

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B1)

(11) 特許番号

特許第6546366号
(P6546366)

(45) 発行日 令和1年7月17日(2019.7.17)

(24) 登録日 令和1年6月28日(2019.6.28)

(51) Int.Cl.

F I

B O 1 J 35/04 (2006.01)

B O 1 J 35/10 (2006.01)

B O 1 J 23/63 (2006.01)

B O 1 D 53/94 (2006.01)

F O 1 N 3/28 (2006.01)

B O 1 J 35/04 3 O 1 E

B O 1 J 35/10 3 O 1 F

B O 1 J 23/63 Z A B A

B O 1 D 53/94 2 4 1

B O 1 D 53/94 2 2 2

請求項の数 6 (全 23 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2019-503493 (P2019-503493)
 (86) (22) 出願日 平成30年9月3日(2018.9.3)
 (86) 国際出願番号 PCT/JP2018/032633
 審査請求日 平成31年1月22日(2019.1.22)
 (31) 優先権主張番号 特願2017-180851 (P2017-180851)
 (32) 優先日 平成29年9月21日(2017.9.21)
 (33) 優先権主張国 日本国(JP)

早期審査対象出願

(73) 特許権者 000104607
 株式会社キャタラー
 静岡県掛川市千浜7800
 (74) 代理人 100117606
 弁理士 安部 誠
 (74) 代理人 100130605
 弁理士 天野 浩治
 (72) 発明者 尾上 亮太
 日本国静岡県掛川市千浜7800番地 株
 式会社キャタラー内
 (72) 発明者 戸田 陽介
 日本国静岡県掛川市千浜7800番地 株
 式会社キャタラー内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 排ガス浄化用触媒体

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

内燃機関の排気通路に配置されて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用触媒体であって、

排ガス流入側の端部が開口した入側セルと、該入側セルと隣り合い排ガス流出側の端部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、

前記隔壁の内部に形成された触媒層と、
 を備え、

前記触媒層は、前記入側セルおよび前記出側セルの少なくとも一方のセルに面する前記隔壁の表面から該隔壁の厚さの少なくとも50%までの領域に形成され、かつ、該領域における隔壁の内部細孔の表面に保持されており、

前記隔壁の内部細孔のうち、細孔径5 μ m以上10 μ m未満の細孔に保持された触媒層の平均充填率Aと、細孔径10 μ m以上20 μ m未満の細孔に保持された触媒層の平均充填率Bと、細孔径20 μ m以上の細孔に保持された触媒層の平均充填率Cとが、以下の関係：

A < B < C ;

A 40% ;

B 40% ;

C 45% ;

10

20

を満足し、かつ、細孔径 $5\ \mu\text{m}$ 以上 $20\ \mu\text{m}$ 未満の細孔のうち触媒層の充填率が 75% 以上である細孔の割合が 35% 以下である、排ガス浄化用触媒体。

【請求項 2】

前記細孔径 $10\ \mu\text{m}$ 以上 $20\ \mu\text{m}$ 未満の細孔に保持された触媒層の平均充填率 B が、前記細孔径 $5\ \mu\text{m}$ 以上 $10\ \mu\text{m}$ 未満の細孔に保持された触媒層の平均充填率 A よりも、 3% 以上大きい、請求項 1 に記載の排ガス浄化用触媒体。

【請求項 3】

前記細孔径 $20\ \mu\text{m}$ 以上の細孔に保持された触媒層の平均充填率 C が、前記細孔径 $10\ \mu\text{m}$ 以上 $20\ \mu\text{m}$ 未満の細孔に保持された触媒層の平均充填率 B よりも、 1% 以上大きい、請求項 1 または 2 に記載の排ガス浄化用触媒体。

10

【請求項 4】

前記平均充填率 A が、 10% A 35% であり、
前記平均充填率 B が、 15% B 40% であり、
前記平均充填率 C が、 20% C 45% である、請求項 1 ~ 3 の何れか一つに記載の排ガス浄化用触媒体。

【請求項 5】

前記触媒層付き基材において水銀圧入法により測定した直径 $10\ \mu\text{m}$ 以下の細孔の容積の和が、前記基材のみ（触媒層なし）において水銀圧入法により測定した直径 $10\ \mu\text{m}$ 以下の細孔の容積の和よりも大きい、請求項 1 ~ 4 の何れか一つに記載の排ガス浄化用触媒体。

20

【請求項 6】

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

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、排ガス浄化用触媒体に関する。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用触媒体に関する。

本出願は、2017年9月21日に出願された日本国特許出願2017-180851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る。

30

【背景技術】

【0002】

従来より一般に、内燃機関の排気通路には、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）等の成分を浄化するための排ガス浄化触媒が設けられている。この排ガスには、気体成分のほかに、炭素を主成分とする粒子状物質（Particulate Matter：PM）、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、HC、CO、NO_xなどの排ガス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。

40

【0003】

例えば、上記粒子状物質を捕集するためのパティキュレートフィルタが、排ガス浄化触媒と組合せて、内燃機関の排気通路に設けられている。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、セル内を移動しながら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

50

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】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

ところで、近年ではさらなる排ガス浄化機能のコンパクト化と性能向上のために、上記排ガス浄化触媒とパティキュレートフィルタとを一体化させて、パティキュレートフィルタに貴金属触媒を担持させたフィルタ触媒を構成す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層を隔壁の内部に配置し、ロジウム層を隔壁の外部（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層とロジウム層とを隔壁の内部細孔に分離担持させたフィルタ触媒が記載されている。しかし、これら従来技術のように、触媒層を隔壁の細孔内に工夫なく配置するだけでは、隔壁の細孔が触媒層で閉塞されることで、PMの捕集性能に悪影響を与える虞がある。また、触媒層の使用効率が悪く、浄化性能の更なる向上を実現するには不十分である。

【0006】

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の排ガス浄化用触媒体において、PMの捕集性能を良好に維持しつつ、浄化性能の更なる向上を実現できる排ガス浄化用触媒体を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意検討した結果、隔壁の内部細孔に触媒層が形成されたウォールフロー構造のフィルタ触媒である排ガス浄化用触媒体においては、隔壁の小細孔が触媒層で埋められると、PMの捕集率が低下傾向になることに思い至った。そこで、触媒層で埋められていない小細孔を特定の割合で残しつつ、大細孔に触媒層を優先的に配置することにより、PMの捕集性能を良好に維持しつつ、排ガスの浄化性能を効果的に向上できることを見出し、本発明を完成した。

【0008】

すなわち、本発明に係る排ガス浄化用触媒体は、内燃機関の排気通路に配置されて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用触媒体である。この触媒体は、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、前記隔壁の内部に形成された触媒層とを備える。前記触媒層は、前記入側および前記出側セルの少なくとも一方のセルに接する前記隔壁の表面から該隔壁の厚さの少なくとも50%までの領域に形成され、かつ、該領域における隔壁の内部細孔の表面に保持されている。前記隔壁の内部細孔のうち、細孔径5 μ m以上10 μ m未満の細孔に保持された触媒層の平均充填率Aと、細孔径10 μ m以上20 μ m未満の細孔に保持された触媒層の平均充填率Bと、細孔径20 μ m以上の細孔に保持された触媒層の平均充填率Cとが、以下の関係： $A < B < C$ 、 $A \leq 40\%$ 、 $B \leq 40\%$ ；を満足し、かつ、細孔径5 μ m以上20 μ m未満の細孔のうち触媒層の充填率が75%以上である細孔の割合が35個数%以下である。かかる構成の排ガス浄化用触媒体によれば、PMの捕集性能を良好に維持しつつ、排ガスの浄化性能を効果的に向上させることができる。

【0009】

ここで開示される排ガス浄化用触媒体の好ましい一態様では、前記細孔径20 μ m以上の細孔に保持された触媒層の平均充填率Cが、 $C \leq 45\%$ である。PMの捕集性能と排ガスの浄化性能とがより高いレベルで両立され得る。

【0010】

ここで開示される排ガス浄化用触媒体の好ましい一態様では、前記細孔径 $10\ \mu\text{m}$ 以上 $20\ \mu\text{m}$ 未満の細孔に保持された触媒層の平均充填率 B が、前記細孔径 $5\ \mu\text{m}$ 以上 $10\ \mu\text{m}$ 未満の細孔に保持された触媒層の平均充填率 A よりも、 3% 以上大きい。このようにすれば、隔壁の内部細孔を流れる排ガスをさらに効率よく浄化することができる。

【0011】

ここで開示される排ガス浄化用触媒体の好ましい一態様では、前記細孔径 $20\ \mu\text{m}$ 以上の細孔に保持された触媒層の平均充填率 C が、前記細孔径 $10\ \mu\text{m}$ 以上 $20\ \mu\text{m}$ 未満の細孔に保持された触媒層の平均充填率 B よりも、 1% 以上大きい。このように細孔径 $20\ \mu\text{m}$ 以上の大細孔に触媒層をより多く配置することで、隔壁の細孔内を流れる排ガスを効率よく浄化することができる。そのため、上述した効果がより良く発揮され得る。

10

【0012】

ここで開示される排ガス浄化用触媒体の好ましい一態様では、前記平均充填率 A が、 10% A 35% であり、前記平均充填率 B が、 15% B 40% であり、前記平均充填率 C が、 20% C 45% である。このように各細孔径範囲に応じて上記範囲内の平均充填率の差を設けることにより、 PM の捕集性能と排ガスの浄化性能とがより高いレベルで両立され得る。

