

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2018年11月15日(15.11.2018)



(10) 国際公開番号
WO 2018/207497 A1

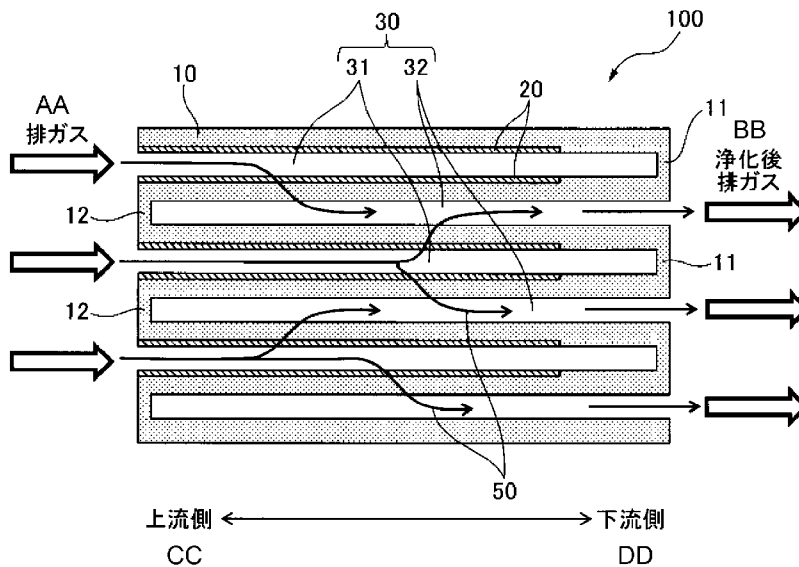
- (51) 国際特許分類:

<i>B01J 35/04</i> (2006.01) <i>B01D 53/73</i> (2006.01) <i>B01D 53/94</i> (2006.01) <i>B01J 23/83</i> (2006.01) <i>B01J 29/76</i> (2006.01)	<i>B01J 35/10</i> (2006.01) <i>B01J 37/08</i> (2006.01) <i>F01N 3/022</i> (2006.01) <i>F01N 3/035</i> (2006.01) <i>F01N 3/28</i> (2006.01)
---	--
- (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: 菅原 康(SUGAWARA, Ko); 〒4371492 静岡県掛川市千浜7800番地 株式会社キャタラー内 Shizuoka (JP).
- (74) 代理人: 青木 篤, 外 (AOKI, Atsushi et al.); 〒1058423 東京都港区虎ノ門三丁目5番1号 虎ノ門37森ビル青和特許法律事務所 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,
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2018/013900
- (22) 国際出願日: 2018年3月30日(30.03.2018)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2017-094559 2017年5月11日(11.05.2017) JP

(54) Title: EXHAUST GAS PURIFICATION CATALYST DEVICE

(54) 発明の名称: 排ガス浄化触媒装置

[図1]



AA... EXHAUST GAS
BB... EXHAUST GAS AFTER PURIFICATION
CC... UPSTREAM SIDE
DD... DOWNSTREAM SIDE

(57) Abstract: An exhaust gas purification catalyst device 100 includes a honeycomb base material 10 and an inlet-side coat layer 20, wherein: the honeycomb base material 10 includes a plurality of cells 30 partitioned by porous partition walls, the plurality of cells 30 including inlet-side cells 31 and outlet-side cells 32 and being configured such that exhaust gas that has flowed into the inlet-side cells 31 passes through the partition walls and is exhausted from the outlet-side cells 32; and the inlet-side coat layer 20 is present on the surface sides of the partition walls of the inlet-side cells 31, with the

WO 2018/207497 A1

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

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

添付公開書類:

- 一 国際調査報告 (条約第21条(3))

proportion of 4-9 μ m through-pores in the through-pore diameter distribution of the partition walls being at least 80 vol%, and the peak pore diameter measured using a mercury porosimeter being at least 3.0 μ m greater than the peak through-pore diameter measured using a perm porometer.

(57) 要約: ハニカム基材 10 及び入口側コート層 20 を有する排ガス浄化触媒装置 100 であって、ハニカム基材 10 は、多孔質の隔壁によって区画された複数のセル 30 を有し、これら複数のセル 30 は、入口側セル 31 と出口側セル 32 とを含み、入口側セル 31 に流入した排ガスが隔壁を通過して出口側セル 32 から排出されるように構成されており、入口側コート層 20 は、入口側セル 31 の隔壁の表面側に存在しており、隔壁の貫通細孔径分布における 4 μ m 以上 9 μ m 以下の貫通細孔の割合が 80 体積% 以上であり、且つ水銀ポロシメータを用いて測定されるピーク細孔径が、パームポロメータを用いて測定されるピーク貫通細孔径よりも 3.0 μ m 以上大きい、排ガス浄化触媒装置 100。

明 細 書

発明の名称：排ガス浄化触媒装置

技術分野

[0001] 本発明は、排ガス浄化触媒装置に関する。

背景技術

[0002] 排ガス規制の要求は、年々厳しくなり、排ガス浄化触媒装置等の内燃機関の後処理システムに対する要求も極めて高度になってきている。特に、ディーゼルエンジンから排出される排ガス中に含まれる粒子状物質（一般に、「パーティキュレート・マター（PM）」と呼ばれている。）の除去に関する規制は、世界的に厳しくなる傾向にある。このような状況下で、PMを捕集して除去するための排ガス浄化フィルタ、例えば、DPF（ディーゼル・パーティキュレート・フィルタ）、GPF（ガソリン・パーティキュレート・フィルタ）等が知られている。

[0003] 排ガス浄化フィルタとしては、例えば、多孔質の隔壁によって区画された複数のセルが、排ガス流れの上流側に開口し下流側が封止された入口側セルと、排ガス流れの上流側が封止され下流側に開口する出口側セルとを含むハニカム構造体が知られている。

[0004] 例えば、特許文献1には、多孔質の壁から成る複数の平行な孔を有するハニカム構造から成り、隣接する孔は交互に異なる一方の端部で閉塞された耐熱性基材と、この基材を構成する多孔質の壁に担持された酸化触媒とを有し、この酸化触媒が、壁のいずれか方向に開いている側の表面層に担持されている、排ガス浄化構造体が記載されている。

[0005] 特許文献2には、多孔質体からなるフィルタ基材と、ガス流入側端部が開放された流入側ガス流路と、流出側端部が開放された流出側ガス流路と、流入側ガス流路及び流出側ガス流の間設けられ、排ガスを通過させて浄化する隔壁とを備えるハニカム構造型フィルタであって、隔壁の平均細孔径が5 μm 以上50 μm 以下であり、流入側ガス流路の内壁面に、平均気孔径が0

、 $0.5\ \mu\text{m}$ 以上 $5\ \mu\text{m}$ 以下であり、貴金属を含む多孔質膜が設けられたハニカム構造型フィルタが記載されている。

[0006] 特許文献3には、流入側端面から流出側端面まで伸びて排ガスの流路となる複数のセルを区画形成する多孔質の隔壁を有するハニカム構造部と、所定のセルである入口セルの流出端面側開口部と残余のセルである出口セルの流入端面側開口部とに配設された目封止部と、ハニカム構造部の隔壁の入口側セルの表面に配置された表面捕集層と、表面捕集層の表面、表面捕集層により形成された細孔の内面、及び隔壁の出口セル側の表面から成る群より選択される少なくとも1の面に形成された排ガス浄化用の触媒と、を備え、ハニカム構造部の流出端面から $50\ \text{mm}$ の位置までの触媒の担持量が、これよりも流入部側の触媒の担持量より小である、排ガス浄化フィルタが記載されている。

[0007] 特許文献4には、 CeO_2 を含む金属酸化物から成る担体に貴金属を担持させた後、還元性雰囲気下、 $600\sim 800\text{ }^\circ\text{C}$ の範囲の温度で還元処理を施し、次いで、酸化性雰囲気下、 $600\sim 800\text{ }^\circ\text{C}$ の範囲の温度で酸化処理を施し、更に $600\sim 800\text{ }^\circ\text{C}$ の範囲の温度で還元処理を施して成る低温酸化触媒が記載されている。この特許文献4に係る発明は、ディーゼル排ガスの浄化等を意図してなされたものであることが記載されている。

先行技術文献

特許文献

- [0008] 特許文献1：特開2006-7117号公報
特許文献2：特開2010-269270号公報
特許文献3：特開2014-188466号公報
特許文献4：特開2009-119430号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0009] 特許文献1～4に代表される従来技術における排ガス浄化フィルタは、排

ガスの通過に対する抵抗が高く、圧損が高いために、燃費が悪化する傾向にある。更に、これらの排ガス浄化フィルタを継続使用すると、捕集されたPMがフィルタ中に堆積し、圧損が更に大きくなることがある。

[0010] 本発明は、上記の事情を改善しようとしてなされた。従って本発明の目的は、排ガスの浄化のために使用したときの圧損が小さく、且つ使用を長期間継続した場合であっても、PMの堆積による圧損の増大が抑制された、排ガス浄化触媒装置を提供することである。

課題を解決するための手段

[0011] 本発明は、以下のとおりのものである。

[0012] [1] ハニカム基材及び入口側コート層を有する排ガス浄化触媒装置であって、

前記ハニカム基材は、多孔質の隔壁によって区画された複数のセルを有し、これら複数のセルは、排ガス流れの上流側に開口し下流側が封止された入口側セルと、排ガス流れの上流側が封止され下流側に開口する出口側セルとを含み、それによって前記入口側セルに流入した排ガスが前記隔壁を通過して出口側セルから排出されるように構成されており、

前記入口側コート層は、前記入口側セルの隔壁の表面側に存在しており、パームポロメータを用いてバブルポイント法により測定される、隔壁の貫通細孔径分布において、 $4\ \mu\text{m}$ 以上 $9\ \mu\text{m}$ 以下の貫通細孔の割合が、80体積%以上であり、且つ

水銀ポロシメータを用いて水銀圧入法により測定されるピーク細孔径が、パームポロメータを用いてバブルポイント法により測定されるピーク貫通細孔径よりも $3.0\ \mu\text{m}$ 以上大きい、排ガス浄化触媒装置。

[2] 入口側コート層が、前記入口側セルの隔壁表面から隔壁厚みの30%の深さまでの範囲内にのみ存在している、[1]に記載の触媒装置。

[3] 前記入口側コート層が、前記入口側セルの隔壁表面から隔壁厚みの10%の深さまでの範囲内にのみ存在している、[2]に記載の触媒装置。

[4] 水銀ポロシメータを用いて水銀圧入法により測定されるピーク細孔径が $9\ \mu\text{m}$ 以上である、[1]～[3]のいずれか一項に記載の触媒装置。

[5] 前記入口側コート層が、前記ハニカム基材の排ガス流れの上流側端部からハニカム基材長さの70%以上の長さにわたって存在している、[1]～[4]のいずれか一項に記載の触媒装置。

[6] 前記入口側コート層が、前記ハニカム基材の排ガス流れの上流側端部からハニカム基材長さの98%以下の長さにわたって存在している、[1]～[5]のいずれか一項に記載の触媒装置。

[7] 前記出口側セルの隔壁の表面又は隔壁内に存在する出口側コート層を更に有する、[1]～[6]のいずれか一項に記載の触媒装置。

[8] [1]～[7]のいずれか一項に記載の排ガス浄化触媒装置の製造方法であって、

前記製造方法は、ハニカム基材の入口側セル内にコート層形成用スラリーを塗布してスラリーコート層を形成すること、及びスラリーコート層形成後のハニカム基材を焼成すること、を含み、

前記コート層形成用スラリーが、無機酸化物粒子及び造孔材を含む、排ガス浄化触媒装置の製造方法。

[9] 前記造孔材が有機ポリマー粒子である、[8]に記載の方法。

[10] 前記造孔材の平均粒径が $10\ \text{nm}$ 以上 $500\ \text{nm}$ 以下である、[8]又は[9]に記載の方法。

[11] 前記ハニカム基材の単位容積当たりの焼成後の前記スラリーコート層の量が $1\ \text{g/L}$ 以上 $15\ \text{g/L}$ 以下である、[8]～[10]のいずれか一項に記載の方法。

