自動車では、ストップ・アンド・ゴーを繰り返して短い距離を走行すると、捕集されるPMの量が燃焼するPMの量を上回り、その結果、ウォールフロー型の排ガス浄化用触媒にPMが蓄積される。また、ウォールフロー型の排ガス浄化用触媒を搭載したディーゼル自動車

では、排ガスへの燃料噴射を行う前の期間内において、ウォールフロー型の排ガス浄化用触媒にPMが蓄積される。

[0017] PMが蓄積されると、ウォールフロー型の排ガス浄化用触媒において生じる圧力損失が大きくなる。圧力損失が大きくなると、燃費性能が低下する。従って、PMの蓄積に伴う圧力損失の増大は小さいことが望ましい。

[0018] 一般的なウォールフロー型の排ガス浄化用触媒では、上記の割合 S_s/S は65%よりも遥かに小さい。そのような排ガス浄化用触媒では、PM堆積の初期においては、PMは、多孔質隔壁の第1セル側の表面領域内に位置した細孔、即ち、多孔質隔壁の第1セル側の面からの距離が、例えば、多孔質隔壁の厚さの30%以下である細孔内に堆積し、これら細孔内におけるPMの堆積量が増加する。これら細孔内におけるPM堆積量が増加すると、多孔質隔壁においてガス流路が狭まるか又は閉塞し、その結果、圧力損失が大幅に増大する。このため、PM堆積の初期においては、PM捕集量の増加に伴い、圧力損失は急激に増大する。

[0019] 上記の表面領域内に位置した細孔内へのPMの堆積が或る程度進行すると、PMは、多孔質隔壁の第1セル側の面上に堆積するようになる。この面上に堆積したPMからなる堆積層は、見かけ密度が低い粒状層である。この粒状層では、PM堆積量の増加に伴うガス流路の狭小化や閉塞は生じ難い。それ故、この期間においては、PM捕集量の増加に伴う圧力損失の増大は穏やかである。

[0020] このように、一般的なウォールフロー型の排ガス浄化用触媒では、PM堆積の初期において、圧力損失は急速且つ大幅に増大する。それ故、そのような排ガス浄化用触媒を搭載した自動車では、PMが蓄積し始めてからPMが燃焼してその蓄積量が十分に少なくなるまでの期間に占める、圧力損失が大きい期間の割合が高い。

[0021] これに対し、多孔質隔壁の第1セル側の表面における、全細孔の合計面積 S に占める、開口径が $40\mu\text{m}$ 未満である細孔の合計面積 S_s の割合 S_s/S が65%以上である排ガス浄化用触媒では、PMは、多孔質隔壁の第1セル

側の面から遠く位置した細孔まで到達し難い。それ故、多孔質隔壁の細孔内に堆積するPMの量は少なく、多孔質隔壁におけるガス流路の狭小化や閉塞は生じ難い。従って、この排ガス浄化用触媒は、PMの堆積により生じる圧力損失が小さい。

[0022] 割合 S_s/S は、70%以上であることが好ましい。割合 S_s/S に上限値はないが、一例によれば、割合 S_s/S は95%以下である。

[0023] 本発明の他の態様によると、前記多孔質隔壁は、前記表面における、前記全細孔の前記合計面積 S に占める、開口径が $40\ \mu\text{m}$ 以上 $60\ \mu\text{m}$ 未満である細孔の合計面積 S_M の割合 S_M/S が30%以下である上記態様に係る排ガス浄化用触媒が提供される。

[0024] 割合 S_s/S が大きくなると、割合 S_M/S は小さくなる傾向にある。割合 S_M/S は、20%以下であることが好ましい。割合 S_s/S に下限値はないが、一例によれば、割合 S_M/S は4%以上である。

[0025] 本発明の更に他の態様によると、前記多孔質隔壁は、前記表面における、前記全細孔の前記合計面積 S に占める、開口径が $60\ \mu\text{m}$ 以上である細孔の合計面積 S_L の割合 S_L/S が15%以下である上記態様の何れかに係る排ガス浄化用触媒が提供される。

[0026] 割合 S_s/S が大きくなると、割合 S_L/S は小さくなる傾向にある。割合 S_L/S は、10%以下であることが好ましい。割合 S_L/S に下限値はないが、一例によれば、割合 S_L/S は1%以上である。

[0027] 本発明の更に他の態様によると、前記多孔質隔壁は、前記表面における、前記全細孔の前記合計面積 S に占める、開口径が $20\ \mu\text{m}$ 未満である細孔の合計面積 S_{ss} の割合 S_{ss}/S が50%以下である上記態様の何れかに係る排ガス浄化用触媒が提供される。

[0028] 割合 S_{ss}/S が大きい排ガス浄化用触媒は、割合 S_{ss}/S が小さい排ガス浄化用触媒と比較して、PMが堆積していない状態における圧力損失が大きい傾向にある。割合 S_{ss}/S に下限値はないが、一例によれば、割合 S_{ss}/S は20%以上である。

- [0029] 本発明の更に他の態様によると、前記フィルタ基材は、ハニカム構造体と栓とを含んだ上記態様の何れかに係る排ガス浄化用触媒が提供される。
- [0030] ハニカム構造体は、一对の対向する底面を有する柱体であり、一方の底面から他方の底面まで伸びた複数の貫通孔が設けられている。ここで、一方の底面は第1端に対応し、他方の底面は第2端に対応している。一对の対向する底面の形状は、例えば、円形、楕円形、長円形、又は多角形である。
- [0031] ハニカム構造体は、これら貫通孔の側壁を構成している隔壁を含んでいる。これら隔壁は、多孔質であり、隣り合った貫通孔を仕切っている。
- [0032] ハニカム構造体の材料としては、例えば、コーゼライト、チタン酸アルミニウム及び炭化ケイ素などのセラミックスを使用することができる。そのようなハニカム構造体には、金属又は合金製の不織布が編み込まれていてもよい。或いは、ハニカム構造体の材料として、ステンレス鋼などの金属又は合金を使用してもよい。
- [0033] 各栓は、ハニカム構造体の貫通孔を一端側で閉塞している。複数の貫通孔のうち半数の貫通孔は、栓により第2端側で塞がれている。第1セルは、貫通孔を第2端側で塞いでいる栓と、この貫通孔の側壁を構成している隔壁とによって囲まれた空間である。
- [0034] 第2端側で閉塞されていないハニカム構造体の残りの貫通孔は、栓により第1端側で塞がれている。第2セルは、貫通孔を第1端側で塞いでいる栓と、この孔の側壁を構成している隔壁とによって囲まれた空間である。
- [0035] 第1セルと第2セルとは、フィルタ基材の隔壁と隔壁の細孔内に形成された触媒層とを挟んで隣り合っている。
- [0036] 栓の材料としては、例えば、コーゼライト、チタン酸アルミニウム及び炭化ケイ素などのセラミックスを使用することができる。
- [0037] 本発明の更に他の態様によると、前記フィルタ基材は、容積Vが0.1乃至5Lの範囲内にある上記態様の何れかに係る排ガス浄化用触媒が提供される。ここで、フィルタ基材の「容積」は、フィルタ基材の第1及び第2セルに対応した空間並びに隔壁を含む体積であり、フィルタ基材の底面の面積に

フィルタ基材の高さを乗じて算出される。フィルタ基材の容積 V は、0.5 L以上であることが好ましい。また、フィルタ基材の容積 V は、3 L以下であることが好ましく、2 L以下であることがより好ましい。

[0038] 本発明の更に他の態様によると、前記フィルタ基材は、前記第1セル及び前記第2セルの長さ方向における寸法が10乃至500 mmの範囲内にある上記態様の何れかに係る排ガス浄化用触媒が提供される。この寸法は、50乃至300 mmの範囲内にあることが好ましい。

[0039] 本発明の更に他の態様によると、前記フィルタ基材のうち前記多孔質隔壁に対応した部分、即ちフィルタ基材の隔壁の厚さは0.05乃至2 mmの範囲内にある上記態様の何れかに係る排ガス浄化用触媒が提供される。この厚さを小さくすると、フィルタ基材の機械的強度が低下する。この厚さを大きくすると、多孔質隔壁が厚くなり、その結果、PMが堆積していない状態における圧力損失が大きくなる。この厚さは、0.1乃至1 mmの範囲内にあることが好ましい。

[0040] 本発明の更に他の態様によると、前記フィルタ基材のうち前記多孔質隔壁に対応した部分、即ちフィルタ基材の隔壁の気孔率は、30乃至90%の範囲内にある上記態様の何れかに係る排ガス浄化用触媒が提供される。なお、この「気孔率」は、水銀圧入法によって得られる値である。気孔率を大きくすると、フィルタ基材の機械的強度が低下する。この気孔率を小さくすると、多孔質隔壁の気孔率も小さくなり、その結果、PMが堆積していない状態における圧力損失が大きくなる。この気孔率は、40乃至80%の範囲内にあることが好ましい。

[0041] 本発明の更に他の態様によると、前記フィルタ基材のうち前記多孔質隔壁に対応した部分、即ちフィルタ基材の隔壁の平均細孔径は、5乃至50 μm の範囲内にある上記態様の何れかに係る排ガス浄化用触媒が提供される。なお、この「平均細孔径」は、水銀圧入法によって得られる値である。平均細孔径を大きくすると、フィルタ基材の機械的強度が低下する。平均細孔径を小さくすると、PMが堆積していない状態における圧力損失が大きくなる。

この平均細孔径は、10乃至40 μm の範囲内にあることが好ましい。

- [0042] 本発明の更に他の態様によると、前記触媒層は貴金属を含んだ上記態様の何れかに係る排ガス浄化用触媒が提供される。貴金属は、触媒金属の一例である。貴金属は、例えば、白金族元素である。触媒層は、貴金属として、例えば、白金、パラジウム及びロジウムのうちの1種類以上を含むことができる。これら貴金属は、PMの燃焼を促進する能力が高い。
- [0043] 本発明の更に他の態様によると、前記貴金属の質量 M_M と前記フィルタ基材の容積 V との比 M_M/V は、0.01乃至10 g/Lの範囲内にある上記態様に係る排ガス浄化用触媒が提供される。比 M_M/V が小さい場合、貴金属がPMの燃焼を促進する効果が小さい。比 M_M/V を大きくすると、高コストになる。比 M_M/V は、0.1乃至5 g/Lの範囲内にあることが好ましい。
- [0044] 本発明の更に他の態様によると、前記触媒層は、前記貴金属を担持した多孔質担体及び助触媒の少なくとも一方を更に含んだ上記態様の何れかに係る排ガス浄化用触媒が提供される。多孔質担体を使用すると、貴金属の比表面積を大きくすることが容易である。酸素貯蔵材料などの助触媒を使用すると、例えば、排ガスの組成の変動に伴う触媒の性能変化を小さくすることができる。
- [0045] 多孔質担体及び助触媒は、例えば、アルミナ；セリアとジルコニアとの複合酸化物；この複合酸化物を主成分として含み、セリウム以外の希土類元素の酸化物、アルカリ土類金属元素の酸化物、ジルコニウム以外の遷移金属元素の酸化物、アルミナ、及びシリカからなる群より選ばれる1以上を更に含んだ多結晶又は単結晶；又は、それらの2以上の組み合わせである。
- [0046] 多孔質担体及び助触媒の各々の平均粒子径は、0.05乃至5 μm の範囲内にあることが好ましく、0.1乃至3 μm の範囲内にあることがより好ましい。なお、この「平均粒子径」は、レーザー回折・散乱法によって得られるメジアン径である。
- [0047] 本発明の更に他の態様によると、前記触媒層の質量 M_C と前記フィルタ基材の容積 V との比 M_C/V は、300 g/L以下である上記態様に係る排ガス浄

化用触媒が提供される。比 M_c/V は、 250 g/L 以下であることが好ましく、 150 g/L 以下であることがより好ましく、 120 g/L 以下であることが更に好ましく、 100 g/L 以下であることが更に好ましい。

[0048] 本発明の更に他の態様によると、前記触媒層の質量 M_c と前記フィルタ基材の容積 V との比 M_c/V は、 10 乃至 300 g/L の範囲内にある上記態様に係る排ガス浄化用触媒が提供される。比 M_c/V が小さい場合、開口径が大きな細孔を少なくすることに対する触媒層の寄与が小さい。比 M_c/V を大きくすると、PMが堆積していない状態における圧力損失が大きくなる。比 M_c/V は、 20 乃至 250 g/L の範囲内にあることが好ましく、 20 乃至 200 g/L の範囲内にあることがより好ましく、 30 乃至 100 g/L の範囲内にあることが更に好ましい。比 M_c/V の下限値は 25 g/L であってもよい。また、比 M_c/V の上限値は 150 g/L であってもよい。

[0049] 本発明の更に他の態様によると、前記触媒層の少なくとも一部は、前記多孔質隔壁のうち前記第1セル側の部分に位置している上記態様の何れかに係る排ガス浄化用触媒が提供される。ここで、「多孔質隔壁のうち第1セル側の部分」は、多孔質隔壁のうち、第1セル側の表面からの距離が、多孔質隔壁の厚さの 80% 以下の部分である。触媒層の全体が、多孔質隔壁のうち第1セル側の部分に位置していてもよい。或いは、触媒層は、多孔質隔壁の厚さの全体に亘って設けられていてもよい。即ち、触媒層は、フィルタ基材の隔壁の第1セル側の面からこの隔壁の第2セル側の面の近傍まで拡がっていること、例えば、フィルタ基材の隔壁の第1セル側の面からこの隔壁の第2セル側の面まで拡がっていることが好ましい。このような構造は、PMが堆積していない状態における圧力損失を小さくするうえで、特に有利である。また、このような構造は、PMを確実に燃焼させるとともに、他の有害物質を浄化するうえでも、特に有利である。

