

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2008年1月31日 (31.01.2008)

PCT

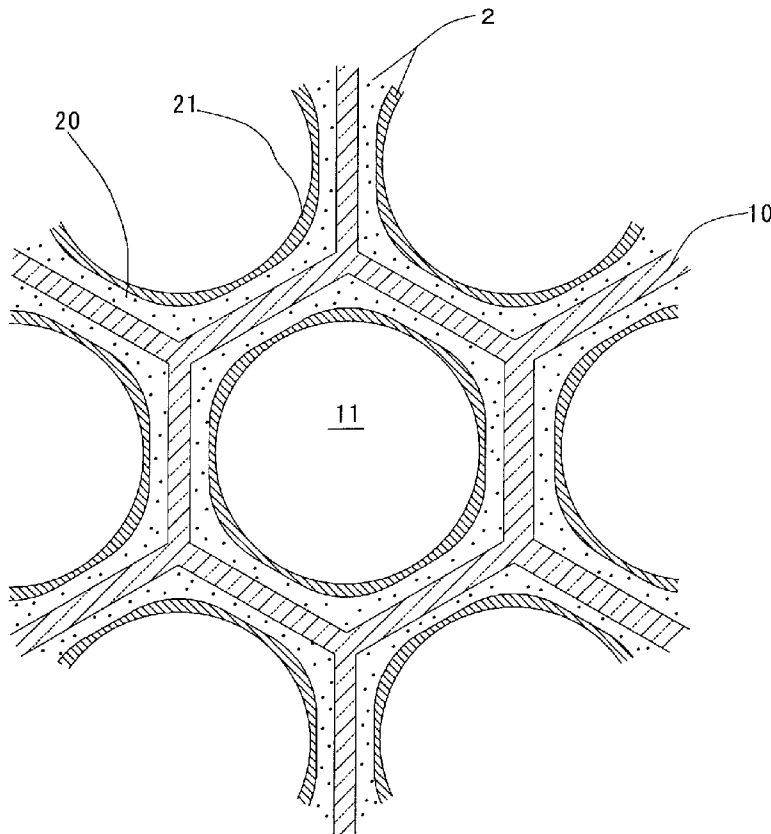
(10) 国際公開番号  
WO 2008/013169 A1

- (51) 国際特許分類:  
B01J 23/63 (2006.01) F01N 3/10 (2006.01)  
B01D 53/94 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2007/064496
- (22) 国際出願日: 2007年7月24日 (24.07.2007)
- (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2006-202099 2006年7月25日 (25.07.2006) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): トヨタ自動車株式会社 (TOYOTA JIDOSHA KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP]; 〒4718571 愛知県豊田市トヨタ町1番地 Aichi (JP). 株式会社デンソー (DENSO CORPORATION) [JP/JP]; 〒4488661 愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地 Aichi (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてののみ): 大和正憲 (YAM-ATO, Masanori) [JP/JP]; 〒4718571 愛知県豊田市トヨタ町1番地トヨタ自動車株式会社内 Aichi (JP). 新吉隆利 (SHINYOSHI, Takatoshi) [JP/JP]; 〒4718571 愛知県豊田市トヨタ町1番地トヨタ自動車株式会社内 Aichi (JP). 須沢匠 (SUZAWA, Takumi) [JP/JP]; 〒4488661 愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地株式会社デンソー内 Aichi (JP). 伊藤啓司 (ITO, Keiji) [JP/JP]; 〒4488661 愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地株式会社デンソー内 Aichi (JP).
- (74) 代理人: 大川宏 (OHKAWA, Hiroshi); 〒4500002 愛知県名古屋市中村区名駅3丁目2番5号 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, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP,

[続葉有]

(54) Title: CATALYST FOR EXHAUST GAS PURIFICATION

(54) 発明の名称: 排ガス浄化用触媒



(57) Abstract: To improve the degree of CO removal in the stoichiometric to lean atmospheres and prevent an increase in pressure loss. A catalytic coating layer (2) is constituted of a lower layer (20) comprising an oxygen-absorbing/releasing material and an upper layer (21) containing a catalytic noble metal and formed on the surface of the lower layer (20), the thickness of the upper layer (21) being 5-40 μm. The upper layer (21) has excellent gas-diffusing properties and hence the OSC of the oxygen-absorbing/releasing material contained in the lower layer (20) is maximized.

(57) 要約: ストイキ〜リーン雰囲気におけるCO浄化率を向上させるとともに、圧損の上昇を防止する。酸素吸放出材を含む下層20と、下層20の表面に形成され触媒貴金属を含む上層21とから触媒コート層2を構成し、上層21の厚さを5 μm〜40 μmとした。上層21はガス拡散性に優れ、下層20に含まれる酸素吸放出材によるOSCが最大に発現される。

WO 2008/013169 A1



KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, 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, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE,

IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

## 明 細 書

## 排ガス浄化用触媒

## 技術分野

[0001] 本発明は、自動車用の排ガス浄化用触媒に関する。

## 背景技術

[0002] 自動車の排ガスを浄化するために、酸化触媒、三元触媒など種々の排ガス浄化用触媒が用いられている。これらの排ガス浄化用触媒は、 $\gamma$ -アルミナなどの多孔質酸化物からなる担体にPt、Rh、Pdなどの貴金属を担持してなるものである。多孔質酸化物種あるいは貴金属種は、目的に応じて種々組み合わせて用いられている。