発明の効果

[0013] 本発明の排ガス浄化触媒装置は、排ガスの浄化のために使用したときの圧損が小さく、且つ使用を長期間継続した場合であっても、PMの堆積による圧損の増大が抑制されたものである。

図面の簡単な説明

[0014] [図1]図1は、本発明の排ガス浄化触媒装置の基本的構成を説明するための概略断面図である。

[図2]図2は、本発明の排ガス浄化触媒装置の作用効果を、従来技術と比較して説明するための概略断面図である。

[図3]図3は、実施例1～4及び比較例1～4で使用したハニカム基材について測定した、パーンプロメータによる隔壁の貫通細孔径分布、及び水銀ポロシメータによる細孔径分布を示すグラフである。

[図4]図4は、実施例1～4で得られた排ガス浄化触媒装置について測定した、パーンプロメータによる隔壁の貫通細孔径分布、及び水銀ポロシメータによる細孔径分布を示すグラフである。

[図5]図5は、比較例1～4で得られた排ガス浄化触媒装置について測定した、パーンプロメータによる隔壁の貫通細孔径分布、及び水銀ポロシメータによる細孔径分布を示すグラフである。

[図6]図6は、実施例5～7、並びに比較例5及び6で使用したハニカム基材について測定した、パーンプロメータによる隔壁の貫通細孔径分布、及び水銀ポロシメータによる細孔径分布を示すグラフである。

[図7]図7は、実施例5～7で得られた排ガス浄化触媒装置について測定した、パーンプロメータによる隔壁の貫通細孔径分布、及び水銀ポロシメータによる細孔径分布を示すグラフである。

[図8]図8は、比較例5及び6で得られた排ガス浄化触媒装置について測定した、パーンプロメータによる隔壁の貫通細孔径分布、及び水銀ポロシメータによる細孔径分布を示すグラフである。

[図9]図9は、実施例8で得られた排ガス浄化触媒装置について測定した、パーンプロメータによる隔壁の貫通細孔径分布、及び水銀ポロシメータによる細孔径分布を示すグラフである。

[図10]図10は、実施例1及び4で得られた排ガス浄化触媒装置のSEM像（反射電子像）である。

発明を実施するための形態

[0015] <排ガス浄化触媒装置>

本発明の排ガス浄化触媒装置は、

ハニカム基材及び入口側コート層を有する排ガス浄化触媒装置であって、

ハニカム基材は、多孔質の隔壁によって区画された複数のセルを有し、これら複数のセルは、排ガス流れの上流側に開口し下流側が封止された入口側セルと、排ガス流れの上流側が封止され下流側に開口する出口側セルとを含み、それによって入口側セルに流入した排ガスが前記隔壁を通過して出口側セルから排出されるように構成されており、

入口側コート層は、入口側セルの隔壁の表面側に存在しており、

パームポロメータを用いてバブルポイント法により測定される、隔壁の貫通細孔径分布において、 $4\ \mu\text{m}$ 以上 $9\ \mu\text{m}$ 以下の貫通細孔の割合が、80体積%以上であり、且つ

水銀ポロシメータを用いて水銀圧入法により測定されるピーク細孔径が、パームポロメータを用いてバブルポイント法により測定されるピーク貫通細孔径よりも $3.0\ \mu\text{m}$ 以上大きい。

[0016] 本発明の排ガス浄化触媒装置の基本的構成の概略を、図1の断面図に示した。図1に示したとおり、本発明の排ガス浄化触媒装置(100)は、ハニカム基材(10)及び入口側コート層(20)を有する。

[0017] ハニカム基材(10)は、多孔質の隔壁によって区画された複数のセル(30)を有する。複数のセル(30)は、入口側セル(31)及び出口側セル(32)を含む。入口側セル(31)は、排ガス流れの上流側に開口するが、下流側は封止部(11)により封止されている。出口側セル(32)は、排ガス流れの上流側が封止部(12)により封止されているが、下流側に開口する。

[0018] 上記の構成により、ハニカム基材(10)の入口側セル(31)に流入した排ガスは、矢印で示した排ガス流れ(50)のように、ハニカム基材(10)の隔壁を通過して、出口側セル(32)から排出される。

[0019] 入口側コート層(20)は、入口側セル(31)の隔壁の表面側に存在し

ている。

[0020] 図2に、本発明の排ガス浄化触媒装置の概略断面図を、従来技術の排ガス浄化触媒装置と比較して示した。図2(a)及び図2(b)は、それぞれ、従来技術の排ガス浄化触媒装置を示し、図2(c)は本発明の排ガス浄化触媒装置を示す。

[0021] 図2(a)の排ガス浄化触媒装置では、ハニカム基材(10)の隔壁が有する細孔の壁のうちの、入口側セル(31)の隔壁の表面から隔壁の深さ方向に向かう表面のすべての範囲に入口側コート層(20)が存在している。このような断面構造の排ガス浄化触媒装置を用いてパーティキュレートマター(PM1)の捕集を長期間継続して行くと、PM1が細孔のくびれ部(最細部)に詰まって細孔が閉塞し、大きな圧損を招く。

[0022] 図2(b)の排ガス浄化触媒装置では、入口側セル(31)の隔壁の表面から隔壁の深さ方向に向かう、浅い部分にのみ入口側コート層(20)が存在している。この入口側コート層(20)は、隔壁の細孔のうち、入口側セル(31)の隔壁の表面近くを閉塞し、圧損がもともと大きい。このような断面構造の排ガス浄化触媒装置を用いてPM1の捕集を長期間継続して行くと、PM1の堆積によって圧損は更に大きくなる。

[0023] 図2(c)は、本発明の排ガス浄化触媒装置の代表的な構造の概略断面図である。この排ガス浄化触媒装置では、入口側コート層(20)は、入口側セル(31)の隔壁の表面から隔壁の深さ方向に向かう比較的浅い部分に存在しておる。しかしながら、図1(b)に示した排ガス浄化触媒装置とは異なり、入口側コート層(20)は気体の流通が可能な微細孔を有する。本発明の排ガス浄化触媒装置は、このような断面構造を有することにより、PM1の捕集を長期間継続して行っても、PM1による細孔の閉塞が抑制されている。しかも、入口側セル(31)から流入した排ガスは、PM1の堆積後であっても、入口側コート層(20)の微細孔及び隔壁の細孔を通過して、出口側セルに容易に到達することができる。

[0024] 以下、本発明の排ガス浄化触媒装置について、その好ましい実施形態(以

下、「本実施形態」という。)を例として説明する。

[0025] [ハニカム基材]

本実施形態の排ガス浄化触媒装置におけるハニカム基材は、多孔質の隔壁によって区画された複数のセルを有する。

[0026] 多孔質の隔壁の平均気孔径は、例えば、 $5\ \mu\text{m}$ 以上、 $8\ \mu\text{m}$ 以上、 $9\ \mu\text{m}$ 以上、 $10\ \mu\text{m}$ 、 $11\ \mu\text{m}$ 以上、又は $12\ \mu\text{m}$ 以上であってよい。隔壁の平均気孔径が $5\ \mu\text{m}$ 以上であれば、ハニカム基材自体が圧損を大きくする原因となることはなく、好ましい。一方で、隔壁の平均気孔径は、例えば、 $50\ \mu\text{m}$ 以下、 $40\ \mu\text{m}$ 以下、 $30\ \mu\text{m}$ 以下、 $20\ \mu\text{m}$ 以下、又は $15\ \mu\text{m}$ 以下であってよい。隔壁の平均気孔径が $50\ \mu\text{m}$ 以下であれば、ハニカム基材が十分に高い強度を有することとなり、好ましい。隔壁の平均気孔径は、水銀ポロシメータを用いて水銀圧入法により測定される細孔径分布におけるピーク細孔径として評価されてよい。隔壁が2つ以上のピーク細孔径を有する場合には、最も高いピークの最大値を、その隔壁のピーク細孔径としてよい。

[0027] ハニカム基材における複数のセルは、排ガス流れの上流側に開口し下流側が封止された入口側セルと、排ガス流れの上流側が封止され下流側に開口する出口側セルとを含む。ハニカム基材は、排ガスが入口側セルの上流側端部から流入し、隔壁を通過して出口側セルに移動し、そして出口側セルの下流側端部から排出されるように構成されている。従って、入口側セルと出口側セルとは、交互に隣接してよい。

[0028] 排ガスが隔壁を通過するとき、気体は隔壁の細孔を通過するが、排ガス中のPMは隔壁の細孔を通過できずにブロックされ、出口側セルには移動せずに入口側セルにトラップされる。入口側セルにトラップされたPMは、例えば、定期的に行われる昇温過程によって燃焼して浄化される。

[0029] ハニカム基材におけるセルの断面形状は、例えば、円形、楕円形、多角形、不定形等、及びこれらの組み合わせ等の任意の形状であってよい。上記多角形は、三角形、四角形（特に正方形又は長方形）、六角形、八角形等であってよい。

[0030] ハニカム基材における個々のセルの断面積は、例えば、 1 mm^2 以上、 2 mm^2 以上、又は 3 mm^2 以上であってよく、例えば、 7 mm^2 以下、 6 mm^2 以下、又は 5 mm^2 以下であってよい。

[0031] ハニカム基材における多孔質の隔壁は、例えば耐熱性の多孔質材料から成っていてよい。耐熱性の多孔質材料は、例えば、炭化ケイ素、コーディライト、チタン酸アルミニウム、窒化ケイ素、金属酸化物粒子等であってよい。

[0032] ハニカム基材の形状は、例えば、円柱状、多角柱状等の、本実施形態の排ガス浄化触媒を適用すべき排気系の形状に適合する任意の形状であってよい。ハニカム基材の中心軸が、途中で湾曲し、或いは折れ曲がっている場合も許容される。

[0033] ハニカム基材のサイズは、これを適用する排気系のサイズに応じて適宜に設定されてよい。ハニカム基材の断面積は、 $8,000\text{ mm}^2$ 以上、 $10,000\text{ mm}^2$ 以上、 $15,000\text{ mm}^2$ 以上、又は $20,000\text{ mm}^2$ 以上であってよく、 $130,000\text{ mm}^2$ 以下、 $120,000\text{ mm}^2$ 以下、 $100,000\text{ mm}^2$ 以下、 $80,000\text{ mm}^2$ 以下、 $50,000\text{ mm}^2$ 以下、又は $30,000\text{ mm}^2$ 以下であってよい。ハニカム基材の長さは、 50 mm 以上、 75 mm 以上、又は 100 mm 以上であってよく、 400 mm 以下、 350 mm 以下、又は 300 mm 以下であってよい。

[0034] [入口側コート層]

本実施形態の排ガス浄化触媒装置における入口側コート層は、入口側セルの隔壁の表面側に存在している。

[0035] 入口側コート層は、詳しくは、入口側セルの隔壁表面から隔壁の深さ方向に向かって、隔壁厚みの30%の深さまでの範囲内にのみ存在していてよい。入口側コート層の存在範囲は、入口側セルの隔壁表面から隔壁の深さ方向に向かって、隔壁厚みの25%の深さまで、20%の深さまで、15%の深さまで、又は10%の深さまでの範囲内のみであってよい。入口側コート層が、入口側セルの隔壁表面から隔壁の深さ方向に向かって、隔壁厚みの30%の深さまでの浅い範囲にのみ存在することによって、PMの捕集を長期間

継続して行っても、圧損の増大が抑制されることとなり、好ましい。

[0036] 一方、入口側コート層の存在範囲は、入口側セルの隔壁表面から隔壁の深さ方向に向かって、隔壁厚みの3%以上、4%以上、5%以上、6%以上、7%以上、又は8%以上であってよい。入口側コート層が、入口側セルの隔壁表面から隔壁の深さ方向に向かって、隔壁厚みの3%以上の深さまで存在していることにより、高い効率でPMを捕集することができ、且つ、排ガスが高度に浄化され得る点で、好ましい。