[0050] 本発明の更に他の態様によると、前記多孔質隔壁のうち前記第1セル側の部分、即ち、前記触媒塗布フィルタのフィルタ隔壁のうち前記第1セル側の部分は、前記表面に垂直な断面において、前記フィルタ基材内部の細孔を、

細孔径が $5\ \mu\text{m}$ 以上 $10\ \mu\text{m}$ 未満の第1細孔と、細孔径が $10\ \mu\text{m}$ 以上 $20\ \mu\text{m}$ 未満の第2細孔と、細孔径が $20\ \mu\text{m}$ 以上の第3細孔とに区分した場合に、前記第1細孔の前記触媒層による充填率 R_{F1} 、前記第2細孔の前記触媒層による充填率 R_{F2} 、及び前記第3細孔の前記触媒層による充填率 R_{F3} は、不等式： $R_{F1} < R_{F2} < R_{F3}$ に示す関係を満たす上記態様の何れかに係る排ガス浄化用触媒が提供される。

[0051] ここで、充填率 R_{F1} は、前記断面における、前記第1細孔の合計面積 S_{F1} に対する、前記触媒層のうち前記第1細孔内に位置した部分の合計面積 S_{C1} の比である。充填率 R_{F2} は、前記断面における、前記第2細孔の合計面積 S_{F2} に対する、前記触媒層のうち前記第2細孔内に位置した部分の合計面積 S_{C2} の比である。充填率 R_{F3} は、前記断面における、前記第3細孔の合計面積 S_{F3} に対する、前記触媒層のうち前記第3細孔内に位置した部分の合計面積 S_{C3} の比である。

[0052] ここでは、連続した細孔間の境界及び各細孔の細孔径は、後で図面を参照しながら説明する方法により決定する。

[0053] 上記不等式によって特定される構成は、PMが堆積していない状態における圧力損失が大きくなるのを抑制しつつ、開口径が大きな細孔を少なくするのに利用可能である。

[0054] 本発明の更に他の態様によると、前記充填率 R_{F1} は40%以下であり、前記充填率 R_{F2} は40%以下であり、前記充填率 R_{F3} は45%以下である上記態様に係る排ガス浄化用触媒が提供される。

[0055] これら充填率を大きくすると、PMが堆積していない状態における圧力損失が大きくなる。

[0056] 本発明の更に他の態様によると、前記充填率 R_{F3} は20%以上である上記態様の何れかに係る排ガス浄化用触媒が提供される。充填率 R_{F3} が小さい場合、排ガスの流路に十分な量の触媒を配置できず、有害物質の浄化に不利である。

[0057] 本発明の更に他の態様によると、前記充填率 R_{F1} は10%以上であり、前

記充填率 R_{F2} は 15% 以上である上記態様の何れかに係る排ガス浄化用触媒が提供される。

[0058] 充填率 R_{F1} 及び R_{F2} は、小さいことが好ましい。排ガスの多くは第3細孔を流れるので、PMの燃焼及び他の有害物質の浄化の観点でも、充填率 R_{F1} 及び R_{F2} を小さくして、充填率 R_{F3} を大きくすることが好ましい。

[0059] 本発明の更に他の態様によると、前記触媒塗布フィルタによって支持された粉末状の無機粒子を更に備えた上記態様の何れかに係る排ガス浄化用触媒が提供される。以下、粉末状の無機粒子を更に備えた上記排ガス浄化用触媒を、「粉末付加触媒塗布フィルタ」という。

[0060] ここで、用語「粉末状の無機粒子」は、粒子が互いに又は他の物品に対して固着していない状態でもよいし、そのような粒子が熱処理又は薬液処理によって他の物品上に固定化された状態でもよい。

[0061] 粉末状の無機粒子は、触媒層とともに、開口径が大きな細孔を少なくするのに利用可能である。なお、無機粒子は、一次粒子であってもよく、二次粒子であってもよい。

[0062] 本発明の更に他の態様によると、前記多孔質隔壁の前記第1セル側に前記無機粒子が偏在した上記態様に係る排ガス浄化用触媒が提供される。或いは、本発明の更に他の態様によると、前記無機粒子の全量 A と、前記触媒塗布フィルタの前記第1セル側の面上に位置した前記無機粒子の量 A_1 と、前記触媒塗布フィルタの細孔内であって、前記触媒塗布フィルタの前記第1セル側の前記面からの距離が、前記触媒塗布フィルタのうち前記多孔質隔壁に対応した部分、即ち、前記触媒塗布フィルタのフィルタ隔壁の厚さの20%以下である前記無機粒子の量 A_2 とは、不等式 $(A_1 + A_2) / A \geq 90\%$ で表される関係を満たす上記態様の何れかに係る排ガス浄化用触媒が提供される。

[0063] ここで、無機粒子が上記のように偏在していることは、以下の方法により確認することができる。まず、多孔質隔壁の断面を、走査電子顕微鏡で撮像して、グレイスケール画像を取得する。この撮像は、多孔質隔壁のうち、第

1 端からの距離と第 2 端からの距離とが等しい部分の断面に対して行う。次いで、エネルギー分散型 X 線分析装置による分析位置を先のグレイスケール画像において指定して、無機粒子のみが含む元素に由来する特性 X 線の強度を測定する。ここでは、多孔質隔壁の厚さ方向に沿った線分析を行うこととする。この分析結果から、無機粒子が上記のように偏在していることを確認することができる。なお、無機粒子が上記のように偏在していることは、先のグレイスケール画像に、特性 X 線の強度に応じた明るさを有し且つ着色した点を重ね合わせてなる合成画像から確認することもできる。

[0064] 無機粒子が上記のように偏在した構成は、第 1 セル側表面の開口径が大きな細孔を少なくするのに利用可能である。

[0065] 無機粒子が多孔質隔壁の第 1 セル側に偏在している程度を表す割合 $(A_1 + A_2) / A$ は、90%以上であることが好ましい。割合 $(A_1 + A_2) / A$ の上限値に制限はない。割合 $(A_1 + A_2) / A$ は、100%であってもよい。

[0066] 本発明の更に他の態様によると、前記表面において、前記触媒塗布フィルタの前記細孔を、開口径が $40 \mu\text{m}$ 未満の第 1 小細孔と、開口径が $40 \mu\text{m}$ 以上の第 1 大細孔とに区分し、前記粉末付加触媒塗布フィルタのうち前記触媒塗布フィルタに対応した部分、即ち、フィルタ隔壁の前記第 1 セル側の表面において、前記フィルタ隔壁が有する細孔を、開口径が $40 \mu\text{m}$ 未満の第 2 小細孔と、開口径が $40 \mu\text{m}$ 以上の第 2 大細孔とに区分した場合に、前記第 2 小細孔の合計面積 S_{s2} に対する、前記合計面積 S_{s2} と前記第 1 小細孔の合計面積 S_{s1} との差 $S_{s2} - S_{s1}$ の比 $(S_{s2} - S_{s1}) / S_{s2}$ は 40%以下であり、前記第 2 大細孔の合計面積 S_{L2} に対する、前記合計面積 S_{L2} と前記第 1 大細孔の合計面積 S_{L1} との差 $S_{L2} - S_{L1}$ の比 $(S_{L2} - S_{L1}) / S_{L2}$ は 60%以上である上記態様の何れかに係る排ガス浄化用触媒が提供される。

[0067] 比 $(S_{L2} - S_{L1}) / S_{L2}$ 及び比 $(S_{s2} - S_{s1}) / S_{s2}$ が上記の要件を満たしている場合、大細孔は、小細孔と比較して、無機粒子の適用による開口径の減少の程度がより大きい。このような構成は、例えば、全細孔の合計面

積 S に占める、開口径が $40\mu\text{m}$ 未満である細孔の合計面積 S_s の割合 S_s/S が大きく、且つ、全細孔の合計面積 S に占める、開口径が $20\mu\text{m}$ 未満である細孔の合計面積 S_{ss} の割合 S_{ss}/S が小さい構造を得るうえで有利である。

[0068] 本発明の更に他の態様によると、前記無機粒子は 1 乃至 $50\mu\text{m}$ の範囲内の平均粒子径を有する上記態様の何れかに係る排ガス浄化用触媒が提供される。

[0069] ここで、「平均粒子径」は、レーザー回折・散乱法によって得られるメジアン径である。平均粒子径が上記範囲内にある無機粒子は、例えば、割合 S_s/S が大きく且つ割合 S_{ss}/S が小さい構造を得るのに適している。この平均粒子径は、 5 乃至 $10\mu\text{m}$ の範囲内にあることが好ましい。

[0070] 本発明の更に他の態様によると、前記無機粒子は、金属酸化物、金属水酸化物、金属炭酸塩、金属リン酸塩、金属硝酸塩、金属硫酸塩、粘土鉱物、及び多孔質無機物からなる群より選択される 1 以上を含んだ上記態様の何れかに係る排ガス浄化用触媒が提供される。

[0071] 好ましくは、無機粒子は、金属酸化物、金属水酸化物、金属炭酸塩、金属リン酸塩、金属硝酸塩、金属硫酸塩、及び多孔質無機物からなる群より選択される 1 以上からなる。

[0072] 無機粒子が含む金属元素は、例えば、アルカリ金属元素、アルカリ土類金属元素、希土類元素、及び遷移金属元素からなる群より選ばれる 1 以上である。この金属元素は、カルシウム、マグネシウム、ストロンチウム、バリウム、アルミニウム、ケイ素、チタン、ジルコニウム、及びセリウムからなる群より選択される 1 以上であることが好ましい。

[0073] 無機粒子の具体例としては、例えば、金属酸化物については、酸化カルシウム、酸化セリウム、二酸化チタン、二酸化ジルコニウム、二酸化ケイ素、酸化アルミニウム、それらの混合物、及び混合酸化物が挙げられる。粘土鉱物は人工の粘土鉱物であってもよく、天然の粘土鉱物であってもよい。多孔質無機物としては、例えば、ゼオライト及びセピオライトの 1 以上を使用す

ることができる。無機粒子は、酸化カルシウムを含んでいることが好ましく、酸化カルシウムからなることがより好ましい。

[0074] 本発明の更に他の態様によると、粉末付加触媒塗布フィルタにおける、前記フィルタ基材の容積 V に対する前記無機粒子の質量 M_p の比 M_p/V は、 3 g/L 以上である上記態様の何れかに係る排ガス浄化用触媒が提供される。

[0075] 比 M_p/V が小さいと、無機粒子を使用する効果が顕著には現れない。比 M_p/V は、 5 g/L 以上であることが好ましい。

[0076] 本発明の更に他の態様によると、前記フィルタ基材の容積 V に対する前記無機粒子の質量 M_p の比 M_p/V は、 50 g/L 以下である上記態様の何れかに係る排ガス浄化用触媒が提供される。

[0077] 比 M_p/V を大きくすると、PMが堆積していない状態における圧力損失が大きくなる。比 M_p/V は、 15 g/L 以下であることが好ましく、 10 g/L 以下であることがより好ましい。

[0078] 本発明の更に他の態様によると、前記フィルタ基材の細孔壁上に設けられた前記触媒層を形成することを含む、上記態様の何れかに係る排ガス浄化用触媒の製造方法が提供される。

[0079] 触媒層は、例えば、以下の方法により形成することができる。

[0080] 先ず、触媒層の原料と分散媒とを含んだスラリーを準備する。

触媒層の原料は、触媒金属と、任意に、多孔質担体及び助触媒の少なくとも一方とを含んでいる。触媒金属は、例えば、分散媒に溶解可能な金属化合物の形態で、又は、触媒金属を多孔質担体に担持させてなる担持触媒の形態でスラリーに含まれ得る。分散媒は、例えば、水などの水系溶媒である。

[0081] スラリーは、適切な粘度を有するように調製する。例えば、スラリーは、せん断速度が 400 s^{-1} のときの粘度が $50\text{ mPa}\cdot\text{s}$ より大きく且つ $150\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 以下の範囲内となるように、好ましくは 60 乃至 $110\text{ mPa}\cdot\text{s}$ の範囲内となるように調製する。

[0082] ここで、上記スラリーの粘度は、市販のせん断粘度計により常温で測定され得る粘度である。例えば、当該分野で標準的な動的粘弾性測定装置（レオ

メータ)を使用することにより、上記のようなせん断速度における粘度を容易に測定することができる。ここで「常温」とは、15乃至35℃の温度範囲内の温度であり、典型的には20乃至30℃の温度範囲内の温度、例えば25℃である。

[0083] スラリーは、増粘剤を更に含むことができる。増粘剤としては、例えば、カルボキシメチルセルロース(CMC)、メチルセルロース(MC)、ヒドロキシプロピルメチルセルロース(HPMC)、及び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を使用することができる。スラリー中の全固形分に占める増粘剤の割合は、スラリーの粘度が上記範囲を満たす限りにおいて特に限定されないが、好ましくは0.1乃至5質量%、より好ましくは0.3乃至4質量%、更に好ましくは0.5乃至3質量%の範囲内である。

[0084] 次に、フィルタ基材の第1端側から上記のスラリーを供給するとともに、フィルタ基材の第2端側から、フィルタ基材内のガスを吸引する。これにより、フィルタ基材のうち第1端が開口したセルにスラリーを流入させるとともに、これらセルを形成する隔壁表面から、隔壁の細孔内にスラリーを流入させる。その後、必要に応じて、スラリーを供給したフィルタ基材を乾燥させる。

[0085] 次いで、フィルタ基材のうち第2端側から上記のスラリーを供給するとともに、フィルタ基材のうち第1端側から、フィルタ基材内のガスを吸引する。これにより、フィルタ基材のうち第2端に対応した部分で開口したセルにスラリーを流入させるとともに、これら隔壁表面から、隔壁の細孔内にスラリーを流入させる。なお、この工程は省略することができる。