[0003] 例えばRhは還元活性が高く排ガス浄化用触媒には必要不可欠な貴金属であるが、Ptと近接して担持されると活性が低下するという不具合がある。そこで触媒層を二層とし各層にPtとRhをそれぞれ担持する方法、あるいはPtとRhをそれぞれ異なる酸化物粉末に担持した後に混合する方法などが採用され、PtとRhを互いに分離して担持することが行われている。

[0004] またセリアあるいはセリア-ジルコニア固溶体などは、酸素吸放出能(OSC)を有していることが知られている。このようなOSCを有する酸化物を助触媒として含むことで、排ガス雰囲気酸素過剰となったときは酸素を貯蔵し、排ガス雰囲気が酸素不足となったときは貯蔵されていた酸素が放出される。したがって雰囲気変動を緩和することができ、三元触媒の活性が向上する。

[0005] そしてセリアに担持されたPtは粒成長が抑制されること、ジルコニアにRhを担持した触媒は排ガス中で水素生成能を示しNO<sub>x</sub>の浄化活性が高いこと、などがわかってきた。そのため、排ガス浄化用触媒の設計にあたっては、多孔質酸化物担体種と貴金属種との組み合わせがきわめて重要な因子となっている。

[0006] しかしながら上記したような二層構造の排ガス浄化用触媒においては、上層におけるガス拡散性が低いと下層まで排ガスが到達しにくく、下層に担持されている触媒金属による性能の発現が不十分となるという問題がある。

[0007] そこで特開2003-326170号公報、特開2004-330025号公報には、ある程度大きな

粒径をもつ活性炭などを混合したスラリーから上層を形成し、その焼成時にそれを焼失させることで気孔率の大きな上層を形成する方法が記載されている。このようにして形成された上層をもつ排ガス浄化用触媒では、上層におけるガス拡散性が大幅に向上し、貴金属との接触性も向上するため、浄化性能が向上する。

[0008] ところで三元触媒などに用いられる担体基材には、無数のセル通路をもつハニカム基材が広く用いられている。このハニカム基材はコーゼライトなどの耐熱性セラミックスから形成され、断面四角形のセル通路を有している。このようなハニカム基材にスラリーをウォッシュコートしてコート層が形成されるのであるが、スラリーの表面張力によってセル通路のコーナ部ほど厚くコートされるという現象があった。そのため厚い部分ではガス拡散性が低く、貴金属担持量が多い場合、薄い部分では触媒貴金属の担持密度が高くなって使用時に粒成長の問題が生じる。

[0009] そこで特開平10-263416号公報あるいは特開2000-237602号公報には、断面六角形のセル通路をもつハニカム基材を用いることが記載されている。このように断面六角形のセル通路をもつハニカム基材を用いれば、コーナ部ほど厚くなる現象を緩和することができる。

特許文献1:特開2003-326170号

特許文献2:特開2004-330025号

特許文献3:特開平10-263416号

特許文献4:特開2000-237602号

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0010] 上記した従来技術に鑑みて、セリアなどのOSCを有する助触媒とPtとを担持した触媒コート層と、ジルコニアにRhを担持した触媒コート層とを積層した二層のコート層をもつ三元触媒が考えられた。この三元触媒によれば、PtとRhとが分離して担持されているため合金化による不具合を回避することができる。またセリアなどに担持されたPtは粒成長が抑制される傾向があり、OSCによる雰囲気変動の緩和効果と、Rh/ZrO<sub>2</sub>によるNO<sub>x</sub>浄化性能向上の効果も奏される。したがって高い三元活性が奏されると期待される。

[0011] ところが二層の触媒コート層をもつ触媒においては、排ガスとの接触効率は上層に比べて下層の方が低くなる。そして OSCを有する助触媒を含む触媒コート層を下層とした場合には、上層が厚くなると OSCが大きく低下し、リーン雰囲気に変動した際のCO浄化率が大きく低下することが明らかとなった。

[0012] この場合、下層の厚さを厚くして OSCを有する助触媒の絶対量を多くすれば OSCを満足させることができ、ストイキ～リーン雰囲気のCO浄化率も向上する。しかしそうすると、触媒コート層全体の厚さが厚くなって圧損の上昇を招き、エンジン性能に悪影響を与える。

[0013] 本発明は上記事情に鑑みてなされたものであり、ストイキ～リーン雰囲気におけるCO浄化率を特に向上させるとともに、圧損の上昇を防止することを解決すべき課題とする。

#### 課題を解決するための手段

[0014] 上記課題を解決する本発明の排ガス浄化用触媒の特徴は、セル隔壁で区画された多数のセル通路をもつハニカム形状の担体基材と、セル隔壁の表面に形成された触媒コート層と、からなる排ガス浄化用触媒であって、触媒コート層は、酸素吸放出材を含む下層と、下層の表面に形成され触媒貴金属を含む上層とからなり、上層の厚さが $5\mu\text{m}$ ～ $40\mu\text{m}$ であることにある。

[0015] 上層の厚さは $30\mu\text{m}$ 以下であることがさらに望ましい。

[0016] また触媒コート層は、総厚が $10\mu\text{m}$ ～ $80\mu\text{m}$ の範囲が全体の90%以上を占めることが望ましい。

[0017] さらに、上層には少なくともRhが担持され、下層にはPt及びPdの少なくとも一方が担持されていることが望ましい。

#### 発明の効果

[0018] 本発明の排ガス浄化用触媒によれば、上層は $40\mu\text{m}$ 以下の厚さであるためガス拡散性に優れ、下層に含まれる酸素吸放出材による OSCが最大に発現される。したがってストイキ～リーン雰囲気におけるCO浄化率が特に向上する。また上層は $5\mu\text{m}$ 以上の厚さを有しているので、使用時の触媒貴金属の粒成長が抑制される。したがって浄化性能の耐久性に優れている。