【0013】

ここで開示される排ガス浄化用触媒体の好ましい一態様では、前記触媒層付き基材において水銀圧入法により測定した直径 $10\ \mu\text{m}$ 以下の細孔の容積の和が、前記基材のみ（触媒層なし）において水銀圧入法により測定した直径 $10\ \mu\text{m}$ 以下の細孔の容積の和よりも大きい。上記細孔径分布を有する排ガス浄化用触媒体において、本発明の適用効果がより好適に発揮され得る。

20

【0014】

ここで開示される排ガス浄化用触媒体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】

30

【図1】図1は、一実施形態に係る排ガス浄化用触媒体の排気経路における配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用触媒体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用触媒体の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、例3の隔壁の断面 SEM 像である。

【図6】図6は、例5の隔壁の断面 SEM 像である。

【図7】図7は、例9の隔壁の断面 SEM 像である。

【図8】図8は、各例の細孔径分布を示すグラフである。

40

【図9】図9は、各例の 50% 浄化率達成温度を対比するグラフである。

【図10】図10は、各例の触媒 OSC 量を対比するグラフである。

【図11】図11は、各例の PM 捕集率を対比するグラフである。

【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（例えば排ガス浄化用触媒体の自動車における配置に関する一般的な事項）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。また、本明細書にお

50

いて数値範囲を示す「A～B」との表記は、「A以上B以下」を意味する。

【0017】

先ず、本発明の一実施形態に係る排ガス浄化用触媒体の概略について説明する。図1は、内燃機関（エンジン）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とを模式的に示す図である。ここで開示される排ガス浄化用触媒体100は、この排ガス浄化装置1の一構成要素として内燃機関2の排気系に設けられている。

【0018】

内燃機関2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2は、この混合気を燃焼させることで発生した熱エネルギーを運動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経路に排出される。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。

10

【0019】

上記内燃機関2の排気系について説明する。内燃機関2は、排気ポート（図示せず）において排気経路と接続される。図1における排気経路は、エキゾーストマニホールド3と排気管4とにより構成されている。内燃機関2は、エキゾーストマニホールド3を介して、排気管4に接続されている。そしてこの排気管4の内部を、排ガスが流通する。図中の矢印は排ガスの流れ方向を示している。なお、本明細書において、排ガスの流れに沿ってエンジン2に近い側を上流側、エンジン2から遠い側を下流側という場合がある。

【0020】

排ガス浄化装置1は、触媒部5とフィルタ部6とエンジンコントロールユニット（Engine Control Unit：ECU）7とセンサ8とを備えている。排ガス浄化装置1は、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。

20

【0021】

触媒部5とフィルタ部6とは、上記エンジン2に連通する排気管4の内部に設けられている。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いる。触媒部5に含まれる触媒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を含んでいてもよい。なお、触媒部5は、フィルタ部6よりも下流側の排気管4内に、図示しない下流側触媒部をさらに備えていてもよい。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。

30

【0022】

フィルタ部6は、触媒部5よりも下流側に設けられている。フィルタ部6は、図2に示すように、ここに開示される排ガス浄化用触媒体100を備えている。排ガス浄化用触媒体100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ティキュレートフィルタ（GPF）に、触媒を備えたものである。以下、本実施形態に係る排ガス浄化用触媒体100について詳細に説明する。

【0023】

図2は、一実施形態に係る排ガス浄化用触媒体100の斜視図である。図2中のXは、排ガス浄化用触媒体100の第1方向である。排ガス浄化用触媒体100は、第1方向が排ガス浄化用触媒体100が排ガスの流れ方向に沿うように排気管4に設置される。便宜上、第1方向Xのうちの、一方向X1を排ガス流入側（上流側）といい、他の方向X2を排ガス流出側（下流側）という場合がある。図3は、排ガス浄化用触媒体100を、第1方向Xに沿って切断した断面の一部を拡大した模式図である。図4は、図3のIV領域を拡大した拡大模式図である。図2～図4に示すように、ここに開示される排ガス浄化用触媒体100は、ウォールフロー構造の基材10と、触媒層20とを備えている。以下、基材10、触媒層20の順に説明する。

40

【0024】

<基材10>

50

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、コーゼライト、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柱形状 (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、円柱形に代えて、楕円柱形、多角柱形を採用してもよい。かかる基材 10 は、典型的には、いわゆるハニカム構造を有している。ハニカム構造におけるセル (空洞) は、第一方向 X に延びている。セルは、入側セル 12 と、該入側セル 12 に隣りあう出側セル 14 とを含む。基材 10 は、入側セル 12 と出側セル 14 とを仕切る多孔質の隔壁 16 を備えている。本明細書において、基材 10 等の構成要素についての第一方向 X に沿う寸法を長さという。

10

【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が開口し、流出側が閉じられたセルである。出側セル 14 は、入側セル 12 の隣りに位置し、排ガス流出側の端部が開口し、流入側が閉じられたセルである。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。封止部 12a、14a は、後述する隔壁 16 に気密に固定されている。入側セル 12 および出側セル 14 は、排ガス浄化用触媒体 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 の第 1 の方向 X に直交する断面 (以下、単に「断面」という。) における形状は、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。また、上記断面における入側セル 12 の断面積と出側セル 14 の断面積とは同じであってもよく、異ならせた構造 (HAC: High Ash Capacity) であってもよい。本実施形態において入側セル 12 と出側セル 14 は、市松模様に配置されている。

20

【0026】

< 隔壁 16 >

入側セル 12 と出側セル 14 との間には、隔壁 16 が配置されている。隔壁 16 は、断面において、セル 12、14 を取り囲むように構成されている。隔壁 16 は、第一方向 X に沿って延設されている。この隔壁 16 によって入側セル 12 と出側セル 14 とが形造られると共に区切られている。隔壁 16 は、排ガスが通過可能な多孔質構造を有している。隔壁 16 の気孔率は特に限定されないが、概ね 40% ~ 70% にすること適当であり、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るため好ましくない。一方、隔壁 16 の気孔率が大きすぎると、排ガス浄化用触媒体 100 の機械的強度が低下する傾向にあるため好ましくない。かかる隔壁 16 の気孔率は、後述するスラリーを隔壁 16 の大細孔に優先的に配置する観点からも好適である。また、隔壁 16 の平均細孔径としては特に限定されないが、PM の捕集効率および圧損上昇抑制等の観点から、概ね 5 μm ~ 50 μm 、例えば 10 μm ~ 30 μm 、好ましくは 10 μm ~ 25 μm である。かかる隔壁 16 の平均細孔径は、後述するスラリーを隔壁 16 の大細孔に優先的に配置する観点からも好適である。隔壁 16 の厚みとしては特に限定されないが、概ね 0.2 mm ~ 1.6 mm 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。かかる隔壁 16 の厚みは、後述するスラリーを隔壁 16 の大細孔に優先的に配置する観点からも好適である。なお、隔壁 16 の厚みとは、上記断面における入側セル 12 と出側セル 14 との距離に相当する寸法である。また、後述する触媒層 20 の厚みについても、当該隔壁 16 の厚みの方向に沿って測定される寸法とする。

30

40

【0027】

なお、本明細書における多孔質な隔壁 16 についての「平均細孔径」とは、後述する、電子顕微鏡観察による基材の断面画像解析に基づき仮想分離された N 個の細孔の面積円相当径の粒度分布に基づくメディアン径 (D50) である。

50

【 0 0 2 8 】

< 触媒層 2 0 >

触媒層 2 0 は、図 3 に示すように、多孔質な隔壁 1 6 の内部に設けられている。より詳細には、触媒層 2 0 は、図 4 に示すように、隔壁 1 6 の内部細孔 1 8 の壁表面に保持されている。この実施形態では、触媒層 2 0 は、排ガス流入側第 1 方向 X において、基材 1 0 の排ガス流入側の端部を含む上流側部分に配置された上流側触媒層 2 0 A と、基材 1 0 の排ガス流出側の端部を含む下流側部分に配置された下流側触媒層 2 0 B とを備える。

【 0 0 2 9 】

上流側触媒層 2 0 A は、隔壁 1 6 の厚さ方向において、入側セル 1 2 に面する隔壁 1 6 の表面から出側セル 1 4 側に向かって隔壁 1 6 の厚さ T の少なくとも 5 0 % の領域、好ましくは 7 0 % ~ 1 0 0 % までの領域に形成されている。つまり、上流側触媒層 2 0 A の入側セル 1 2 に面する隔壁 1 6 表面からの厚みを T_A としたとき、この T_A が、 $T_A = 0.5 T \sim 1 T$ 、好ましくは、 $T_A = 0.7 T \sim 1 T$ を満たすように上流側触媒層 2 0 A は設けられている。また、下流側触媒層 2 0 B は、隔壁 1 6 の厚さ方向において、出側セル 1 4 に面する隔壁 1 6 の表面から入側セル 1 2 側に向かって隔壁 1 6 の厚さ T の少なくとも 5 0 %、好ましくは 7 0 % ~ 1 0 0 % までの領域に形成されている。つまり、下流側触媒層 2 0 B の出側セル 1 4 に面する隔壁 1 6 表面からの厚みを T_B としたとき、この T_B が、 $T_B = 0.5 T \sim 1 T$ 、好ましくは、 $T_B = 0.7 T \sim 1 T$ を満たすように下流側触媒層 2 0 B は設けられている。換言すれば、上流側触媒層 2 0 A および下流側触媒層 2 0 B はいずれも、入側セル 1 2 または出側セル 1 4 に接する隔壁 1 6 の表面から該隔壁 1 6 の厚さ T の少なくとも 5 0 % にわたる領域に形成されている ($0.5 T \leq T_A$ 、 $0.5 T \leq T_B$)。このように、触媒層 2 0 を隔壁 1 6 の厚さ T の少なくとも 5 0 % までの領域に形成することにより、 $0.5 T \leq T_A$ 、 $0.5 T \leq T_B$ の関係を満たさない従来のフィルタに比べて、PM の捕集性能を良好に維持しつつ、排ガスの浄化性能を効果的に向上することができる。