[0086] 上記の吸引の条件は、フィルタ基材の断面径などによって異なり得る。一例を挙げると、80乃至250mmの範囲内の直径を有している円柱形のフィルタ基材の場合、装置にフィルタ基材を設置し且つスラリーの供給を行わないときにおけるフィルタ基材の端部近傍におけるガス流の線速度(風速)が10乃至80m/sの範囲内になる条件下で吸引を行うことが好ましい。

吸引時間は特に限定されないが、0.1乃至30秒の範囲内とすることが好ましい。線速度及び吸引時間の好ましい組み合わせは、20m乃至70m/s及び0.5乃至25秒；並びに、40乃至60m/s及び2乃至15秒である。

[0087] その後、スラリーを供給したフィルタ基材を乾燥させ、焼成に供する。以上のようにして、触媒塗布フィルタを得る。高粘度のスラリーを使用し、上記条件下で吸引を行うと、比 R_{F1} 、 R_{F2} 及び R_{F3} が上述した条件を満たす触媒塗布フィルタが得られる。

[0088] 次に、好ましくは、触媒塗布フィルタへ無機粒子を供給する。具体的には、無機粒子をエアロゾル粒子として含んだエアロゾルを、触媒塗布フィルタの第1端に対応した第1端部へ供給する。これとともに、触媒塗布フィルタの第2端に対応した第2端部から、触媒塗布フィルタ内のガスを吸引する。この吸引は、好ましくは、触媒塗布フィルタの第1端部が下方を向くように設置して行う。

[0089] この操作により、エアロゾルは、触媒塗布フィルタの第1端部側で開口したセルへ流入し、触媒塗布フィルタのフィルタ隔壁によって、ガスと無機粒子とに分離される。細孔径が大きな細孔からなるガス流路は、細孔径が小さな細孔からなるガス流路と比較して通気抵抗が小さい。それ故、無機粒子は、細孔径が小さな細孔と比較して、細孔径が大きな細孔内により多く堆積する。

[0090] また、触媒層を上記のように形成した触媒塗布フィルタでは、フィルタ隔壁のエアロゾルが流入する面で開口した細孔は、細孔径が大きな細孔であっても、細孔径が過剰に大きい訳ではない。それ故、無機粒子を、フィルタ隔壁のエアロゾルが流入する面の近傍に局在化することができる。

以上のようにして、上記態様の何れかに係る排ガス浄化用触媒、特に粉未付加触媒塗布フィルタが得られる。

図面の簡単な説明

[0091] [図1]本発明の一実施形態に係る排ガス浄化用触媒を概略的に示す断面図。

[図2]図1に示す排ガス浄化用触媒の多孔質隔壁を拡大して示す断面図。

[図3]図1に示す排ガス浄化用触媒の多孔質隔壁を更に拡大して示す断面図。

[図4]多孔質隔壁の断面画像において連結した細孔を分離する方法を示す断面図。

[図5]多孔質隔壁の第1セル側の表面を概略的に示す平面図。

[図6]例1に係る排ガス浄化用触媒の多孔質隔壁の顕微鏡写真を二値化してなる画像。

[図7]比較例1に係る排ガス浄化用触媒の多孔質隔壁の顕微鏡写真を二値化してなる画像。

[図8]例1及び比較例1乃至3に係る排ガス浄化用触媒の多孔質隔壁について得られた開口径分布を示すグラフ。

[図9]例1に係る排ガス浄化用触媒の多孔質隔壁について得られた、厚さ方向における粉末状の無機粒子の分布を示すグラフ。

[図10]例1及び比較例1乃至3に係る排ガス浄化用触媒の多孔質隔壁について得られた、割合 S_s/S とPM堆積後における圧力損失との関係を示すグラフ。

[図11]例1乃至4に係る排ガス浄化用触媒の多孔質隔壁について得られた開口径分布を示すグラフ。

[図12]例1及び5並びに比較例1及び5に係る排ガス浄化用触媒の多孔質隔壁について得られた開口径分布を示すグラフ。

発明を実施するための形態

[0092] 以下に、本発明の実施形態について、図面を参照しながら説明する。以下に説明する実施形態は、上記態様の何れかをより具体化したものである。

[0093] 以下に説明する特徴の各々は、上記態様の各々と組み合わせることが可能である。また、以下に説明する特徴の2以上の組み合わせは、上記態様の各々と組み合わせることが可能である。

[0094] なお、以下で参照する図において、同様又は類似した機能を有する要素については、同一の参照符号を付し、重複する説明は省略する。また、各図に

において、寸法比や形状は、実物とは異なる可能性がある。

[0095] 図1は、本発明の一実施形態に係る排ガス浄化用触媒を概略的に示す断面図である。図2は、図1に示す排ガス浄化用触媒の多孔質隔壁を拡大して示す断面図である。図3は、図1に示す排ガス浄化用触媒の多孔質隔壁を更に拡大して示す断面図である。なお、図1及び図2において、白抜き矢印は、排ガスの流れ方向を示している。

[0096] 図1乃至図3に示す排ガス浄化用触媒1は、図2及び図3に示す触媒層22を含んだパーティキュレートフィルタである。この排ガス浄化用触媒1は、略円柱形状を有している。図1に示すように、排ガス浄化用触媒1は、第1端E1と、第2端E2と、多孔質隔壁Wと、第1セルC1と、第2セルC2とを有している。第1端E1及び第2端E2は、円筒の底面である。

[0097] 第1セルC1は、第1端E1から第2端E2へ向けて伸びている。第1セルC1は、第1端E1で開口し、第2端E2で閉塞されている。

[0098] 第2セルC2は、第2端E2から第1端E1へ向けて伸びている。第2セルC2は、第2端E2で開口し、第1端E1で閉塞されている。

[0099] 第1セルC1及び第2セルC2は、多孔質隔壁Wを間に挟んで隣接している。第1セルC1及び第2セルC2は、第1端E1及び第2端E2で市松模様状のパターンを形成するように配列している。

[0100] 排ガス浄化用触媒1は、図1乃至図3に示すように、触媒塗布フィルタ2を含んでいる。触媒塗布フィルタ2は、図2及び図3に示すように、フィルタ基材21と触媒層22とを含んでいる。

[0101] フィルタ基材21は、図1に示すように、ハニカム構造体211と栓212a及び212bとを含んでいる。

[0102] ハニカム構造体211は、一方の底面から他方の底面へと各々が延びた複数の貫通孔が設けられた円柱体である。これら底面の一方は第1端E1に対応し、他方の底面は第2端E2に対応している。ハニカム構造体211は、これら貫通孔の側壁を構成している隔壁211Wを含んでいる。これら隔壁211Wは、多孔質であり、隣り合った貫通孔を仕切っている。

- [0103] 栓212aは、ハニカム構造体211の孔の一部を第2端E2側で塞いでいる。第1セルC1は、孔を第2端E2側で塞いでいる栓212aと、この孔の側壁を構成している隔壁211Wとによって囲まれた空間内に位置している。
- [0104] 栓212bは、ハニカム構造体211の残りの孔を第1端E1側で塞いでいる。第2セルC2は、孔を第1端E1側で塞いでいる栓212bと、この孔の側壁を構成している隔壁211Wとによって囲まれた空間内に位置している。
- [0105] これら栓212a及び212bは、第2端E2側が栓212aで塞がれている孔と第1端E1側が栓212bで塞がれている孔とが、隔壁211Wを挟んで隣り合うように配置されている。第1セルC1と第2セルC2セルとは、フィルタ基材21の隔壁211Wとその細孔壁上に設けられた触媒層22とを挟んで隣り合っている。
- [0106] 触媒層22は、図2及び図3に示すように、フィルタ基材21に支持されている。具体的には、触媒層22は、フィルタ基材21の細孔壁上に設けられている。即ち、触媒層22は、隔壁211Wの細孔内壁を覆っている。
- [0107] この構造では、触媒層22は、多孔質隔壁W又は隔壁211Wの厚さの全体に亘って設けられている。触媒層22のうち、隔壁211Wの細孔内壁を覆っており且つ隔壁211Wの第1セルC1側の表面から距離が所定の値以上の部分は省略することができる。即ち、触媒層22の全体が、多孔質隔壁W又は隔壁211Wのうち第1セルC1側の部分に位置していてもよい。
- [0108] 隔壁211Wと、触媒層22のうち隔壁211Wによって支持された部分とは、フィルタ隔壁21Wを構成している。フィルタ隔壁21Wは多孔質である。
- [0109] 排ガス浄化用触媒1は、図2及び図3に示すように、無機粒子3を更に含んでいる。無機粒子3は、多孔質隔壁W又はフィルタ隔壁21Wの第1セルC1側の面又はその近傍に位置している。
- [0110] 無機粒子3は、粉末状である。無機粒子3は、少なくとも一部が触媒塗布

フィルタ 2 に付着しているが、触媒塗布フィルタ 2 に固着していない。また、無機粒子 3 は、相互に固着していないが、熱処理や化学処理で固着させることができる。

[0111] 無機粒子 3 は、多孔質隔壁 W の第 1 セル C 1 側の表面近傍に位置した細孔の細孔径を小さくしている。多孔質隔壁 W の第 1 セル C 1 側の表面近傍では、フィルタ隔壁 2 1 W が有する細孔の無機粒子 3 による充填率は、開口径が小さい細孔では低く、開口径が大きい細孔では高い傾向にある。

[0112] この排ガス浄化用触媒 1 では、多孔質隔壁 W は、第 1 セル C 1 側の表面において、全細孔の合計面積 S に占める、開口径が $40 \mu\text{m}$ 未満である細孔の合計面積 S_s の割合 S_s/S が 65% 以上である。上記の通り、そのような排ガス浄化用触媒 1 では、PM は、多孔質隔壁 W の第 1 セル C 1 側の面から遠く位置した細孔まで到達し難い。それ故、多孔質隔壁 W の細孔 P 内に堆積する PM の量は少なく、多孔質隔壁 W におけるガス流路の狭小化や閉塞は生じ難い。従って、この排ガス浄化用触媒 1 は、PM の堆積により生じる圧力損失が小さい。

[0113] 触媒層 2 2 は、多孔質隔壁 W が以下に説明する構造を有するように構成されていることが好ましい。

[0114] 即ち、多孔質隔壁 W のうち第 1 セル C 1 側の部分は、多孔質隔壁 W の第 1 セル C 1 側の表面に垂直な断面において、フィルタ基材 2 1 の細孔を、細孔径が $5 \mu\text{m}$ 以上 $10 \mu\text{m}$ 未満の第 1 細孔と、細孔径が $10 \mu\text{m}$ 以上 $20 \mu\text{m}$ 未満の第 2 細孔と、細孔径が $20 \mu\text{m}$ 以上の第 3 細孔とに区分した場合に、第 1 細孔の合計面積 S_{F1} に対する、触媒層 2 2 のうち第 1 細孔内に位置した部分の合計面積 S_{C1} の比 R_{F1} 、第 2 細孔の合計面積 S_{F2} に対する、触媒層 2 2 のうち第 2 細孔内に位置した部分の合計面積 S_{C2} の比 R_{F2} 、及び第 3 細孔の合計面積 S_{F3} に対する、触媒層 2 2 のうち第 3 細孔内に位置した部分の合計面積 S_{C3} の比 R_{F3} が、不等式： $R_{F1} < R_{F2} < R_{F3}$ に示す関係を満たすことが好ましい。なお、ここでは、連続した細孔間の境界及び各細孔の細孔径は、後で図 4 を参照しながら説明する方法により決定する。

[0115] このような構成では、例えば、フィルタ隔壁21Wのうち第1セルC1側の表面近傍の部分は、隔壁211Wのうち第1セルC1側の表面近傍の部分と比較して、細孔径分布の幅がより狭く、平均細孔径がより小さい。

[0116] 図4は、多孔質隔壁の断面画像において連結した細孔を分離する方法を示す断面図である。図4は、多孔質隔壁Wの断面の画像に相当する。なお、図4では、触媒層22及び後述する無機粒子3は省略している。

[0117] (ステップS1)

この方法では、まず、走査電子顕微鏡(SEM)又は透過電子顕微鏡(TEM)を用いて、多孔質隔壁Wの断面を撮像する。この断面は、多孔質隔壁Wの第1セルC1側の表面に垂直な断面、即ち、多孔質隔壁Wの厚さ方向に平行な断面である。

[0118] (ステップS2)

次に、このようにして取得した画像において、フィルタ基材21の隔壁211W(以下、隔壁部という)を特定する。そして、隔壁部において、空間部を特定する。ここでは、空間部CV1のように隔壁211Wの双方の表面から離間したものだけでなく、空間部CV2のように、隔壁211Wの少なくとも一方の表面で開口したものについても特定する。空間部内には、触媒層22や無機粒子3の一部が位置していてもよい。そして、これら空間部から1つを選択する。

[0119] (ステップS3)

次に、選択した空間部の面積を求め、この面積と同一の面積を有する円の直径、即ち、円相当径を算出する。そして、円相当径が5 μ m以下であるか否かを判断する。

[0120] (ステップS4)

この円相当径が5 μ m以下である場合は、先の空間部は1つの細孔に相当すると判断し、この円相当径をこの細孔の細孔径であると定める。そして、選択していない空間部がある場合は、未選択の空間部の1つを選択し、ステップS3へ戻る。選択していない空間部がない場合は、処理を終了する。

[0121] 図4の例において、空間部CV1を選択した場合、空間部CV1は、円相当径が $5\mu\text{m}$ 以下であるので、1つの細孔P1に相当すると判断する。そして、この円相当径を、この細孔P1の細孔径であると定める。そして、未選択の空間部CV2を選択し、ステップS3へ戻る。