[0019] また触媒コート層の総厚が $10\ \mu\text{m}$ ～ $80\ \mu\text{m}$ の範囲が全体の90%以上を占めるようにすれば、酸素吸放出量の絶対量を確保しつつ圧損の上昇を回避することができる。

#### 図面の簡単な説明

- [0020] [図1]本発明の一実施例に係る排ガス浄化用触媒の斜視図である。  
 [図2]本発明の一実施例に係る排ガス浄化用触媒の要部拡大断面図である。  
 [図3]実施例1の触媒における空燃比と浄化率の関係を示すグラフである。  
 [図4]比較例1の触媒における空燃比と浄化率の関係を示すグラフである。  
 [図5]実施例1と比較例1の触媒の酸素吸蔵能を示すグラフである。  
 [図6]貴金属の担持位置と触媒効率との関係を示すグラフである。

#### 符号の説明

- [0021] 1:ハニカム基材      2:触媒コート層      10:セル隔壁  
 11:セル通路      20:下層      21:上層

#### 発明を実施するための最良の形態

[0022] 本発明の排ガス浄化用触媒は、担体基材と触媒コート層とからなる。担体基材は、セル隔壁で区画された多数のセル通路をもつハニカム形状のものであり、コーージェライトなどの耐熱性セラミックスから形成されたモノリス基材、あるいはメタル箔製の波板と平板とを交互に積層したメタル基材などを用いることができる。セル通路の数あるいはその断面積は、従来用いられているものを用いることができる。一般の自動車用の排ガス浄化用触媒では、セル数は $400\sim 900\text{個}/\text{in}^2$ であり、セル通路の最大径は $700\ \mu\text{m}$ ～ $1300\ \mu\text{m}$ である。

[0023] セル隔壁の表面には、触媒コート層が形成されている。触媒コート層は、酸素吸放出材を含む下層と、下層の表面に形成され触媒貴金属を含む上層とからなる。上層と下層とが逆の構成では、上層に含まれる触媒貴金属の触媒作用が低下して実用的でない。

[0024] 下層に含まれる酸素吸放出材としては、 $\text{CeO}_2$ をはじめ、 $\text{CeO}_2-\text{ZrO}_2$  複合酸化物、 $\text{CeO}_2-\text{ZrO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$  複合酸化物などが例示される。 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{ZrO}_2$  など他の多孔質酸化物を併用してもよい。

- [0025] この下層には、触媒貴金属を担持しなくともある程度の OSCが発現されるが、Pt及びPdから選ばれる少なくとも一種を担持することが望ましい。これにより OSCがさらに向上する。
- [0026] 下層の形成量は、触媒1L当たり50g～250gとするのが好ましい。これは、 $5\mu\text{m}$ ～ $50\mu\text{m}$ の厚さに相当する。下層の形成量がこの範囲より少ないと、酸素吸放出量の絶対量が不足するようになる。また触媒貴金属が担持されている場合は、その担持密度が上昇するため、使用時の熱によって粒成長して活性が低下するようになる。また下層の形成量がこの範囲より多くなると、上層の厚さが $5\mu\text{m}$ 未満と極端に薄くなって担持されている触媒貴金属の粒成長が生じたり、上層の厚さを $5\mu\text{m}$ ～ $40\mu\text{m}$ の範囲としても触媒コート層の総厚が厚くなって圧損の上昇が生じる。
- [0027] また下層における触媒貴金属の担持量は、触媒1L当たり0.1g～10gとするのが好ましい。この範囲より担持量が少ないと OSCが不十分となってストイキ～リーン雰囲気におけるCO浄化率が低下し、この範囲より多く担持しても効果が飽和し、使用時の粒成長によって活性が低下する不具合が発生する。
- [0028] 上層は触媒貴金属を必須とするものであり、多孔質酸化物からなる担体と触媒貴金属とからなる。触媒貴金属としてはPt、Rh、Pd、Irなどから選択できるが、NO<sub>x</sub>浄化活性に優れたRhを少なくとも用いることが望ましい。また多孔質酸化物としてはAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、TiO<sub>2</sub>、ZrO<sub>2</sub>などが用いられるが、触媒貴金属としてRhを用いる場合には少なくともZrO<sub>2</sub>を用いることが望ましい。この場合、ZrO<sub>2</sub>を主として用いれば、性能を損なわない範囲で他の多孔質酸化物あるいはCeO<sub>2</sub>などを併用することもできる。
- [0029] 上層は、 $5\mu\text{m}$ ～ $40\mu\text{m}$ の厚さに形成されている。これは、触媒1L当たり50g～250gに相当する。上層の厚さがこの範囲より薄くなると、触媒貴金属の担持密度が上昇するため、使用時の熱によって粒成長して活性が低下するようになる。また上層の形成量がこの範囲より多くなると、ガス拡散性が悪化して下層の酸素吸放出材によるOSCが低下し、ストイキ～リーン雰囲気におけるCO浄化率が大きく低下する。また触媒コート層の総厚が厚くなって圧損の上昇が生じる。上層の厚さは、 $30\mu\text{m}$ 以下とするのがさらに望ましい。
- [0030] また上層における触媒貴金属の担持量は、触媒1L当たり0.1g～3gとするのが好

ましい。この範囲より担持量が少ないと触媒貴金属による浄化活性が低下し、この範囲より多く担持しても効果が飽和し、使用時の粒成長によって活性が低下する不具合が発生する。