【 0 0 3 0 】

本実施形態において、上流側触媒層 2 0 A は、基材 1 0 の排ガス流入側の端部から下流側に向かって基材 1 0 の全長 L の少なくとも 5 0 % の部分、例えば 5 0 % ~ 1 0 0 % まで、好ましくは 7 0 % ~ 1 0 0 % までに当たる部分に形成されている。つまり、上流側触媒層 2 0 A の基材 1 0 の排ガス流入側の端部からの長さを L_A としたとき、この L_A が、 $L_A = 0.5 L \sim 1 L$ 、好ましくは、 $L_A = 0.7 L \sim 1 L$ を満たすように上流側触媒層 2 0 A は設けられている。また、下流側触媒層 2 0 B は、基材 1 0 の排ガス流出側の端部から上流側に向かって基材 1 0 の全長 L の多くとも 7 0 % までの部分、例えば 0 % ~ 7 0 % まで、典型的には 1 0 % ~ 5 0 % までに当たる部分に形成されている。つまり、下流側触媒層 2 0 B の基材 1 0 の排ガス流出側の端部からの長さを L_B としたとき、この L_B が、 $L_B = 0 L \sim 0.7 L$ 、好ましくは $L_B = 0.1 L \sim 0.5 L$ を満たすように下流側触媒層 2 0 B は設けられている。下流側触媒層 2 0 B は、基材 1 0 の長さ方向 (軸方向) において上流側触媒層 2 0 A と重なるように形成されていてもよく (すなわち $L < L_A + L_B$)、上流側触媒層 2 0 A と重ならないように形成されていてもよい (すなわち $L_A + L_B \leq L$)。

【 0 0 3 1 】

なお、上流側触媒層 2 0 A および下流側触媒層 2 0 B は、少なくとも一方が設けられていればよく、上流側触媒層 2 0 A および下流側触媒層 2 0 B のいずれが設けられていてもよい。上流側触媒層 2 0 A および下流側触媒層 2 0 B は、隔壁 1 6 における分布領域が異なる点以外は類似の構成をとり得るため、以下、触媒層 2 0 として纏めて説明する。

【 0 0 3 2 】

ここで開示される排ガス浄化用触媒体 1 0 0 は、隔壁 1 6 の内部細孔のうち、細孔径 5 μm 以上 1 0 μm 未満の細孔に保持された触媒層 2 0 の平均充填率 A と、細孔径 1 0 μm 以上 2 0 μm 未満の細孔に保持された触媒層 2 0 の平均充填率 B と、細孔径 2 0 μm 以上の細孔に保持された触媒層 2 0 の平均充填率 C とが、以下の関係：

10

20

30

40

50

$A < B < C$;

A 40 % ;

B 40 % ;

を満足し、かつ、細孔径 $5\ \mu\text{m}$ 以上 $20\ \mu\text{m}$ 未満の細孔のうち触媒層の充填率が 75 % 以上である細孔の割合が 35 個数 % 以下である。かかる構成の排ガス浄化装置によれば、PM の捕集性能を良好に維持しつつ、排ガスの浄化性能を効果的に向上させることができる。このような効果が得られる理由としては、特に限定的に解釈されるものではないが、例えば以下のように考えられる。

【0033】

すなわち、排ガスに含まれる PM は隔壁内で拡散し、主として小細孔（典型的には細孔径 $20\ \mu\text{m}$ 未満の細孔）にトラップされる。そのため、小細孔が触媒層で先に埋められてしまうと、PM の捕集率が低下する傾向となり得る。これに対して、細孔径 $5\ \mu\text{m}$ 以上 $10\ \mu\text{m}$ 未満の小細孔および細孔径 $10\ \mu\text{m}$ 以上 $20\ \mu\text{m}$ 未満の小細孔に保持された触媒層 20 の平均充填率 A、B をそれぞれ 40 % 以下とし、かつ、これらの小細孔における充填率 75 % 以上の細孔が占める割合を 35 個数 % 以下としたフィルタは、細孔径が相対的に小さい小細孔に触媒層があまり充填されておらず、PM の捕集性能の低下がムラなく効果的に抑制される。また、細孔径が相対的に大きい大細孔は、小細孔よりも排ガスの流路が大きく、排ガスの流量が多い。そのため、排ガス流量が多い大細孔に触媒層を優先的に配置することで、触媒層と排ガスとの接触機会が増え、排ガスが効率良く浄化される。このことが浄化性能の向上に寄与するものと考えられる。

【0034】

細孔径 $20\ \mu\text{m}$ 以上の細孔に保持された触媒層の平均充填率 C は、細孔径 $10\ \mu\text{m}$ 以上 $20\ \mu\text{m}$ 未満の細孔に保持された触媒層の平均充填率 B よりも大きければよく、特に限定されない。例えば、細孔径 $20\ \mu\text{m}$ 以上の細孔に保持された触媒層の平均充填率 C は、細孔径 $10\ \mu\text{m}$ 以上 $20\ \mu\text{m}$ 未満の細孔に保持された触媒層の平均充填率 B よりも、0.3 % 以上大きいことが好ましく、0.5 % 以上大きいことがより好ましい。ここで開示される排ガス浄化用触媒体 100 は、例えば、平均充填率 C が平均充填率 B よりも 1 % 以上大きい態様で好ましく実施され得る。いくつかの態様において、平均充填率 C は、平均充填率 B よりも、例えば 4 % 以上大きくてもよく、典型的には 8 % 以上大きくてもよい。このことによって、より良好な排ガス浄化性能が実現され得る。また、平均充填率 C から平均充填率 B を減じた値（すなわち、 $C - B$ ）は、好ましくは 30 % 以下、より好ましくは 25 % 以下、さらに好ましくは 20 % 以下である。例えば、 $C - B$ が 16 % 以下であってもよく、14 % 以下であってもよく、10 % 以下であってもよい。平均充填率 C の具体例としては、平均充填率 C を平均充填率 A、B よりも大きくしたことによる効果（例えば排ガス浄化性能向上効果）をより良く発揮させる等の観点から、好ましくは 20 % C、より好ましくは 25 % C である。平均充填率 C の上限は特に限定されないが、PM 捕集性能および圧損上昇抑制等の観点から、概ね C 60 %、典型的には C 50 %、好ましくは C 45 % である。ここで開示される技術は、排ガス浄化用触媒体 100 における触媒層の上記平均充填率 C が 20 % C 45 % である（好ましくは 25 % C 45 %）である態様で好ましく実施され得る。

【0035】

細孔径 $10\ \mu\text{m}$ 以上 $20\ \mu\text{m}$ 未満の細孔に保持された触媒層の平均充填率 B は、細孔径 $20\ \mu\text{m}$ 以上の細孔に保持された触媒層の平均充填率 C よりも小さく、かつ、細孔径 $5\ \mu\text{m}$ 以上 $10\ \mu\text{m}$ 未満の細孔に保持された触媒層の平均充填率 A よりも大きければよい。例えば、細孔径 $10\ \mu\text{m}$ 以上 $20\ \mu\text{m}$ 未満の細孔に保持された触媒層の平均充填率 B は、細孔径 $5\ \mu\text{m}$ 以上 $10\ \mu\text{m}$ 未満の細孔に保持された触媒層の平均充填率 A よりも、1 % 以上大きいことが好ましく、3 % 以上大きいことがより好ましい。このことによって、より良好な排ガス浄化性能が実現され得る。いくつかの態様において、例えば、平均充填率 B は、平均充填率 A よりも 3.5 % 以上大きくてもよく、典型的には 4 % 以上大きくてもよい。また、平均充填率 B から平均充填率 A を減じた値（すなわち、 $B - A$ ）は、好ましくは

20%以下、より好ましくは15%以下、さらに好ましくは10%以下である。いくつかの態様において、例えば、 $B - A$ が8%以下、典型的には5%以下であってもよい。平均充填率Bの具体例としては、よりPM捕集性能に優れたフィルタを実現する等の観点から、概ねB 40%であり、好ましくはB 38%、典型的にはB 35%である。いくつかの態様において、例えば平均充填率Bが、B 30%であってもよく、典型的にはB 25%であってもよい。平均充填率Bの下限は特に限定されないが、より浄化性能に優れたフィルタ触媒を実現する等の観点から、好ましくは10% B、より好ましくは15% B、例えば18% B、典型的には20% Bである。ここで開示される技術は、排ガス浄化用触媒体における触媒層の上記平均充填率Cが15% B 40%である（好ましくは20% B 35%）である態様で好ましく実施され得る。

10

【0036】

細孔径 $5\mu\text{m}$ 以上 $10\mu\text{m}$ 未満の細孔に保持された触媒層の平均充填率Aは、平均充填率B、Cとの間で $A < B < C$ の関係を満たし、かつ、A 40%である限りにおいて特に制限はない。上記平均充填率Aは、よりPM捕集性能に優れたフィルタを実現する等の観点から、好ましくはA 35%、より好ましくはA 32%である。いくつかの態様において、例えば平均充填率Aが、A 25%であってもよく、典型的にはB 20%（例えばB 18%）であってもよい。平均充填率Aの下限は特に限定されないが、良好な排ガス浄化性能を得る等の観点から、好ましくは5% A、より好ましくは8% B、例えば10% B、典型的には12% Bである。ここで開示される技術は、排ガス浄化用触媒体における触媒層の上記平均充填率Aが10% A 35%である（好ましくは15% A 32%）である態様で好ましく実施され得る。

