

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2016年4月21日(21.04.2016)



(10) 国際公開番号
WO 2016/060030 A1

- (51) 国際特許分類:
B01D 53/94 (2006.01) B01J 35/04 (2006.01)
B01J 23/63 (2006.01) F01N 3/28 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2015/078409
- (22) 国際出願日: 2015年10月6日(06.10.2015)
- (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 2014-213111 2014年10月17日(17.10.2014) 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: 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). 坂神 新吾(SAKAGAMI, Shingo); 〒4371492 静岡県掛川市千浜7800番地 株式会社キャタラー内 Shizuoka (JP). 伊藤 毅(ITO, Takeshi); 〒4371492 静岡県掛川市千浜7800番地 株式会社キャタラー内 Shizuoka (JP). 大橋 達也(OHASHI, Tatsuya); 〒4371492 静岡県掛川市千浜7800番地 株式会社キャタ

ラー内 Shizuoka (JP). 三好 直人(MIYOSHI, Naoto); 〒4718571 愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内 Aichi (JP). 竹内 雅彦(TAKEUCHI, Masahiko); 〒4718571 愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内 Aichi (JP). 佐藤 あけみ(SATO, Akemi); 〒4718571 愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内 Aichi (JP).

(74) 代理人: 安部 誠(ABE Makoto); 〒4600002 愛知県名古屋市中区丸の内三丁目20番3号47KTビル10階 特許業務法人協働特許事務所 Aichi (JP).

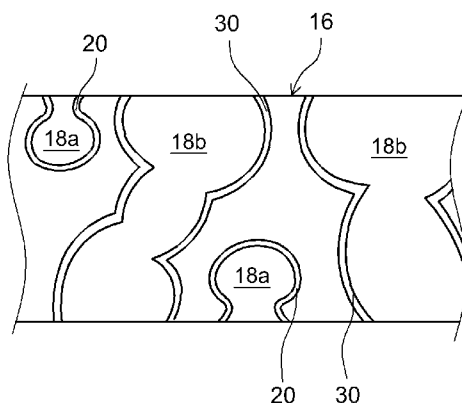
(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

[続葉有]

(54) Title: EXHAUST GAS PURIFICATION DEVICE

(54) 発明の名称: 排ガス浄化装置

FIG.4



(57) Abstract: This exhaust gas purification device is provided with: a wall flow structure substrate that has an entry-side cell, an exit-side cell, and a porous partition (16); first catalyst parts (20) that, from among internal pores of the partition (16), are formed in small pores (18a) that have a relatively small pore diameter; and second catalyst parts (30) that, from among the internal pores of the partition (16), are formed in large pores (18b) that have a relatively large pore diameter. The first catalyst parts (20) and the second catalyst parts (30) each contain a carrier and at least one type of noble metal from among Pt, Pd, and Rh that is supported on the carrier. Per substrate volume (1L), the noble metal content of the first catalyst parts (20) is smaller than the noble metal content of the second catalyst parts (30).

(57) 要約:

[続葉有]



WO 2016/060030 A1



(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))

本発明に係る排ガス浄化装置は、入側セルと出側セルと多孔質の隔壁 16 とを有するウォールフロー構造の基材と、隔壁 16 の内部細孔のうち相対的に細孔径が小さい小細孔 18 a に形成された第 1 触媒部 20 と、隔壁 16 の内部細孔のうち相対的に細孔径が大きい大細孔 18 b に形成された第 2 触媒部 30 とを備える。第 1 触媒部 20 および第 2 触媒部 30 はそれぞれ、担体と、該担体に担持された Pt、Pd および Rh のうちの少なくとも 1 種の貴金属とを含有する。基材の体積 1 L 当たりについて、第 1 触媒部 20 における貴金属の含有量が、第 2 触媒部 30 における貴金属の含有量よりも少ない。

明 細 書

発明の名称：排ガス浄化装置

技術分野

[0001] 本発明は、排ガス浄化装置に関する。詳しくは、ガソリンエンジン等の内燃機関から排出される排ガスを浄化する排ガス浄化装置に関する。

なお、本国際出願は2014年10月17日に出願された日本国特許出願第2014-213111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] 一般に、内燃機関から排出される排ガスには、炭素を主成分とする粒子状物質（PM：Particulate Matter）、不燃成分からなるアッシュなどが含まれ、大気汚染の原因となることが知られている。そのため、粒子状物質の排出量については、排ガスに含まれる炭化水素（HC）、一酸化炭素（CO）、窒素酸化物（NO_x）などの成分とともに年々規制が強化されている。そこで、これらの粒子状物質を排ガスから捕集して除去するための技術が提案されている。

[0003] 例えば、上記粒子状物質を捕集するためのパーティキュレートフィルタが内燃機関の排気通路内に設けられている。例えばガソリンエンジンは、ディーゼルエンジンよりは少ないものの一定量の粒子状物質を排ガスとともに排出するため、ガソリンパーティキュレートフィルタ（Gasoline Particulate Filter：GPF）が排気通路内に装着される場合がある。かかるパーティキュレートフィルタとしては、基材が多孔質からなる多数のセルから構成され、多数のセルの入口と出口を交互に閉塞した、いわゆるウォールフロー型と呼ばれる構造のものが知られている（特許文献1、2）。ウォールフロー型パーティキュレートフィルタでは、セル入口から流入した排ガスは、仕切られた多孔質のセル隔壁を通過し、セル出口へと排出される。そして、排ガスが多孔質のセル隔壁を通過する間に、粒子状物質が隔壁内部の細孔内に捕集される。

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

[0005] ところで、近年ではさらなる浄化性能向上のために、上記パーティキュレートフィルタに貴金属触媒を担持させることが検討されている。例えば特許文献1には、貴金属触媒としてのパラジウム（Pd）層を隔壁の内部に配置し、ロジウム（Rh）層を隔壁の表面に積層したフィルタ触媒が記載されている。また特許文献2には、貴金属触媒としての白金（Pt）層とロジウム（Rh）層とを隔壁内で分離担持させたフィルタ触媒が記載されている。

[0006] しかしながら、上記特許文献1に開示された技術では、Rh層が隔壁の表面に形成されているので、排ガスの流路抵抗が上昇して圧力損失（以下、適宜圧損ともいう。）が大きくなる。その結果、エンジン出力が低下するおそれがある。また、上記特許文献2に開示された技術では、Pt層とRh層とを隔壁内で分離担持させているので、圧損の上昇は抑制し得るものの、排ガスが先にRh層に当たるため、Rhの劣化が進行しやすい。そのため、浄化性能が低下するおそれがある。また、RhおよびPtの使用効率が悪く、RhおよびPtが多量に必要となるため、製品コストが割高になる。近年では、コスト等を削減する観点から、高価で貴重なRhおよびPtの使用量をなるべく低減することが求められている。

[0007] 本発明は、かかる事案に鑑みてなされたものであり、その主な目的は、ウォールフロー構造タイプのフィルタ触媒を備えた排ガス浄化装置において、貴金属の使用量の低減を図りつつ、排ガスの浄化性能を向上させることができる排ガス浄化装置を提供することである。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明に係る排ガス浄化装置は、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を浄化する排ガス浄化装置である。この装置は、排ガス流入側の端部のみが開口した入側セルと、該入側セルに隣接し排ガス流出側の端部のみが開口した出側セルと、前記入側セルと前記出側セルとを仕切る多孔質の隔壁とを有するウォールフロー構造の基材と、前記隔壁の内部細孔のうち相対的に細孔径が小さい小細孔に形成された第1触媒部と、前記隔壁の内部細孔のうち相対的に細孔径が大きい大細孔に形成された第2触媒部とを備える。前記第1触媒部および前記第2触媒部はそれぞれ、担体と、該担体に担持されたPt、PdおよびRhのうちの少なくとも1種の貴金属とを含有する。そして、前記基材の体積1L当たりについて、前記第1触媒部における前記貴金属の含有量が、前記第2触媒部における前記貴金属の含有量よりも少ない。

[0009] 上記排ガス浄化装置では、隔壁内において、小細孔（第1触媒部）における貴金属の含有量が、大細孔（第2触媒部）における貴金属の含有量よりも少ない。本発明者の知見によれば、細孔径が相対的に小さい小細孔は、隔壁内で複雑に入り組んだ経路（貫通していない迂回した経路）を形成しているため、排ガスが長く滞留する傾向がある。そのため、小細孔に形成された第1触媒部では、少量の貴金属でも排ガスが効率よく浄化される。これに対して、細孔径が相対的に大きい大細孔は、その独立した細孔もしくは細孔の繋がりによって隔壁を厚み方向に連通しているため、排ガスが円滑に通過する傾向がある。そのため、大細孔に形成された第2触媒部では、圧損を上昇させることなく、排ガスが速やかに浄化される。