- [0031] さらに本発明の排ガス浄化用触媒では、触媒コート層の総厚が $10\ \mu\text{m}$ ～ $80\ \mu\text{m}$ の範囲が全体の90%以上を占めるように構成することが望ましい。総厚が $10\ \mu\text{m}$ ～ $80\ \mu\text{m}$ というのは、触媒1L当たりの触媒コート層の形成量が120～350gに相当する。総厚が $10\ \mu\text{m}$ 未満では、触媒貴金属の担持密度が高くなり過ぎて粒成長による活性低下が生じ、 $80\ \mu\text{m}$ を超えると圧損の上昇が生じる。
- [0032] ところで通常のウォッシュコート法で触媒コート層を形成する場合、セル通路の断面形状によってコート厚さにばらつきが生じる。一般的な断面四角形セルの場合にはコーナ部ほど厚くなり、触媒1L当たり150g以上をコートするとコーナ部の厚さが $80\ \mu\text{m}$ を超えてしまう。またコーナ部以外では、 $5\ \mu\text{m}$ 未満となり薄くなりすぎる場合が多い。
- [0033] この場合、スラリーの粘度を低くしてコートすれば、コーナ部と平坦部との厚さの差を小さくすることができる。しかし粘度の低いスラリーでは、規定のコート量を確保するためには複数回のコーティングが必要となる。したがってコストアップを招くばかりか、粘度の高いスラリーをコートした場合に比べてコート後のセル通路の最大内径が短くなる(水力直径が短くなる)。そのため同量のコート層を形成したとしても、粘度の低いスラリーを複数回コートしたもののほうが圧力損失が増大するという不具合がある。
- [0034] そこで断面四角形のセル通路をもつハニカム基材に代えて、断面六角形以上の多角形断面のセル通路をもつハニカム基材を用いることが望ましい。また断面四角形セルのハニカム基材を用いる場合には、コーナ部を予め耐熱材料で充填して断面六角形以上の多角形セルとしてもよい。例えば断面六角形のセル通路をもつハニカム基材を用いれば、同量のコート層を形成したとしても、断面四角形のセル通路をもつハニカム基材を用いた場合に比べて圧力損失を約12%低減することができる。

## 実施例

- [0035] 以下、実施例及び比較例と試験例により本発明を具体的に説明する。
- [0036] (実施例1)

図1及び図2に本実施例の排ガス浄化用触媒の模式図を示す。この触媒は、セル

隔壁10で区画された六角形状のセル通路11のみをもつハニカム基材1と、セル隔壁10の表面に形成された触媒コート層2と、からなる。触媒コート層はセル隔壁10の表面に形成された下層20と、下層20の表面に形成された上層21と、から構成されている。以下、この触媒の製造方法を説明し、構成の詳細な説明に代える。

- [0037] 所定量の $\text{CeO}_2 - \text{ZrO}_2$  複合酸化物粉末を所定量の水中に混合し、攪拌しながらPt硝酸薬液の所定量を添加した。これを攪拌しながら蒸発乾固させ、その後 250°Cで1時間焼成してPtを担持したPt/ $\text{CeO}_2 - \text{ZrO}_2$  粉末を調製した。Ptの担持量は 1.2質量(重量)%である。
- [0038] このPt/ $\text{CeO}_2 - \text{ZrO}_2$  粉末の 125質量部と、 $\gamma$ -アルミナ粉末40質量部と、バインダー(アルミナゾル) 100質量部と、水50質量部とを混合し、ボールミルでミリングしてスラリー(P)を調製した。
- [0039] 一方、所定量の $\text{ZrO}_2$  粉末を所定量の水中に混合し、攪拌しながらRh硝酸薬液の所定量を添加した。これを攪拌しながら蒸発乾固させ、その後 250°Cで1時間焼成してRhを担持したRh/ $\text{ZrO}_2$  粉末を調製した。Rhの担持量は 0.5質量%である。
- [0040] このRh/ $\text{ZrO}_2$  粉末の60質量部と、 $\gamma$ -アルミナ粉末15質量部と、バインダー(アルミナゾル) 50質量部と、水25質量部とを混合し、ボールミルでミリングしてスラリー(R)を調製した。
- [0041] 次に、六角形セルをもつコーディエライト製ハニカム基材1( 3.5ミル、600セル、容量 0.9L)を用意し、スラリー(P)に浸漬した後、吸引式コート装置で余分なスラリーを吸引して、120°Cで30分乾燥後、250°Cで2時間焼成した。これによりセル隔壁10の表面に、ハニカム基材1の1リットルあたり 175gの下層20が形成された。
- [0042] 上記した下層20が形成されたハニカム基材1をスラリー(R)に浸漬した後、吸引式コート装置で余分なスラリーを吸引して、120°Cで30分乾燥後、500°Cで2時間焼成した。これにより下層20の表面に、ハニカム基材1の1リットルあたり80gの上層21が形成された。
- [0043] 得られた本実施例の触媒では、触媒コート層2はハニカム基材1の1リットルあたり 255g形成され、ハニカム基材1の1リットルあたりの貴金属担持量は、Ptが 1.5g、Rhが 0.3gである。

[0044] (比較例1)

四角形セルのみをもつハニカム基材(3.5ミル、600セル、容量0.9L)を用いたこと以外は実施例1と同様にして、比較例1の排ガス浄化用触媒を調製した。

[0045] <試験・評価>

実施例1及び比較例1の触媒について、顕微鏡観察によってコーナ部と平坦部の触媒コート層の厚さを測定した。結果を表1に示す。

[0046] [表1]