[0037] 入口側コート層は、ハニカム基材の排ガス流れの上流側端部から、有意の長さで存在していることが、PMの効果的捕集、及び排ガス浄化の程度の観点から好ましい。入口側コート層の、排ガス流れの上流側端部からの存在範囲は、ハニカム基材長さに対して、70%以上、75%以上、80%以上、又は85%以上の長さにわたって存在してよい。一方で、PMを効率的に燃焼させて除去するとの観点から、入口側コート層の、排ガス流れの上流側端部からの存在範囲は、ハニカム基材長さに対して、98%以下、96%以下、94%以下、92%以下、又は90%以下の長さであってよい。

[0038] 入口側コート層は、無機酸化物粒子を含んでいてよく、任意的に更に、貴金属、無機バインダー等を含んでいてよい。入口側コート層が貴金属を含む場合、貴金属は上記の無機酸化物粒子の一部又は全部に担持されていてよい。

[0039] 入口側コート層における無機酸化物粒子は、例えば、アルミニウム、ジルコニウム、セリウム、イットリウム、希土類元素等から成る群より選択される1種以上の金属原子を含む酸化物から成る粒子であってよい。貴金属は、例えば、パラジウム、白金、ロジウム等から選択される1種以上であってよい。無機バインダーは、例えば、アルミナゾル、チタニアゾル等であってよい。

[0040] 入口側コート層は、微細孔を有する。入口側コート層における微細孔は、後述のコート層形成用スラリーが含有する造孔材に由来する細孔である。入口側コート層の有する微細孔の細孔径分布は、本実施形態における排ガス浄

化触媒装置について、パームポロメータを用いてバブルポイント法により測定される、貫通細孔径分布によって見積もることができる。これについては後述する。

[0041] [出口側コート層]

本実施形態の排ガス浄化触媒装置は、ハニカム基材上に、入口側コート層に加えて、出口側コート層を有していてもよい。

[0042] 出口側コート層は、出口側セルの隔壁の表面又は隔壁内に存在していてもよい。出口側コート層は、出口側セルの隔壁表面から隔壁の深さ方向に向かって、隔壁厚みの100%の深さまで、50%の深さまで、40%の深さまで、30%の深さまで、20%の深さまで、又は10%の深さまでの範囲内のみ存在してよい。出口側コート層は、ハニカム基材の排ガス流れの下流側端部から、ハニカム基材長さの50%以下、45%以下、40%以下、35%以下、又は30%以下の長さにわたって存在してよい。

[0043] 出口側コート層は、無機酸化物粒子を含んでいてよく、任意的に更に、貴金属、無機バインダー等を含んでいてよい。出口側コート層が貴金属を含む場合、その貴金属は上記の無機酸化物粒子の一部又は全部に担持されていてよい。

[0044] 出口側コート層は、微細孔を有する必要はないが、これを有していてもよい。

[0045] 出口側コート層の成分及び構成は、入口側コート層と同じであってもよく、異なってもよい。

[0046] [排ガス浄化触媒装置の細孔径分布]

本実施形態の排ガス浄化触媒装置は、

パームポロメータを用いてバブルポイント法により測定される、隔壁の貫通細孔径分布において、4 μm 以上9 μm 以下の貫通細孔の割合が、80体積%以上であり、且つ

水銀ポロシメータを用いて水銀圧入法により測定されるピーク細孔径が、パームポロメータを用いてバブルポイント法により測定されるピーク貫通細

孔径よりも3.0 μm 以上大きい。

[0047] パームポロメータを用いてバブルポイント法により測定される隔壁の貫通細孔径分布は、隔壁を貫通する細孔を入口側セルの隔壁表面から出口側セルの隔壁表面まで観察したときに、最も細い部分の径を反映した細孔径分布である。貫通孔が、例えば砂時計の管のような、途中がくびれた形状を有している場合の貫通細孔径分布は、貫通孔のくびれ部の最も細い部分の径の分布を示すものとなる。

[0048] 一方の水銀ポロシメータを用いて水銀圧入法により測定される細孔径分布は、閉鎖孔以外の全部の細孔（貫通していない細孔を含む）について、入口側セルの隔壁表面から出口側セルの隔壁表面までの全領域の径を反映した分布である。

[0049] 従って、パームポロメータを用いてバブルポイント法により測定される、隔壁の貫通細孔径分布において、4 μm 以上9 μm 以下の貫通細孔の割合が80体積%以上であるとは、最も細い部分の径が4 μm 以上9 μm 以下である貫通孔の割合が、全貫通孔に対して、80体積%以上であることを意味する。この割合は、パームポロメータを用いてバブルポイント法により測定された貫通細孔径を横軸にとり、縦軸に無次元数である細孔頻度をとって表したグラフにおける、細孔径4 μm 以上9 μm 以下の領域の面積割合として評価されてよい。上記の細孔頻度は、貫通細孔径分布を測定する際のガス流量に対応する量である。

[0050] 水銀ポロシメータを用いて水銀圧入法により測定されるピーク細孔径が、パームポロメータを用いてバブルポイント法により測定されるピーク貫通細孔径よりも3.0 μm 以上大きいことは、隔壁の細孔全部の平均細孔径と、貫通孔の最も細い部分の径の平均値との差が大きいことを意味する。換言すると、隔壁の細孔全部の平均細孔径が十分に大きく、且つ貫通孔の最も細い部分の径が十分に小さいことを意味する。細孔全部の平均細孔径が十分に大きいと、排ガスの流通が阻害されないから、圧損を小さくすることができる。貫通孔の最も細い部分の径が十分に小さいと、PMの捕集を効果的に行う

ことができる。

[0051] 本実施形態の排ガス浄化触媒装置について、パームポロメータを用いてバブルポイント法により測定される、隔壁の貫通細孔径分布は、入口側コート層が有する微細孔の孔径分布を反映するものと推察される。従って、隔壁の貫通孔の、径が最も細い領域は、入口側セルの隔壁表面から隔壁の深さ方向に向かって、好ましくは隔壁厚みの30%の深さまでの範囲内に存在することとなる。特に、隔壁の貫通孔の、径が最も細い部分は、入口側セルの隔壁表面から隔壁の深さ方向に向かって、25%の深さまで、20%の深さまで、15%の深さまで、又は10%の深さまでの範囲内に存在してよい。

[0052] 隔壁の貫通細孔径分布における、4 μm 以上9 μm 以下の貫通細孔の割合は、80体積%以上であり、85体積%以上、90体積%以上、又は95体積%以上であってよく、100体積%であってもよい。このような貫通細孔径分布を有する排ガス浄化触媒装置は、PMの捕集を長期間継続して行っても、圧損の増大が抑制されたものとなる。

[0053] 本実施形態の排ガス浄化触媒装置について、水銀ポロシメータを用いて水銀圧入法により測定されるピーク細孔径と、パームポロメータを用いてバブルポイント法により測定されるピーク貫通細孔径との差は、3.0 μm 以上であり、3.5 μm 以上、4.0 μm 以上、4.5 μm 以上、5.0 μm 以上であってよい。この値は、10.0 μm 以下、9.0 μm 以下、8.0 μm 以下、又は7.0 μm であってよい。

[0054] 本実施形態の排ガス浄化触媒装置について、水銀ポロシメータを用いて水銀圧入法により測定されるピーク細孔径は、良好な排ガス流通を確保するとの観点から、9 μm 以上、10 μm 以上、11 μm 以上、又は12 μm 以上であってよい。一方でこの値は、有効なフィルタ効果を得るとの観点から、50 μm 以下、40 μm 以下、30 μm 以下、20 μm 以下、又は15 μm 以下であってよい。

[0055] <排ガス浄化触媒装置の製造方法>

上記のような本発明の排ガス浄化触媒装置は、例えば、以下の方法によっ

て製造されてよい。

[0056] ハニカム基材の入口側セル内にコート層形成用スラリーを塗布してスラリーコート層を形成すること、及びスラリーコート層形成後のハニカム基材を焼成すること、を含み、

前記コート層形成用スラリーが、無機酸化物粒子及び造孔材を含む、排ガス浄化触媒装置の製造方法。

[0057] 以下、本発明の排ガス浄化触媒装置の製造方法について、その好ましい実施形態（以下、「本実施形態」という。）を例として説明する。

[0058] [ハニカム基材]

本実施形態の排ガス浄化触媒装置の製造方法に使用されるハニカム基材は、本実施形態の排ガス浄化触媒装置におけるハニカム基材として上記に説明したもののうちから、適宜に選択して使用してよい。

[0059] [コート層形成用スラリー]

本実施形態の排ガス浄化触媒装置の製造方法に使用されるコート層形成用スラリーは、無機酸化物粒子及び造孔材を含む。コート層形成用スラリーは、任意的に更に、貴金属触媒、無機バインダー、粘度調整剤等を含んでいてよい。入口側コート層が貴金属触媒を含む場合、貴金属触媒は上記の無機酸化物粒子の一部又は全部に担持されていてよい。

[0060] コート層形成用スラリーにおける無機酸化物粒子、貴金属触媒、及び無機バインダーは、それぞれ、入口側コート層に含まれる無機酸化物、貴金属触媒、及び無機バインダーと同じものであってよい。

[0061] コート層形成用スラリーにおいて、貴金属触媒を担持している又は担持していない無機酸化物粒子の粒径は、メジアン径として、例えば、 $0.1\ \mu\text{m}$ 以上、 $0.3\ \mu\text{m}$ 以上、 $0.5\ \mu\text{m}$ 以上、 $0.8\ \mu\text{m}$ 以上、又は $1.0\ \mu\text{m}$ 以上であってよく、例えば、 $10\ \mu\text{m}$ 以下、 $5.0\ \mu\text{m}$ 以下、 $3.0\ \mu\text{m}$ 以下、 $2.0\ \mu\text{m}$ 以下、 $1.5\ \mu\text{m}$ 以下、又は $1.0\ \mu\text{m}$ 以下であってよい。

[0062] コート層形成用スラリーにおける造孔材は、塗布後の焼成工程において焼失し、入口側コート層に微細孔を形成する機能を有する。従って、コート層

形成用スラリー及びスラリーコート層中で一次粒子又は二次粒子として安定に存在し、且つ焼成によって容易に消失する材料から成る粒子であってよい。

- [0063] コート層形成用スラリーに含まれる造孔材は、例えば、有機ポリマー粒子であってよい。有機ポリマー粒子は、例えば、(メタ)アクリル系樹脂粒子、スチレン・(メタ)アクリル系樹脂粒子、ポリウレタン樹脂粒子、マレイン酸樹脂粒子、スチレン・マレイン酸樹脂粒子、アルキド樹脂粒子、ロジン変性フェノール樹脂粒子、ケトン樹脂粒子等であってよい。
- [0064] 造孔材の平均粒径は、PMの効果的な捕集を担保する観点から、メジアン径として、例えば、500nm以下、400nm以下、300nm以下、200nm以下、又は100nm以下であってよい。一方で、PM捕集後にも良好な排ガス流通を確保するとの観点から、造孔材のメジアン径は、10nm以上、20nm以上、40nm以上、60nm以上、80nm以上、又は100nm以上であってよい。
- [0065] 造孔材は、エマルジョンとしてコート層形成用スラリーの調製に供されてよい。
- [0066] コート層形成用スラリーにおける造孔材の含有割合は、PMの捕集を確実にするとともに、入口側コート層の機械的強度を確保するとの観点から、スラリーの全固形分量を100質量%とした場合に、例えば、50質量%以下、45質量%以下、40質量%以下、35質量%以下、又は30質量%以下であってよい。一方で、PM捕集後にも良好な排ガス流通を確保するために有効な微細孔を形成すべきとの観点から、コート層形成用スラリーの全固形分量を100質量%とした場合の造孔材の含有割合は、例えば、5質量%以上、10質量%以上、12質量%以上、15質量%以上、18質量%以上、又は20質量%以上であってよい。
- [0067] コート層形成用スラリーの分散媒は、水性媒体であってよく、例えば、水、又は水と水溶性有機溶媒との混合物であってよい。コート層形成用スラリーの分散媒は、典型的には水であってよい。