[0010] 本発明の構成によると、少量でも触媒活性が高い小細孔（第1触媒部）における貴金属の含有量を、大細孔（第2触媒部）における貴金属の含有量に比べて少なくする。このように、小細孔（第1触媒部）と大細孔（第2触媒部）とで貴金属の含有量に適度な差を設け、両者の触媒活性を適切に調整することにより、フィルタ全体での貴金属の使用量を減らしつつ、排ガスの浄化性能を効果的に向上させることができる。したがって、本発明によれば、低コストで、なおかつ浄化性能に優れた、高性能な排ガス浄化装置を提供す

ることができる。

[0011] ここで開示される排ガス浄化装置の好ましい一態様では、前記第1触媒部における担体1g当たりの前記貴金属の担持量が、前記第2触媒部における担体1g当たりの前記貴金属の担持量よりも少ない。このように上記範囲の貴金属の担持量の差を設けることで、貴金属使用量の低減と浄化性能の向上とをより高度なレベルで両立させた最適な排ガス浄化装置が得られうる。

[0012] ここで開示される排ガス浄化装置の好ましい一態様では、前記第1触媒部が形成された小細孔の平均細孔直径が $10\mu\text{m}$ 以下であり、前記第2触媒部が形成された大細孔の平均細孔直径が $10\mu\text{m}$ を上回り且つ $100\mu\text{m}$ 以下である。このような細孔直径を有する小細孔と大細孔とに貴金属を担持させることにより、隔壁内を通過する排ガスをより効率よく浄化することができる。

[0013] ここで開示される排ガス浄化装置の好ましい一態様では、前記第1触媒部および前記第2触媒部は、前記貴金属としてPtおよびRhを含んでいる。かかる構成によると、排ガス中の有害成分を一度に効率よく浄化することができ、排ガスの浄化性能をさらに向上させることができる。

[0014] ここで開示される排ガス浄化装置の好ましい一態様では、前記内燃機関は、ガソリンエンジンである。ガソリンエンジンでは、排ガスの温度が比較的高温であり、隔壁内にPMが堆積しにくい。そのため、内燃機関がガソリンエンジンである場合、上述した効果がより有効に発揮される。

図面の簡単な説明

[0015] [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装置のフィルタ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装置のフィルタ断面を模式的に示す断面図である。

[図4]図4は、図3のIV領域を拡大した断面模式図である。

[図5]図5は、一実施形態に係る排ガス浄化装置のフィルタ断面を模式的に示

す断面図である。

[図6]図6は、実施例1に係るフィルタ触媒の断面SEM像である。

[図7]図7は、実施例1に係るフィルタ触媒のCeの分散状態を示すEPMA観察像である。

[図8]図8は、実施例1に係るフィルタ触媒のPtの分散状態を示すEPMA観察像である。

[図9]図9は、比較例1に係るフィルタ触媒の断面SEM像である。

[図10]図10は、比較例1に係るフィルタ触媒のCeの分散状態を示すEPMA観察像である。

[図11]図11は、比較例1に係るフィルタ触媒のPtの分散状態を示すEPMA観察像である。

[図12]図12は、実施例1および比較例1の50%浄化温度を示すグラフである。

[図13]図13は、実施例2および比較例2の50%浄化温度を示すグラフである。

発明を実施するための形態

[0016] 以下、本発明の好適な実施形態を図面に基づいて説明する。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（例えばパティキュレートフィルタ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常識とに基づいて実施することができる。

[0017] <第1実施形態>

先ず、本発明の一実施形態に係る排ガス浄化装置の構成について図1を参照しつつ説明する。ここで開示される排ガス浄化装置1は、該内燃機関の排気系に設けられている。図1は、内燃機関2と、該内燃機関2の排気系に設けられた排ガス浄化装置1を模式的に示す図である。

[0018] 本実施形態に係る内燃機関（エンジン）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。

[0019] 上記エンジン2の排気系について説明する。上記エンジン2を排気系に連通させる排気ポート（図示せず）には、エキゾーストマニホールド3が接続されている。エキゾーストマニホールド3は、排ガスが流通する排気管4に接続されている。エキゾーストマニホールド3と排気管4とにより本実施形態の排気通路が形成されている。図中の矢印は排ガス流通方向を示している。

[0020] ここで開示される排ガス浄化装置1は、上記エンジン2の排気系に設けられている。この排ガス浄化装置1は、触媒部5とフィルタ部6とECU7を備え、上記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。

[0021] 触媒部5は、排気ガス中に含まれる三元成分（NO_x、HC、CO）を浄化可能なものとして構成されており、上記エンジン2に連通する排気管4に設けられている。具体的には図1に示すように、排気管4の下流側に設けられている。触媒部5の種類は特に限定されない。触媒部5は、例えば、白金（Pt）、パラジウム（Pd）、ロジウム（Rh）等の貴金属が担持された触媒であってもよい。なお、フィルタ部6の下流側の排気管4に下流側触媒部をさらに配置してもよい。かかる触媒部5の具体的な構成は本発明を特徴付けるものではないため、ここでは詳細な説明は省略する。

[0022] フィルタ部6は、触媒部5の下流側に設けられている。フィルタ部6は、排ガス中に含まれる粒子状物質（以下、単に「PM」と称する）を捕集して除去可能なガソリンパーティキュレートフィルタ（GPF）を備えている。以下、本実施形態に係るパーティキュレートフィルタを詳細に説明する。

[0023] 図2は、パーティキュレートフィルタ100の斜視図である。図3は、パテ

ィキュレートフィルタ 100 を軸方向に切断した断面の一部を拡大した模式図である。図 2 および図 3 に示すように、パティキュレートフィルタ 100 は、ウォールフロー構造の基材 10 と、第 1 触媒部 20 (図 4 参照) と、第 2 触媒部 30 (図 4 参照) とを備えている。以下、基材 10、第 1 触媒部 20、第 2 触媒部 30 の順に説明する。

[0024] <基材 10>

基材 10 としては、従来のこの種の用途に用いられる種々の素材及び形態のものが使用可能である。例えば、コーージェライト、炭化ケイ素 (SiC) 等のセラミックスまたは合金 (ステンレス等) から形成された基材を好適に採用することができる。一例として外形が円筒形状 (本実施形態) である基材が例示される。ただし、基材全体の外形については、円筒形に代えて、楕円筒形、多角筒形を採用してもよい。かかる基材 10 は、排ガス流入側の端部のみが開口した入側セル 12 と、該入側セル 12 に隣接し排ガス流出側の端部のみが開口した出側セル 14 と、入側セル 12 と出側セル 14 とを仕切る多孔質の隔壁 16 とを有している。

[0025] <入側セル 12 および出側セル 14>

入側セル 12 は、排ガス流入側の端部のみが開口しており、出側セル 14 は、入側セル 12 に隣接し排ガス流出側の端部のみが開口している。この実施形態では、入側セル 12 は、排ガス流出側の端部が封止部 12a で目封じされており、出側セル 14 は、排ガス流入側の端部が封止部 14a で目封じされている。入側セル 12 および出側セル 14 は、フィルタ 100 に供給される排ガスの流量や成分を考慮して適当な形状および大きさに設定するとよい。例えば入側セル 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、三角形、その他の多角形 (例えば、六角形、八角形)、円形など種々の幾何学形状であってよい。

[0026] <隔壁 16>

隣接する入側セル 12 と出側セル 14 との間には、隔壁 16 が形成されている。この隔壁 16 によって入側セル 12 と出側セル 14 とが仕切られてい

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の気孔率としては特に限定されないが、概ね50%~70%にすることが適当であり、好ましくは55%~65%である。隔壁16の気孔率が小さすぎると、圧力損失が増大してしまうことがあり、一方、隔壁16の気孔率が大きすぎると、フィルタ100の機械的強度が低下傾向になるため、好ましくない。隔壁16の厚みとしては特に限定されないが、概ね200 μ m~800 μ m程度であるとよい。このような隔壁の厚みの範囲内であると、PMの捕集効率を損なうことなく圧損の上昇を抑制する効果が得られる。

[0027] 図4は、図3のIV領域を拡大した拡大模式図である。図4に示すように、隔壁16は、相対的に細孔径が小さい小細孔18aと、相対的に細孔径が大きい大細孔18bとを有している。この実施形態では、隔壁16は、その独立した大細孔18b（もしくは多数の大細孔18bの繋がり）によって隔壁16の表面と裏面とが連通し得るように構成されている。また、隔壁16は、大細孔18bよりも小さい（典型的には隔壁16を貫通していない）小細孔18aによって複雑に入り組んだ経路（貫通していない迂回した経路）が形成されている。小細孔18aの内部には、第1触媒部20が形成されている、また、大細孔18bの内部には、第2触媒部30が形成されている。