[0122] (ステップS5)

円相当径が $5\mu\text{m}$ 超である場合、上記の空間部は、2以上の細孔が連結したものに相当すると判断する。そして、この円相当径の50%まで円相当径が減少する位置で空間部を区分し、それによって生じた複数の領域間の境界を細孔の境界として定める。

[0123] 図4の例において、空間部CV2を選択した場合、空間部CV2は、円相当径が $5\mu\text{m}$ 超であるので、2以上の細孔が連結したものに相当すると判断する。そして、この円相当径の50%まで円相当径が減少する位置で空間部CV2を区分し、これによって生じた複数の領域間の境界を細孔の境界として定める。

[0124] (サブステップSS1)

具体的には、まず、空間部に内接し且つ空間部を間に挟んで向き合った一対の壁面部の双方と接した多数の円を生成する。ここで、壁面部は、空間部と隔壁部との境界に相当する部分である。ここでは、隔壁211Wの一対の主面間に中心が位置した円のみを生成する。そして、これら円の中心を結ぶことにより、基準線を生成する。図4に示す例では、円の中心を結ぶことにより得られる基準線は、分岐した破線CLである。

[0125] (サブステップSS2)

次に、上記の円のうち、直径が最大の円を特定する(以下、基準円という)。図4の例では、円IC1を特定する。

[0126] (サブステップSS3)

続いて、基準円の中心から基準線に沿って中心が一方向(以下、第1方向という)に並んだ円について、基準円との中心間距離が短い円から順に直径を確認する。この確認は、直径が基準円の直径の50%である円が見出され

るまで行う。

[0127] そのような円（以下、第1円という）が見出された場合、第1円と壁面部との2つの接点を結ぶ線分を、空間部を区分する境界として定める。第1円が見出されなかった場合、基準線のうち基準円の中心に対して第1方向側の部分については、空間部を区分する境界は定めない。

[0128] 図4の例では、円IC1の中心から破線CLに沿って中心が下方方向に並んだ円について、円IC1との中心間距離が短い円から順に直径を確認すると、直径が円IC1の直径の50%である円として、円IC2が見出される。従って、円IC2と壁面部との2つの接点を結ぶ線分B1を、空間部CV2を区分する境界として定める。

[0129] （サブステップSS4）

次いで、基準円の中心から基準線に沿って中心が逆方向（以下、第2方向という）に並んだ円について、基準円との中心間距離が短い円から順に直径を確認する。この確認は、直径が基準円の直径の50%である円が見出されるまで行う。

[0130] そのような円（以下、第2円という）が見出された場合、第2円と壁面部との2つの接点を結ぶ線分を、空間部を区分する境界として定める。第2円が見出されなかった場合、基準線のうち基準円の中心に対して第2方向側の部分については、空間部を区分する境界は定めない。

[0131] 図4の例では、円IC1の中心から破線CLに沿って中心が上方方向に並んだ円について、円IC1との中心間距離が短い円から順に直径を確認しても、直径が円IC1の直径の50%である円は見出されない。従って、破線CLのうち円IC1の中心に対して上方方向側の部分については、空間部CV2を区分する境界は定めない。

[0132] （サブステップSS5）

基準線が、サブステップSS4又はSS5において直径を確認した円の中心を結ぶ線に相当する部分の範囲内で分岐しているか判断する。

[0133] 基準線が上記範囲内で分岐している場合には、各分岐先についても、サブ

ステップS S 4と同様の処理を行う。

[0134] 即ち、分岐点から基準線に沿って中心が分岐方向（以下、第3方向という）に並んだ円について、分岐点から中心までの距離が短い円から順に直径を確認する。この確認は、直径が基準円の直径の50%である円が見出されるまで行う。

[0135] そのような円（以下、第3円という）が見出された場合、第3円と壁面部との2つの接点を結ぶ線分を、空間部を区分する境界として定める。第3円が見出されなかった場合、基準線のうち分岐点に対して第3方向側の部分については、空間部を区分する境界は定めない。

[0136] 以上の処理を完了した場合又は基準線が上記範囲内で分岐していない場合には、次のステップS 6へと進む。

[0137] なお、図4の例では、破線CLは、サブステップS S 4又はS S 5において円IC1を基準円として直径を確認した円の中心を結ぶ線に相当する部分の範囲内で分岐していない。それ故、サブステップS S 5では追加の境界を定めることなしに、次のステップS 6へと進む。

[0138] （ステップS 6）

ステップS 6では、ステップS 5において境界が定められたか否かを判断する。

[0139] （ステップS 7）

ステップS 5において境界が1つも定められなかった場合には、先の空間部は1つの細孔であると判断し、この円相当径をこの細孔の細孔径であると定める。そして、選択していない空間部がある場合は、未選択の空間部の1つを選択し、ステップS 3へ戻る。選択していない空間部がない場合は、処理を終了する。

[0140] （ステップS 8）

ステップS 5において1以上の境界が定められた場合、先の空間部を境界によって区分してなる複数の領域のうち、基準円の中心が位置したものを、1つの細孔であると判断し、その円相当径を、この細孔の細孔径であると定

める。

[0141] 続いて、上記の空間部から基準円の中心が位置した上記領域を除いた部分を、新たな空間部として定める。そして、この空間部を選択し、ステップS3へ戻る。

[0142] 図4の例では、空間部CV2を境界B1によって区分してなる複数の領域のうち、円IC1の中心が位置したものを、1つの細孔P2であると判断し、その円相当径を、細孔P2の細孔径であると定める。そして、空間部CV2から円IC1の中心が位置した細孔P2に対応した領域を除いた部分（以下、第1残部という）を、新たな空間部として定める。そして、この空間部を選択し、ステップS3へ戻る。

[0143] 上記の第1残部は円相当径が5 μ m超であるので、ステップS5において、基準円として円IC3を特定する。なお、基準線は新たに生成しなくてもよい。ステップS5においては、直径が円IC3の直径の50%である円IC4a及びIC4bと境界B1及びB2とを更に特定する。次いで、ステップS6を経て、ステップS8において、第1残部を境界B1及びB2によって区分してなる複数の領域のうち、円IC2の中心が位置したものを、1つの細孔P3であると判断し、その円相当径を、細孔P3の細孔径であると定める。そして、第1残部から円IC2の中心が位置した細孔P3に対応した領域を除いた部分（以下、第2残部という）を、新たな空間部として定める。そして、この空間部を選択し、ステップS3へ戻る。

[0144] 上記の第2残部は円相当径が5 μ m以下であるので、ステップS4において、第2残部は1つの細孔P4に相当すると判断し、この円相当径をこの細孔P4の細孔径であると定める。そして、選択していない空間部がある場合は、未選択の空間部の1つを選択し、ステップS3へ戻る。選択していない空間部がない場合は、処理を終了する。

[0145] 多孔質隔壁Wは、図5を参照しながら以下に説明する構造を有していることが好ましい。

図5は、多孔質隔壁の第1セル側の表面を概略的に示す平面図である。図

5には、多孔質隔壁Wの第1セルC1側の表面を描いている。

[0146] この表面において、多孔質隔壁Wの細孔Pを、開口径が40 μ m未満の第1小細孔と、開口径が40 μ m以上の第1大細孔とに区分する。例えば、図5においては、右下及び左上に位置した細孔Pは第1大細孔であり、残りの細孔Pは第1小細孔である。なお、破線L_{L2}が形成している円は、細孔Pの開口と等しい面積を有している円である。従って、細孔Pの開口径は、破線L_{L2}が形成している円の直径である。

[0147] また、触媒塗布フィルタのうち多孔質隔壁Wに対応した部分、即ち、フィルタ隔壁21Wの第1セル側の表面において、フィルタ隔壁21Wが有する細孔を、開口径が40 μ m未満の第2小細孔と、開口径が40 μ m以上の第2大細孔とに区分する。例えば、図5においては、フィルタ隔壁21Wが有する細孔のうち、右下及び左上に位置した細孔は第2大細孔であり、残りの細孔は第2小細孔である。なお、図5において、フィルタ隔壁21Wが有する細孔は、実線L_{L1}で囲まれた領域である。従って、フィルタ隔壁21Wが有する細孔の開口径は、実線L_{L1}で囲まれた領域と等しい面積を有している円の直径である。

[0148] 第2小細孔の合計面積 S_{s2} に対する、この合計面積 S_{s2} と第1小細孔の合計面積 S_{s1} との差 $S_{s2} - S_{s1}$ の比 $(S_{s2} - S_{s1}) / S_{s2}$ は40%以下である。また、第2大細孔の合計面積 S_{L2} に対する、この合計面積 S_{L2} と第1大細孔の合計面積 S_{L1} との差 $S_{L2} - S_{L1}$ の比 $(S_{L2} - S_{L1}) / S_{L2}$ は60%以上である。

[0149] この構造では、第2大細孔は、第2小細孔と比較して、無機粒子3の適用による開口径の減少の程度がより大きい。このような構成は、例えば、多孔質隔壁の第1セル側の表面における開口径が過剰に大きいか又は過剰に小さい細孔Pを少なくするうえで有利である。

実施例

[0150] 以下に、本発明の具体例を記載する。

[0151] <1>排ガス浄化用触媒の製造

(例1)

図1乃至図3を用いて説明した排ガス浄化用触媒を、以下の方法により製造した。

先ず、3質量部の硝酸パラジウム溶液と35質量部のアルミナ粉末と32質量部のセリア含有酸化物とイオン交換水とを混合した。この混合液に、1質量部のポリカルボン酸を混合して、スラリーを調製した。このスラリーは、温度が25℃及びせん断速度が400 s⁻¹における粘度 η_{400} が100 mPa·sであった。

[0152] 次に、フィルタ基材を準備した。ここでは、容積が1.3 Lであり、高さが114.3 mmの円柱形状を有しているフィルタ基材を使用した。

[0153] 次いで、上記スラリーをフィルタ基材の一方の端面（第1端面）へ供給し、フィルタ基材の他方の端面（第2端面）から、フィルタ基材内のガスを吸引した。この吸引は、25℃の温度で、フィルタ基材を設置し且つスラリーの供給を行わないときにおけるフィルタ基材の端部近傍におけるガス流の線速度（風速）が50 m/Sとなる条件で行った。このようにして、フィルタ基材の隔壁をスラリーでコートした。なお、スラリーの供給は、触媒塗布フィルタにおいて、フィルタ基材の容積に対する触媒層の量が75 g/Lとなるように行った。

[0154] その後、スラリーでコートしたフィルタ基材を乾燥及び焼成した。

このようにして、触媒塗布フィルタを得た。

[0155] 次に、触媒塗布フィルタの各フィルタ隔壁の一方の表面に、無機粒子を供給した。具体的には、無機粒子をエアロゾル粒子として含んだエアロゾルを、触媒塗布フィルタの第1端面に対応した第1端部へ供給した。これとともに、触媒塗布フィルタの第2端面に対応した第2端部から、触媒塗布フィルタ内のガスを吸引した。この吸引は、触媒塗布フィルタを、第1端部が下方を向くように設置して行った。

[0156] フィルタ基材の容積に対する無機粒子の量は5 g/Lとした。無機粒子としては、多孔質無機物である、平均粒子径が6 μmのセピオライトを用いた

。

以上のようにして、排ガス浄化用触媒を得た。

[0157] (比較例 1)

触媒塗布フィルタへの無機粒子の供給を省略したこと以外は例 1 と同様の方法により、排ガス浄化用触媒を製造した。即ち、例 1 と同様の方法により触媒塗布フィルタを製造し、これを比較例 1 に係る排ガス浄化用触媒とした

。

[0158] (比較例 2)

フィルタ基材の容積に対する触媒層の量の比を 75 g/L から 50 g/L へ変更し、触媒塗布フィルタへの無機粒子の供給を省略したこと以外は例 1 と同様の方法により、排ガス浄化用触媒を製造した。

[0159] (比較例 3)

フィルタ基材の容積に対する触媒層の量の比を 75 g/L から 100 g/L へ変更し、触媒塗布フィルタへの無機粒子の供給を省略したこと以外は例 1 と同様の方法により、排ガス浄化用触媒を製造した。

[0160] <2>開口径の測定

例 1 及び比較例 1 乃至 3 に係る排ガス浄化用触媒の各々について、上述した方法により、多孔質隔壁の第 1 セル側の表面における開口径を測定した。結果を、図 6 乃至図 8 及び表 1 に示す。

[0161]

[表1]

表 1

| | 量 (g/L) | | $S_{<20}/S$ (%) | S_{20-40}/S (%) | S_{40-60}/S (%) | S_{60-80}/S (%) | S_{80-100}/S (%) | S_{100}/S (%) |
|-------|---------|------|--------------------|----------------------|----------------------|----------------------|-----------------------|--------------------|
| | 触媒層 | 無機粒子 | | | | | | |
| 例 1 | 75 | 5 | 43.4 | 38.4 | 13.6 | 4.6 | 0.0 | 0.0 |
| 比較例 1 | 75 | 0 | 28.1 | 31.7 | 21.6 | 9.6 | 5.6 | 3.5 |
| 比較例 2 | 50 | 0 | 24.9 | 35.3 | 21.7 | 13.0 | 2.8 | 2.1 |
| 比較例 3 | 100 | 0 | 28.1 | 28.3 | 22.4 | 9.9 | 6.6 | 4.7 |

[0162] 図6は、例1に係る排ガス浄化用触媒の多孔質隔壁の顕微鏡写真を二値化してなる画像である。図7は、比較例1に係る排ガス浄化用触媒の多孔質隔壁の顕微鏡写真を二値化してなる画像である。図8は、例1及び比較例1乃至3に係る排ガス浄化用触媒の多孔質隔壁について得られた開口径分布を示すグラフである。