	コート厚さ(μm)	
	コーナ部	平坦部
実施例1	85	45
比較例1	190	17

[0047] また実施例1及び比較例1の三元触媒をそれぞれコンバータ化し、V型8気筒ガソリンエンジンの両バンクに取り付けた。そして触媒床温 900°Cの条件にて、10秒間に3秒間のフューエルカットを行うのを繰り返しながら運転する耐久試験を50時間行った。なお25時間でバンクを交換した。

[0048] 上記耐久試験後の各触媒を2.4Lエンジンの排気系にそれぞれ配置し、触媒床温 500°Cの一定条件下にて、空燃比(A/F)が14~15.5の間におけるHC、CO及びNO<sub>x</sub>の浄化率を連続的に測定した。結果を図3及び図4に示す。また空燃比(A/F)を14と15の間で変化させながら、触媒床温 500°C一定条件下での酸素吸蔵量をそれぞれ測定した。結果を図5に示す。

[0049] 図3と図4とを比較すると、実施例1の触媒は比較例1の触媒に比べてストイキ〜リーン雰囲気におけるCO浄化率が著しく高いことがわかる。COの酸化反応は大部分がPtの触媒作用に起因することがわかっており、実施例1の触媒によれば下層20に

担持されたPtが比較例1に比べて有効に利用されている。

[0050] また図5から明らかなように、実施例1の触媒の酸素吸蔵能は比較例1の触媒より約23%向上し、実施例1の触媒では雰囲気変動の緩和により貴金属の触媒活性が向上したことが推察される。これらの効果は、表1に示されるように、コーナ部の総厚が $85\mu\text{m}$ と薄いこと、かつ上層11の厚さが平坦部及びコーナ部で $15\sim 25\mu\text{m}$ の範囲にあり、平均して薄く形成されていることに起因していることが明らかである。

[0051] <試験例>

コート層中の貴金属の担持位置とOSCとの関係を調査するため、コート層の厚さを一定とし、コート層の表面から $30\mu\text{m}$ の範囲にのみ貴金属が担持された上層担持品と、コート層の表面から $30\mu\text{m}\sim 80\mu\text{m}$ の範囲にのみ貴金属が担持された中層担持品と、コート層の表面から $81\mu\text{m}$ 以上の範囲にのみ貴金属が担持された下層担持品と、を調製した。

[0052] これらのOSCを $C_{\text{max}}$ 試験により評価したところ、貴金属の担持位置がコート層の表面に近いほど $C_{\text{max}}$ 値が高いことが明らかであった。

[0053] これらの結果から、上層担持品の結果を基準として各試料の触媒効率を算出した。例えば下層担持品では、断面におけるコート層の面積比から、表面から $30\mu\text{m}$ の範囲の割合は0.39となる。したがって下層担持品の表面から $30\mu\text{m}$ の範囲における $C_{\text{max}}$ 相当値は、上層担持品の $C_{\text{max}}$ 値( $0.38$ ) $\times 0.39$ と $=0.148$ となる。

[0054] また下層担持品の $C_{\text{max}}$ 値は0.167

であり、この値から上記値を差し引いた分が残りの分布の $C_{\text{max}}$ となり、 $0.167 - 0.148 = 0.019$ となる。

[0055] そして、下層担持品のコート層表面から $81\mu\text{m}$ 以上の範囲に分布した貴金属の全量がコート層の表面から $30\mu\text{m}$ の範囲に分布したときの $C_{\text{max}}$ 相当値は、 $0.38 \times (1 - 0.39) = 0.232$ となる。したがって、下層担持品のコート層の表面から $81\mu\text{m}$ 以上の触媒効率は、 $0.019 / 0.232 = 0.082$ となる。

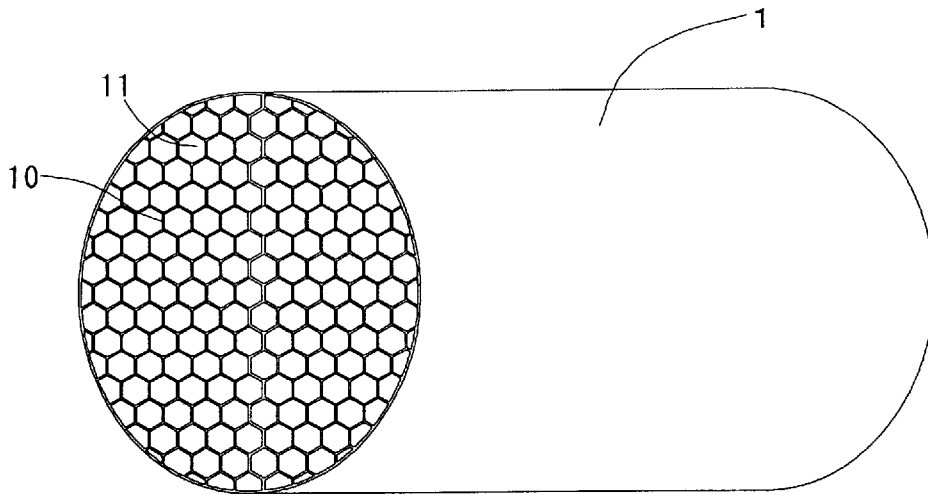
[0056] すなわち下層担持品の触媒効率は、上層担持品の触媒効率の約8%と算出される。同様にして中層担持品の触媒効率も算出し、結果を図6に示す。