[0028] <第1触媒部>

第1触媒部20は、隔壁16の内部細孔18a、18bのうち小細孔18aの壁表面に形成されている。細孔径が相対的に小さい小細孔18aは、隔壁16内で複雑に入り組んだ経路を形成しているため、排ガスが長く滞留する傾向がある。そのため、小細孔18aに形成された第1触媒部20では、少量の貴金属でも排ガスが効率よく浄化される。第1触媒部20が形成された小細孔18aの細孔直径は、第2触媒部30が形成された大細孔18bの細孔直径よりも小さければよい。例えば、第1触媒部20が形成された小細孔18aのガス吸着法もしくは電子顕微鏡（Scanning Electron Microscope：SEM）での画像観察に基づく平均細孔直径は、概ね10 μ m以下（例えば0.1 μ m以上10 μ m以下）であることが好ましく、8 μ m以下である

ことがより好ましく、 $5\ \mu\text{m}$ 以下であることが特に好ましい。このような小細孔18aの細孔直径の範囲内であると、小細孔18aに形成された第1触媒部20によって排ガスを効率よく浄化することができる。第1触媒部20によって浄化される有害成分としては特に限定されないが、例えばHC、COおよび NO_x が例示される。

[0029] <第2触媒部30>

第2触媒部30は、隔壁16の内部細孔18a、18bのうち大細孔18bの壁表面に形成されている。細孔径が相対的に大きい大細孔18bは、その独立した大細孔18bもしくは大細孔18bの繋がりによって隔壁16を厚み方向に連通しているため、排ガスが円滑に通過する傾向がある。そのため、大細孔18bに形成された第2触媒部30では、圧損を上昇させることなく排ガスが速やかに浄化される。第2触媒部30が形成された大細孔18bの細孔直径は、第1触媒部20が形成された小細孔18aの細孔直径よりも大きければよい。例えば、第2触媒部30が形成された大細孔18bのガス吸着法もしくは電子顕微鏡(SEM)での画像観察に基づく平均細孔直径は、概ね $10\ \mu\text{m}$ を上回る(例えば $10\ \mu\text{m}$ を超えかつ $100\ \mu\text{m}$ 以下である)ことが好ましく、 $15\ \mu\text{m}$ 以上であることがより好ましく、 $20\ \mu\text{m}$ 以上であることが特に好ましい。このような大細孔18bの細孔直径の範囲内であると、大細孔18bに形成された第2触媒部30によって排ガスを速やかに浄化することができる。第2触媒部30によって浄化される有害成分としては特に限定されないが、例えばHC、COおよび NO_x が例示される。

[0030] <貴金属>

第1触媒部20および第2触媒部30は、それぞれ担体(図示省略)と、該担体に担持された貴金属(図示省略)とを備えている。第1触媒部20および第2触媒部30は、白金(Pt)、パラジウム(Pd)およびロジウム(Rh)のうちの少なくとも1種の貴金属が含まれているとよい。

[0031] ここで、基材の体積1L当たりについて、第1触媒部20における貴金属の含有量は、第2触媒部30における貴金属の含有量よりも少ない。この実

施形態では、基材の体積 1 L 当たりについて、第 1 触媒部 20 の成形量（コート量）と、第 2 触媒部 30 の成形量（コート量）とが等しく、かつ、第 1 触媒部 20 における担体 1 g 当たりの貴金属の担持量が、第 2 触媒部 30 における担体 1 g 当たりの貴金属の担持量よりも少ない。つまり、基材の体積 1 L 当たりについて、第 1 触媒部 20 の成形量と第 2 触媒部 30 の成形量とを同程度に揃えつつ、第 1 触媒部 20 における担体 1 g 当たりの貴金属の担持量を、第 2 触媒部 30 における担体 1 g 当たりの貴金属の担持量よりも少なくする。

[0032] 第 1 触媒部 20 における担体 1 g 当たりの貴金属の担持量としては、第 2 触媒部 30 における担体 1 g 当たりの貴金属の担持量よりも小さければよい。例えば、第 1 触媒部 20 における担体 1 g 当たりの貴金属の担持量 W_1 と、第 2 触媒部 30 における担体 1 g 当たりの貴金属の担持量 W_2 との比 (W_1 / W_2) が、概ね 0.6 以下であることが適当であるが、0.5 以下が好ましく、0.3 以下が特に好ましい。

[0033] ここで開示される排ガス浄化装置では、少量でも触媒活性が高い小細孔 18 a（第 1 触媒部 20）における貴金属の担持量を、大細孔 18 b（第 2 触媒部 30）における貴金属の担持量に比べて少なくする。このように、小細孔 18 a と大細孔 18 b とで貴金属の含有量に適度な差を設け、両者の触媒活性を適切に調整することにより、フィルタ全体での貴金属の使用量を減らしつつ、排ガスの浄化性能を効果的に向上させることができる。したがって、本構成によれば、低コストで、なおかつ浄化性能に優れた、高性能な排ガス浄化装置を提供することができる。

[0034] ここで開示される排ガス浄化装置としては、上記担持量比 (W_1 / W_2) が、 $(W_1 / W_2) \leq 0.6$ を満足するものが好ましく、 $(W_1 / W_2) \leq 0.4$ を満足するものがさらに好ましく、 $(W_1 / W_2) \leq 0.3$ を満足するものが特に好ましい。その一方、上記担持量比 (W_1 / W_2) が 0.1 を下回ると、第 1 触媒部 20 の触媒活性が低下しすぎるため、所望の浄化性能が得られない場合がある。浄化性能向上の観点からは、 $0.1 \leq (W_1 / W_2)$

2) (特には $0.15 \leq (W1/W2)$) を満足するものが好ましい。例えば、上記担持量比 ($W1/W2$) が 0.1 以上 0.5 以下 (特に 0.15 以上 0.25 以下) の第1触媒部20および第2触媒部30が、浄化性能の向上と低コスト化とを両立するという観点から適当である。

[0035] この実施形態では、第1触媒部20および第2触媒部30は、貴金属としてPtおよびRhを含んでいる。第1触媒部20における担体1g当たりのPtの担持量は、概ね $0.001\text{g} \sim 0.01\text{g}$ であることが適当であり、好ましくは $0.002\text{g} \sim 0.008\text{g}$ であり、特に好ましくは $0.003\text{g} \sim 0.005\text{g}$ である。第2触媒部30における担体1g当たりのPtの担持量は、概ね $0.005\text{g} \sim 0.05\text{g}$ であることが適当であり、好ましくは $0.010\text{g} \sim 0.04\text{g}$ であり、特に好ましくは $0.015\text{g} \sim 0.025\text{g}$ である。また、第1触媒部20における担体1g当たりのRhの担持量は、概ね $0.0005\text{g} \sim 0.005\text{g}$ であることが適当であり、好ましくは $0.0008\text{g} \sim 0.004\text{g}$ であり、特に好ましくは $0.001\text{g} \sim 0.003\text{g}$ である。第2触媒部30における担体1g当たりのRhの担持量は、概ね $0.0025\text{g} \sim 0.025\text{g}$ であることが適当であり、好ましくは $0.004\text{g} \sim 0.02\text{g}$ であり、特に好ましくは $0.005\text{g} \sim 0.015\text{g}$ である。なお、第1触媒部20および第2触媒部30は、Rh、PtおよびPd以外の貴金属を含んでいてもよい。Rh、PtおよびPd以外の貴金属として、例えば、ルテニウム (Ru)、イリジウム (Ir)、オスmium (Os) 等を用いることができる。

[0036] 第1触媒部20および第2触媒部30は、PtおよびRhを担体に担持させることによって形成されている。Ptを担持させるPt担体としては、アルミナ (Al_2O_3)、ジルコニア (ZrO_2)、セリア (CeO_2)、シリカ (SiO_2)、マグネシア (MgO)、酸化チタン (チタニア: TiO_2) 等の金属酸化物、若しくはこれらの固溶体 (例えばセリア-ジルコニア ($\text{CeO}_2 - \text{ZrO}_2$) 複合酸化物) が挙げられる。中でもセリア-ジルコニア複合酸化物の使用が好ましい。これらの二種以上を併用してもよい。なお、上記

P t担体には、副成分として他の材料（典型的には無機酸化物）が添加されていてもよい。P t担体に添加し得る物質としては、ランタン（L a）、イットリウム（Y）等の希土類元素、カルシウムなどのアルカリ土類元素、その他遷移金属元素などが用いられ得る。上記の中でも、ランタン、イットリウム等の希土類元素は、触媒機能を阻害せずに高温における比表面積を向上できるため、安定化剤として好適に用いられる

[0037] 上記P t担体にP tを担持させる方法としては特に制限されない。例えばP t塩（例えば硝酸塩）やP t錯体（例えば、ジニトロジアミン錯体）を含有する水溶液に上記P t担体を含浸させた後、乾燥させ、焼成することにより調製することができる。