[0068] コート層形成用スラリーの固形分濃度及び粘度のうちの少なくとも一方を適宜に変更することにより、入口側コート層の、入口側セルの隔壁表面から隔壁の深さ方向に向かう存在範囲を調節することが可能である。従って、コート層形成用スラリーの固形分濃度及び粘度は、入口側コート層の所望の存在範囲に応じて、当業者によって適宜に設定されてよい。コート層形成用スラリーの粘度の調整は、例えば、ヒドロキシエチルセルロース等の水溶性高分子をスラリーに添加することにより行われてよい。

[0069] [ハニカム基材へのコート層形成用スラリーの塗布]

コート層形成用スラリーは、ハニカム基材の入口側セル内に塗布して、スラリーコート層を形成する。塗布は、入口側コート層の、排ガス流れの上流側端部から所望の長さにわたって行われてよい。塗布範囲は、入口側コート層の、排ガス流れの上流側端部から、ハニカム基材長さに対して、例えば、70%以上、75%以上、80%以上、又は85%以上の長さにわたって行われてよく、例えば、98%以下、96%以下、94%以下、92%以下、又は90%以下の長さにわたって行われてよい。

[0070] 塗布法は、例えば、押し上げ法、吸引法、浸漬法等であってよい。押し上げ法は、入口側セルの開口端を下側にして、セルが縦向きになるように保持されたハニカム基材に対して、その下側開口端からコート層形成用スラリーを押し上げることにより、塗布を行う。吸引法は、セルが縦向きになるように保持されたハニカム基材の、入口側セルの開口端にコート層形成用スラリーを配置し、出口側セルの対向端から吸引することにより、塗布を行う。浸漬法は、ハニカム基材を入口側セルの開口端側からコート層形成用スラリー中に浸漬することにより、塗布を行う。

[0071] 塗布により形成されるスラリーコート層の量は、ハニカム基材の単位容積当たりの焼成後のスラリーコート層の量として、1 g/L以上、3 g/L以上、5 g/L以上、又は7 g/L以上であってよく、15 g/L以下、12 g/L以下、10 g/L以下、又は8 g/L以下であってよい。

[0072] 必要に応じて、ハニカム基材の出口側セル内に、コート層形成用スラリー

を塗布してスラリーコート層を形成してもよい。出口側セル内に塗布されるコート層形成用スラリーは、入口側セルに塗布するスラリーと同じであっても異なってもよい。

[0073] [スラリーコート層形成後のハニカム基材の焼成]

次いで、スラリーコート層形成後のハニカム基材を焼成することにより、本実施形態の排ガス浄化触媒を得ることができる。

[0074] 焼成工程は、不活性雰囲気、酸化性雰囲気等の適当な環境下で、スラリーコート層形成後のハニカム基材を加熱することにより行われてよい。

[0075] 焼成工程における加熱温度は、例えば、400℃以上、500℃以上、又は600℃以上であってよく、例えば、800℃以下、700℃以下、又は600℃以下であってよい。加熱時間は、例えば、5分以上、30分以上、又は1時間以上であってよく、例えば、20時間以下、10時間以下、8時間以下、又は6時間以下であってよい。

実施例

[0076] <実施例1>

(1) 塗工用スラリーの調製

アルミナ粉末を、硝酸Pt及び硝酸Pdを含む水溶液中に含浸した後、乾燥及び焼成して、アルミナの質量に対する質量割合として、3質量%のPt及び1質量%のPdが担持されたPt-Pd/Al粉末を得た。このPt-Pd/Al粉末100gをセリア・ジルコニア複合酸化物粉末50gと混合した後、ミリングして平均粒径を1μmに調製して、混合粉末を得た。この混合粉末150gに、アルミナゾルバインダー10g及び純水300gを加えて混合し、スラリーとした。

[0077] 上記のスラリーに、造孔材としてのスチレン・アクリル系樹脂粒子を添加し、更に、ヒドロキシエチルセルロースを添加して粘度を調整することにより、塗工用スラリーを得た。ここで使用したスチレン・アクリル系樹脂粒子の平均粒径は100nmであり、スチレン・アクリル系樹脂粒子の使用割合は、得られた塗工用スラリー中の全固形分に対して30質量%とした。

[0078] (2) 排ガス浄化触媒装置の作製

基材としては、直径160mm、長さ135mmの円筒状のSiC製ハニカム構造体（ディーゼル微粒子捕集フィルタ、平均細孔径12 μ m（公証値）、気孔率42体積%（公証値））を用いた。この基材を測定対象として測定した、パームポロメータによる隔壁の貫通細孔径分布、及び水銀ポロシメータによる細孔径分布を、図3に示した。

[0079] この基材に、上記の塗工用スラリーを、排ガス流れの上流側から基材長さの90%まで、下流側から基材長さの30%まで、それぞれコーティングした後、空气中、500 $^{\circ}$ Cにおいて1時間焼成して、基材の表面から深さ方向に向かってコート層を形成することにより、排ガス浄化触媒装置を作製した。この排ガス浄化触媒装置は、図2（c）に示したような断面構造を有しているものと推定される。

[0080] (3) 排ガス浄化触媒装置の評価

上記で作製した排ガス浄化触媒装置等について、以下の評価を行った。結果は表2及び表3にまとめて示した。

[0081] (3-1) コート層の存在範囲

上記で作製した排ガス浄化触媒装置につき、反射電子検出器を備えたSEMにより、反射電子像を得た。この反射電子像の画像解析により、コート層が存在する入口側セル表面からの深さを求め、得られた値をコート層の存在範囲とした。

[0082] (3-2) 水銀ポロシメータによる細孔径の分析

水銀ポロシメータを用いる水銀圧入法により、上記で作製した排ガス浄化触媒装置の細孔径分布を測定した。この細孔径分布における最も高いピークの最大値に相当する細孔径を、ピーク細孔径として求めた。ここで測定した細孔径分布を、図4（a）に示した。

[0083] (3-3) パームポロメータによる貫通細孔径の分析

パームポロメータを用いるバブルポイント法により、上記で作製した排ガス浄化触媒装置について、隔壁の貫通細孔径分布を測定した。この貫通細孔

径分布から、貫通細孔径が4 μm 以上9 μm 以下の細孔の体積割合（有効貫通孔割合）を算出した。また、上記貫通細孔径分布における最も高いピークの最大値に相当する細孔径を、隔壁貫通孔のピーク細孔径として求めた。具体的な測定条件は、以下のとおりである。

使用装置：パームポロメータ、米国Porous Materials Inc.製、型式「CFP-1100A」

使用試薬：Galwick試薬、米国Porous Materials Inc.製

流通気体：空気

具体的操作：測定対象の排ガス浄化触媒装置を約1 cm角に切り出し、目詰めを行って流通気体が隔壁のみを通過できるようにした。この試料をGalwick試薬の液体中に浸漬し、真空脱気を行って試料中の空気を抜いた。その後、試料を測定装置にセットし、圧力を変化させながら気体を流通させて、圧力ごとの気体流量をモニターした。ここで、低圧で気体が流通可能な貫通孔は径が大きく、高圧で流通可能となる貫通孔は径が小さいこととなる。

[0084] ここで測定したハニカム基材の隔壁の貫通細孔径分布を、図4（a）に示した。

[0085] （3-4）圧力損失の測定

上記で作製した排ガス浄化触媒装置に対し、排ガス流れの上流側から流速7,000 L/分で空気を流入し、隔壁を通過した空気を下流側から排出したときの圧力損失を測定し、PM堆積前の圧力損失値とした。

[0086] 上記で作製した排ガス浄化触媒装置を、排気量3,000 ccのディーゼルエンジンの排気系に実装し、2,000 rpm、60 Nmの条件下で2時間の運転を行った。その後、触媒装置を回収し、上記と同様に圧力損失の測定を行い、得られた結果をPM堆積後の圧力損失値とした。

[0087] <実施例2~4、並びに比較例2及び3>

造孔材の使用量を表1のとおりとし、ヒドロキシエチルセルロースの添加量を変更することによって粘度を適宜に変更した他は実施例1と同様にして

、塗工用スラリーを調製した。このスラリーを用い、排ガス流れの上流側からのコーティング長さを表1のとおりとした他は実施例1と同様にして、排ガス浄化触媒装置を作製し、評価した。結果は表2及び表3にまとめて示した。また、評価の際に測定した、パームポロメータによる隔壁の貫通細孔径分布、及び水銀ポロシメータによる細孔径分布を、図4(b)～(d)、並びに図5(b)及び(c)に示した。

[0088] 実施例2～4で得られた排ガス浄化触媒装置は、図2(c)に示したような断面構造を有しているものと推定され、比較例2及び3で得られた排ガス浄化触媒装置は、図2(b)に示したような断面構造を有しているものと考えられる。

[0089] <比較例1>

(1) 塗工用スラリーの調製

造孔材を使用しなかった他は実施例1と同様にして、塗工用スラリーを調製した。

[0090] (2) 排ガス浄化触媒装置の作製

実施例1におけるのと同じ基材に、上記の塗工用スラリーをコーティングした後に、500℃において1時間焼成して、基材の表面から深さ方向に向かってコート層を形成することにより、排ガス浄化触媒装置を作製した。本比較例1で得られた排ガス触媒装置は、図2(a)に示したような断面構造を有しているものと考えられる。

[0091] (3) 排ガス浄化触媒装置の評価

上記の排ガス浄化触媒装置について、実施例1と同様にして評価した。結果は表2及び表3にまとめて示した。また、評価の際に測定した、パームポロメータによる隔壁の貫通細孔径分布、及び水銀ポロシメータによる細孔径分布を、図5(a)に示した。

[0092] <比較例4>

(1) 塗工用スラリーの調製

$P_t - P_d / A$ 粉末の使用量を200gとし、さらにスラリーの粘度を

変更した他は実施例 2 と同様にして、塗工用スラリーを調製した。

[0093] (2) 排ガス浄化触装置の作製

実施例 1 におけるのと同じ基材に、上記の塗工用スラリーをコーティングした後に、500℃において1時間焼成して、基材の表面から深さ方向に向かってコート層を形成することにより、排ガス浄化触媒装置を作製した。

[0094] (3) 排ガス浄化触媒装置の評価

上記の排ガス浄化触媒装置について、実施例 1 と同様にして評価した。結果は表 2 及び表 3 にまとめて示した。また、評価の際に測定した、パームポロメータによる隔壁の貫通細孔径分布、及び水銀ポロシメータによる細孔径分布を、図 5 (d) に示した。

[0095] <実施例 5 >

基材として、直径 160 mm、長さ 135 mm の円筒状の SiC 製ハニカム構造体（ディーゼル微粒子捕集フィルタ、平均細孔径 10.5 μm（公証値）、気孔率 41 体積%（公証値））を用いた他は実施例 1 と同様にして排ガス浄化触媒装置を作製し、評価した。結果は表 2 及び表 3 にまとめて示した。

[0096] ここで使用した基材について測定した、パームポロメータによる隔壁の貫通細孔径分布、及び水銀ポロシメータによる細孔径分布を、図 6 に示した。また、得られた排ガス浄化触媒装置について測定した、パームポロメータによる隔壁の貫通細孔径分布、及び水銀ポロシメータによる細孔径分布を、図 7 (a) に示した。

