



# (12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 110573250 B

(45) 授权公告日 2022.06.10

(21) 申请号 201880028248.5  
 (22) 申请日 2018.03.30  
 (65) 同一申请的已公布的文献号  
 申请公布号 CN 110573250 A  
 (43) 申请公布日 2019.12.13  
 (30) 优先权数据  
 2017-094559 2017.05.11 JP  
 (85) PCT国际申请进入国家阶段日  
 2019.10.29  
 (86) PCT国际申请的申请数据  
 PCT/JP2018/013900 2018.03.30  
 (87) PCT国际申请的公布数据  
 W02018/207497 JA 2018.11.15  
 (73) 专利权人 株式会社 科特拉  
 地址 日本静冈县

(72) 发明人 菅原康  
 (74) 专利代理机构 北京市中咨律师事务所  
 11247  
 专利代理师 王潇悦 段承恩

(51) Int.Cl.  
 B01J 35/04 (2006.01)  
 B01D 53/73 (2006.01)  
 B01D 53/94 (2006.01)  
 B01J 23/83 (2006.01)  
 B01J 29/76 (2006.01)  
 B01J 35/10 (2006.01)  
 B01J 37/08 (2006.01)  
 F01N 3/022 (2006.01)  
 F01N 3/035 (2006.01)  
 F01N 3/28 (2006.01)

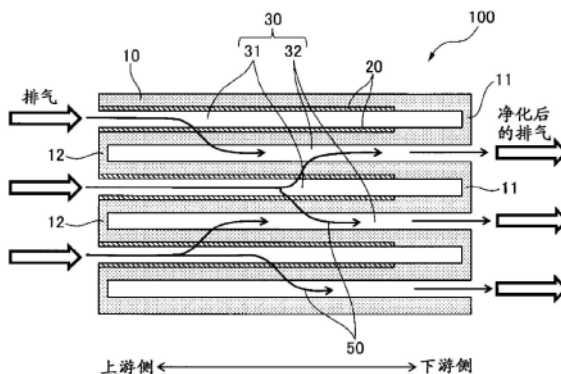
审查员 靳佳蕾

权利要求书2页 说明书15页 附图9页

(54) 发明名称  
 排气净化催化剂装置

### (57) 摘要

一种排气净化催化剂装置(100),具有蜂窝基材(10)和入口侧被覆层(20),蜂窝基材(10)具有由多孔质隔壁划分的多个单元(30),这多个单元(30)包含入口侧单元(31)和出口侧单元(32),流入到入口侧单元(31)的排气通过隔壁从出口侧单元(32)排出,入口侧被覆层(20)存在于入口侧单元(31)的隔壁的表面侧,隔壁的贯穿细孔径分布中的 $4\mu\text{m}$ 以上且 $9\mu\text{m}$ 以下的贯穿细孔的比例为80体积%以上,并且,使用压汞仪测定的峰值细孔径比使用彼尔姆气孔计测定的峰值贯穿细孔径大 $3.0\mu\text{m}$ 以上。



1. 一种排气净化催化剂装置,具有蜂窝基材和入口侧被覆层,

所述蜂窝基材具有由多孔质隔壁划分的多个单元,这多个单元包含在排气流动的上游侧开口并将下游侧密封的入口侧单元、以及将排气流动的上游侧密封并在下游侧开口的出口侧单元,由此,流入到所述入口侧单元的排气通过所述隔壁从出口侧单元排出,

所述入口侧被覆层仅存在于从所述入口侧单元的隔壁表面起直到隔壁厚度30%的深度为止的范围内,

使用彼尔姆气孔计由泡点法测定的隔壁的贯穿细孔径分布中,4 $\mu\text{m}$ 以上且9 $\mu\text{m}$ 以下的贯穿细孔的比例为80体积%以上,并且