[0038] R hを担持させるR h担体としては、アルミナ（ Al_2O_3 ）、ジルコニア（ ZrO_2 ）、セリア（ CeO_2 ）、シリカ（ SiO_2 ）、マグネシア（ MgO ）、酸化チタン（チタニア： TiO_2 ）等の金属酸化物、若しくはこれらの固溶体（例えばセリアージルコニア（ CeO_2-ZrO_2 ）複合酸化物）が挙げられる。中でもアルミナの使用が好ましい。これらの二種以上を併用してもよい。なお、上記R h担体には、副成分として他の材料（典型的には無機酸化物）が添加されていてもよい。R h担体に添加し得る物質としては、ランタン（L a）、イットリウム（Y）等の希土類元素、カルシウムなどのアルカリ土類元素、その他遷移金属元素などが用いられ得る。上記の中でも、ランタン、イットリウム等の希土類元素は、触媒機能を阻害せずに高温における比表面積を向上できるため、安定化剤として好適に用いられる

[0039] 上記R h担体にR hを担持させる方法としては特に制限されない。例えばR h塩（例えば硝酸塩）やR h錯体（例えば、テトラアンミン錯体）を含有する水溶液に上記R h担体を含浸させた後、乾燥させ、焼成することにより調製することができる。

[0040] 第1触媒部20および第2触媒部30は、上述した貴金属（ここではP t、R h）および担体（ここではP t担体、R h担体）のほか、 NO_x 吸蔵能を有する NO_x 吸収材を含んでいてもよい。 NO_x 吸収材は、排ガスの空燃

比が酸素過剰のリーン状態にある状態では排ガス中の NO_x を吸収し、空燃比がリッチ側に切り替えられると、吸収されていた NO_x を放出する NO_x 吸蔵能を有するものであればよい。かかる NO_x 吸収材としては、 NO_x に電子を供与し得る金属の一種または二種以上を含む塩基性材料を好ましく用いることができる。例えば、カリウム (K)、ナトリウム (Na)、セシウム (Cs) のようなアルカリ金属、バリウム (Ba)、カルシウム (Ca) のようなアルカリ土類金属、ランタノイドのような希土類および銀 (Ag)、銅 (Cu)、鉄 (Fe)、イリジウム (Ir) 等の金属が挙げられる。中でもバリウム化合物 (例えば硫酸バリウム) は高い NO_x 吸蔵能を有しており、ここで開示される排ガス浄化装置に用いられる NO_x 吸収材として好適である。

[0041] また、第1触媒部20および第2触媒部30は、酸素吸蔵能を有するOSC (Oxygen Storage Capacity) 材を含んでいてもよい。OSC材は、排ガスの空燃比がリーンであるとき (即ち酸素過剰側の雰囲気) には排ガス中の酸素を吸蔵し、排ガスの空燃比がリッチであるとき (即ち燃料過剰側の雰囲気) には吸蔵されている酸素を放出するものであればよい。かかるOSC材としては、例えば、酸化セリウム (セリア: CeO_2) や該セリアを含む複合酸化物 (例えば、セリア-ジルコニア複合酸化物 (CeO_2 - ZrO_2 複合酸化物) などが挙げられる。中でも CeO_2 - ZrO_2 複合酸化物は高い酸素吸蔵能を有しており、ここで開示される排ガス浄化装置に用いられるOSC材として好適である。

[0042] 特に限定されるものではないが、第1触媒部20および第2触媒部30が貴金属および担体以外の触媒部形成成分 (例えば NO_x 吸収材やOSC材や後述するバインダ) を含有する場合は、それら任意成分の合計含有割合を凡そ10質量%以下とすることが好ましく、凡そ8質量%以下 (例えば凡そ1~5質量%) とすることが好ましい。

[0043] <第1触媒部20および第2触媒部30の形成方法>

第1触媒部20および第2触媒部30を形成するに際しては、第1触媒部

20と、第2触媒部30とで異なるスラリーを基に形成するとよい。例えば、第1触媒部20を形成するための第1スラリーと、第2触媒部30を形成するための第2スラリーとを用意するとよい。

[0044] 第1スラリーは、前記Pt担体にPtを担持してなる粉末と、前記Rh担体にRhを担持してなる粉末と、適当な溶媒（例えばイオン交換水）とを含んでいる。第1スラリーは、隔壁16の小細孔18aに流入しやすいように、粘度および固形分率が適宜調整されているとよい。一方、第2スラリーは、前記Pt担体にPtを担持してなる粉末と、前記Rh担体にRhを担持してなる粉末と、適当な溶媒（例えばイオン交換水）とを含んでいる。第2スラリーは、隔壁16の大細孔18bに流入しやすいように、粘度および固形分率が適宜調整されているとよい。隔壁16の内部に第1スラリーおよび第2スラリーを適当に密着させるため、第1スラリーおよび第2スラリーにはバインダを含有させてもよい。バインダとしては、例えばアルミナゾル、シリカゾル等の使用が好ましい。ここで、第1スラリーにおけるPt担体1g当たりのPtの担持量は、第2スラリーにおけるPt担体1g当たりのPtの担持量よりも少ない。また、第1スラリーにおけるRh担体1g当たりのRhの担持量は、第2スラリーにおけるRh担体1g当たりのRhの担持量よりも少ない。

[0045] 第1触媒部20および第2触媒部30を形成するに際しては、まず、第1スラリーを隔壁16の内部にコートする。第1スラリーを隔壁16の内部にコートする方法は特に限定されない。例えば、隔壁16を第1スラリーに所定時間浸漬した後、取り出すとよい。また、隔壁16を第1スラリーから取り出した後、吸引して（あるいはガスを吹き付けて）余分な第1スラリーを取り除くとよい。ここで細孔径が相対的に小さい小細孔18aは、毛管現象の吸い込みによって第1スラリーが流入しやすい。そのため、隔壁16を第1スラリーに浸漬すると、隔壁16の小細孔18aに第1スラリーが優先的に流入する。また、細孔径が相対的に小さい小細孔18aは、毛管現象によって第1スラリーが流出しにくい。そのため、隔壁16を第1スラリーから

取り出した後、吸引する（あるいはガスを吹き付ける）と、大細孔18bに充填された第1スラリーが優先的に取り除かれる。つまり、上記方法によると、小細孔18aは第1スラリーで満たされやすく、大細孔18bは第1スラリーで満たされにくい。そのため、第1スラリーを小細孔18aに優先的に充填することができる。第1スラリーを小細孔18aに充填したら、次いで乾燥・焼成するとよい。これにより、小細孔18aの壁表面に第1触媒部20が形成される。

[0046] 次いで、第2スラリーを隔壁16の内部に吸引コートする。第2スラリーを隔壁16の内部にコートする方法は特に限定されない。例えば、隔壁16を第2スラリーに所定時間浸漬した後、取り出すとよい。ここで、第2スラリーは、隔壁16の大細孔18bに流入しやすいように、粘度および固形分率が適宜調整されている。また、隔壁16の小細孔18aは、第1触媒部20により既にコートされている。そのため、隔壁16を第2スラリーに浸漬すると、隔壁16の大細孔18bに第2スラリーが優先的に流入する。このようにして第2スラリーを大細孔18bに充填したら、次いで乾燥・焼成するとよい。これにより、大細孔18bの壁表面に第2触媒部30が形成される。このようにして、小細孔18aと大細孔18bとに、異なる触媒部20、30を形成することができる。

[0047] このパティキュレートフィルタ100は、図3に示すように、基材10の入側セル12から排ガスが流入する。入側セル12から流入した排ガスは、多孔質の隔壁16を通過して出側セル14に到達する。図3においては、入側セル12から流入した排ガスが隔壁16を通過して出側セル14に到達するルートを示している。このとき、隔壁16は多孔質構造を有しているので、排ガスがこの隔壁16を通過する間に、粒子状物質（PM）が隔壁16の表面や隔壁16の内部の細孔内に捕集される。また、図4に示すように、隔壁16の内部には、第1触媒部20および第2触媒部30が設けられているので、排ガスが隔壁16の内部を通過する間に、排ガス中の有害成分が浄化される。その際、小細孔18aに形成された第1触媒部20では、排

ガスが長く滞留するため、少量の貴金属でも排ガスが効率よく浄化される。また、大細孔18bに形成された第2触媒部30では、排ガスが円滑に通過するため、圧損を上昇させることなく排ガスが速やかに浄化される。隔壁16を通過して出側セル14に到達した排ガスは、排ガス流出側の開口からフィルタ100の外部へと排出される。

[0048] <第2実施形態>

図5は、第2実施形態に係る隔壁16の断面を示す模式図である。この実施形態では、第1触媒部20における担体1g当たりの貴金属の担持量と、第2触媒部30における担体1g当たりの貴金属の担持量とが等しく、かつ、基材の体積1L当たりについて、第1触媒部20の成形量（コート量）が、第2触媒部30の成形量（コート量）よりも小さい。つまり、第1触媒部20における担体1g当たりの貴金属の担持量と、第2触媒部30における担体1g当たりの貴金属の担持量とを同程度に揃えつつ、基材の体積1L当たりについて、第1触媒部20の成形量を、第2触媒部30の成形量よりも小さくする。