[0097] <実施例 6 及び 7 >

造孔材の平均粒径及び使用量をそれぞれ表 1 のとおりとした他は実施例 1 と同様にして、塗工用スラリーを調製した。このスラリーを用いた他は実施例 5 と同様にして、排ガス浄化触媒装置を作製し、評価した。結果は表 2 及び表 3 にまとめて示した。また、評価の際に測定した、パームポロメータによる隔壁の貫通細孔径分布、及び水銀ポロシメータによる細孔径分布を、図 7 (b) 及び (c) に示した。

[0098] <比較例 5 >

(1) 塗工用スラリーの調製

造孔材を使用しなかった他は比較例 4 と同様にして、塗工用スラリーを調製した。

[0099] (2) 排ガス浄化触媒装置の作製

実施例 5 におけるのと同じ基材に、上記の塗工用スラリーを充填し、余分のスラリーをエアブローにより吹き払った後に、500℃において1時間焼成して、基材の表面から深さ方向に向かってコート層を形成することにより、排ガス浄化触媒装置を作製した。

[0100] (3) 排ガス浄化触媒装置の評価

上記の排ガス浄化触媒装置について、実施例 1 と同様にして評価した。結果は表 2 及び表 3 にまとめて示した。また、評価の際に測定した、パームポロメータによる隔壁の貫通細孔径分布、及び水銀ポロシメータによる細孔径分布を、図 8 (a) に示した。

[0101] <比較例 6 >

(1) 塗工用スラリーの調製

平均径 3 μm 、平均長さ 105 μm のアルミノシリケート繊維 90 g、シリカゾルバインダー 10 g、及び純水 450 g を混合し、更にヒドロキシエチルセルロースを添加して粘度を調整することにより、塗工用スラリーを得た。

[0102] (2) 排ガス浄化触媒装置の作製

実施例 5 におけるのと同じ基材の隔壁上に、上記の塗工用スラリーを、基材長さの 100% にわたってコーティングした後、500℃において1時間焼成して、基材の表面上にコート層を形成することにより、排ガス浄化触媒装置を作製した。

[0103] (3) 排ガス浄化触媒装置の評価

上記の排ガス浄化触媒装置について、実施例 1 と同様にして評価した。結果は表 2 及び表 3 にまとめて示した。また、評価の際に測定した、パームポ

ロメータによる隔壁の貫通細孔径分布、及び水銀ポロシメータによる細孔径分布を、図8（b）に示した。

[0104] <実施例8>

（1）塗工用スラリーの調製

CHA型ゼオライト（Si：Al＝6.5：1（モル比））を硫酸銅（II）水溶液中に含浸した後、乾燥して、ゼオライトの質量に対する金属銅換算の質量割合として、3.5質量%の硫酸銅（II）が担持されたCuCHA粉末を得た。このCuCHA粉末100gをセリア・ジルコニア複合酸化物粉末50gと混合した後、ミリングして平均粒径を1μmに調製して、混合粉末を得た。この混合粉末150gに、アルミナゾルバインダー10g及び純水300gを加えて混合し、スラリーとした。

[0105] 上記のスラリーに、造孔材としてのスチレン・アクリル系樹脂粒子を添加し、更に粘度を調整することにより、塗工用スラリーを得た。ここで使用したスチレン・アクリル系樹脂粒子の平均粒径は100nmであり、スチレン・アクリル系樹脂粒子の使用割合は、得られた塗工用スラリー中の全固形分に対して10質量%とした。

[0106] （2）排ガス浄化触媒装置の作製

基材として、直径160mm、長さ135mmの円筒状のSiC製ハニカム構造体（ディーゼル微粒子捕集フィルタ、平均細孔径20μm（公証値）、気孔率60体積%（公証値））を用いた。この基材、及び上記の塗工用スラリーを用い、コーティング長さを、排ガス流れの上流側から基材長さの80%までとした他は実施例1と同様にして、排ガス浄化触媒装置を作製した。

[0107] （3）排ガス浄化触媒装置の評価

上記の排ガス浄化触媒装置について、実施例1と同様にして評価した。結果は表2及び表3にまとめて示した。また、評価の際に測定した、パームポロメータによる隔壁の貫通細孔径分布、及び水銀ポロシメータによる細孔径分布を、図9に示した。

[0108] [表1]

表 1.

	基材		コート層形成			
	細孔径 (公証値)	気孔率 (公証値)	塗エスラリー 造孔材		コート幅 (上流側 から)	コート量 (上流側)
			平均粒径	使用比		
実施例 1	12 μ m	42vol%	100nm	30wt%	90%	7.9g/L
実施例 2	12 μ m	42vol%	100nm	20wt%	90%	7.9g/L
実施例 3	12 μ m	42vol%	100nm	30wt%	70%	7.9g/L
実施例 4	12 μ m	42vol%	100nm	30wt%	90%	10g/L
比較例 1	12 μ m	42vol%	—	0	100%	15g/L
比較例 2	12 μ m	42vol%	—	0	90%	7.9g/L
比較例 3	12 μ m	42vol%	—	0	90%	20g/L
比較例 4	12 μ m	42vol%	100nm	20wt%	90%	20g/L
実施例 5	10.5 μ m	41vol%	100nm	30wt%	90%	7.9g/L
実施例 6	10.5 μ m	41vol%	30nm	30wt%	90%	7.9g/L
実施例 7	10.5 μ m	41vol%	300nm	15wt%	90%	7.9g/L
比較例 5	10.5 μ m	41vol%	—	0	100%	20g/L
比較例 6	10.5 μ m	41vol%	—	0	100%	20g/L
実施例 8	20 μ m	60vol%	100nm	30wt%	80%	7.9g/L

[0109]

[表2]

表 2.

	コート層の 存在範囲 (入口側セル 表面からの 存在深さ)	触 媒 装 置				有効 貫通孔 割合
		ピーク細孔径			差	
		Hgポロシ メータ	パームポロ メータ			
基材	—	12.0 μm	9.52 μm	2.48 μm	14vol%	
実施例 1	8%	11.8 μm	7.61 μm	4.19 μm	96vol%	
実施例 2	10%	12.0 μm	6.94 μm	5.06 μm	95vol%	
実施例 3	20%	11.1 μm	7.63 μm	3.47 μm	95vol%	
実施例 4	30%	11.8 μm	5.67 μm	6.13 μm	84vol%	
比較例 1	100%	11.1 μm	9.06 μm	2.04 μm	8vol%	
比較例 2	10%	11.4 μm	4.79 μm	6.61 μm	35vol%	
比較例 3	22%	9.7 μm	3.77 μm	5.93 μm	46vol%	
比較例 4	30%	11.8 μm	7.98 μm	3.82 μm	75vol%	
基材	—	10.1 μm	6.41 μm	3.72 μm	100vol%	
実施例 5	10%	10.8 μm	5.68 μm	5.12 μm	98vol%	
実施例 6	10%	10.5 μm	6.24 μm	4.26 μm	96vol%	
実施例 7	10%	11.6 μm	4.67 μm	6.93 μm	91vol%	
比較例 5	100%	8.7 μm	6.41 μm	2.29 μm	90vol%	
比較例 6	0% (基材の 表面上)	11 μm	9.76 μm	1.24 μm	20vol%	
実施例 8	20%	16 μm	5.24 μm	10.76 μm	90vol%	

[0110]

[表3]

表 3.

	圧 力 損 失		
	PM 堆積前	PM 堆積後	差
実施例 1	0.13kPa	3.90kPa	3.77kPa
実施例 2	0.13kPa	3.90kPa	3.77kPa
実施例 3	0.12kPa	3.69kPa	3.57kPa
実施例 4	0.12kPa	3.72kPa	3.60kPa
比較例 1	0.16kPa	4.80kPa	4.64kPa
比較例 2	0.15kPa	4.50kPa	4.35kPa
比較例 3	0.23kPa	6.75kPa	6.52kPa
比較例 4	0.17kPa	5.01kPa	4.84kPa
実施例 5	0.12kPa	3.57kPa	3.45kPa
実施例 6	0.13kPa	3.84kPa	3.71kPa
実施例 7	0.13kPa	3.81kPa	3.68kPa
比較例 5	0.15kPa	4.56kPa	4.41kPa
比較例 6	0.17kPa	5.10kPa	4.93kPa
実施例 8	0.13kPa	3.99kPa	3.86kPa

[0111] <反射電子像>

実施例 1 及び実施例 4 でそれぞれ作製した排ガス浄化触媒装置の反射電子像を、図 10 (a) 及び (b) に示した。これらの図において、グレーに見える部分が基材であり、白い部分がコート層である。

符号の説明

- [0112] 1 PM
- 10 ハニカム基材
- 11、12 封止部
- 20 入口側コート層
- 30 セル
- 31 入口側セル
- 32 出口側セル
- 50 排ガス流れ
- 100 排ガス浄化触媒装置

請求の範囲

- [請求項1] ハニカム基材及び入口側コート層を有する排ガス浄化触媒装置であって、
- 前記ハニカム基材は、多孔質の隔壁によって区画された複数のセルを有し、これら複数のセルは、排ガス流れの上流側に開口し下流側が封止された入口側セルと、排ガス流れの上流側が封止され下流側に開口する出口側セルとを含み、それによって前記入口側セルに流入した排ガスが前記隔壁を通過して出口側セルから排出されるように構成されており、
- 前記入口側コート層は、前記入口側セルの隔壁の表面側に存在しており、
- パームポロメータを用いてバブルポイント法により測定される、隔壁の貫通細孔径分布において、 $4\ \mu\text{m}$ 以上 $9\ \mu\text{m}$ 以下の貫通細孔の割合が、80体積%以上であり、且つ
- 水銀ポロシメータを用いて水銀圧入法により測定されるピーク細孔径が、パームポロメータを用いてバブルポイント法により測定されるピーク貫通細孔径よりも $3.0\ \mu\text{m}$ 以上大きい、
- 排ガス浄化触媒装置。
- [請求項2] 入口側コート層が、前記入口側セルの隔壁表面から隔壁厚みの30%の深さまでの範囲内にのみ存在している、請求項1に記載の触媒装置。
- [請求項3] 前記入口側コート層が、前記入口側セルの隔壁表面から隔壁厚みの10%の深さまでの範囲内にのみ存在している、請求項2に記載の触媒装置。
- [請求項4] 水銀ポロシメータを用いて水銀圧入法により測定されるピーク細孔径が $9\ \mu\text{m}$ 以上である、請求項1～3のいずれか一項に記載の触媒装置。
- [請求項5] 前記入口側コート層が、前記ハニカム基材の排ガス流れの上流側端

部からハニカム基材長さの70%以上の長さにわたって存在している、請求項1～4のいずれか一項に記載の触媒装置。

[請求項6] 前記入口側コート層が、前記ハニカム基材の排ガス流れの上流側端部からハニカム基材長さの98%以下の長さにわたって存在している、請求項1～5のいずれか一項に記載の触媒装置。

[請求項7] 前記出口側セルの隔壁の表面又は隔壁内に存在する出口側コート層を更に有する、請求項1～6のいずれか一項に記載の触媒装置。

[請求項8] 請求項1～7のいずれか一項に記載の排ガス浄化触媒装置の製造方法であって、

前記製造方法は、ハニカム基材の入口側セル内にコート層形成用スラリーを塗布してスラリーコート層を形成すること、及びスラリーコート層形成後のハニカム基材を焼成すること、を含み、