[0163] 表1において、「 $S_{<20}/S$ 」は、多孔質隔壁の第1セル側の表面の顕微鏡

写真において、全細孔の合計面積 S に占める、開口径が $20\mu\text{m}$ 未満である細孔の合計面積 $S_{<20}$ の割合である。「 S_{20-40}/S 」は、上記顕微鏡写真において、全細孔の合計面積 S に占める、開口径が $20\mu\text{m}$ 以上 $40\mu\text{m}$ 未満の範囲内にある細孔の合計面積 S_{20-40} の割合である。「 S_{40-60}/S 」は、上記顕微鏡写真において、全細孔の合計面積 S に占める、開口径が $40\mu\text{m}$ 以上 $60\mu\text{m}$ 未満の範囲内にある細孔の合計面積 S_{40-60} の割合である。「 S_{60-80}/S 」は、上記顕微鏡写真において、全細孔の合計面積 S に占める、開口径が $60\mu\text{m}$ 以上 $80\mu\text{m}$ 未満の範囲内にある細孔の合計面積 S_{60-80} の割合である。「 S_{80-100}/S 」は、上記顕微鏡写真において、全細孔の合計面積 S に占める、開口径が $80\mu\text{m}$ 以上 $100\mu\text{m}$ 未満の範囲内にある細孔の合計面積 S_{80-100} の割合である。「 $S_{100<}/S$ 」は、上記顕微鏡写真において、全細孔の合計面積 S に占める、開口径が $100\mu\text{m}$ 以上である細孔の合計面積 $S_{100<}$ の割合である。

[0164] 図6乃至図8及びに表1に示すように、例1に係る排ガス浄化用触媒では、比較例1乃至3に係る排ガス浄化用触媒と比較して、多孔質隔壁の第1セル側の表面において開口径が大きな細孔の割合が小さかった。

[0165] <3>充填率の測定

例1に係る排ガス浄化用触媒について、上述した比 $(S_{S2} - S_{S1}) / S_{S2}$ 及び比 $(S_{L2} - S_{L1}) / S_{L2}$ を算出した。

[0166] 具体的には、例1に係る排ガス浄化用触媒について、上記の開口径を算出するにあたって取得した合計面積 $S_{<20}$ 及び S_{20-40} の和を、例1に係る排ガス浄化用触媒の合計面積 S_{S1} とした。また、例1に係る排ガス浄化用触媒について、上記の開口径を算出するにあたって取得した合計面積 S_{40-60} 、 S_{60-80} 、 S_{80-100} 及び $S_{100<}$ の和を、例1に係る排ガス浄化用触媒の合計面積 S_{L1} とした。また、比較例1に係る排ガス浄化用触媒について、上記の開口径を算出するにあたって取得した合計面積 $S_{<20}$ 及び S_{20-40} の和を、比較例1に係る排ガス浄化用触媒の合計面積 S_{S2} とした。そして、比較例1に係る排ガス浄化用触媒について、上記の開口径を算出するにあたって取得した

合計面積 S_{40-60} 、 S_{60-80} 、 S_{80-100} 及び $S_{100<}$ の和を、比較例 1 に係る排ガス浄化用触媒の合計面積 S_{L2} とした。計算結果を以下の表 2 に示す。

[0167] [表2]

表 2

| | | | | | | |
|-----|----------|----------|----------|----------|--------------------------|--------------------------|
| | S_{S1} | S_{S2} | S_{L1} | S_{L2} | $(S_{S2}-S_{S1})/S_{S2}$ | $(S_{L2}-S_{L1})/S_{L2}$ |
| 例 1 | 55103 | 40043 | 37079 | 8938 | 0.273 | 0.759 |

[0168] 表 2 に示すように、例 1 に係る排ガス浄化用触媒では、比 $(S_{L2}-S_{L1})/S_{L2}$ は、比 $(S_{S2}-S_{S1})/S_{S2}$ と比較して大きかった。即ち、例 1 に係る排ガス浄化用触媒では、多孔質隔壁の第 1 セル側の面で開口した細孔のうち、開口径が大きなものは、開口径が小さなものと比較して、無機粒子による充填率が高かった。

[0169] <4>無機粒子分布の測定

例 1 に係る排ガス浄化用触媒について、多孔質隔壁の厚さ方向における無

機粒子分布を測定した。具体的には、例1に係る排ガス浄化用触媒について、その多孔質隔壁の断面を、走査電子顕微鏡で撮像して、グレイスケール画像を取得した。この撮像は、多孔質隔壁のうち、第1端からの距離と第2端からの距離とが等しい部分の断面に対して行った。次いで、エネルギー分散型X線分析装置による分析位置を先のグレイスケール画像において指定して、カルシウムに由来する特性X線の強度を測定した。ここでは、多孔質隔壁の厚さ方向に沿った線分析を行った。そして、先のグレイスケール画像に、特性X線の強度に応じた明るさ（濃淡値）を有し且つ着色した点を重ね合わせてなる合成画像を生成した。この合成画像から、触媒塗布フィルタの第1セル側の面からの距離と濃淡値との関係を求めた。

[0170] 図9は、例1に係る排ガス浄化用触媒の多孔質隔壁について得られた、厚さ方向における粉末状の無機粒子の分布を示すグラフである。図9において、横軸は、触媒塗布フィルタの第1セル側の面からの距離を表し、縦軸は上記の濃淡値を表している。

[0171] 図9に示すように、例1に係る排ガス浄化用触媒では、無機粒子は、多孔質隔壁の第1セル側に偏在していた。そして、例1に係る排ガス浄化用触媒では、上述した量A、A1及びA2が不等式 $(A1 + A2) / A \geq 90\%$ で表される関係を満たしていた。具体的には、割合 $(A1 + A2) / A$ は98.7%であった。

[0172] <5>圧力損失の評価

例1及び比較例1乃至3に係る排ガス浄化用触媒体の各々について、圧力損失の評価を行った。具体的には、煤発生器で軽油を燃焼させてPMを発生させ、これら排ガス浄化用触媒体の各々にPMを蓄積させた。PMの蓄積量が1g/Lに達した時点で、排ガス浄化用触媒の各々に対して圧力損失の測定を行った。圧力損失は、ガス温度を240℃、ガス流量を250kg/時間として測定した。結果を表3及び図10に示す。

[0173]

[表3]

表 3

| | 量 (g/L) | | S _s /S (%) | S _{M+L} /S (%) | 圧力損失 (mbar) |
|-------|---------|------|-----------------------|-------------------------|-------------|
| | 触媒層 | 無機粒子 | | | |
| 例 1 | 75 | 5 | 81.8 | 18.2 | 42.5 |
| 比較例 1 | 75 | 0 | 59.8 | 40.2 | 56.5 |
| 比較例 2 | 50 | 0 | 60.3 | 39.7 | 54.1 |
| 比較例 3 | 100 | 0 | 56.4 | 43.6 | 65.3 |

[0174] 図 10 において、横軸は上記の割合 S_s/S を表し、縦軸は圧力損失を表している。なお、表 3 及び図 10 において、割合 S_s/S は、上記の割合 S_{<20}/S 及び S₂₀₋₄₀/S の和である。また、表 3 において、割合 S_{M+L}/S は、上記の割合 S₄₀₋₆₀、S₆₀₋₈₀、S₈₀₋₁₀₀ 及び S_{100<} の和である。

[0175] 表 3 及び図 10 に示すように、例 1 に係る排ガス浄化用触媒は、比較例 1 乃至 3 に係る排ガス浄化用触媒と比較して、割合 S_s/S が大きく、PM 堆積後における圧力損失が小さかった。

[0176] <6>排ガス浄化用触媒の製造

(例 2)

フィルタ基材の容積に対する触媒層の量の比を 75 g/L から 50 g/L へ変更したこと以外は例 1 と同様の方法により、排ガス浄化用触媒を製造した。

[0177] (例 3)

フィルタ基材の容積に対する触媒層の量の比を75 g/Lから100 g/Lへ変更したこと以外は例1と同様の方法により、排ガス浄化用触媒を製造した。

[0178] (例4)

フィルタ基材の容積に対する触媒層の量の比を75 g/Lから125 g/Lへ変更したこと以外は例1と同様の方法により、排ガス浄化用触媒を製造した。

[0179] (例5)

フィルタ基材の容積に対する無機粒子の量を5 g/Lから20 g/Lへ変更したこと以外は例1と同様の方法により、排ガス浄化用触媒を製造した。

[0180] (比較例4)

フィルタ基材の容積に対する無機粒子の量を5 g/Lから1 g/Lへ変更したこと以外は例1と同様の方法により、排ガス浄化用触媒を製造した。

[0181] <7>触媒層の量が開口径へ及ぼす影響

例2乃至4に係る排ガス浄化用触媒について、上記と同様の方法により、多孔質隔壁の第1セル側の表面における開口径を測定した。結果を、表4及び図11に示す。

[0182]

[表4]

表 4

| | 量 (g/L) | | $S_{<20>/S}$ (%) | S_{20-40}/S (%) | S_{40-60}/S (%) | S_{60-80}/S (%) | S_{80-100}/S (%) | $S_{100<}/S$ (%) |
|-----|---------|------|---------------------|----------------------|----------------------|----------------------|-----------------------|---------------------|
| | 触媒層 | 無機粒子 | | | | | | |
| 例 1 | 75 | 5 | 43.4 | 38.4 | 13.6 | 4.6 | 0.0 | 0.0 |
| 例 2 | 50 | 5 | 43.5 | 34.0 | 15.5 | 7.0 | 0.0 | 0.0 |
| 例 3 | 100 | 5 | 44.9 | 35.5 | 14.6 | 5.0 | 0.0 | 0.0 |
| 例 4 | 125 | 5 | 42.4 | 35.4 | 17.0 | 5.2 | 0.0 | 0.0 |

[0183] 表 4 に示すように、触媒層の量が十分に多い場合、上記の方法によって排ガス浄化用触媒を製造することにより、多孔質隔壁の第 1 セル側の表面において開口径が大きな細孔の割合を小さくすることができた。但し、触媒層の量を増やすと、全細孔の合計面積 S が減少した。具体的には、例 2、3 及び 4 に係る排ガス浄化用触媒について得られた全細孔の合計面積 S は、それぞれ、例 1 に係る排ガス浄化用触媒について得られた全細孔の合計面積 S の 1

． 3 倍超、 0. 7 倍超及び 0. 4 倍未満であった。

[0184] < 8 > 無機粒子の量が開口径へ及ぼす影響

例 5 及び比較例 4 に係る排ガス浄化用触媒について、上記と同様の方法により、多孔質隔壁の第 1 セル側の表面における開口径を測定した。結果を、表 5 及び図 1 2 に示す。

[0185] [表5]

表 5

| | 量 (g/L) | | S ₂₀ /S (%) | S ₂₀₋₄₀ /S (%) | S ₄₀₋₆₀ /S (%) | S ₆₀₋₈₀ /S (%) | S ₈₀₋₁₀₀ /S (%) | S _{100<} /S (%) |
|-------|---------|------|------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|----------------------------|-----------------------------|
| | 触媒層 | 無機粒子 | | | | | | |
| 例 1 | 75 | 5 | 43.4 | 38.4 | 13.6 | 4.6 | 0.0 | 0.0 |
| 例 5 | 75 | 20 | 91.9 | 8.1 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 |
| 比較例 1 | 75 | 0 | 28.1 | 31.7 | 21.6 | 9.6 | 5.6 | 3.5 |
| 比較例 4 | 75 | 1 | 38.7 | 29.2 | 14.4 | 7.0 | 3.6 | 7.0 |

[0186] 表 5 に示すように、無機粒子の量を多くすると、多孔質隔壁の第 1 セル側

の表面において開口径が大きな細孔の割合は小さくなった。

[0187] <9>充填率の測定

例1乃至5及び比較例1乃至4に係る排ガス浄化用触媒について、図4を参照しながら説明した方法により、充填率 R_{F1} 、 R_{F2} 及び R_{F3} を求めた。一例として、例3に係る排ガス浄化用触媒について得られた結果を、以下の表6に示す。

[0188] [表6]

表6

| | R_{F1} (%) | R_{F2} (%) | R_{F3} (%) |
|----|--------------|--------------|--------------|
| 例3 | 30.7 | 33.8 | 43.1 |

[0189] 例1乃至5及び比較例1乃至4に係る排ガス浄化用触媒の何れについても、充填率 R_{F1} 、 R_{F2} 及び R_{F3} は、不等式： $R_{F1} < R_{F2} < R_{F3}$ に示す関係を満たし、充填率 R_{F1} は10乃至40%の範囲内にあり、充填率 R_{F2} は15乃至40%の範囲内にあり、充填率 R_{F3} は20乃至45%の範囲内にあった。

符号の説明

[0190] 1…排ガス浄化用触媒、2…触媒塗布フィルタ、3…無機粒子、21…フィルタ基材、21W…フィルタ隔壁、22…触媒層、211…ハニカム構造体、211W…隔壁、212a…栓、212b…栓、B1…境界、B1…境界、B2…境界、C1…第1セル、C2…第2セル、CV1…空間部、CV2…空間部、CL…破線、E1…第1端、E2…第2端、IC1…円、IC2…円、IC3…円、IC4a…円、IC4b…円、P1…細孔、P2…細孔、P4…細孔、W…多孔質隔壁。