[0049] 基材の体積1L当たりについて、第1触媒部20の成形量は、第2触媒部30の成形量よりも小さければよい。例えば、基材の体積1L当たりについて、第1触媒部20の成形量C1と、第2触媒部30の成形量C2の比（ $C1/C2$ ）が、概ね0.7以下であることが適当であるが、0.6以下が好ましく、0.5以下（例えば0.45以下）が特に好ましい。

[0050] ここで開示される排ガス浄化装置では、少量でも触媒活性が高い小細孔18aに形成された第1触媒部20の成形量（ひいては貴金属の含有量）を、大細孔18bに形成された第2触媒部30の成形量（ひいては貴金属の含有量）に比べて少なくする。このように、小細孔18a（第1触媒部20）と大細孔18b（第2触媒部30）とで貴金属の含有量に適度な差を設け、両者の触媒活性を適切に調整することにより、フィルタ全体での貴金属の使用量を減らしつつ、排ガスの浄化性能を効果的に向上させることができる。したがって、本構成によれば、低コストで、なおかつ浄化性能に優れた、高性

能な排ガス浄化装置を提供することができる。

[0051] ここで開示される排ガス浄化装置としては、上記成形量（コート量）比（ $C1/C2$ ）が、 $(C1/C2) \leq 0.7$ を満足するものが好ましく、 $(C1/C2) \leq 0.6$ を満足するものがさらに好ましく、 $(C1/C2) \leq 0.5$ を満足するものが特に好ましい。その一方、上記成形量比（ $C1/C2$ ）が0.2を下回ると、第1触媒部20の触媒活性が低下しすぎるため、所望の浄化性能が得られない場合がある。浄化性能向上の観点からは、 $0.2 \leq (C1/C2)$ （特には $0.3 \leq (C1/C2)$ ）を満足するものが好ましい。例えば、上記成形量比（ $C1/C2$ ）が0.2以上0.5以下（特に0.3以上0.45以下）の第1触媒部20および第2触媒部30が、浄化性能の向上と低コスト化とを両立するという観点から適当である。

[0052] 具体的には、第1触媒部20の成形量は、基材の体積1L当たり、概ね10g～50gにすることが適当であり、好ましくは20g～40gである。また、第2触媒部30の成形量は、基材の体積1L当たり、概ね50g～100gにすることが適当であり、好ましくは60g～80gである。このような第1触媒部20および第2触媒部30の成形量の範囲内であると、排ガスの浄化性能をより良く向上させることができる。

[0053] 以下、本発明に関する試験例を説明するが、本発明を以下の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。

[0054] <実施例1>

実施例1では、基材の体積1L当たりについて、第1触媒部20の成形量と第2触媒部30の成形量とを同程度に揃えつつ、第1触媒部20における担体1g当たりの貴金属の担持量が、第2触媒部30における担体1g当たりの貴金属の担持量よりも小さいフィルタ触媒を作製した。ここでは貴金属として、PtおよびRhを使用した。また、Ptを担持するPt担体としてセリアージルコニア複合酸化物を使用し、Rhを担持するRh担体としてLa安定化アルミナを使用した。

[0055] 具体的には、Pt担体としてのセリアージルコニア複合酸化物を用意し、

貴金属触媒溶液としてジニトロジアミンPt溶液に含浸させた後、蒸発乾固してPtを担持したPt/セリアージルコニア複合酸化物担体粉末を調製した。上記Pt担体（セリアージルコニア複合酸化物）1g当たりのPtの担持量は凡そ0.004gとした。また、Rh担体としてのLa安定化アルミナを用意し、貴金属触媒溶液として硝酸Rh溶液に含浸させた後、蒸発乾固してRhを担持したRh/アルミナ担体粉末を調製した。上記Rh担体（アルミナ）1g当たりのRhの担持量は凡そ0.0011gとした。上記Pt/セリアージルコニア複合酸化物担体粉末と、上記Rh/アルミナ担体粉末と、アルミナバインダと、イオン交換水とを混合して第1触媒部形成用スラリーを調製した。第1触媒部形成用スラリーは、隔壁の小細孔18aに流入しやすいように、粘度および固形分率を適宜調整した。次いで、この第1触媒部形成用スラリーにコージェライト製のウォールフロー型基材（直径103mm、全長105mm）を浸漬し、余分なスラリーを吹き払った後、乾燥・焼成することにより、隔壁16の小細孔18aの内部に第1触媒部20を形成した。第1触媒部20の成形量（コート量）は、基材1L当たり50gとした。

[0056] 次いで、第2触媒部形成用スラリーを上記した第1触媒部形成用スラリーと同様の手順で作製した。ただし、上記Pt担体（セリアージルコニア複合酸化物）1g当たりのPtの担持量は凡そ0.02g（第1触媒部の5倍）とし、上記Rh担体（アルミナ）1g当たりのRhの担持量は凡そ0.0055g（第1触媒部の5倍）とした。また、第2触媒部形成用スラリーは、隔壁の大細孔18bに流入しやすいように、粘度および固形分率を適宜調整した。そして、第2触媒部形成用スラリーに上記ウォールフロー型基材を浸漬し、余分なスラリーを吹き払った後、乾燥・焼成することにより、隔壁16の大細孔18bの内部に第2触媒部30を形成した。第2触媒部30の成形量（コート量）は、基材1L当たり50gとした。このようにして、隔壁内部に第1触媒部20および第2触媒部30が形成されたフィルタ触媒を作製した。なお、基材の体積1L当たりについて、フィルタ触媒全体でのPt

の含有量は0.6 g/L、Rhの含有量は0.15 g/L、Pt担体の含有量は50 g/L、Rh担体の含有量は45 g/L、バイндаの含有量は5 g/Lとなる。

[0057] <比較例1>

また、比較のために、比較例1に係る触媒部形成用スラリーを上述した第1触媒部形成用スラリーと同様の手順で作製した。ただし、上記Pt担体（セリアージルコニア複合酸化物）1g当たりのPtの担持量は凡そ0.012gとし、上記Rh担体（アルミナ）1g当たりのRhの担持量は凡そ0.033gとした。また、このスラリーは、隔壁の小細孔18aおよび大細孔18bの双方に流入しやすいように、粘度および固形分率を適宜調整した。そして、該スラリーにウォールフロー型基材を浸漬し、余分なスラリーを吹き払った後、乾燥・焼成することにより、隔壁16の小細孔18aおよび大細孔18bの内部に触媒部を形成した。触媒部の成形量（コート量）は、基材1L当たり100gとした。なお、基材の体積1L当たりについて、フィルタ触媒全体でのPt、Rh、Pt担体、Rh担体およびバイндаの含有量は実施例1と同じである。

[0058] 上記得られた実施例1および比較例1に係るフィルタ触媒の断面SEM像を観察した。実施例1の結果を図6、比較例1の結果を図9に示す。また、電子線マイクロアナライザー（EPMA）を用いてCe（ひいてはPt担体）の分散状態を観察した。実施例1の結果を図7、比較例1の結果を図10に示す。さらに、EPMAを用いてPtの分散状態を観察した。実施例1の結果を図8、比較例1の結果を図11に示す。

[0059] 図6～図8に示すように、EPMAを用いたCeおよびPtのマッピングの比較から、実施例1のフィルタ触媒では、Ce濃度が高い細孔（Pt担体が多く存在している細孔）において、Pt濃度が高い部位と、Pt濃度が低い部位とが共存していることが確認された。また、Pt濃度が高い部位は隔壁の大細孔18bに主に形成され、Pt濃度が低い部位は隔壁の小細孔18aに主に形成されていることが確認された。これに対し、図9～図11に示

すように、比較例1のフィルタ触媒は、Ce濃度が高い細孔（すなわちPt担体が多く存在している細孔）のすべてに同濃度のPtが一様に担持されており、小細孔18aと大細孔18bの区別なく、同濃度のPtが担持されていることが確認された。

[0060] 上記実施例1および比較例1のフィルタ触媒について、100℃～600℃（昇温速度20℃/分）の昇温時におけるHCガスの浄化率を連続的に測定し、50%浄化温度（温度特性）を測定した。ここで50%浄化温度とは、HCガスの浄化率が50%に達したときの触媒入口のガス温度である。結果を図12に示す。図12は、実施例1および比較例1の50%浄化温度（温度特性）を示すグラフである。

[0061] 図12に示すように、比較例1のフィルタ触媒は、HCの50%浄化温度が390℃を超えていた。これに対し、実施例1のフィルタ触媒は、フィルタ全体で比較例1と同量の貴金属を用いているにも関わらず、HCの50%浄化温度がより低く、より触媒活性に優れるものとなった。実施例1では、隔壁内の小細孔（第1触媒部）と大細孔（第2触媒部）とで担体1g当たりの貴金属の担持量（ひいては貴金属の含有量）に適度な差を設け、両者の触媒活性を適切に調整することにより、排ガスの浄化性能を効果的に向上させることができたものと推測される。この結果から、隔壁内の小細孔の貴金属の含有量を大細孔の貴金属の含有量よりも小さくすることで、触媒性能が向上し得ることが確認された。