前記コート層形成用スラリーが、無機酸化物粒子及び造孔材を含む、
排ガス浄化触媒装置の製造方法。

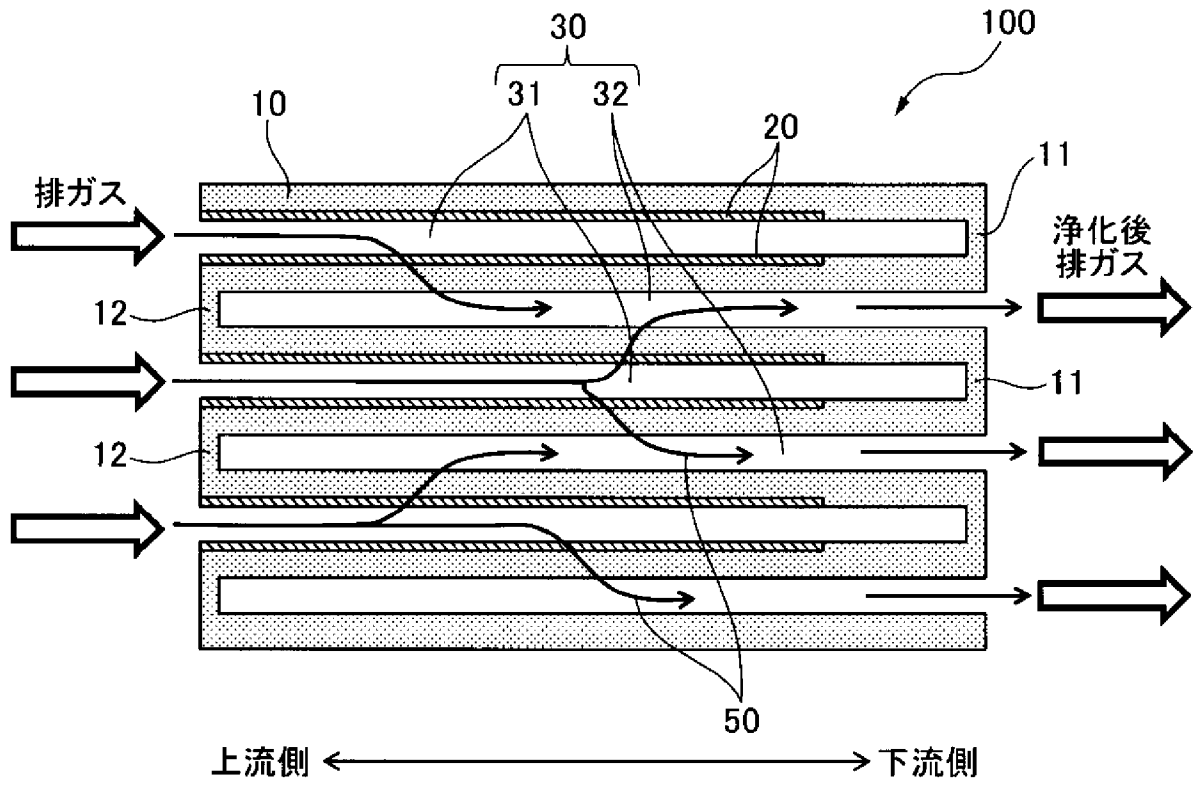
[請求項9] 前記造孔材が有機ポリマー粒子である、請求項8に記載の方法。

[請求項10] 前記造孔材の平均粒径が10nm以上500nm以下である、請求項8又は9に記載の方法。

[請求項11] 前記ハニカム基材の単位容積当たりの焼成後の前記スラリーコート層の量が1g/L以上15g/L以下である、請求項8～10のいずれか一項に記載の方法。

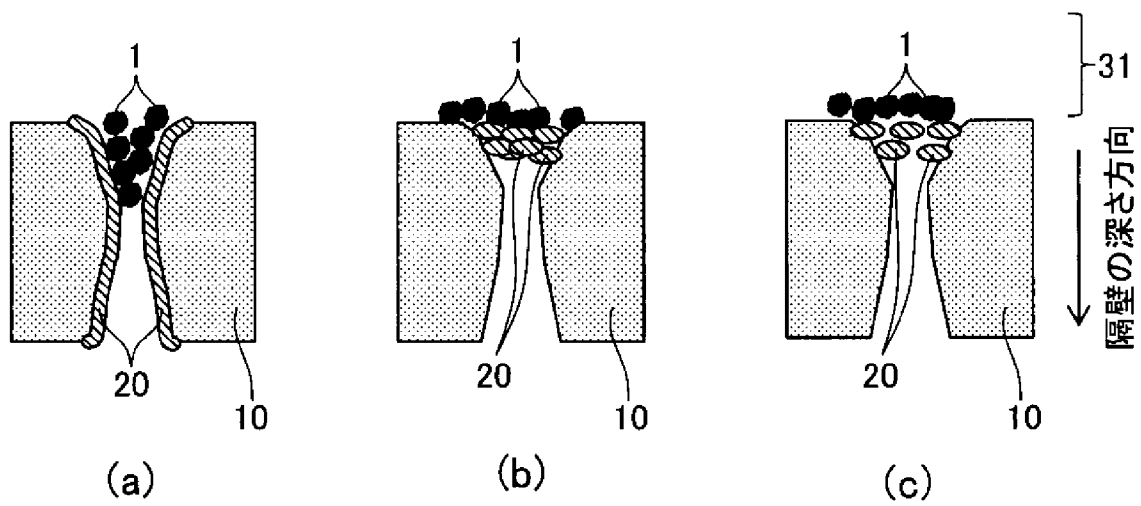
[図1]

図1



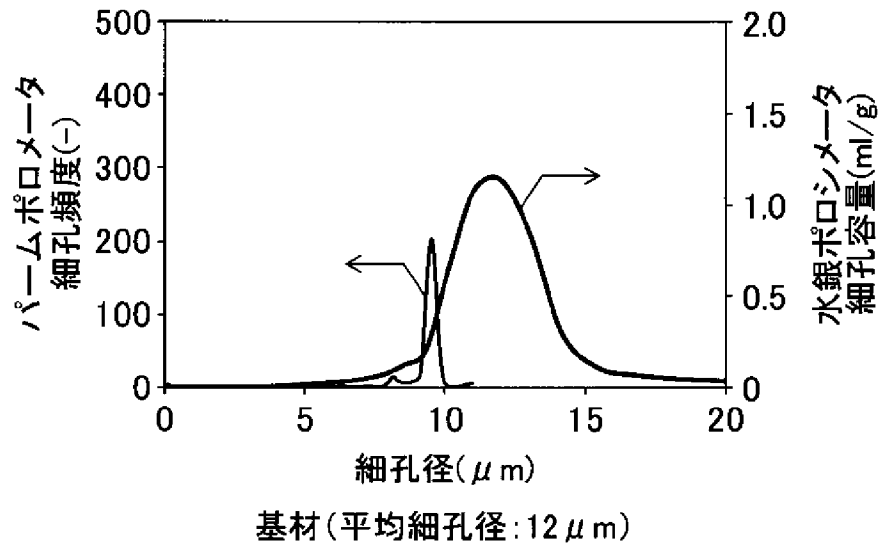
[図2]

図2



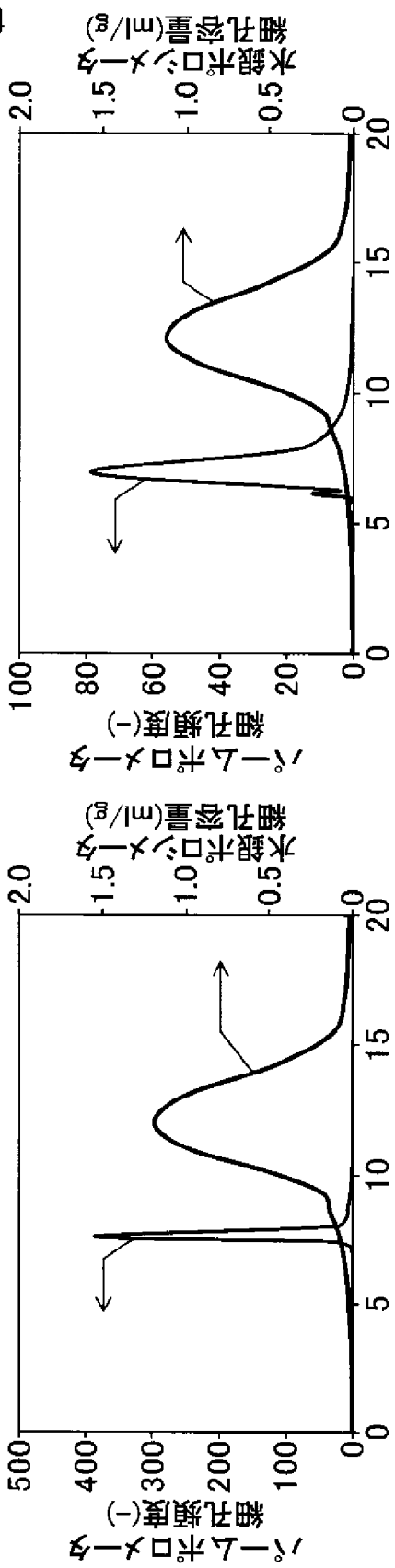
[図3]

図3

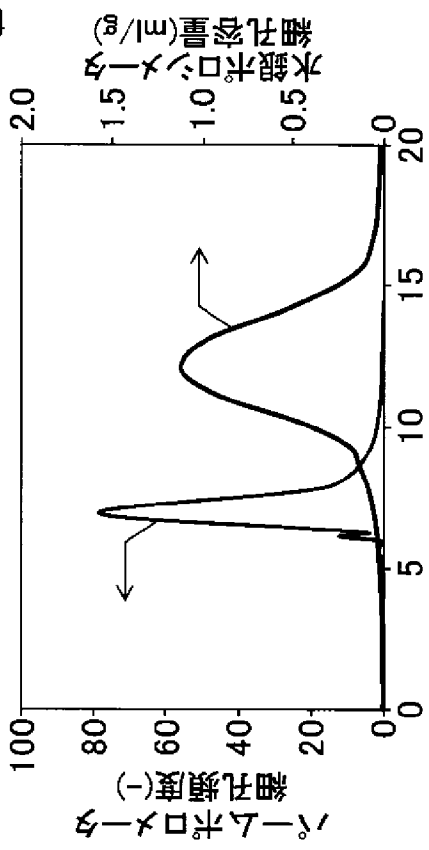


[図4]