請求の範囲

- [請求項1] 触媒塗布フィルタを備え、前記触媒塗布フィルタは、フィルタ基材と前記フィルタ基材の細孔壁上に設けられた触媒層とを含んだ排ガス浄化用触媒であって、
- 第1端と第2端と多孔質隔壁と第1セルと第2セルとを有し、前記第1セルは、前記第1端から前記第2端へ向けて伸び、前記第1端で開口し、前記第2端で閉塞され、前記第2セルは、前記第2端から前記第1端へ向けて伸び、前記第2端で開口し、前記第1端で閉塞され、前記第1セル及び前記第2セルは前記多孔質隔壁を間に挟んで隣接し、
- 前記多孔質隔壁は、前記第1セル側の表面において、全細孔の合計面積 S に占める、開口径が $40\mu\text{m}$ 未満である細孔の合計面積 S_s の割合 S_s/S が65%以上である排ガス浄化用触媒。
- [請求項2] 前記多孔質隔壁は、前記表面における、前記全細孔の前記合計面積 S に占める、開口径が $40\mu\text{m}$ 以上 $60\mu\text{m}$ 未満である細孔の合計面積 S_M の割合 S_M/S が30%以下である請求項1に記載の排ガス浄化用触媒。
- [請求項3] 前記多孔質隔壁は、前記表面における、前記全細孔の前記合計面積 S に占める、開口径が $60\mu\text{m}$ 以上である細孔の合計面積 S_L の割合 S_L/S が15%以下である請求項1又は2に記載の排ガス浄化用触媒。
- [請求項4] 前記多孔質隔壁は、前記表面における、前記全細孔の前記合計面積 S に占める、開口径が $20\mu\text{m}$ 未満である細孔の合計面積 S_{ss} の割合 S_{ss}/S が50%以下である請求項1乃至3の何れか1項に記載の排ガス浄化用触媒。
- [請求項5] 前記多孔質隔壁のうち前記第1セル側の部分は、前記表面に垂直な断面において、前記フィルタ基材の細孔を、細孔径が $5\mu\text{m}$ 以上 $10\mu\text{m}$ 未満の第1細孔と、細孔径が $10\mu\text{m}$ 以上 $20\mu\text{m}$ 未満の第2細

孔と、細孔径が $20\ \mu\text{m}$ 以上の第3細孔とに区分した場合に、前記第1細孔の前記触媒層による充填率 R_{F1} 、前記第2細孔の前記触媒層による充填率 R_{F2} 、及び前記第3細孔の前記触媒層による充填率 R_{F3} は、不等式： $R_{F1} < R_{F2} < R_{F3}$ に示す関係を満たす請求項1乃至4の何れか1項に記載の排ガス浄化用触媒。

[請求項6] 前記充填率 R_{F1} は40%以下であり、前記充填率 R_{F2} は40%以下であり、前記充填率 R_{F3} は45%以下である請求項5に記載の排ガス浄化用触媒。

[請求項7] 前記充填率 R_{F3} は20%以上である請求項5又は6に記載の排ガス浄化用触媒。

[請求項8] 前記フィルタ基材の容積に対する前記触媒層の質量の比は、10乃至300g/Lの範囲内にある請求項1乃至7の何れか1項に記載の排ガス浄化用触媒。

[請求項9] 前記触媒塗布フィルタによって支持された粉末状の無機粒子を更に備えた請求項1乃至8の何れか1項に記載の排ガス浄化用触媒。

[請求項10] 前記無機粒子は、前記多孔質隔壁の前記第1セル側に偏在した請求項9に記載の排ガス浄化用触媒。

[請求項11] 前記無機粒子の全量 A と、前記触媒塗布フィルタの前記第1セル側の面上に位置した前記無機粒子の量 $A1$ と、前記触媒塗布フィルタの細孔内であって、前記触媒塗布フィルタの前記第1セル側の前記面からの距離が、前記触媒塗布フィルタのうち前記多孔質隔壁に対応した部分の厚さの20%以下である前記無機粒子の量 $A2$ とは、不等式 $(A1 + A2) / A \geq 90\%$ で表される関係を満たす請求項9に記載の排ガス浄化用触媒。

[請求項12] 前記表面において、前記多孔質隔壁の前記細孔を、開口径が $40\ \mu\text{m}$ 未満の第1小細孔と、開口径が $40\ \mu\text{m}$ 以上の第1大細孔とに区分し、前記触媒塗布フィルタのうち前記多孔質隔壁に対応した部分の前記第1セル側の表面において、前記部分が有する細孔を、開口径が4

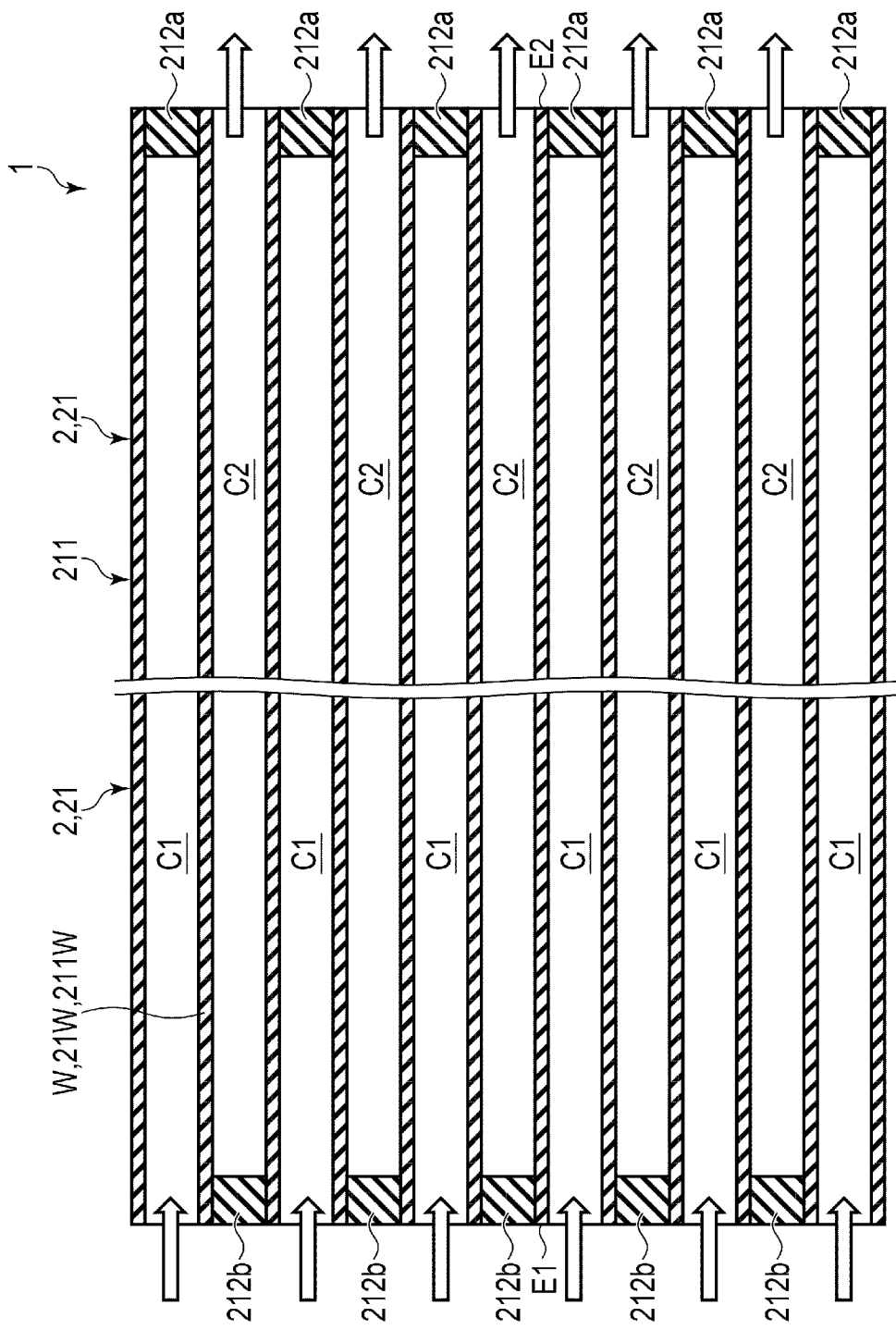
0 μm未満の第2小細孔と、開口径が40 μm以上の第2大細孔とに区分した場合に、前記第2小細孔の合計面積 S_{s2} に対する、前記合計面積 S_{s2} と前記第1小細孔の合計面積 S_{s1} との差 $S_{s2} - S_{s1}$ の比 $(S_{s2} - S_{s1}) / S_{s2}$ は40%以下であり、前記第2大細孔の合計面積 S_{L2} に対する、前記合計面積 S_{L2} と前記第1大細孔の合計面積 S_{L1} との差 $S_{L2} - S_{L1}$ の比 $(S_{L2} - S_{L1}) / S_{L2}$ は60%以上である請求項9乃至11の何れか1項に記載の排ガス浄化用触媒。

[請求項13] 前記無機粒子は1乃至50 μmの範囲内の平均粒子径を有する請求項9乃至12の何れか1項に記載の排ガス浄化用触媒。

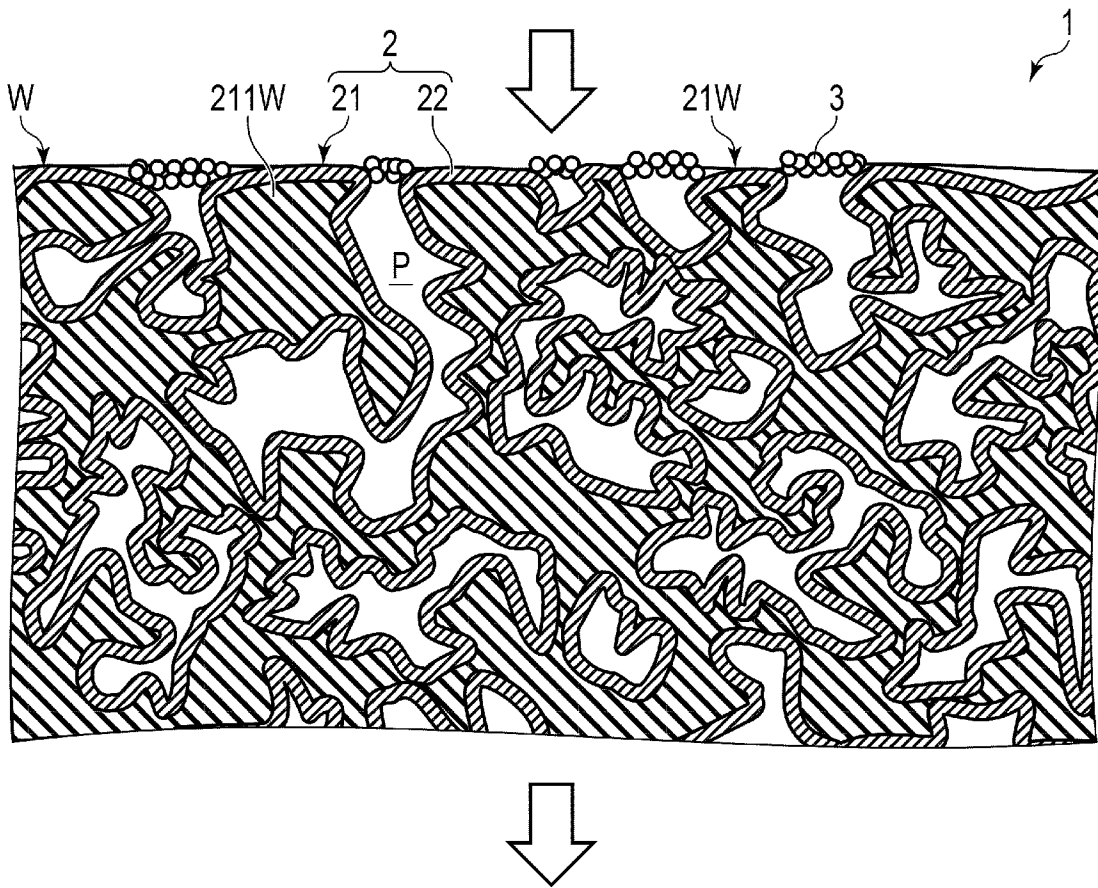
[請求項14] 前記無機粒子は、金属酸化物、金属水酸化物、金属炭酸塩、金属リン酸塩、金属硝酸塩、金属硫酸塩、及び粘土鉱物からなる群より選択される1以上を含んだ請求項9乃至13の何れか1項に記載の排ガス浄化用触媒。