[0062] <実施例2>

実施例2では、担体1g当たりについて、第1触媒部20における担体1g当たりの貴金属の担持量と、第2触媒部30における担体1g当たりの貴金属の担持量とを同程度に揃えつつ、第1触媒部20の成形量が、第2触媒部30の成形量よりも小さいフィルタ触媒を作製した。

[0063] 具体的には、Pt担体としてのセリアージルコニア複合酸化物を用意し、貴金属触媒溶液としてジニトロジアミンPt溶液に含浸させた後、蒸発乾固してPtを担持したPt/セリアージルコニア複合酸化物担体粉末を調製し

た。上記Pt担体（セリアージルコニア複合酸化物）1g当たりのPtの担持量は凡そ0.012gとした。また、Rh担体としてのLa安定化アルミナを用意し、貴金属触媒溶液として硝酸Rh溶液に含浸させた後、蒸発乾固してRhを担持したRh/アルミナ担体粉末を調製した。上記Rh担体（アルミナ）1g当たりのRhの担持量は凡そ0.033gとした。上記Pt/セリアージルコニア複合酸化物担体粉末と、上記Rh/アルミナ担体粉末と、アルミナバインダと、イオン交換水とを混合して第1触媒部形成用スラリーを調製した。第1触媒部形成用スラリーは、隔壁の小細孔18aに流入しやすいように、粘度および固形分率を適宜調整した。次いで、この第1触媒部形成用スラリーにコージェライト製のウォールフロー型基材（直径103mm、全長105mm）を浸漬し、余分なスラリーを吹き払った後、乾燥・焼成することにより、隔壁16の小細孔18aの内部に第1触媒部20を形成した。第1触媒部20の成形量（コート量）は、基材1L当たり30gとした。

[0064] 次いで、第2触媒部形成用スラリーを上述した第1触媒部形成用スラリーと同様の手順で作製した。ただし、第2触媒部形成用スラリーは、隔壁の大細孔18bに流入しやすいように、粘度および固形分率を適宜調整した。そして、第2触媒部形成用スラリーにコージェライト製のウォールフロー型基材（直径103mm、全長105mm）を再度浸漬し、余分なスラリーを吹き払った後、乾燥・焼成することにより、隔壁16の大細孔18bの内部に第2触媒部30を形成した。第2触媒部30の成形量（コート量）は、基材1L当たり70gとした。なお、基材の体積1L当たりについて、フィルタ触媒全体でのPtの含有量は0.6g/L、Rhの含有量は0.15g/L、Pt担体の含有量は50g/L、Rh担体の含有量は45g/L、バインダの含有量は5g/Lとなる。

[0065] <比較例2>

また、比較のために、比較例2に係る触媒部形成用スラリーを上述した第1触媒部形成用スラリーと同様の手順で作製した。ただし、このスラリーは

、隔壁の小細孔18aおよび大細孔18bの双方に流入しやすいように、粘度および固形分率を適宜調整した。該スラリーにコーゼライト製のウォールフロー型基材（直径103mm、全長105mm）を浸漬し、余分なスラリーを吹き払った後、乾燥・焼成することにより、隔壁16の小細孔18aおよび大細孔18bの内部に触媒部を形成した。触媒部の成形量（コート量）は、基材1L当たり100gとした。なお、基材の体積1L当たりについて、フィルタ触媒全体でのPt、Rh、Pt担体、Rh担体およびバインダの含有量は実施例2と同じである。

[0066] 上記実施例2および比較例2のフィルタ触媒について、100℃～600℃（昇温速度20℃/分）の昇温時におけるHCガスの浄化率を連続的に測定し、50%浄化温度（温度特性）を測定した。結果を図13に示す。図13は、実施例2および比較例2の50%浄化温度（温度特性）を示すグラフである。

[0067] 図13に示すように、比較例2のフィルタ触媒は、HCの50%浄化温度が390℃を超えていた。これに対し、実施例2のフィルタ触媒は、フィルタ全体で比較例2と同量の貴金属を用いているにも関わらず、HCの50%浄化温度がより低く、より触媒活性に優れるものとなった。実施例2では、隔壁内の小細孔（第1触媒部）と大細孔（第2触媒部）とで成形量（ひいては貴金属の含有量）に適度な差を設け、両者の触媒活性を適切に調整することにより、排ガスの浄化性能を効果的に向上させることができたものと推測される。この結果から、隔壁内の小細孔の第1触媒部の成形量を大細孔の第2触媒部の成形量よりも小さくすることで、触媒性能が向上し得ることが確認された。

[0068] 以上、パティキュレートフィルタ100ならびに該パティキュレートフィルタ100を備えた排ガス浄化装置1について種々の改変例を例示したが、パティキュレートフィルタ100ならびに排ガス浄化装置1の構造は、上述した何れの実施形態にも限定されない。

排ガス浄化装置1の各部材、部位の形状や構造についても変更してもよい。

図1に示した例では、フィルタ部の上流側に触媒部を設けているが、触媒部は省略しても構わない。この排ガス浄化装置1は、例えば、ガソリンエンジンなど、排気温度が比較的高い排ガス中の有害成分を浄化する装置として特に好適である。ただし、本発明に係る排ガス浄化装置1は、ガソリンエンジンの排ガス中の有害成分を浄化する用途に限らず、他のエンジン（例えばディーゼルエンジン）から排出された排ガス中の有害成分を浄化する種々の用途にて用いることができる。

産業上の利用可能性

[0069] 本発明によれば、排ガスの浄化性能を向上させることができる排ガス浄化装置を提供することができる。

請求の範囲

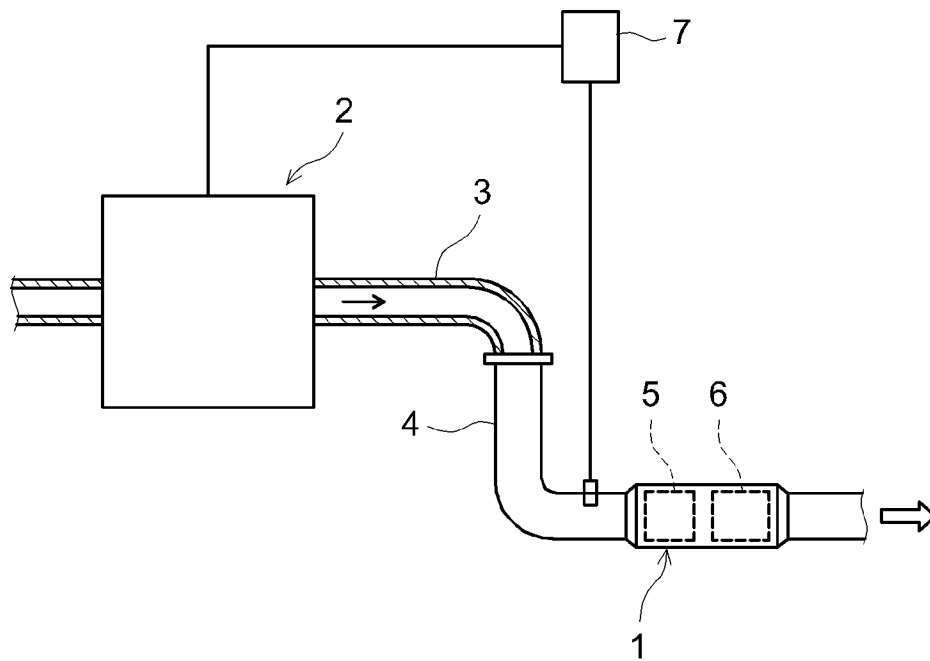
- [請求項1] 内燃機関の排気通路に配置され、該内燃機関から排出される排ガスを浄化する排ガス浄化装置であって、
- 排ガス流入側の端部のみが開口した入側セルと、該入側セルに隣接し排ガス流出側の端部のみが開口した出側セルと、前記入側セルと前記出側セルとを仕切る多孔質の隔壁とを有するウォールフロー構造の基材と、
- 前記隔壁の内部細孔のうち相対的に細孔径が小さい小細孔に形成された第1触媒部と、
- 前記隔壁の内部細孔のうち相対的に細孔径が大きい大細孔に形成された第2触媒部と
- を備え、
- 前記第1触媒部および前記第2触媒部はそれぞれ、担体と、該担体に担持されたPt、PdおよびRhのうちの少なくとも1種の貴金属とを含有し、
- 前記基材の体積1L当たりについて、前記第1触媒部における前記貴金属の含有量が、前記第2触媒部における前記貴金属の含有量よりも少ない、排ガス浄化装置。
- [請求項2] 前記第1触媒部における担体1g当たりの前記貴金属の担持量が、前記第2触媒部における担体1g当たりの前記貴金属の担持量よりも少ない、請求項1に記載の排ガス浄化装置。
- [請求項3] 前記第1触媒部が形成された小細孔の平均細孔直径が $10\mu\text{m}$ 以下であり、
- 前記第2触媒部が形成された大細孔の平均細孔直径が $10\mu\text{m}$ を上回り且つ $100\mu\text{m}$ 以下である、請求項1または2に記載の排ガス浄化装置。
- [請求項4] 前記第1触媒部および前記第2触媒部は、いずれも前記貴金属としてPtおよびRhを含んでいる、請求項1～3の何れか一つに記載の