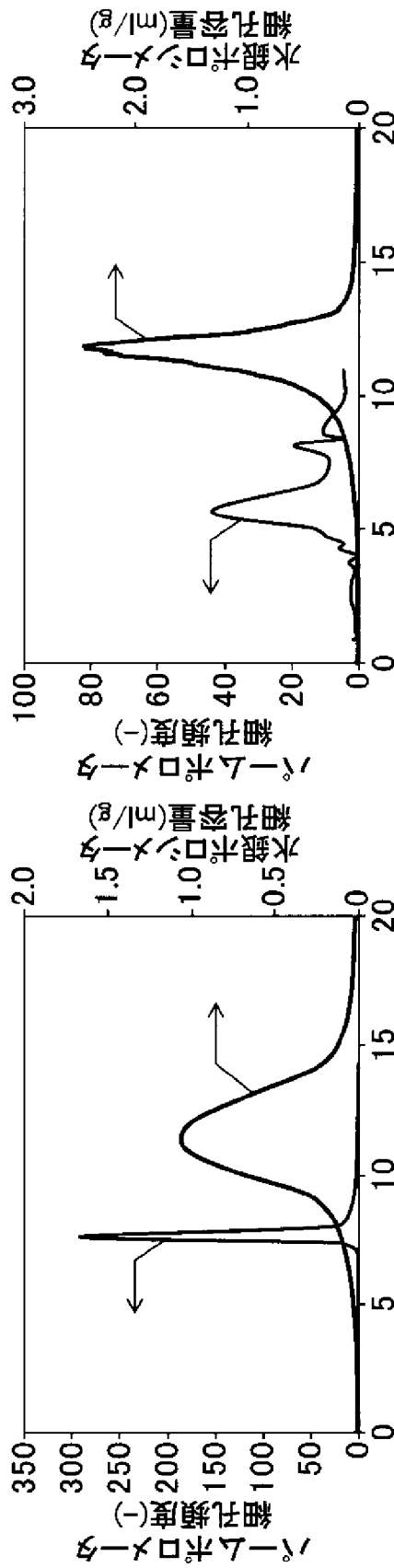
図4



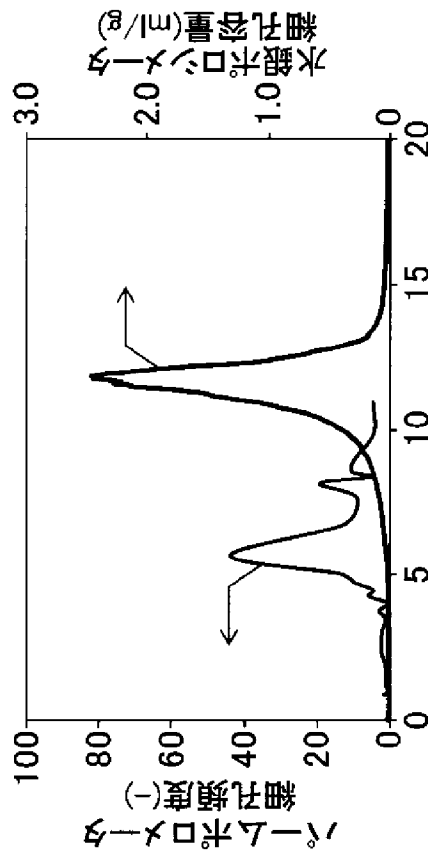
(a) 実施例1



(b) 実施例2



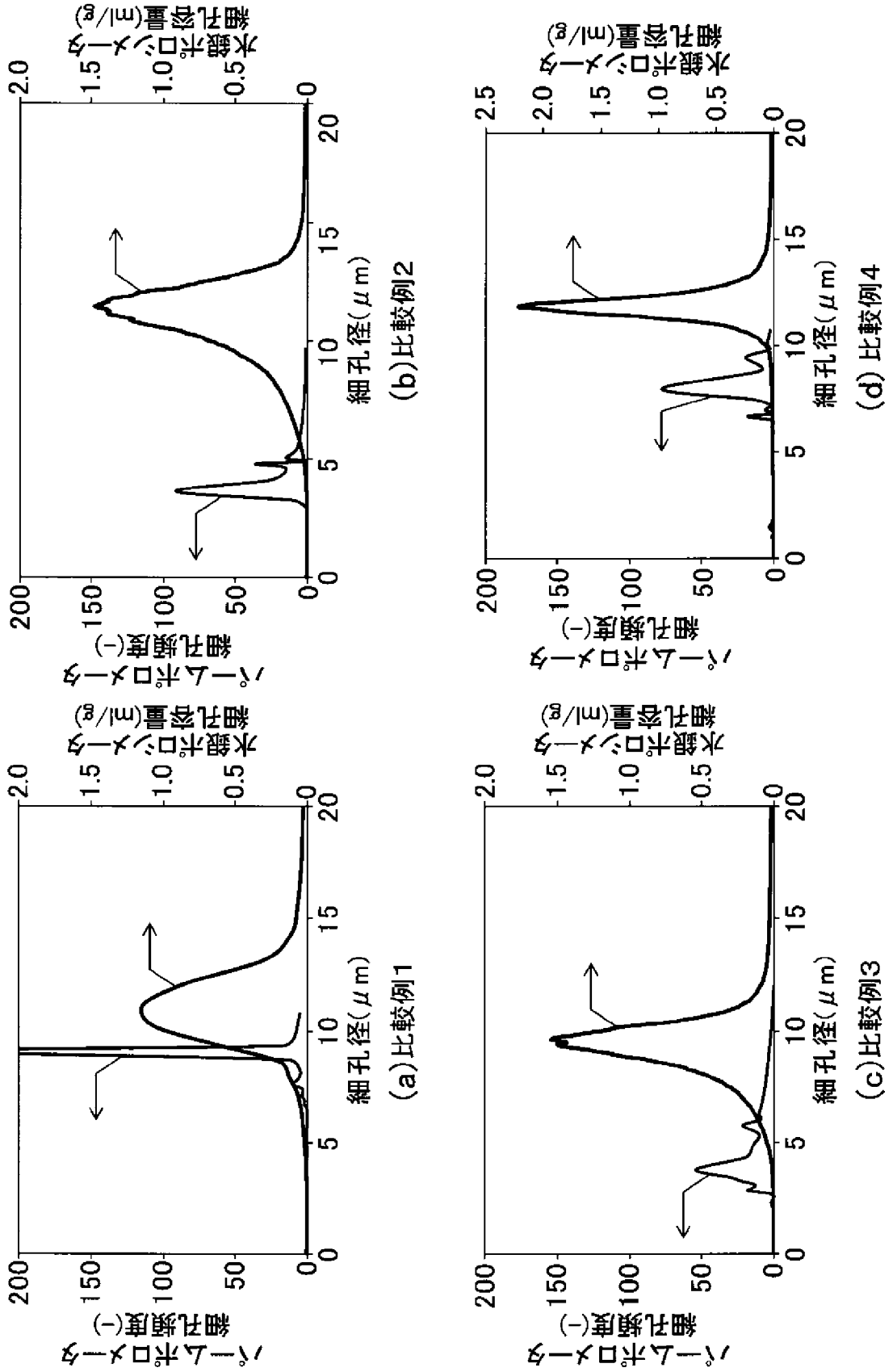
(c) 実施例3



(d) 実施例4

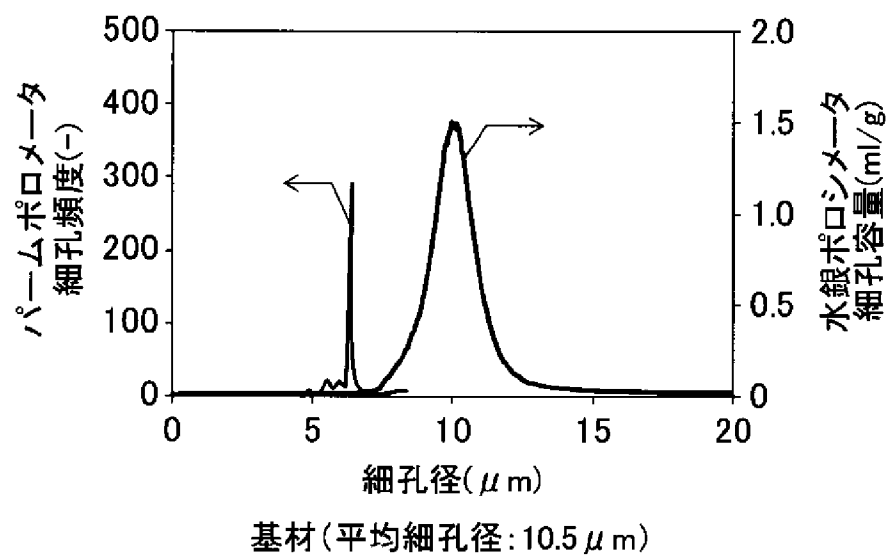
[図5]

図5



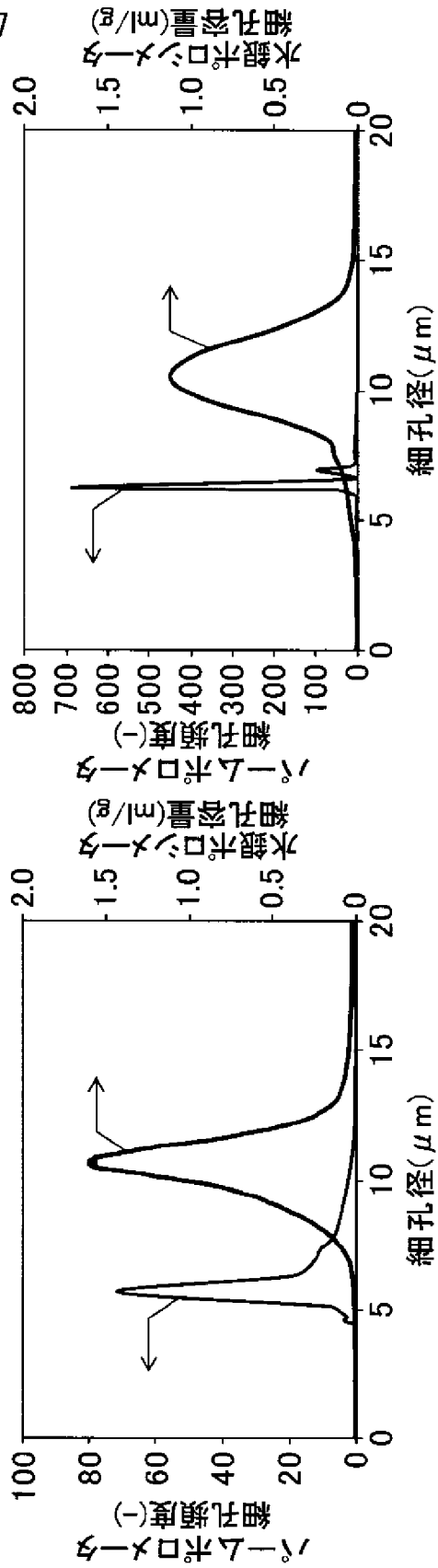
[図6]

図6

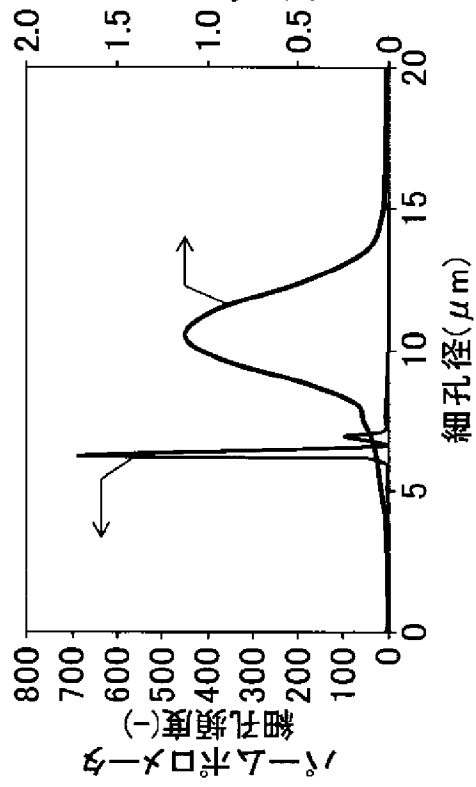


[図7]

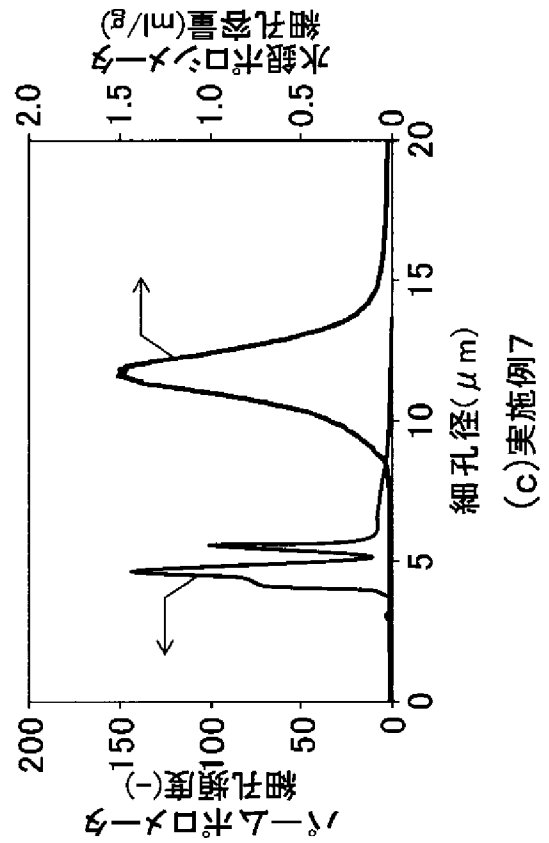
図7



(a) 実施例5



(b) 実施例6



(c) 実施例7

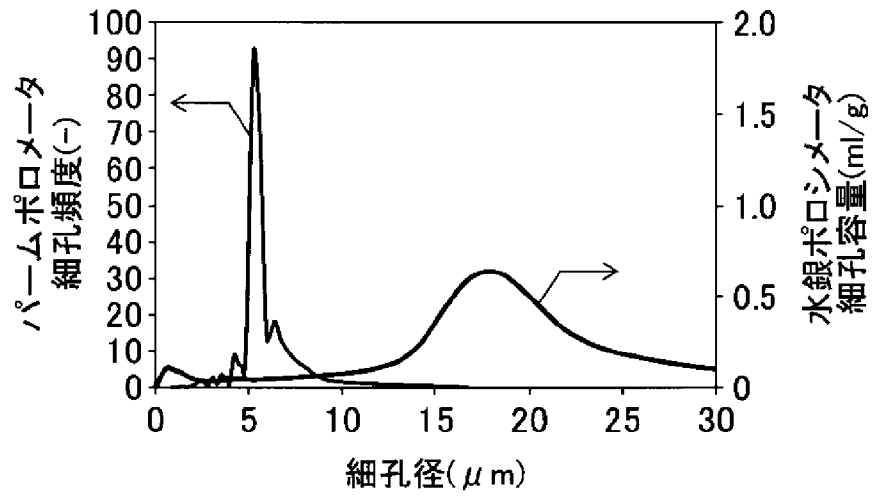
[図8]