[請求項15] 前記フィルタ基材の容積に対する前記無機粒子の質量の比は、3乃至50 g/Lの範囲内にある請求項9乃至14の何れか1項に記載の排ガス浄化用触媒。

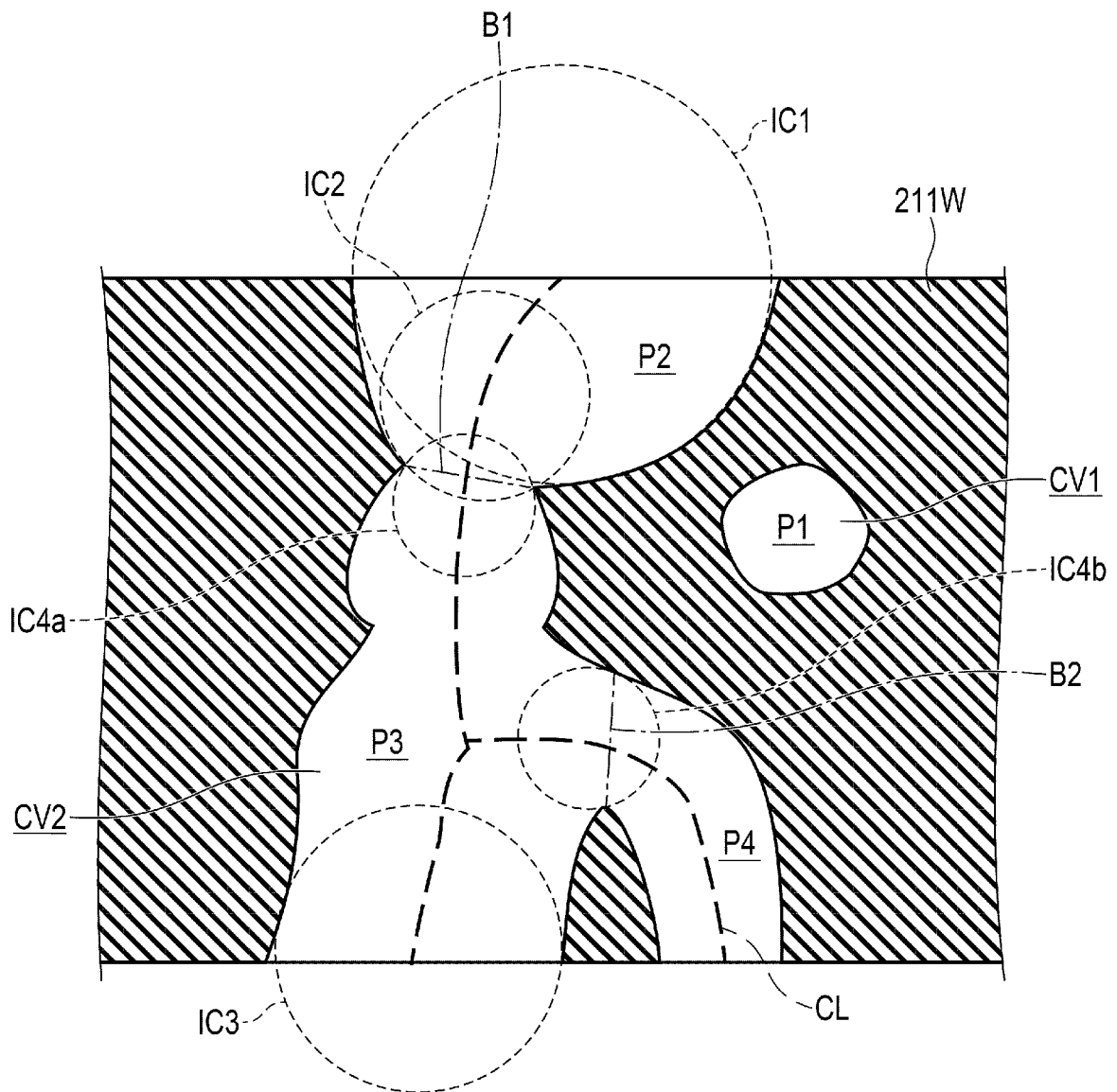
[図1]



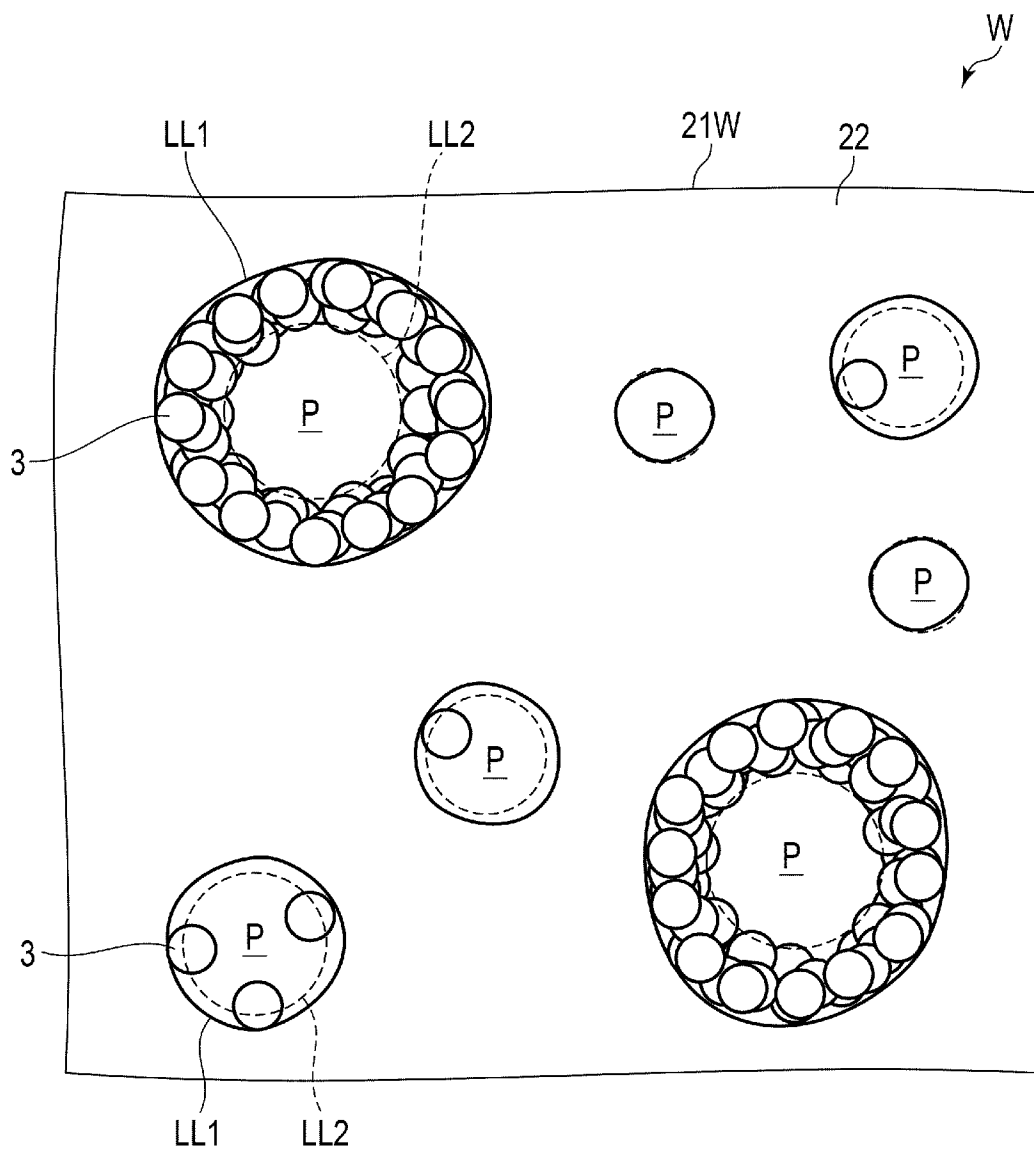
[図2]



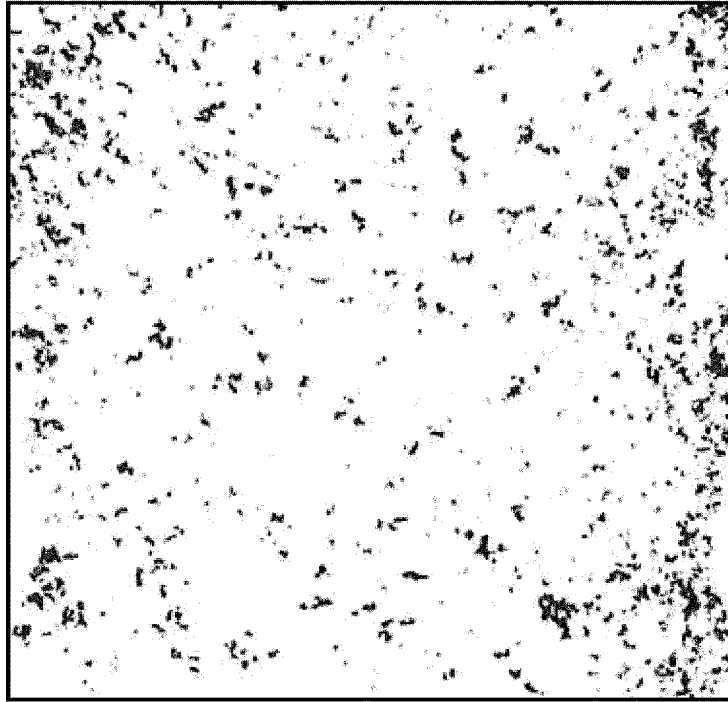
[図4]



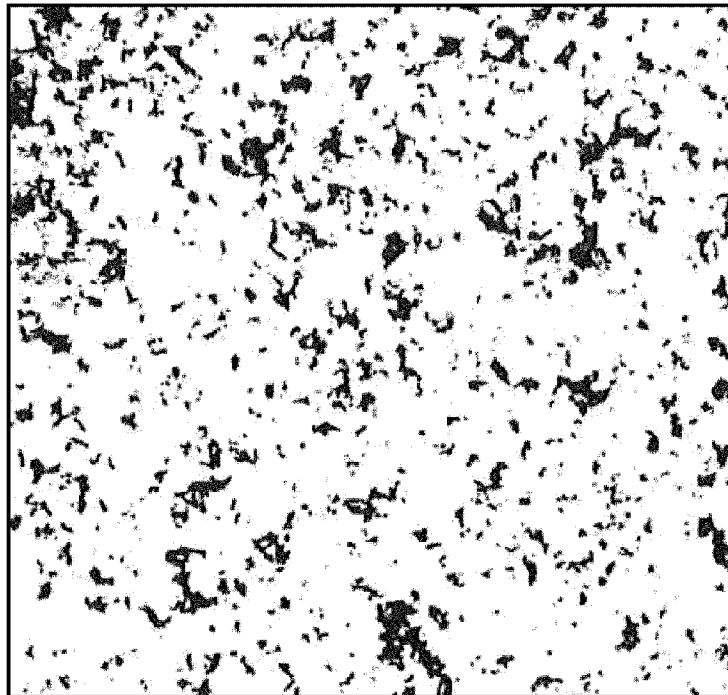
[図5]



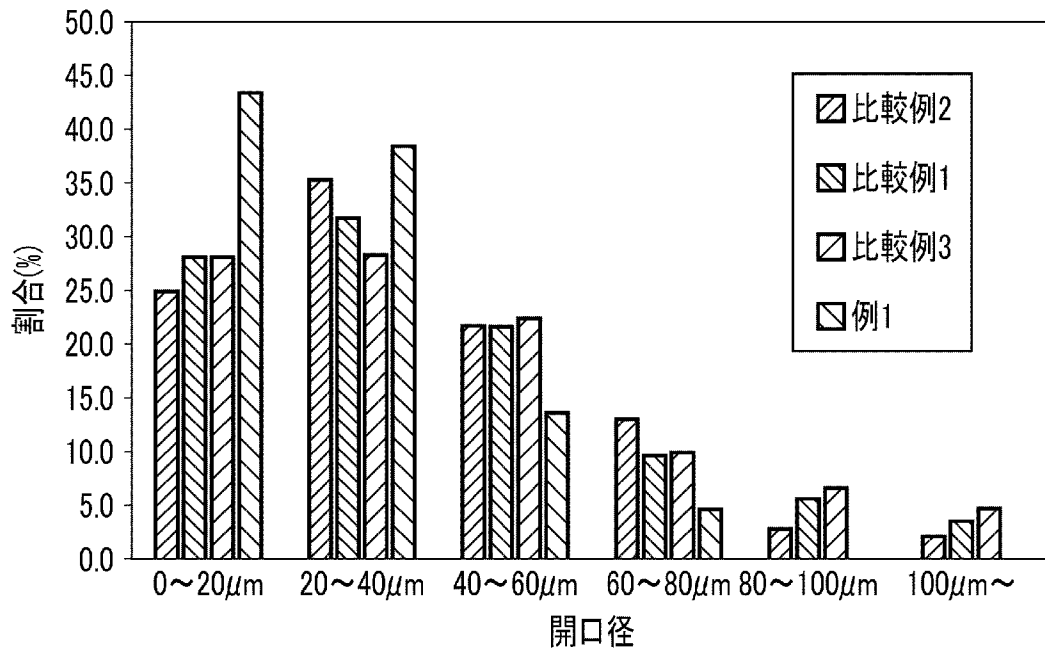
[図6]



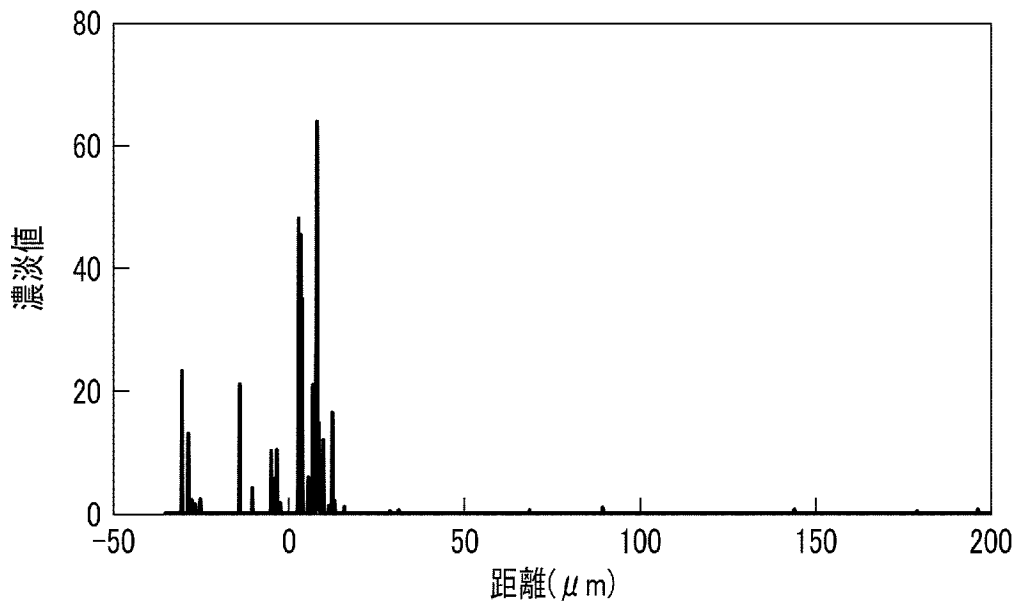
[図7]