[0057] 図6より、貴金属の担持位置が深くなるほど触媒効率が低下し、コート層の表面から80  $\mu$  mまでの範囲に担持するのが望ましいことが明らかである。換言すれば、触媒コート層の総厚を10  $\mu$  m～80  $\mu$  mの範囲とすることで、貴金属の担持位置を必ずコート層の表面から80  $\mu$  mまでの範囲とすることができ、特に好ましいことがわかる。

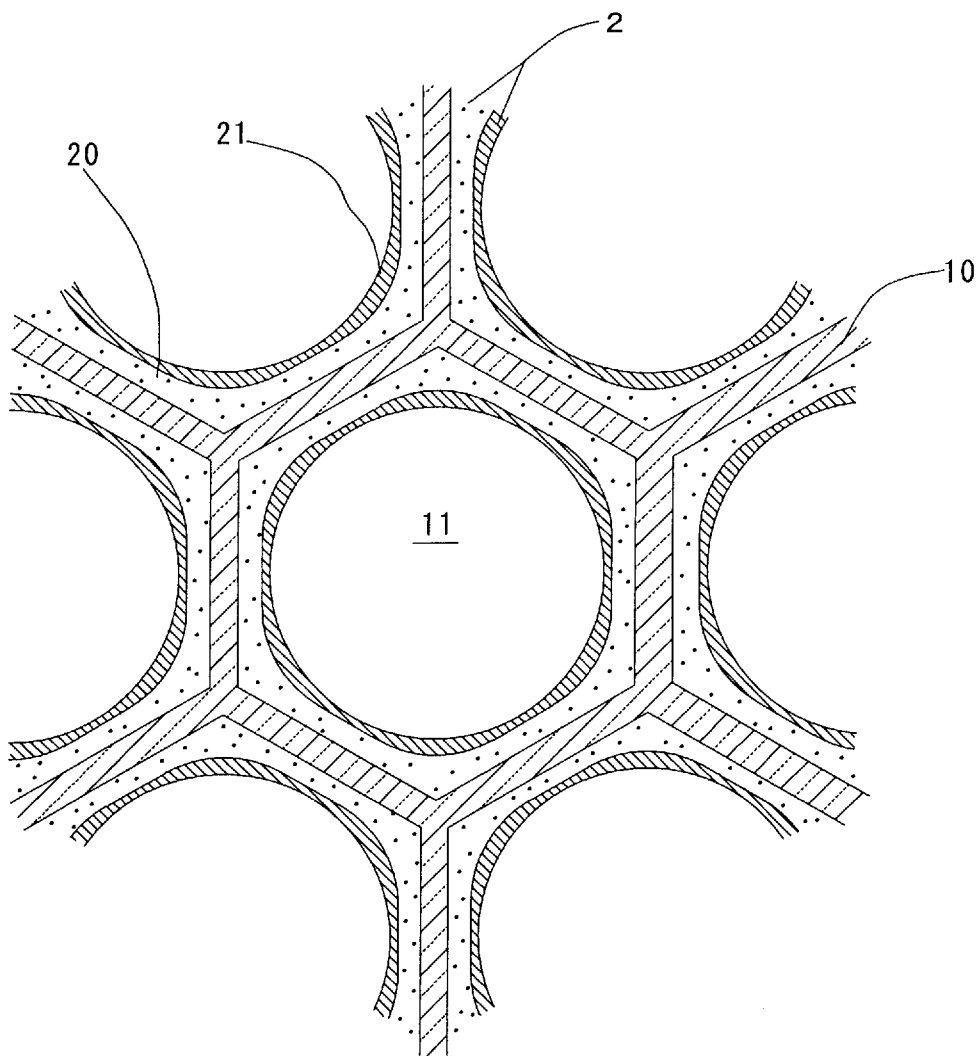
## 請求の範囲

- [1] セル隔壁で区画された多数のセル通路をもつハニカム形状の担体基材と、該セル隔壁の表面に形成された触媒コート層と、からなる排ガス浄化用触媒であって、  
該触媒コート層は、酸素吸放出材を含む下層と、該下層の表面に形成され触媒貴金属を含む上層とからなり、該上層の厚さが $5\mu\text{m}$ ～ $40\mu\text{m}$ であることを特徴とする排ガス浄化用触媒。
- [2] 前記上層の厚さは $30\mu\text{m}$ 以下である請求項1に記載の排ガス浄化用触媒。
- [3] 前記触媒コート層は、総厚が $10\mu\text{m}$ ～ $80\mu\text{m}$ の範囲が全体の90%以上を占める請求項1に記載の排ガス浄化用触媒。
- [4] 前記上層には少なくともRhが担持され、前記下層にはPt及びPdの少なくとも一方が担持されている請求項1に記載の排ガス浄化用触媒。