図8



[図9]

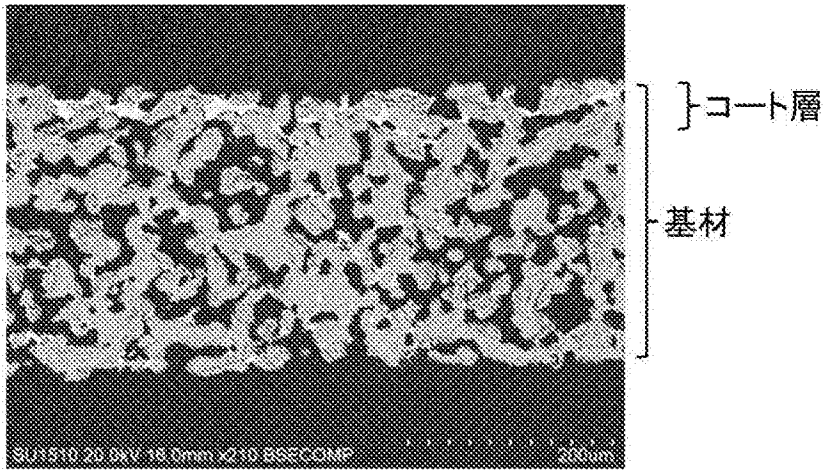
図9



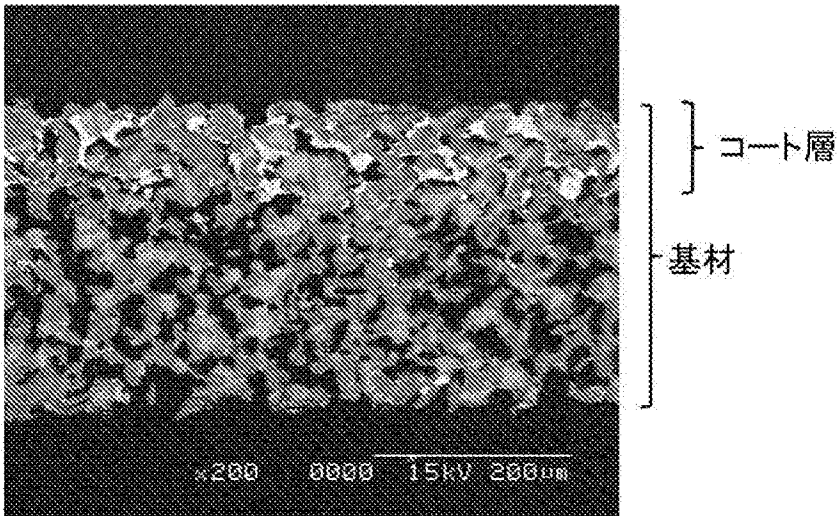
実施例8

[図10]

図10



(a) 実施例1



(b) 実施例4

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/013900

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 Int. Cl. B01J35/04(2006.01) i, B01D53/73(2006.01) i, B01D53/94(2006.01) i,
 B01J23/83(2006.01) i, B01J29/76(2006.01) i, B01J35/10(2006.01) i, B01J37/08(2006.01) i,
 F01N3/022(2006.01) i, F01N3/035(2006.01) i, F01N3/28(2006.01) i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
 Int. Cl. B01J35/04, B01D53/73, B01D53/94, B01J23/83, B01J29/76,
 B01J35/10, B01J37/08, F01N3/022, F01N3/035, F01N3/28

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

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

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2012-200642 A (NGK INSULATORS LTD.) 22 October 2012, claims, paragraphs [0016], [0061], [0064], [0134]-[0136], tables 1-3, fig. 1-3 & US 8747508 B2, claims, column 3, lines 14-20, column 12, lines 45-60, column 13, lines 23-37, column 25, line 58 to column 26, line 18, tables 1-3, fig. 1-3 & EP 2502662 A1	1-11
A	JP 2012-200670 A (NGK INSULATORS LTD.) 22 October 2012, claims, paragraphs [0015], [0057], [0060], [0125]-[0127], table 1-3, fig. 1-3 & US 8764872 B2, claims, column 2, line 66 to column 3, line 5, column 10, line 57 to column 11, line5, column 11 lines 34-48, column 22, line 52 to column 23, line 12, tables 1-3, fig. 1-3 & EP 2502661 A2	1-11

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 07.06.2018	Date of mailing of the international search report 19.06.2018
---	--

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

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2018/013900

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2011/125797 A1 (HITACHI METALS, LTD.) 13 October 2011, claims, paragraphs [0012], [0076]-[0078], table 7, fig. 1, 2 & US 2013/0019579 A1, claims, paragraphs [0012], [0094]-[0096], table 7, fig. 1-2 & US 2014/0333000 A1 & EP 2554237 A1 & CN 102834158 A & CN 104083949 A & KR 10-2013-0086935 A & JP 2015-71165 A	1-11
A	JP 2006-95352 A (NGK INSULATORS LTD.) 13 April 2006, entire text & US 2006/0107641 A1 & EP 1640054 A2	1-11
A	JP 2014-184356 A (NGK INSULATORS LTD.) 02 October 2014, entire text (Family: none)	1-11
A	WO 2008/047558 A1 (HITACHI METALS, LTD.) 24 April 2008, entire text & US 2009/0142543 A1 & EP 2070576 A1 & CN 101460230 A	1-11

<p>A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））</p> <p>Int.Cl. B01J35/04(2006.01)i, B01D53/73(2006.01)i, B01D53/94(2006.01)i, B01J23/83(2006.01)i, B01J29/76(2006.01)i, B01J35/10(2006.01)i, B01J37/08(2006.01)i, F01N3/022(2006.01)i, F01N3/035(2006.01)i, F01N3/28(2006.01)i</p>												
<p>B. 調査を行った分野</p> <p>調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））</p> <p>Int.Cl. B01J35/04, B01D53/73, B01D53/94, B01J23/83, B01J29/76, B01J35/10, B01J37/08, F01N3/022, F01N3/035, F01N3/28</p>												
<p>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</p> <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2018年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2018年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2018年</td> </tr> </table>			日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2018年	日本国実用新案登録公報	1996-2018年	日本国登録実用新案公報	1994-2018年		
日本国実用新案公報	1922-1996年											
日本国公開実用新案公報	1971-2018年											
日本国実用新案登録公報	1996-2018年											
日本国登録実用新案公報	1994-2018年											
<p>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）</p>												
<p>C. 関連すると認められる文献</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>引用文献の カテゴリー*</th> <th>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</th> <th>関連する 請求項の番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>A</td> <td>JP 2012-200642 A (日本碍子株式会社) 2012.10.22 特許請求の範囲, [0016], [0061], [0064], [0134]-[0136], [表 1]-[表 3], [図 1]-[図 3] & US 8747508 B2: Claims, 第 3 欄第 14 行-第 20 行, 第 12 欄第 45 行-第 60 行, 第 13 欄第 23 行-第 37 行, 第 25 欄第 58 行-第 26 欄第 18 行, TABLEs1-3, FIGs.1-3 & EP 2502662 A1</td> <td>1-11</td> </tr> </tbody> </table>			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	A	JP 2012-200642 A (日本碍子株式会社) 2012.10.22 特許請求の範囲, [0016], [0061], [0064], [0134]-[0136], [表 1]-[表 3], [図 1]-[図 3] & US 8747508 B2: Claims, 第 3 欄第 14 行-第 20 行, 第 12 欄第 45 行-第 60 行, 第 13 欄第 23 行-第 37 行, 第 25 欄第 58 行-第 26 欄第 18 行, TABLEs1-3, FIGs.1-3 & EP 2502662 A1	1-11				
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										
A	JP 2012-200642 A (日本碍子株式会社) 2012.10.22 特許請求の範囲, [0016], [0061], [0064], [0134]-[0136], [表 1]-[表 3], [図 1]-[図 3] & US 8747508 B2: Claims, 第 3 欄第 14 行-第 20 行, 第 12 欄第 45 行-第 60 行, 第 13 欄第 23 行-第 37 行, 第 25 欄第 58 行-第 26 欄第 18 行, TABLEs1-3, FIGs.1-3 & EP 2502662 A1	1-11										
<p><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。</p>												
<p>* 引用文献のカテゴリー</p> <table border="0"> <tr> <td>「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</td> <td>「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</td> </tr> <tr> <td>「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</td> <td>「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</td> </tr> <tr> <td>「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）</td> <td>「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</td> </tr> <tr> <td>「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</td> <td>「&」 同一パテントファミリー文献</td> </tr> <tr> <td>「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願</td> <td></td> </tr> </table>			「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	
「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												
<p>国際調査を完了した日</p> <p>07.06.2018</p>	<p>国際調査報告の発送日</p> <p>19.06.2018</p>											
<p>国際調査機関の名称及びあて先</p> <p>日本国特許庁（ISA/J P）</p> <p>郵便番号 100-8915</p> <p>東京都千代田区霞が関三丁目 4 番 3 号</p>	<p>特許庁審査官（権限のある職員）</p> <p>壺内 信吾</p> <p>電話番号 03-3581-1101 内線 3416</p>	<p>4G 3773</p>										

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2012-200670 A (日本碍子株式会社) 2012.10.22 特許請求の範囲, [0015], [0057], [0060], [0125]-[0127], [表 1]-[表 3], [図 1]-[図 3] & US 8764872 B2: Claims, 第 2 欄第 66 行-第 3 欄第 5 行, 第 10 欄第 57 行-第 11 欄第 5 行, 第 11 欄第 34 行-第 48 行, 第 22 欄第 52 行-第 23 欄第 12 行, TABLEs1-3, FIGs.1-3 & EP 2502661 A2	1-11
A	WO 2011/125797 A1 (日立金属株式会社) 2011.10.13 請求の範囲, [0012], [0076]-[0078], [表 7], [図 1], [図 2] & US 2013/0019579 A1: Claims, [0012], [0094]-[0096], TABLE7, Figs.1-2 & US 2014/0333000 A1 & EP 2554237 A1 & CN 102834158 A & CN 104083949 A & KR 10-2013-0086935 A & JP 2015-71165 A	1-11
A	JP 2006-95352 A (日本碍子株式会社) 2006.04.13 全文 & US 2006/0107641 A1 & EP 1640054 A2	1-11
A	JP 2014-184356 A (日本碍子株式会社) 2014.10.02 全文 (ファミリーなし)	1-11
A	WO 2008/047558 A1 (日立金属株式会社) 2008.04.24 全文 & US 2009/0142543 A1 & EP 2070576 A1 & CN 101460230 A	1-11