20

【0037】

細孔径 $5\mu\text{m}$ 以上 $20\mu\text{m}$ 未満の細孔のうち触媒層の充填率が75%以上である細孔の割合Pは、概ね35個数%以下である。このことによって、PM捕集率の低下を抑制することができる。細孔径 $5\mu\text{m}$ 以上 $20\mu\text{m}$ 未満の細孔のうち充填率75%以上の細孔が占める割合Pは、好ましくは30個数%以下、より好ましくは28個数%以下、さらに好ましくは25個数%以下である。いくつかの態様において、上記割合Pは、例えば20個数%以下であってもよく、典型的には15個数%以下（例えば10個数%以下）であってもよい。上記割合Pの下限は特に限定されないが、概ね1個数%以上にすることが適当である。製造容易性および排ガス浄化性能等の観点から、上記割合Pは、好ましくは3個数%以上、より好ましくは5個数%以上である。いくつかの態様において、細孔径 $5\mu\text{m}$ 以上 $20\mu\text{m}$ 未満の細孔のうち充填率75%以上の細孔の割合Pが、実質的に0個数%であってもよい。

30

【0038】

なお、この明細書において、隔壁内部に設けられた細孔の細孔径および該細孔に保持された触媒層の充填率は、次のようにして算出するものとする。すなわち、

(1) 走査型電子顕微鏡(SEM)または透過型電子顕微鏡(TEM)を用いて、隔壁の断面SEM画像または断面TEM画像に含まれる内部細孔を観察し、画像内で最も大きい細孔径を取れる部位から細孔の分離を始める。

(2) 細孔が繋がっている場合は、最大孔径の50%まで径が狭くなったところで細孔を仕切り、一つの細孔として分離する（その際、触媒層は細孔として処理する）。

40

(3) そして、分離した細孔画像から算出された細孔の面積Xと同一の面積を有する理想円（真円）の直径を細孔の細孔径として算出する。

(4) また、分離した細孔画像から該細孔内に保持された触媒層の面積Yを算出し、該触媒層の面積Yを細孔の面積Xで除した値の百分率（すなわち $100 \times Y / X$ ）を触媒層の充填率(%)として算出する。

(5) 上記(1)で分離した細孔に次いで大きな細孔径の細孔を分離する。

その後、分離した細孔の細孔径が $5\mu\text{m}$ 以下になるまで(2)～(5)の処理を繰り返すことで、隔壁内部に設けられた細孔の細孔径および該細孔に保持された触媒層の充填率を求めることができる。そして、各細孔径範囲ごとの触媒層の充填率を算術平均すること

50

により、各細孔径範囲ごとの触媒層の平均充填率を導出することができる。また、細孔径 $5\ \mu\text{m}$ 以上 $20\ \mu\text{m}$ 未満の細孔数 S_1 と、細孔径 $5\ \mu\text{m}$ 以上 $20\ \mu\text{m}$ 未満の細孔であってかつ充填率が 75% 以上である細孔数 S_2 とをカウントして、 $[(S_2 / S_1) \times 100]$ により、前記割合 P を算出することができる。各細孔の細孔径および触媒層の充填率は、所定のプログラムに沿って所定の処理を行うコンピュータによる画像解析ソフトウェアを用いて求めることができる。

【0039】

なお、細孔画像において画像処理された細孔および触媒層は、多数のドット（画素）からなり、かかるドット数から細孔および触媒層の面積 X 、 Y を把握することができる。また、上記平均充填率 A 、 B 、 C および割合 P は、測定精度や再現性を高める観点から、通常、代表的な3視野（異なる3つの断面）で算出することが好ましい。具体的には、（ A ）3視野における各細孔径範囲の平均充填率 A 、 B 、 C および割合 P のバラつき（標準偏差： σ ）を計算し、（ B ）平均充填率 A 、 B 、 C および割合 P のバラつきが 3σ 以内であれば測定を終了する。（ C ）平均充填率 A 、 B 、 C および割合 P のバラつきが 3σ から外れた場合、更に別の視野について平均充填率 A 、 B 、 C および割合 P を測定し、（ D ）全視野のデータから各細孔径の平均充填率 A 、 B 、 C および割合 P のバラつきを計算する。（ E ）平均充填率 A 、 B 、 C および割合 P のバラつきが 3σ 以内となるまで、（ C ）、（ D ）の手順を繰り返す。これにより、測定精度や再現性を高めることができる。

【0040】

< 触媒層のコート量 >

触媒層のコート量（触媒層の質量を基材の体積（セル通路の体積も含めた全体の嵩体積）で割った値をいう。）は、各細孔径範囲における平均充填率 A 、 B 、 C および割合 P が前記関係を満たす限りにおいて特に制限はないが、基材の体積 1 L 当たりについて、概ね 300 g/L 以下、好ましくは 250 g/L 以下、例えば 150 g/L 以下、例えば 120 g/L 以下、典型的には 100 g/L 以下である。いくつかの態様において、例えば触媒層のコート量が 80 g/L 以下、典型的には 65 g/L 以下であってもよい。本構成によると、細孔径が大きい大細孔に保持された触媒層の平均充填率を、細孔径が小さい小細孔に保持された触媒層の平均充填率よりも大きくすることで、フィルタ全体での触媒層のコート量を減らしつつ（延いては圧損の低減や低コスト化を図りつつ）、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、例えば基材の体積 1 L 当たりのコート量が 300 g/L 以下、例えば 100 g/L 以下、典型的には 65 g/L 以下、であるような少量の触媒層であるにもかかわらず、浄化性能に優れた、高性能な（例えば基材を排ガスが通過する際の圧力損失の上昇を招くことがない）排ガス浄化用触媒体を実現することができる。触媒層のコート量の下限は特に限定されないが、浄化性能向上等の観点から、好ましくは 30 g/L 以上、より好ましくは 40 g/L 以上、さらに好ましくは 45 g/L 以上である。いくつかの態様において、例えば触媒層のコート量が 40 g/L 以上 80 g/L 以下であってもよく、 60 g/L 以上 80 g/L 以下であってもよく、 80 g/L 以上 100 g/L 以下であってもよい。なお、触媒層 20 が上流側触媒層 $20A$ と下流側触媒層 $20B$ とを備える場合、上流側触媒層 $20A$ のコート量（密度）は、上流側触媒層 $20A$ の質量を基材の長さ L_A 部分の嵩体積で割った値とする。下流側触媒層 $20B$ のコート量（密度）は、下流側触媒層 $20B$ の質量を基材の長さ L_B 部分の嵩体積で割った値とする。

【0041】

なお、本明細書において、「隔壁の内部細孔に触媒層が保持されている」とは、触媒層が隔壁の表面（すなわち外部）ではなく、隔壁の内部（内部細孔の壁表面）に主として存在することをいう。より具体的には、例えば基材の断面を電子顕微鏡で観察し、触媒層のコート量全体を 100% とする。このとき、隔壁の内部細孔の壁表面に存在するコート量分が、典型的には 80% 以上（例えば 90% 以上）、例えば 95% 以上、好ましくは 98% 以上、さらには 99% 以上、特には実質的に 100% である（すなわち隔壁の表面には触媒層が実質的に存在しない）ことをいう。したがって、例えば隔壁の表面に触媒層を配

10

20

30

40

50

置しようとした際に触媒層の一部が意図せずに隔壁の内部細孔へ浸透するような場合とは明確に区別されるものである。

【0042】

触媒層20に含まれる触媒は、各細孔径範囲における平均充填率A、B、Cおよび割合Pが前記関係を満たす限りにおいて特に制限はない。例えば、三元触媒、SCR触媒、NSR触媒またはこれらを組み合わせた触媒であり得る。

【0043】

< 貴金属 >

触媒層20は、三元触媒を含む層であり得る。すなわち、触媒層20は、貴金属と、該貴金属を担持する担体とを含んでいてもよい。上記触媒層20に含まれる貴金属は、排ガスに含まれる有害成分に対する触媒機能を有していればよい。貴金属として、例えば、パラジウム(Pd)、ロジウム(Rh)、白金(Pt)、ルテニウム(Ru)、イリジウム(Ir)、オスミウム(Os)等を用いることができる。触媒層20に配置された貴金属の含有量(質量)は、基材の体積1リットル当たり、概ね0.005g以上10g以下にすることが適当である。より浄化性能に優れた触媒を実現する等の観点から、好ましくは0.05g以上5g以下、より好ましくは0.1g以上3g以下、さらに好ましくは0.3g以上1g以下である。

【0044】

好ましい一態様では、上流側触媒層20Aに含まれる貴金属と、下流側触媒層20Bに含まれる貴金属とが異なる。例えば、上流側触媒層20Aは、Rhを含むことが好ましい。下流側触媒層20Bは、Pdを含むことが好ましい。下流側触媒層20Bに配置されたPdに対する上流側触媒層20Aに配置されたRhの質量比(Pd/Rh)は、0.1(Pd/Rh)を満足することが好ましく、0.5(Pd/Rh)が好ましく、1(Pd/Rh)がさらに好ましく、1.5(Pd/Rh)が特に好ましい。質量比(Pd/Rh)は、(Pd/Rh)20を満足することが好ましく、(Pd/Rh)15が好ましく、(Pd/Rh)10がさらに好ましく、(Pd/Rh)5が特に好ましい。

【0045】

< 担体 >

上記貴金属は、担体(典型系には粉体状)に担持されている。上記貴金属を担持する担体はこれに限定されるものではないが、例えば、アルミナ(Al_2O_3)、希土類金属酸化物、アルカリ金属酸化物、アルカリ土類金属酸化物、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(CeO_2-ZrO_2)複合酸化物)等が挙げられる。中でもアルミナおよび/またはセリア-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。これらは例えば元素の形態で添加されていてもよく、担体に添加し得る成分としては、ランタン(La)、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、アルカリ金属元素、その他遷移金属元素などが挙げられる。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。かかる担体は、多結晶体または単結晶体であり得る。