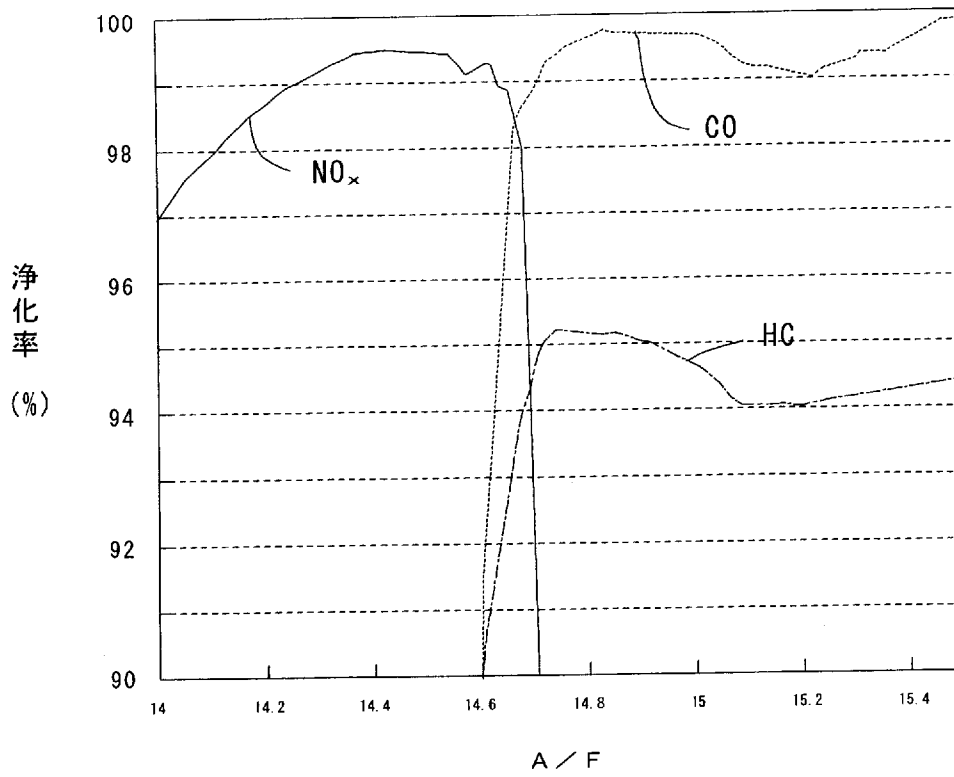
[図1]



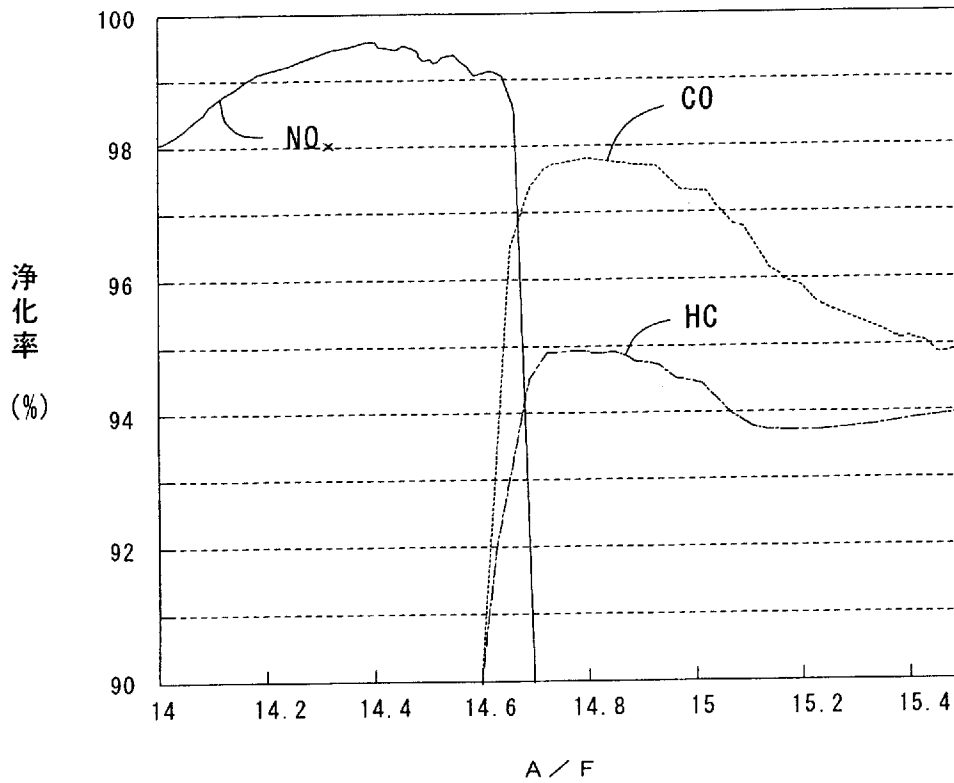
[図2]



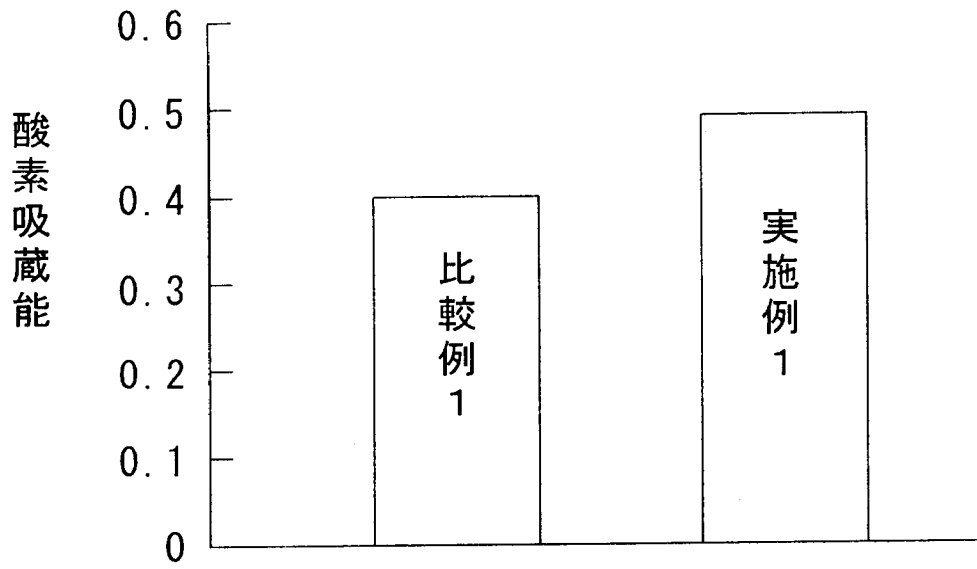
[図3]