使用压汞仪由水银压入法测定的峰值细孔径比使用彼尔姆气孔计由泡点法测定的峰值贯穿细孔径大3.0 $\mu\text{m}$ 以上。

2. 根据权利要求1所述的催化剂装置,

所述入口侧被覆层仅存在于从所述入口侧单元的隔壁表面起直到隔壁厚度10%的深度为止的范围内。

3. 根据权利要求1或2所述的催化剂装置,

使用压汞仪由水银压入法测定的峰值细孔径为9 $\mu\text{m}$ 以上。

4. 根据权利要求1或2所述的催化剂装置,

所述入口侧被覆层从所述蜂窝基材的排气流动的上游侧端部起遍及蜂窝基材长度的70%以上的长度而存在。

5. 根据权利要求1或2所述的催化剂装置,

所述入口侧被覆层从所述蜂窝基材的排气流动的上游侧端部遍及蜂窝基材长度的98%以下的长度而存在。

6. 根据权利要求4所述的催化剂装置,

所述入口侧被覆层从所述蜂窝基材的排气流动的上游侧端部遍及蜂窝基材长度的98%以下的长度而存在。

7. 根据权利要求1或2所述的催化剂装置,

还具有存在于所述出口侧单元的隔壁的表面或隔壁内的出口侧被覆层。

8. 根据权利要求3所述的催化剂装置,

还具有存在于所述出口侧单元的隔壁的表面或隔壁内的出口侧被覆层。

9. 根据权利要求6所述的催化剂装置,

还具有存在于所述出口侧单元的隔壁的表面或隔壁内的出口侧被覆层。

10. 一种排气净化催化剂装置的制造方法,是制造权利要求1~9中任一项所述的排气净化催化剂装置的方法,

所述制造方法包括:在蜂窝基材的入口侧单元内涂布被覆层形成用浆料而形成浆料被覆层、以及对浆料被覆层形成后的蜂窝基材进行烧成,

所述被覆层形成用浆料包含无机氧化物粒子和造孔剂。

11. 根据权利要求10所述的制造方法,

所述造孔剂是有机聚合物粒子。

12. 根据权利要求10或11所述的制造方法,

所述造孔剂的平均粒径为10nm以上且500nm以下。

13. 根据权利要求10或11所述的制造方法，  
所述蜂窝基材的单位容积的烧成后的所述浆料被覆层的量为1g/L以上且15g/L以下。

## 排气净化催化剂装置

### 技术领域

[0001] 本发明涉及排气净化催化剂装置。

### 背景技术

[0002] 排气限制的要求每年都变得严格,对于排气净化催化剂装置等的内燃机的后处理系统的要求也变得极高。特别是从柴油机排出的排气中所含的粒子状物质(一般称为“颗粒物(PM)”)的除去相关的限制在世界范围存在变严格的倾向。这样的状况下,已知用于将PM捕集并除去的排气净化过滤器,例如DPF(柴油颗粒过滤器)、GPF(汽油颗粒过滤器)等。

[0003] 作为排气净化过滤器,已知例如下述蜂窝结构体,其中,由多孔质隔壁划分出的多个单元包含入口侧单元和出口侧单元,所述入口侧单元在排气流动的上游侧开口并将下游侧密封,所述出口侧单元将排气流动的上游侧密封并在下游侧开口。

[0004] 例如专利文献1中记载了一种排气净化结构体,其具有耐热性基材和氧化催化剂,所述耐热性基材由具有多个平行孔的蜂窝结构构成,所述多个平行孔由多孔质壁构成,相邻的孔在交替不同的一方的端部被堵塞,所述氧化催化剂被担载在构成该基材的多孔质的壁上,该氧化催化剂被担载在向壁的任意方向打开的一侧的表面层上。

[0005] 专利文献2中记载了一种蜂窝结构型过滤器,其具备:由多孔质体构成的过滤器基材、气体流入侧端部开放的流入侧气体流路、流出侧端部开放的流出侧气体流路、以及设置在流入侧气体流路和流出侧气体流路之间并使排气通过从而净化的隔壁,隔壁的平均细孔径为 $5\mu\text{m}$ 以上且 $50\mu\text{m}$ 以下,在流入侧气体流路的内壁面设置有多孔质膜,所述多孔质膜的平均气孔径为 $0.05\mu\text{m}$ 以上且 $5\mu\text{m}$ 以下,且包含贵金属。

[0006] 专利文献3记载了一种排气净化过滤器,具备蜂窝结构部、目密封部、表面捕集层和排气净化用的催化剂,所述蜂窝结构部具有将从流入侧端面延伸到流出侧端面而成为排气流路的多个单元进行划分形成的多孔质隔壁,所述目密封部被配设在预定的单元即入口单元的流出端面侧开口部和剩余的单元即出口单元的流入端面侧开口部,所述表面捕集层被配置在蜂窝结构部的隔壁的入口侧单元的表面,所述排气净化用的催化剂被形成于选自表面捕集层的表面、由表面捕集层形成的细孔的内表面和隔壁的出口单元侧的表面中的至少1个面,从蜂窝结构部的流出端面直到 $50\text{mm}$ 的位置的催化剂担载量比更靠流入部侧的催化剂担载量小。