【0046】

上記担体における貴金属の担持量は特に制限されないが、触媒層20の貴金属を担持する担体の全質量に対して0.01質量%~2質量%の範囲(例えば0.05質量%~1質量%)とすることが適当である。触媒層20の上記担体に貴金属を担持させる方法としては特に制限されない。例えば、 Al_2O_3 および/または CeO_2-ZrO_2 複合酸化物を含む担体粉末を、貴金属塩(例えば硝酸塩)や貴金属錯体(例えば、テトラアンミン錯体)を含有する水溶液に含浸させた後、乾燥させ、焼成することにより調製することがで

きる。

【0047】

触媒層20は、上述した貴金属および担体のほか、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用触媒体100に用いられるNO_x吸収材として好適である。

10

【0048】

触媒層20は、上述した貴金属および担体のほか、貴金属を担持していない金属酸化物を含んでいてもよい。貴金属を担持していない金属酸化物としては、担体について説明した金属酸化物と同様のものを用いることができる。

【0049】

<SCR触媒>

触媒層20は、例えば、SCR(Selective Catalytic Reduction: 選択的接触還元)触媒を含む層であってもよい。すなわち、フィルタは、SCR触媒を担持することで、排ガス中の窒素酸化物(NO_x)を浄化するものとして構成されている。SCR触媒としては特に限定されないが、例えば、β型ゼオライト、SAPO(シリコアルミノホスフェート)系ゼオライトが挙げられる。SAPOとしては、SAPO-5、SAPO-11、SAPO-14、SAPO-17、SAPO-18、SAPO-34、SAPO-39、SAPO-42、SAPO-47等が例示される。SCR触媒は、任意の金属成分を含んでいてもよい。そのような金属成分として、銅(Cu)、鉄(Fe)、ナトリウム(Na)、カリウム(K)、マグネシウム(Mg)、カルシウム(Ca)、コバルト(Co)、ニッケル(Ni)、亜鉛(Zn)、銀(Ag)、鉛(Pb)、バナジウム(V)、クロム(Cr)、モリブデン(Mo)、イットリウム(Y)、セリウム(Ce)、ネオジム(Nd)、タングステン(W)、インジウム(In)、イリジウム(Ir)等が例示される。SAPOに上記金属を含有させることで、NO_xをより効率良く浄化できるようになる。触媒層20がSCR触媒を含む場合、アンモニアを生成するための還元剤溶液(例えば尿素水)を供給する還元剤溶液供給手段を排ガス浄化用触媒体100よりも排気管の上流側に配置するとよい。

20

30

【0050】

<触媒層20の形成方法>

触媒層20を形成するに際しては、担体に貴金属を担持してなる粉末と、適当な溶媒(例えばイオン交換水)とを含む触媒層形成用スラリーを用意するとよい。

【0051】

ここで、上記スラリーの粘度は、上述した触媒層の平均充填率の大小関係($A < B < C$)を実現するという観点から一つの重要なファクターである。すなわち、上記スラリーは、隔壁16の内部細孔のうち大細孔(例えば細孔径20 μm以上の細孔)に流入しやすく、かつ、小細孔(例えば細孔径5 μm以上20 μm未満の細孔)には流入しにくいように、粘度が適宜調整されているとよい。好ましい一態様では、上記スラリーは、せん断速度： 400 s^{-1} のときの粘度 η_{400} が50 mPa・s超150 mPa・s以下、好ましくは60 mPa・s以上110 mPa・s以下である。このような特定の粘度を有するスラリーを用いることにより、隔壁16の内部細孔のうち大細孔に優先的にスラリーが配置され、上述した平均充填率の大小関係($A < B < C$)を満たす触媒層を安定して形成することができる。かかる粘度は、隔壁内の形成領域($0.7 T_A$ 、 $0.7 T_B$)を

40

50

実現する観点からも好適である。かかるスラリー粘度を実現するため、スラリーには増粘剤や分散剤を含有させてもよい。分散剤としては、例えばポリカルボン酸を好ましく用いることができる。ポリカルボン酸を添加することにより、小細孔を残しつつ大細孔に優先的にコートすることができる。ここで開示される製造方法は、このようなポリカルボン酸を用いる態様で特に好ましく実施され得る。ポリカルボン酸のゲルパーミエーションクロマトグラフィ（GPC、水系、ポリエチレンオキサイド換算）に基づく重量平均分子量（ M_w ）としては、例えば、100万～200万であり得る。ポリカルボン酸は、該塩の形態で用いられてもよい。塩の例としては、金属塩（例えば、リチウム塩、ナトリウム塩、カリウム塩）、アンモニウム塩等が挙げられる。増粘剤としては、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）、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が例示される。スラリー中の全固形分に占める増粘剤の含有量としては、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、概ね0.1質量%～5質量%、好ましくは0.3質量%～4質量%、より好ましくは0.5質量%～3質量%である。なお、上記スラリー粘度は、常温において市販のせん断粘度計により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域の条件で容易に粘度を測定することができる。ここで「常温」とは15～35の温度範囲をいい、典型的には20～30の温度範囲（例えば25）をいう。

【0052】

上記スラリー中の粒子（典型的には貴金属を担持した担体粉末）の平均粒子径は特に限定されないが、隔壁16の平均細孔径（メディアン径： D_{50} ）の $1/50 \sim 1/3$ 程度にすることが好ましい。スラリー中の粒子の平均粒子径は、隔壁16の平均細孔径の $1/40$ 程度以上がより好ましく、 $1/30$ 程度以上がさらに好ましい。スラリー中の粒子の平均粒子径は、隔壁16の平均細孔径の $1/5$ 以下程度がより好ましく、 $1/10$ 以下程度がさらに好ましい。例えば、隔壁16の平均細孔径が $15 \mu m \sim 20 \mu m$ 程度の場合、スラリー中の粒子の平均粒子径は凡そ $0.3 \mu m$ 以上、好ましくは $0.4 \mu m$ 以上、より好ましくは $0.5 \mu m$ 以上とすることができ、凡そ $3 \mu m$ 以下、好ましくは $1 \mu m$ 以下、より好ましくは $0.7 \mu m$ 以下とすることができる。このようなスラリー中の粒子の平均粒子径の範囲内であると、隔壁16の内部細孔のうち大細孔に優先的にスラリーが配置されやすい。そのため、前記平均充填率の大小関係（ $A < B < C$ ）を満たす触媒層をより安定して形成することができる。なお、スラリー中の粒子の平均粒子径（メディアン径： D_{50} ）はレーザ回折・散乱法に基づいて把握することができる。

【0053】

ここで開示される製造方法では、上記スラリーを用いて隔壁16の細孔内に触媒層20を形成する。触媒層20は、吸引コート法によって形成され得る。

ところで、触媒層の形成は一般に浸漬法を用いて行われる。かかる方法では、上述したようなスラリーに基材を浸漬し、スラリーを基材に浸透させて隔壁の細孔内に流入させた後、基材を取り出してエアブローでスラリーの量を調整し、溶媒を揮発させることによって隔壁の細孔内に触媒層を形成する。かかる方法では、隔壁の細孔のうち排ガスが通過しない閉塞孔にもスラリーが流入するため、排ガスの浄化に寄与しない触媒層が形成されがちであり、浄化性能が低下する場合があります。

【0054】

これに対して、ここに開示される吸引コート法では、スラリーの全部または一部を基材の排ガス流入側もしくは排ガス流出側の端部となる部分（以下、「端部F」とする。）に塗工し、他方の端部（すなわち、基材の排ガス流出側もしくは排ガス流入側の端部となる部分、以下、「端部R」とする。）から吸引する（1回目スラリー投入）。具体的には、スラリーの粘度と隔壁内の細孔の濡れ具合とを勘案しながら、基材の端部Fから端部R側に向かって基材の長さの少なくとも50%（例えば50%～100%、好ましくは70%～95%）までに当たる部分にスラリーがコートされ、かつ、隔壁の表面から該隔壁の厚

さの少なくとも50%（例えば50%～100%、好ましくは70%～100%）までの領域にスラリーがコートされるようにスラリーを吸引する。また、必要に応じて、残りのスラリーを基材の他方の端部Rに塗工し、スラリーの粘度と隔壁内の細孔の濡れ具合とを勘案しながら、端部Rから端部F側に向かって基材の長さの多くとも70%（例えば5%～70%、より好ましくは5%～50%）までに当たる部分にスラリーがコートされ、かつ、隔壁の表面から該隔壁の厚さの少なくとも50%（例えば50%～100%、好ましくは70%～100%）までの領域にスラリーがコートされるようにスラリーを吸引する（2回目スラリー投入）。このように、吸引によって隔壁の細孔内にスラリーを流入させると、隔壁の細孔のうち排ガスが通過しやすい大細孔（典型的には貫通孔）にスラリーが優先的に流入しやすく、かつ、排ガスが通過しにくい小細孔（典型的には閉塞孔）にはスラリーが流入しにくくなる。そのため、浸漬法を用いたときのような排ガスの浄化に寄与しない触媒層が形成される不都合が解消または緩和され、浄化性能を向上させることができる。