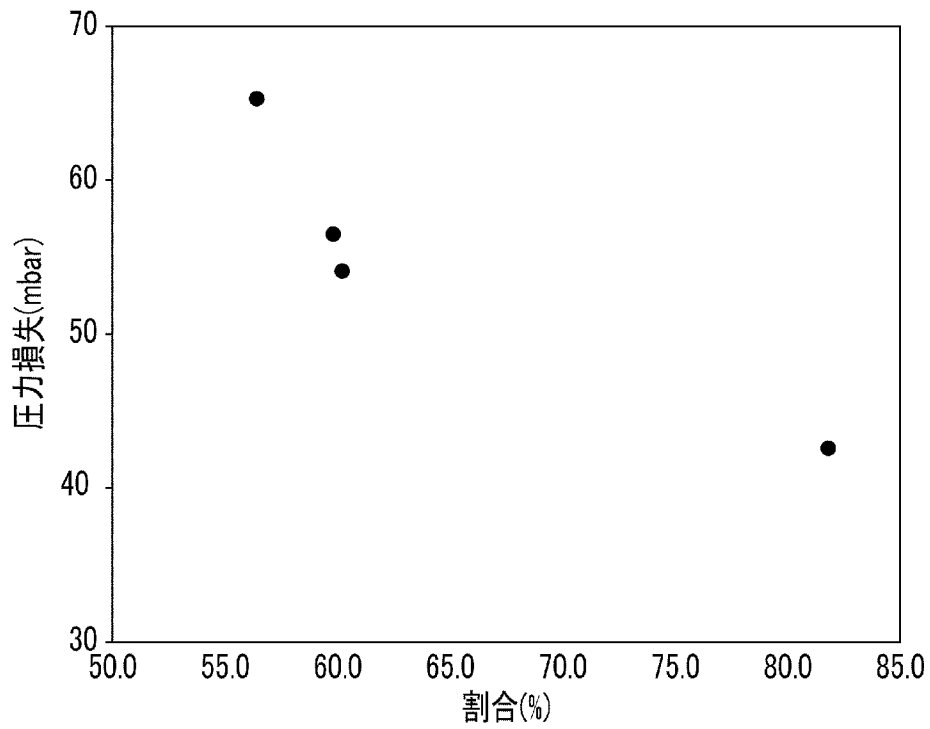
[図8]



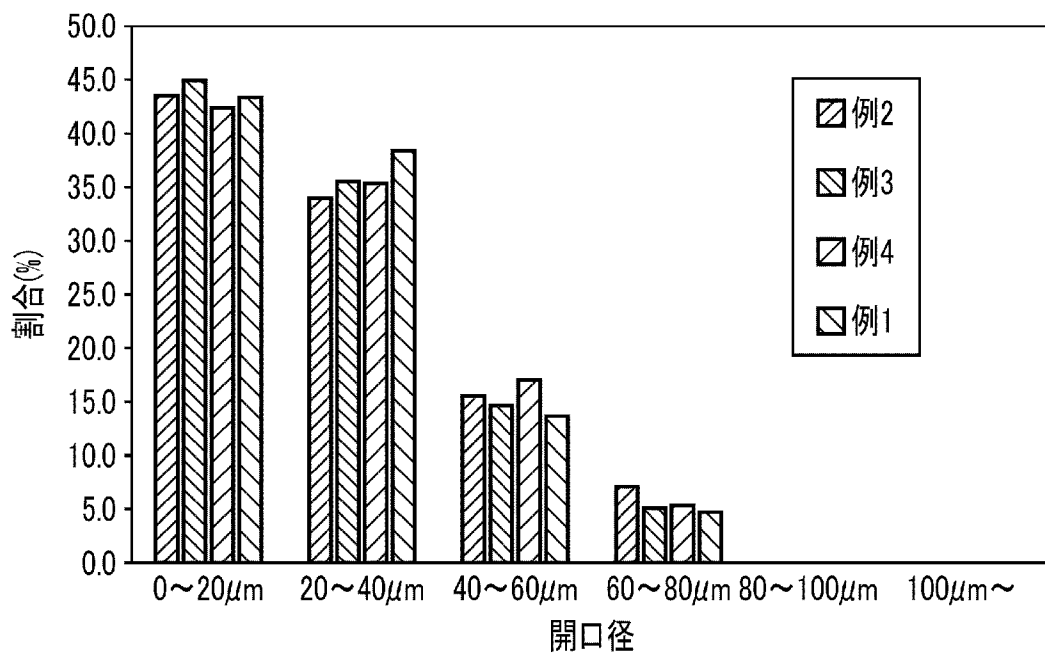
[図9]



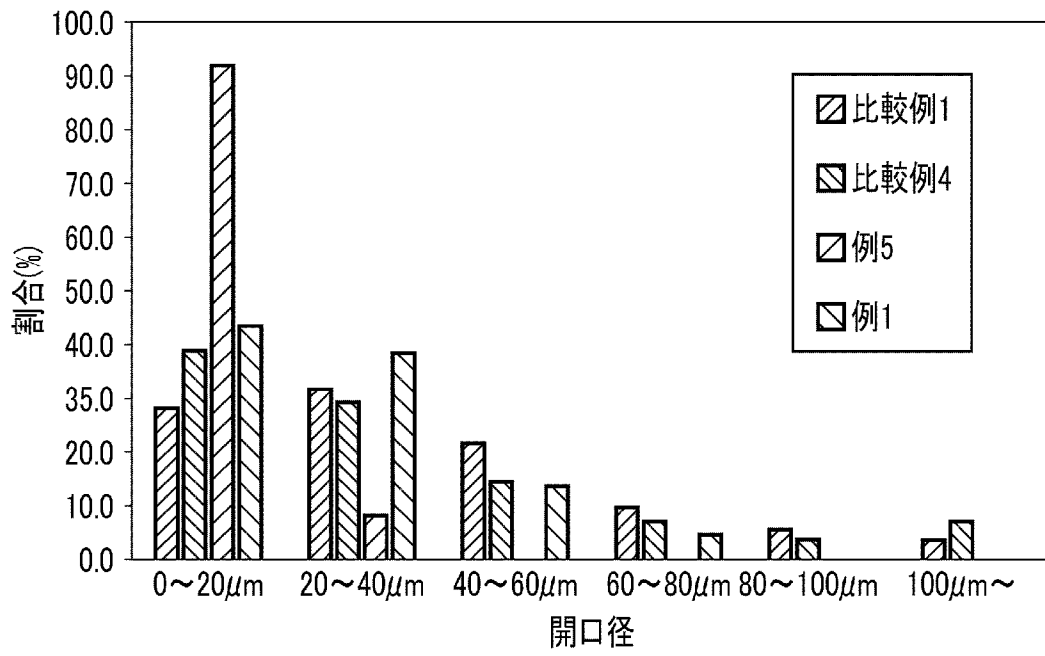
[図10]



[図11]



[図12]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2022/002681

| A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER | | |
|--|--|--|
| <i>B01J 35/04</i> (2006.01)i; <i>B01D 53/94</i> (2006.01)i; <i>B01J 23/63</i> (2006.01)i; <i>F01N 3/022</i> (2006.01)i; <i>F01N 3/035</i> (2006.01)i; <i>F01N 3/24</i> (2006.01)i; <i>F01N 3/28</i> (2006.01)i FI: B01J35/04 301C; B01D53/94 241; B01J23/63 A ZAB; B01J35/04 301E; F01N3/022 C; F01N3/035 A; F01N3/24 E; F01N3/28 301Q | | |
| 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) B01J21/00-38/74; B01D53/86-53/90,53/94-53/96 F01N3/022; F01N3/035; F01N3/24; 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 1971-2022 Registered utility model specifications of Japan 1996-2022 Published registered utility model applications of Japan 1994-2022 | | |
| 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 2020-165396 A (SOKEN INC) 08 October 2020 (2020-10-08) claims, paragraphs [0014]-[0017], [0027], [0052], examples 1-8, table 3 | 1-3, 8 |
| Y | | 5-7, 9-11, 13-15 |
| A | | 4, 12 |
| Y | WO 2020/100582 A1 (CATALER CORP) 22 May 2020 (2020-05-22) claims 1, 6, paragraphs [0035]-[0047], [0077]-[0080] | 5-7 |
| Y | WO 2010/110011 A1 (NGK INSULATORS, LTD) 30 September 2010 (2010-09-30) claims, paragraphs [0029], [0043]-[0074], [0091]-[0098], examples 1-24, tables 1, 2, fig. 4A | 9-11, 13-15 |
| Y | WO 2020/031975 A1 (N E CHEMCAT CORP) 13 February 2020 (2020-02-13) claims, paragraphs [0024]-[0028], [0045]-[0046], [0053]-[0055], [0102]-[0103], fig. 13-15 | 9-11, 13-15 |
| <input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> 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 22 March 2022 | | Date of mailing of the international search report 05 April 2022 |
| Name and mailing address of the ISA/JP Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan | | Authorized officer Telephone No. |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2022/002681

| C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT | | |
|---|--|-----------------------|
| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
| X | JP 2004-76717 A (TOYOTA MOTOR CORP) 11 March 2004 (2004-03-11) claims, paragraphs [0018]-[0030], [0037], [0050]-[0057], [0077], fig. 1, 3 | 1-4, 8 |
| Y | | 5-7, 9-11, 13-15 |
| A | | 12 |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2022/002681

| Patent document cited in search report | | | Publication date (day/month/year) | Patent family member(s) | | | Publication date (day/month/year) |
|--|-------------|----|-----------------------------------|-------------------------|--------------|----|---|
| JP | 2020-165396 | A | 08 October 2020 | WO | 2020/202846 | A1 | |
| WO | 2020/100582 | A1 | 22 May 2020 | CN | 113039015 | A | |
| WO | 2010/110011 | A1 | 30 September 2010 | US | 2012/0009093 | A1 | claims, paragraphs [0051], [0065]-[0097], [0115]-[0122], examples 1-24, tables 1, 2 |
| | | | | EP | 2412420 | A1 | |
| WO | 2020/031975 | A1 | 13 February 2020 | CN | 112236231 | A | |
| JP | 2004-76717 | A | 11 March 2004 | (Family: none) | | | |

| | | |
|--|--|-------------------------------------|
| A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） B01J 35/04(2006.01)i; B01D 53/94(2006.01)i; B01J 23/63(2006.01)i; F01N 3/022(2006.01)i; F01N 3/035(2006.01)i; F01N 3/24(2006.01)i; F01N 3/28(2006.01)i FI: B01J35/04 301C; B01D53/94 24I; B01J23/63 A ZAB; B01J35/04 301E; F01N3/022 C; F01N3/035 A; F01N3/24 E; F01N3/28 301Q | | |
| 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）） B01J21/00-38/74; B01D53/86-53/90, 53/94-53/96 F01N3/022; F01N3/035; F01N3/24; 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 1971-2022年 日本国実用新案登録公報 1996-2022年 日本国登録実用新案公報 1994-2022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 Y A | JP 2020-165396 A (株式会社SOKEN) 08.10.2020 (2020-10-08) 特許請求の範囲, [0014]-[0017], [0027], [0052], 実施例1-8, 表3 | 1-3, 8 5-7, 9-11, 13-15 4, 12 |
| Y | WO 2020/100582 A1 (株式会社キャタラー) 22.05.2020 (2020-05-22) 請求項1, 6, [0035]-[0047], [0077]-[0080] | 5-7 |
| Y | WO 2010/110011 A1 (日本碍子株式会社) 30.09.2010 (2010-09-30) 請求の範囲, [0029], [0043]-[0074], [0091]-[0098], 実施例1-24, 表1, 2, 図4A | 9-11, 13-15 |
| Y | WO 2020/031975 A1 (エヌ・イーケムキャット株式会社) 13.02.2020 (2020-02-13) 請求の範囲, [0024]-[0028], [0045]-[0046], [0053]-[0055], [0102]-[0103], 図13-15 | 9-11, 13-15 |
| <input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" 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抵触するものではなく、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 22.03.2022 | 国際調査報告の発送日 05.04.2022 | |
| 名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号 | 権限のある職員（特許庁審査官） 安齋 美佐子 4G 9439 電話番号 03-3581-1101 内線 3416 | |

| 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 2004-76717 A (トヨタ自動車株式会社) 11.03.2004 (2004 - 03 - 11) 特許請求の範囲, [0018]-[0030], [0037], [0050]-[0057], [0077], 図1, 3 | 1-4, 8 |
| Y | | 5-7, 9-11, 13-15 |
| A | | 12 |

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2022/002681

| 引用文献 | | | 公表日 | パテントファミリー文献 | | | 公表日 |
|-------|-------------|----|------------|---|--------------|----|-----|
| JP | 2020-165396 | A | 08.10.2020 | WO | 2020/202846 | A1 | |
| ----- | | | | | | | |
| WO | 2020/100582 | A1 | 22.05.2020 | CN | 113039015 | A | |
| ----- | | | | | | | |
| WO | 2010/110011 | A1 | 30.09.2010 | US | 2012/0009093 | A1 | |
| | | | | 請求の範囲, [0051], [0065]-[0097], [0115]-[0122], 実施例1-24, 表1, 2 | | | |
| | | | | EP | 2412420 | A1 | |
| ----- | | | | | | | |
| WO | 2020/031975 | A1 | 13.02.2020 | CN | 112236231 | A | |
| ----- | | | | | | | |
| JP | 2004-76717 | A | 11.03.2004 | (ファミリーなし) | | | |
| ----- | | | | | | | |