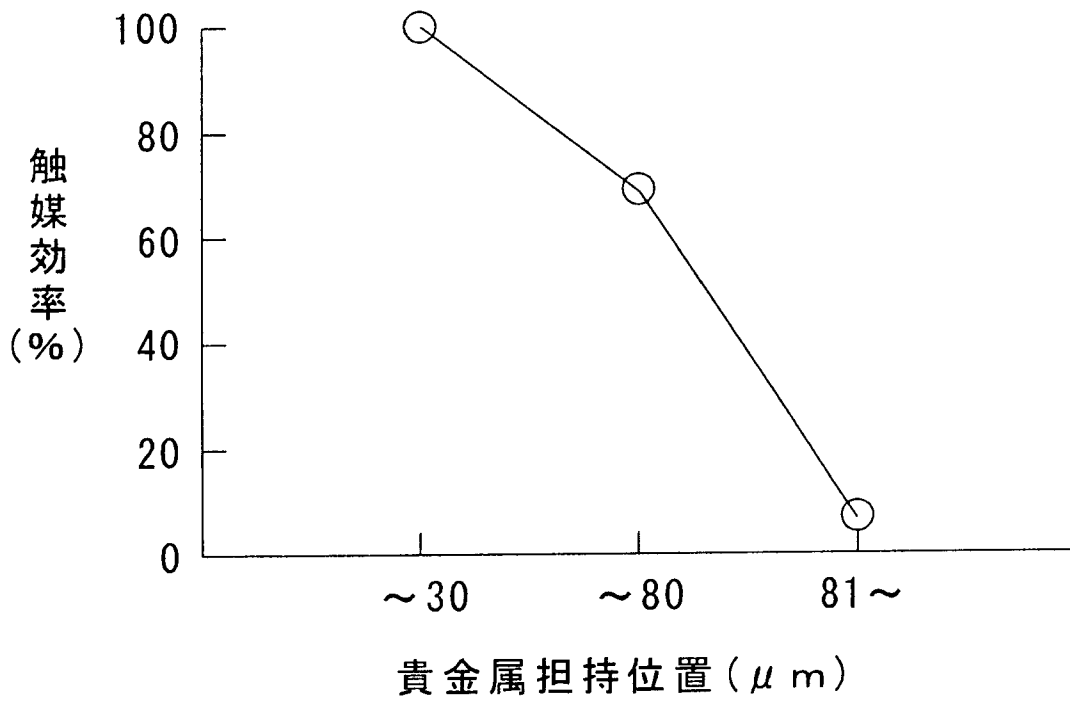
[図4]



[図5]



[図6]



**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2007/064496

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**

*B01J23/63(2006.01) i, B01D53/94(2006.01) i, F01N3/10(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)

*B01J23/63, B01D53/94, F01N3/10*

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

<i>Jitsuyo Shinan Koho</i>	<i>1922-1996</i>	<i>Jitsuyo Shinan Toroku Koho</i>	<i>1996-2007</i>
<i>Kokai Jitsuyo Shinan Koho</i>	<i>1971-2007</i>	<i>Toroku Jitsuyo Shinan Koho</i>	<i>1994-2007</i>

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 Y	JP 2005-279437 A (Toyota Motor Corp.), 13 October, 2005 (13.10.05), Par. Nos. [0002], [0024]; example 1; table 2 (Family: none)	1, 2, 4 3
X Y A	JP 2006-035043 A (Mazda Motor Corp.), 09 February, 2006 (09.02.06), Claims 1, 3; example 2; Fig. 2 (Family: none)	1, 2 3 4
Y	JP 2005-349293 A (Toyota Motor Corp.), 22 December, 2005 (22.12.05), Par. Nos. [0004], [0005] (Family: none)	3

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  
10 October, 2007 (10.10.07)

Date of mailing of the international search report  
23 October, 2007 (23.10.07)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2007/064496

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2006-175322 A (Mazda Motor Corp.), 06 July, 2006 (06.07.06), Example 1; table 1 (Family: none)	1-4

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, F01N3/10(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, F01N3/10			
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 1971-2007年 日本国実用新案登録公報 1996-2007年 日本国登録実用新案公報 1994-2007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 請求の範囲の番号	
X Y	J P 2 0 0 5 - 2 7 9 4 3 7 A (トヨタ自動車株式会社) 2 0 0 5 . 1 0 . 1 3, 【0002】, 【0024】, 実施例1, 【表2】 (ファミリーなし)	1, 2, 4 3	
X Y A	J P 2 0 0 6 - 0 3 5 0 4 3 A (マツダ株式会社) 2 0 0 6 . 0 2 . 0 9, 【請求項1】, 【請求項3】, 実施例2, 【図2】 (ファミリーなし)	1, 2 3 4	
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。		<input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。	
* 引用文献のカテゴリー 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的な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 10.10.2007		国際調査報告の発送日 23.10.2007	
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) 横山 敏志	4G 3947 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 請求の範囲の番号
Y	JP 2005-349293 A (トヨタ自動車株式会社) 2005.12.22, 【0004】, 【0005】 (ファミリーなし)	3
A	JP 2006-175322 A (マツダ株式会社) 2006.07.06, 実施例1, 【表1】 (ファミリーなし)	1-4