10

【0055】

スラリーの吸引速度（風速）は特に限定されないが、概ね10m/s～80m/s（好ましくは10m/s～50m/s、より好ましくは15m/s～25m/s）にすることが適当である。また、スラリーの吸引時間は特に限定されないが、概ね0.1秒～10秒（好ましくは0.5秒～5秒、より好ましくは1秒～2秒）にすることが適当である。ここで開示される技術の好適例として、スラリーの吸引速度が10m/s～30m/sであり、かつ、スラリーの吸引時間が0.5秒～5秒であるもの；スラリーの吸引速度が15m/s～25m/sであり、かつ、スラリーの吸引時間が1秒～2秒であるもの；が挙げられる。このようなスラリーの吸引速度および吸引時間の範囲内であると、隔壁16の内部細孔のうち大細孔に優先的にスラリーが配置されやすくなり、前記平均充填率の大小関係（ $A < B < C$ ）を満たす触媒層をより安定して形成することができる。

20

【0056】

ここで開示される製造方法では、スラリーを隔壁16の細孔内に流入したら、次いで所定の温度で乾燥・焼成する。これにより、隔壁16の細孔の壁表面に触媒層20が保持される。以上のようにして、隔壁16の細孔の壁表面に触媒層が形成された排ガス浄化用触媒体100を得ることができる。

【0057】

このようにして得られた排ガス浄化用触媒体100は、特定の粘度を有するスラリーを吸引コート法により隔壁の大細孔に優先的に流入させて形成されたものである。また、ここで開示される製造方法によれば、例えば、スラリーを基材の端部Fに塗工し、他方の端部Rから吸引する。その際、隔壁の表面から該隔壁の厚さの少なくとも50%までの領域にスラリーがコートされるようにスラリーを吸引する。また、必要に応じて、残りのスラリーを基材の端部Rに塗工し、他方の端部Fから吸引する。その際、隔壁の表面から該隔壁の厚さの少なくとも50%までの領域にスラリーがコートされるようにスラリーを吸引する。このように、隔壁の表面から該隔壁の厚さの少なくとも50%までの領域にスラリーがコートされるようにスラリーを吸引することで、前記平均充填率の大小関係（ $A < B < C$ ）および前記割合Pを満たす触媒層が安定的に形成され、PM捕集性能および浄化性能に優れたフィルタが得られうる。したがって、ここで開示される製造方法によれば、従来に比してPM捕集率が高く、なおかつ浄化性能に優れた排ガス浄化用触媒体100が作製され得る。

30

40

【0058】

ここに開示される技術によると、隔壁の内部細孔のうち、細孔径5 μ m以上10 μ m未満の細孔に保持された触媒層の平均充填率Aと、細孔径10 μ m以上20 μ m未満の細孔に保持された触媒層の平均充填率Bと、細孔径20 μ m以上の細孔に保持された触媒層の平均充填率Cとが、以下の関係： $A < B < C$ ； $A \geq 40\%$ ； $B \geq 40\%$ ；を満足し、かつ、細孔径5 μ m以上20 μ m未満の細孔のうち触媒層の充填率が75%以上である細孔の割合が35個数%以下である、排ガス浄化用フィルタを製造する方法が提供され得る。

50

その製造方法は、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を用意（購入、製造等）すること；

前記基材の端部 F（すなわち排ガス流入側もしくは排ガス流出側の端部となる部分）に触媒層形成用スラリーを塗工し、他方の端部 R（すなわち基材の排ガス流出側もしくは排ガス流入側の端部となる部分）から吸引すること；および、

前記スラリーを吸引した前記基材を乾燥・焼成すること；
を包含する。

ここで、上記スラリーの吸引工程では、隔壁の表面から該隔壁の厚さの少なくとも 50 % までの領域にスラリーがコートされるようにスラリーを吸引する。また好ましい一態様では、上記触媒層形成用スラリーは、せん断速度： 400 s^{-1} のときの粘度 η_{400} が $50\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 超 $150\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 以下（好ましくは $80\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 以上 $120\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 以下）となるように設定され得る。

かかる方法により製造されたフィルタは、排ガス浄化用触媒体のパティキュレートフィルタとして好適に使用され得る。

【0059】

この排ガス浄化用触媒体 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矢印で示している。このとき、隔壁 16 は多孔質構造を有し、かつ、小細孔が触媒層 20 で埋められていないので、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（典型的には、小細孔内）に適切に捕集される。また、図 4 に示すように、隔壁 16 の細孔内には、触媒層 20 が設けられているので、排ガスが隔壁 16 の細孔内を通過する間に、排ガス中の有害成分が浄化される。その際、排ガス流量の多い大細孔に優先的に保持された触媒層 20 において排ガスが効率よく浄化される。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排ガス浄化用触媒体 100 の外部へと排出される。

【0060】

< 試験例 1 >

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。本例では、スラリーの粘度が触媒層の充填率に与える影響を確認するため、以下の試験を行った。

【0061】

（例 1）

硝酸 Pd 溶液とアルミナ粉末と Ce 含有酸化物としてのセリア - ジルコニア複合酸化物とイオン交換水とポリカルボン酸とを混合してスラリー S1 を調製した。次いで、吸引コート装置を用いて、このスラリー S1 を、コーゼライト基材（図 3 に示すウォールフロー型基材：基材容積 1.3 L、全長 114.3 mm）の排ガス入口側の端部となる部分（端部 F）に塗工し、他方の端部 R（すなわち基材 10 の排ガス流出側の端部となる部分）から吸引することにより、隔壁の細孔内にスラリーを流入させた。そして、乾燥・焼成することにより、隔壁の細孔内に触媒層を形成した。スラリー S1 のせん断速度： 400 s^{-1} のときの粘度 η_{400} は $90\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 、触媒層のコート量は 45 g/L とした。スラリー S1 の粘度 η_{400} は、ポリカルボン酸の量により調整した。以上のようにして、触媒層を備えた排ガス浄化用触媒体を得た。

【0062】

（例 2）

硝酸 Rh 溶液とアルミナ粉末と Ce 含有酸化物としてのセリア - ジルコニア複合酸化物とイオン交換水とポリカルボン酸とを混合してスラリー S2 を調製した。次いで、吸引コート装置を用いて、このスラリー S2 を、コーゼライト基材（図 3 に示すウォールフロー

一型基材：基材容積 1 . 3 L、全長 1 1 4 . 3 mm) の排ガス入口側の端部となる部分 (端部 F) に塗工し、他方の端部 R (すなわち基材 1 0 の排ガス流出側の端部となる部分) から吸引することにより、隔壁の細孔内にスラリーを流入させた。そして、乾燥・焼成することにより、隔壁の細孔内に触媒層を形成した。スラリー S 2 のせん断速度 : 400 s^{-1} のときの粘度 η_{400} は $90 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 、触媒層のコート量は 60 g/L とした。スラリー S 2 の粘度 η_{400} は、ポリカルボン酸の量により調整した。以上のようにして、触媒層を備えた排ガス浄化用触媒体を得た。

【 0 0 6 3 】

(例 3)

基材の体積 1 L 当たりの触媒層のコート量を 100 g/L に変更したこと以外は、例 1 と同じ手順で排ガス浄化用触媒体を作製した。

10

【 0 0 6 4 】

(例 4)

スラリー S 1 の粘度 η_{400} を $200 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ に変更したこと以外は、例 1 と同じ手順で排ガス浄化用触媒体を作製した。

【 0 0 6 5 】

(例 5)

スラリー S 2 の粘度 η_{400} を $200 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ に変更したこと以外は、例 2 と同じ手順で排ガス浄化用触媒体を作製した。

【 0 0 6 6 】

20

(例 6)

スラリー S 1 の粘度 η_{400} を $200 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ に変更したこと以外は、例 3 と同じ手順で排ガス浄化用触媒体を作製した。

【 0 0 6 7 】

(例 7)

スラリー S 1 の粘度 η_{400} を $10 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ に変更したこと以外は、例 1 と同じ手順で排ガス浄化用触媒体を作製した。

【 0 0 6 8 】

(例 8)

スラリー S 2 の粘度 η_{400} を $10 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ に変更したこと以外は、例 2 と同じ手順で排ガス浄化用触媒体を作製した。

30

【 0 0 6 9 】

(例 9)

スラリー S 1 の粘度 η_{400} を $10 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ に変更したこと以外は、例 3 と同じ手順で排ガス浄化用触媒体を作製した。

【 0 0 7 0 】

< 充填率 >

各例の排ガス浄化用触媒体の隔壁の断面 SEM 像を撮像し、隔壁の内部細孔の細孔径および該細孔に保持された触媒層の充填率を前述の方法により測定した。そして、各細孔径範囲ごとの触媒層の充填率を算術平均することにより、細孔径 $5 \mu\text{m}$ 以上 $10 \mu\text{m}$ 未満の細孔に保持された触媒層の平均充填率 A と、細孔径 $10 \mu\text{m}$ 以上 $20 \mu\text{m}$ 未満の細孔に保持された触媒層の平均充填率 B と、細孔径 $20 \mu\text{m}$ 以上の細孔に保持された触媒層の平均充填率 C とを算出した。また、細孔径 $5 \mu\text{m}$ 以上 $20 \mu\text{m}$ 未満の細孔のうち充填率 75% 以上の細孔が占める割合 P を算出した。結果を表 1 の該当欄に示す。また、例 3 の隔壁の断面 SEM 像を図 5、例 5 の隔壁の断面 SEM 像を図 6、例 9 の隔壁の断面 SEM 像を図 7 に示す。

40

【 0 0 7 1 】

【表 1】

表1

	粘度 η_{400} (mPa·s)	コート量 (g/L)	平均充填率A (%)	平均充填率B (%)	平均充填率C (%)	充填率75%以上の 細孔の割合P(個数%)	コート深さ (%)
例1	90	45	16.7	20.5	25.3	7.1	50<
例2	90	60	24.0	28.3	29.3	14.6	50<
例3	90	100	30.7	33.8	43.1	22.0	100
例4	200	45	22.0	24.0	24.8	16.7	表層部
例5	200	60	31.7	35.2	35.9	28.6	表層部
例6	200	100	32.4	40.0	43.1	35.4	表層部
例7	10	45	74.7	22.1	8.5	36.1	100
例8	10	60	77.1	26.4	5.7	45.7	100
例9	10	100	91.1	71.2	28.7	83.7	100