排ガス浄化装置。

[請求項5] 前記内燃機関は、ガソリンエンジンである、請求項 1～4 の何れか一つに記載の排ガス浄化装置。

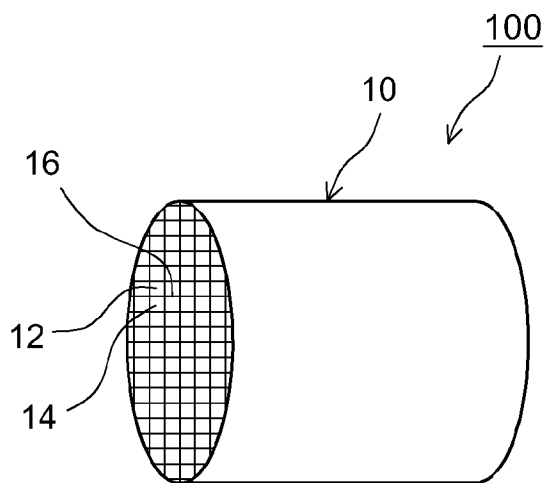
[図1]

FIG.1



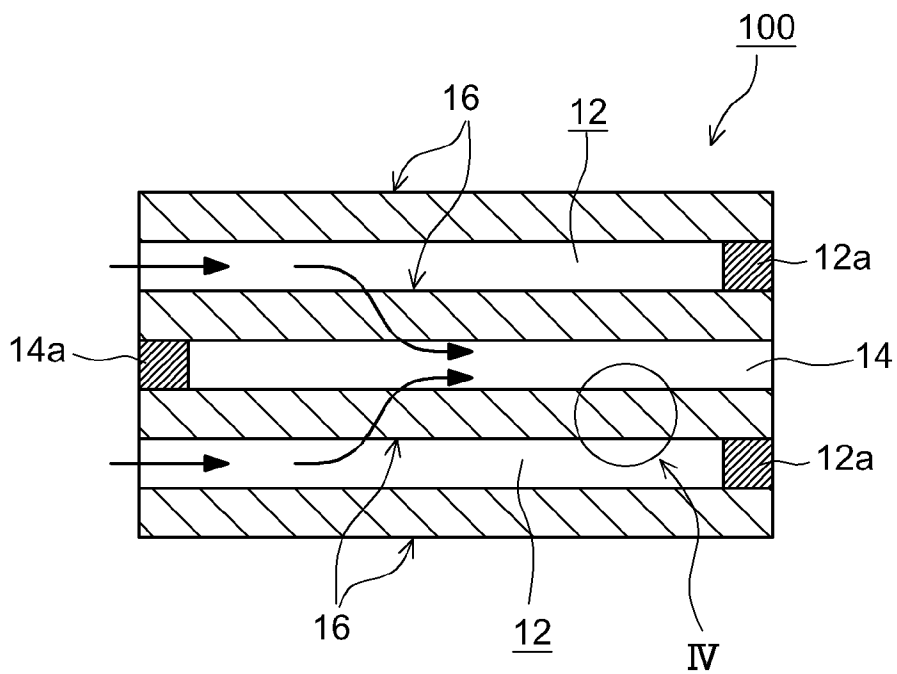
[図2]

FIG.2



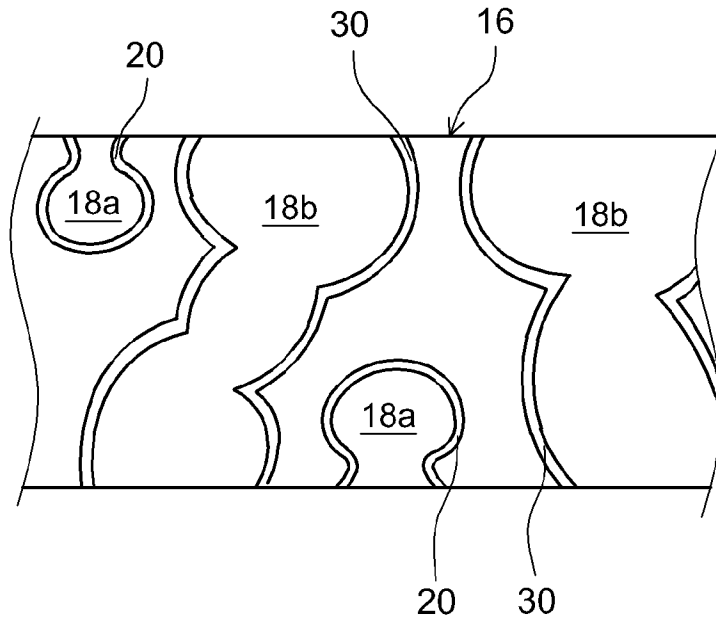
[図3]

FIG.3



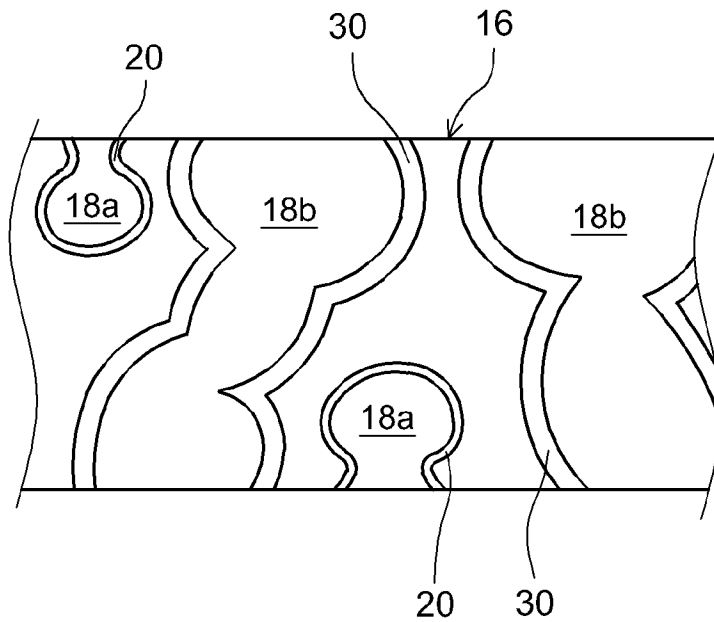
[図4]

FIG.4



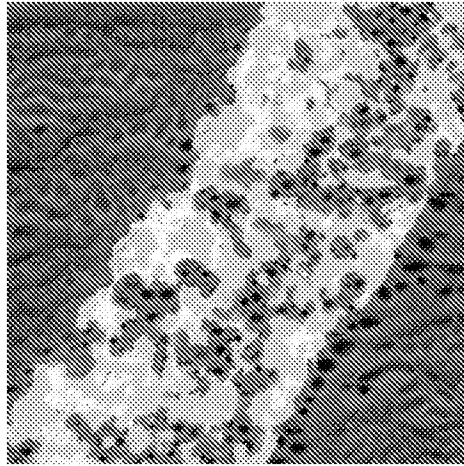
[図5]

FIG.5



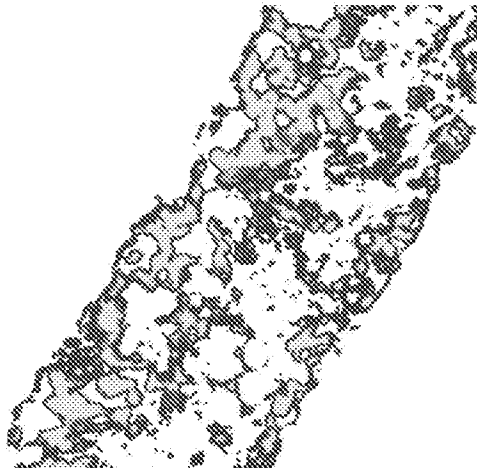
[図6]