【 0 0 7 2 】

表 1 に示すように、粘度 η_{400} が 200 mPa・s のスラリーを用いた例 4 ～ 6 の触媒体は、スラリーが隔壁の内部深くまで流入せず、表層部のコートに留まった。また、粘度 η_{400} が 10 mPa・s のスラリーを用いた例 7 ～ 9 の触媒体は、スラリーが隔壁の内部深くまで流入して他方の端部 R まで到達したものの（コート深さ：100%）、細孔径 5 μ m 以上 10 μ m 未満の細孔に保持された触媒層の平均充填率 A と、細孔径 10 μ m 以上 20 μ m 未満の細孔に保持された触媒層の平均充填率 B と、細孔径 20 μ m 以上の細孔に保持された触媒層の平均充填率 C との関係が $A > B > C$ となり、隔壁の内部細孔のうち細孔径の小さい細孔に触媒層が優先的に形成されていることが確認された。これに対して、粘度 η_{400} が 90 mPa・s のスラリーを用いた例 1 ～ 3 の触媒体は、スラリーの大部分が隔壁の内部深くまで流入して他方の端部 R まで到達し、触媒層が入側セルに接する隔壁の表面から該隔壁の厚さの少なくとも 50% を超える領域に形成されていた。また、例 1 ～ 3 の触媒体では、前記平均充填率 A、B、C の関係が $A < B < C$ となり、隔壁の内部細孔のうち細孔径の大きい細孔に触媒層が優先的に形成されていることが確認された。さらに、例 1 ～ 3 の触媒体は、平均充填率 A、B がいずれも 40% 以下となり、かつ、細孔径 5 μ m 以上 20 μ m 未満の細孔のうち触媒層の充填率が 75% 以上である細孔の割合が 35 個数% 以下となった。

【 0 0 7 3 】

< 試験例 2 >

本例では、触媒層の充填率が触媒性能に与える影響を確認するため、以下の試験を行った。

【 0 0 7 4 】

(例 1 0)

上流側触媒層に R h を配置しかつ下流側触媒層に P d を配置した排ガス浄化用触媒体を作製した。具体的には、前述した例 2 のスラリー S 2 を用いて、コージェライト基材（図 3 に示すウォールフロー型基材：基材容積 1.3 L、全長 114.3 mm）の排ガス入口側の端部から下流側に向かって基材の長さ L の 70% に当たる部分に吸引コートを施し、乾燥および焼成することにより、隔壁の内部に上流側触媒層を形成した。基材の体積 1 L 当たりの上流側触媒層のコート量は 60 g/L、基材 1 個当たりの R h の量は 0.2 g とした。上流側触媒層の充填率 A、B、C および割合 P は例 2 と同等であった。

【 0 0 7 5 】

次に、前述した例 1 のスラリー S 1 を用いて、上記基材の排ガス出口側の端部から上流側に向かって基材の長さ L の 50% に当たる部分に吸引コートを施し、乾燥および焼成することにより、隔壁の内部に下流側触媒層を形成した。基材の体積 1 L 当たりの下流側触媒層のコート量は 45 g/L、基材 1 個当たりの P d の量は 0.5 g とした。以上のようにして、上流側触媒層と下流側触媒層とを備えた例 10 に係る排ガス浄化用触媒体を得た。下流側触媒層の充填率 A、B、C および割合 P は例 1 と同等であった。

【 0 0 7 6 】

(例 1 1)

前述した例 5 のスラリー S 2 を用いて上流側触媒層を形成し、前述した例 4 のスラリー S 1 を用いて下流側触媒層を形成したこと以外は、例 1 0 と同じ手順で排ガス浄化用触媒体を作製した。上流側触媒層の充填率 A、B、C および割合 P は例 5 と同等であり、下流側触媒層の充填率 A、B、C および割合 P は例 4 と同等であった。

【 0 0 7 7 】

(例 1 2)

前述した例 8 のスラリー S 2 を用いて上流側触媒層を形成し、前述した例 7 のスラリー S 1 を用いて下流側触媒層を形成したこと以外は、例 1 0 と同じ手順で排ガス浄化用触媒体を作製した。上流側触媒層の充填率 A、B、C および割合 P は例 8 と同等であり、下流側触媒層の充填率 A、B、C および割合 P は例 7 と同等であった。

【 0 0 7 8 】

各例の排ガス浄化用触媒体について、上流側触媒層のコート量、長さ（図 3 の L_A ）およびスラリー S 1 の粘度 η_{400} 、下流側触媒層のコート量、長さ（図 3 の L_B ）およびスラリー S 2 の粘度 η_{400} を表 2 に纏めて示す。

【 0 0 7 9 】

【 表 2 】

表2

	上流側触媒層			下流側触媒層		
	コート量 (g/L)	長さ L_A (%)	スラリー粘度 (mPa·s)	コート量 (g/L)	長さ L_B (%)	スラリー粘度 (mPa·s)
例10	60	70	90	45	50	90
例11	60	70	200	45	50	200
例12	60	70	10	45	50	10

【 0 0 8 0 】

< 細孔径分布 >

各例の排ガス浄化用触媒体および触媒層が形成されていないフィルタ（基材のみ）について、細孔径分布（微分細孔容積分布）を測定した。ここで、微分細孔容積分布とは、細孔直径（ μm ）に対して、当該細孔直径に相当する細孔容積をプロットした分布曲線である。細孔径分布は、マイクロメリティックス社製の細孔分布測定装置 Auto Pore IV を用いて測定した。結果を図 8 に示す。

【 0 0 8 1 】

図 8 に示すように、例 1 2 の排ガス浄化用触媒体は、大細孔よりも小細孔に優先的にスラリーがコートされたため、基材のみの場合に比べて、大細孔の容積を残しつつ、直径 10 μm 以下の小細孔の容積が減少傾向を示した。また、例 1 1 の排ガス浄化用触媒体は、小細孔および大細孔の双方にスラリーがコートされたため、小細孔および大細孔のいずれの容積も減少傾向を示した。これに対して、例 1 0 の排ガス浄化用触媒体は、小細孔よりも大細孔に優先的にスラリーがコートされたため、基材のみの場合に比べて、直径 10 μm 以下の小細孔の容積を残しつつ、大細孔の容積が減少傾向を示した。また、大細孔が触媒層で充填されて小径化するため、直径 10 μm 以下の小細孔の容積が反って増大する傾向を示した。好ましい一態様では、触媒層付き基材において水銀圧入法により測定した直径 10 μm 以下の細孔の容積の和 X が、基材のみ（触媒層なし、すなわち触媒層が形成される前段階の基材）において水銀圧入法により測定した直径 10 μm 以下の細孔の容積の和 Y よりも大きい（ $X > Y$ ）。ここに開示される技術は、基材に触媒層を形成することで、基材のみの場合に比べて、PM 捕集に有効な小細孔の容積を増大させ得る点において特に有益である。

【 0 0 8 2 】

< 50%浄化率達成温度 >

各例の排ガス浄化用触媒体をエンジンベンチの排気系に設置し、熱交換器を用いて触媒の入りガス温度を150 から昇温速度50 /min で上昇させながら模擬排ガスを流入させ、触媒の出側におけるCO濃度、HC濃度およびNOx濃度を測定した。そして、流入ガスの濃度に対して出側の各ガス濃度が50mol%に到達したときの温度(50%浄化率到達温度)を評価した。結果を図9に示す。ここでは例12のHCの50%浄化率到達温度を100としたときの相対値で示してある。なお、50%浄化率到達温度は、低温であるほど、より低い温度で排ガス成分を浄化できることから、浄化性能が優れていることを表している。

【0083】

10

< OSC評価 >

各例の排ガス浄化用触媒体の酸素吸放出能(OSC)を評価した。具体的には、各例の排ガス浄化用触媒体をエンジンの排気系に取り付けた。また、各々のサンプルの下流にO₂センサを取り付けた。そして、エンジンに供給する混合ガスの空燃比A/Fをリッチとリーンの間で所定時間ごとに周期的に切り替えながら、O₂センサの挙動遅れから平均酸素吸放出(OSC)量を算出した。結果を図10に示す。ここでは、例12のOSC量を100としたときの相対値で示してある。

【0084】

< PM捕集率 >

各例の排ガス浄化用触媒体のPM捕集性能を評価した。具体的には、各例の排ガス浄化用触媒体および触媒層を備えていないフィルタ(基材のみ)をエンジンの排気系に取り付けた。エンジンの運転条件をWLTP(Worldwide harmonized Light dutydriving Test Procedure)Phase4モードに設定した。そして、排ガス浄化用触媒体を通して排出されたPMの量Xおよび当該触媒体を外した状態で排出されたPMの量Yを測定し、 $[(X - Y) / X] \times 100$ によりPM捕集率を算出した。結果を図11に示す。ここでは、触媒層が形成されていないフィルタ(基材のみ)のPM捕集率を100としたときの相対値で示してある。

20

【0085】

表2および図9～図11に示すように、細孔径5μm以上10μm未満の細孔に保持された触媒層の平均充填率Aと、細孔径10μm以上20μm未満の細孔に保持された触媒層の平均充填率Bと、細孔径20μm以上の細孔に保持された触媒層の平均充填率Cとの関係をA<B<C、A 40%、B 40%とし、かつ、細孔径5μm以上20μm未満の細孔のうち触媒層の充填率が75%以上である細孔の割合を35個数%以下とした例10の触媒体は、例11、12に比べて、50%浄化率達成温度および触媒OSC量で良好な結果が得られた。また、例10の触媒体は、例11、12に比べて、PM捕集率についても良好な結果が得られた。この結果から、触媒層の平均充填率をA<B<C、A 40%、B 40%とし、かつ、細孔径5μm以上20μm未満の細孔のうち充填率が75%以上である細孔の割合を35個数%以下とした排ガス浄化用触媒体によると、PMの捕集性能と排ガスの浄化性能とを高いレベルで両立し得ることが確かめられた。なお、例10の触媒体は、基材のみの場合に比べて、PM捕集率がさらに改善されていた。例10の触媒体は、小細孔よりも大細孔に優先的に触媒層が配置されたため、基材のみの場合に比べて、PM捕集に有利な小細孔の容積が増大している(図8参照)。このことがPM捕集率の向上に寄与したものと考えられる。

30

40

【0086】

以上、排ガス浄化用触媒体100ならびに該触媒体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、排ガス浄化用触媒体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。

【0087】

例えば、上述した実施形態では、基材の長さ方向において、上流側触媒層20Aが形成されている部分の長さL_Aが、下流側触媒層20Bが形成されている部分の長さL_Bより

50

も長いが、触媒層 20 の構成はこれに限定されるものではない。例えば、下流側触媒層 20 B が形成されている部分の長さ L_B を上流側触媒層 20 A が形成されている部分の長さ L_A よりも長くしてもよい。また、上流側触媒層 20 A と下流側触媒層 20 B とに分けずに、1 回のスラリー投入で触媒層 20 を形成してもよい。この場合でも、各細孔径範囲ごとの細孔に保持された触媒層の平均充填率 A、B、C が前記関係を満たし、かつ、細孔径 $5\ \mu\text{m}$ 以上 $20\ \mu\text{m}$ 未満の細孔のうち充填率が 75 % 以上である細孔の割合を 35 個数 % 以下とすることにより、PM の捕集性能と、排ガスの浄化性能向上とを高いレベルで両立させることができる。

【0088】

また、排ガス浄化装置 1 の各部材、部位の形状や構造は変更してもよい。図 1 に示した例では、フィルタ部 6 の上流側に触媒部 5 を設けているが、触媒部 5 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。

【符号の説明】

【0089】

- 1 排ガス浄化装置
- 10 基材
- 12 入側セル
- 14 出側セル
- 16 隔壁
- 18 内部細孔
- 20 触媒層
- 20 A 上流側触媒層
- 20 B 下流側触媒層
- 100 排ガス浄化用触媒体

【要約】

PM の捕集性能を良好に維持しつつ、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用触媒体を提供する。排ガス浄化用触媒体は、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 10 と、前記入側セルまたは前記出側セルに接する前記隔壁の内部に形成された触媒層とを備える。触媒層は、前記隔壁の表面から該隔壁の厚さの少なくとも 50 % までの領域に形成され、かつ、該領域における隔壁の内部細孔の表面に保持されている。そして、前記隔壁の内部細孔のうち、細孔径 $5\ \mu\text{m}$ 以上 $10\ \mu\text{m}$ 未満、細孔径 $10\ \mu\text{m}$ 以上 $20\ \mu\text{m}$ 未満、細孔径 $20\ \mu\text{m}$ 以上の各細孔径範囲ごとの細孔に保持された触媒層の平均充填率 A、B、C が、 $A < B < C$ ； $A \geq 40\%$ ； $B \geq 40\%$ ；の関係を満足し、かつ、細孔径 $5\ \mu\text{m}$ 以上 $20\ \mu\text{m}$ 未満の細孔のうち触媒層の充填率が 75 % 以上である細孔の割合が 35 個数 % 以下である。

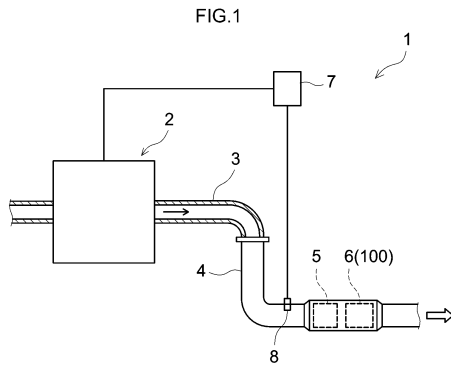
10

20

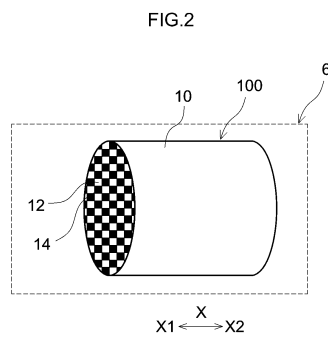
30

40

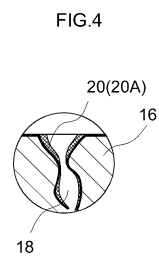
【図 1】



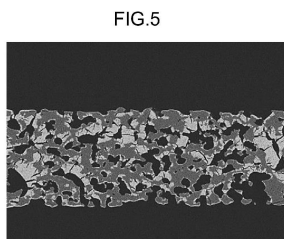
【図 2】



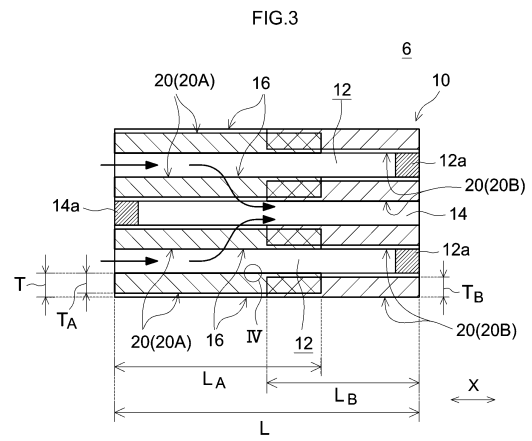
【図 4】



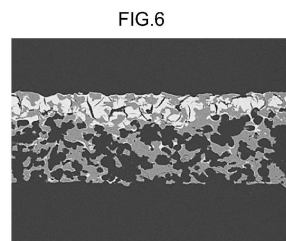
【図 5】



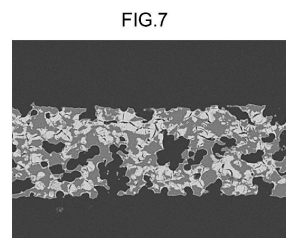
【図 3】



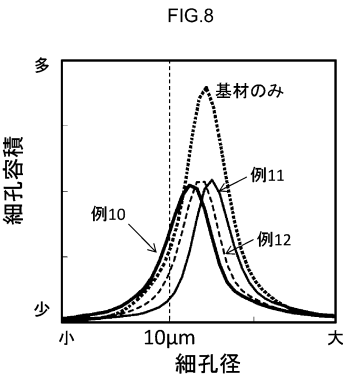
【図 6】



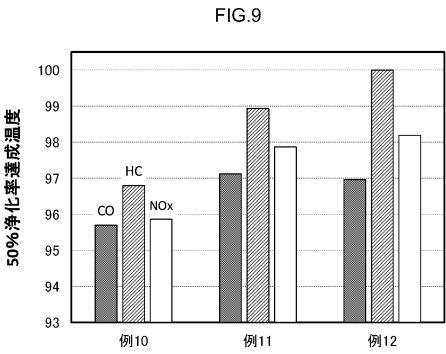
【図 7】



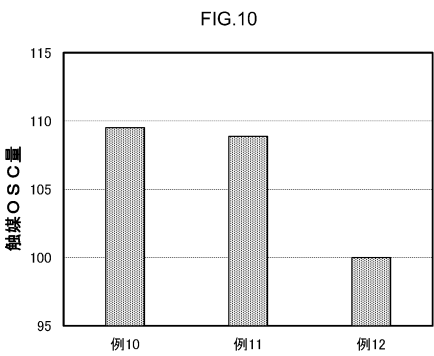
【図 8】



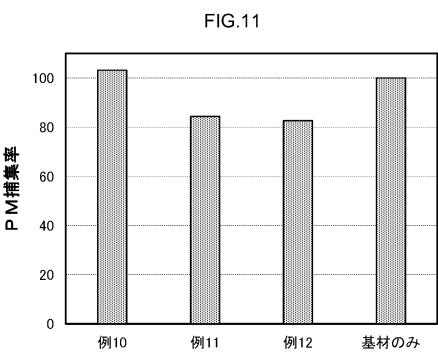
【図 9】



【図 10】



【図 11】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I			
<i>F 0 1 N</i>	<i>3/022</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>B 0 1 D</i>	<i>53/94</i>	<i>2 4 5</i>
<i>F 0 1 N</i>	<i>3/035</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>B 0 1 D</i>	<i>53/94</i>	<i>2 8 0</i>
			<i>F 0 1 N</i>	<i>3/28</i>	<i>3 0 1 P</i>
			<i>F 0 1 N</i>	<i>3/022</i>	<i>C</i>
			<i>F 0 1 N</i>	<i>3/035</i>	<i>A</i>

(72)発明者 三浦 拓
 日本国静岡県掛川市千浜7800番地 株式会社キャタラー内

審査官 安齋 美佐子

(56)参考文献 特開2017-072033(JP,A)
 特開2014-094360(JP,A)
 特表2016-539803(JP,A)
 特開2005-224667(JP,A)
 特開2009-106922(JP,A)
 国際公開第2017/163984(WO,A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
B 0 1 J 21/00-38/74
B 0 1 D 53/86-53/90, 53/94-53/96
F 0 1 N 3/022, 3/035, 3/28