FIG.6



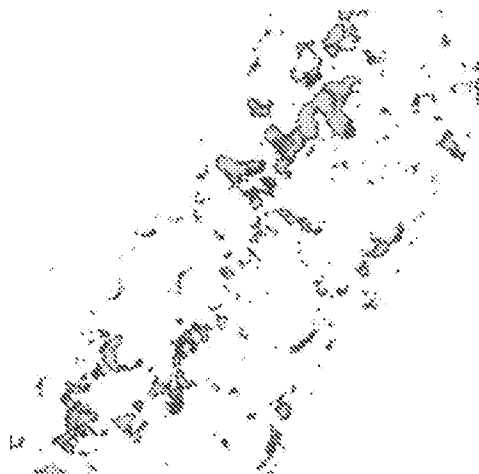
[図7]

FIG.7



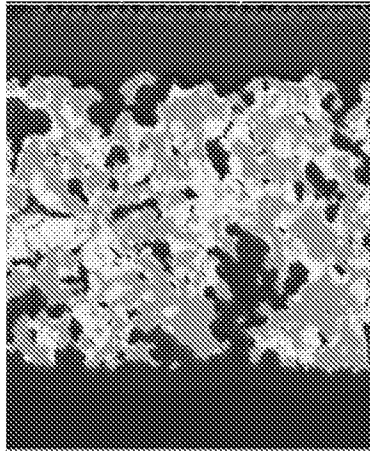
[図8]

FIG.8



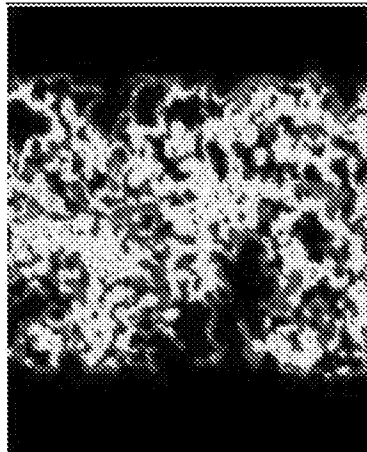
[図9]

FIG.9



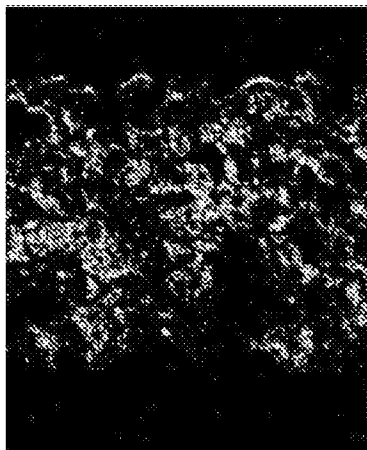
[図10]

FIG.10



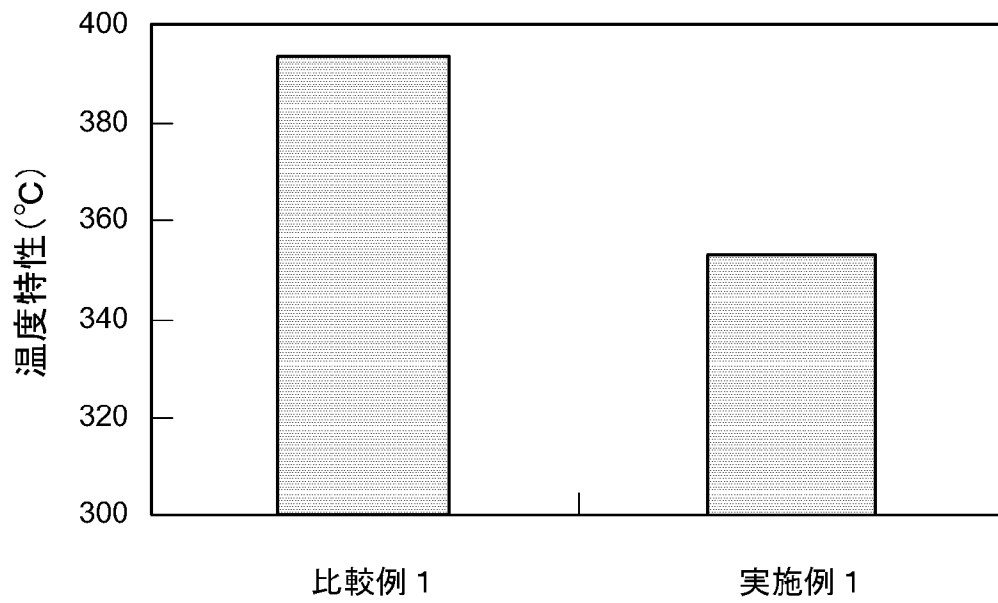
[図11]

FIG.11



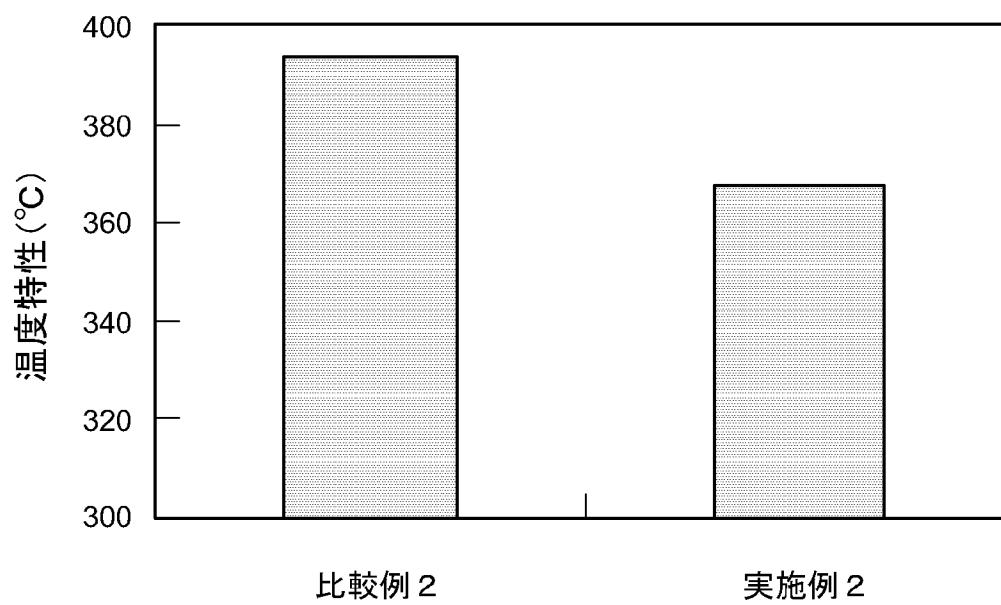
[図12]

FIG.12



[図13]

FIG.13



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2015/078409

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
B01D53/94(2006.01)i, B01J23/63(2006.01)i, B01J35/04(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)
B01D53/73, B01D53/86-90, B01D53/94-96, B01J21/00-38/74, F01N3/00-3/38, F01N9/00

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>1996-2015</i>
<i>Kokai Jitsuyo Shinan Koho</i>	<i>1971-2015</i>	<i>Toroku Jitsuyo Shinan Koho</i>	<i>1994-2015</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 A	WO 2007/094379 A1 (NGK Insulators, Ltd.), 23 August 2007 (23.08.2007), claims 1, 4; paragraphs [0041] to [0045]; table 2; fig. 1 to 4 & US 2008/0070776 A1 claims 9, 12; paragraphs [0052] to [0056]; table 2; fig. 1 to 4 & EP 1985365 A1	1, 3-5 2
X A	JP 2012-196656 A (NGK Insulators, Ltd.), 18 October 2012 (18.10.2012), claims 2 to 3; paragraphs [0016], [0031]; fig. 1 to 3 & US 2012/0244042 A1 claims 2 to 3; paragraphs [0028], [0043]; fig. 1 to 3 & EP 2502660 A1	1, 3-5 2

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 November 2015 (11.11.15)	Date of mailing of the international search report 24 November 2015 (24.11.15)
--	---

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

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））
 Int.Cl. B01D53/94(2006.01)i, B01J23/63(2006.01)i, B01J35/04(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. B01D53/73, B01D53/86-90, B01D 53/94-96, B01J21/00-38/74, F01N3/00-3/38, F01N9/00

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 1971-2015年
 日本国実用新案登録公報 1996-2015年
 日本国登録実用新案公報 1994-2015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 A	WO 2007/094379 A1（日本碍子株式会社）2007.08.23, 請求項 1, 4, [0041]-[0045], 表 2, 図 1-4 & US 2008/0070776 A1, 請求項 9, 12, [0052]-[0056], 表 2, 図 1-4 & EP 1985365 A1	1, 3-5 2
X A	JP 2012-196656 A（日本碍子株式会社）2012.10.18, 請求項 2-3, [0016], [0031], 図 1-3 & US 2012/0244042 A1, 請求項 2-3, [0028], [0043], 図 1-3 & EP 2502660 A1	1, 3-5 2

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	の日の後に公表された文献
「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	「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
「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	「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
「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）	「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
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」同一パテントファミリー文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	

国際調査を完了した日 11.11.2015	国際調査報告の発送日 24.11.2015
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） 池田 周士郎 電話番号 03-3581-1101 内線 3468

4Q 5805