[0007] 专利文献4记载了一种低温氧化催化剂,使由包含 $\text{CeO}_2$ 的金属氧化物构成的载体担载贵金属后,在还原性气氛下且 $600\sim 800^\circ\text{C}$ 的范围的温度下实施还原处理,接着,在氧化性气氛下且 $600\sim 800^\circ\text{C}$ 的范围的温度下实施氧化处理,再在 $600\sim 800^\circ\text{C}$ 的范围的温度下实施还原处理,由此得到所述低温氧化催化剂。该专利文献4的发明记载了意图将其用于柴油机排气的净化等。

[0008] 现有技术文献

[0009] 专利文献1:日本特开2006-7117号公报

[0010] 专利文献2:日本特开2010-269270号公报

[0011] 专利文献3:日本特开2014-188466号公报

[0012] 专利文献4:日本特开2009-119430号公报

### 发明内容

[0013] 专利文献1~4所代表的现有技术中的排气净化过滤器对于排气通过的阻力高,压损高,因此存在燃油效率恶化的倾向。而且,如果持续使用这些排气净化过滤器,则被捕集的PM沉积在过滤器中,压损进一步变大。

[0014] 本发明是为了改善上述状况而完成的。因此,本发明的目的是提供一种排气净化催化剂装置,为了净化排气而使用时的压损小,并且即使在长时间持续使用的情况下,由PM沉积引起压损增大也被抑制。

[0015] 本发明如下所述。

[0016] [1]一种排气净化催化剂装置,具有蜂窝基材和入口侧被覆层,

[0017] 所述蜂窝基材具有由多孔质隔壁划分的多个单元,这多个单元包含在排气流动的上游侧开口并将下游侧密封的入口侧单元、以及将排气流动的上游侧密封并在下游侧开口的出口侧单元,由此,流入到所述入口侧单元的排气通过所述隔壁从出口侧单元排出,

[0018] 所述入口侧被覆层存在于所述入口侧单元的隔壁的表面侧,

[0019] 使用彼尔姆气孔计由泡点法测定的隔壁的贯穿细孔径分布中,4 $\mu\text{m}$ 以上且9 $\mu\text{m}$ 以下的贯穿细孔的比例为80体积%以上,并且

[0020] 使用压汞仪由水银压入法测定的峰值细孔径比使用彼尔姆气孔计由泡点法测定的峰值贯穿细孔径大3.0 $\mu\text{m}$ 以上。

[0021] [2]根据[1]所述的催化剂装置,入口侧被覆层仅存在于从所述入口侧单元的隔壁表面起直到隔壁厚度30%的深度为止的范围内。

[0022] [3]根据[2]所述的催化剂装置,所述入口侧被覆层仅存在于从所述入口侧单元的隔壁表面起直到隔壁厚度10%的深度为止的范围内。

[0023] [4]根据[1]~[3]中任一项所述的催化剂装置,使用压汞仪由水银压入法测定的峰值细孔径为9 $\mu\text{m}$ 以上。

[0024] [5]根据[1]~[4]中任一项所述的催化剂装置,所述入口侧被覆层从所述蜂窝基材的排气流动的上游侧端部起遍及蜂窝基材长度的70%以上的长度而存在。

[0025] [6]根据[1]~[5]中任一项所述的催化剂装置,所述入口侧被覆层从所述蜂窝基材的排气流动的上游侧端部遍及蜂窝基材长度的98%以下的长度而存在。

[0026] [7]根据[1]~[6]中任一项所述的催化剂装置,还具有存在于所述出口侧单元的隔壁的表面或隔壁内的出口侧被覆层。

[0027] [8]一种排气净化催化剂装置的制造方法,是制造[1]~[7]中任一项所述的排气净化催化剂装置的方法,

[0028] 所述制造方法包括:在蜂窝基材的入口侧单元内涂布被覆层形成用浆料而形成浆料被覆层、以及对浆料被覆层形成后的蜂窝基材进行烧成,

[0029] 所述被覆层形成用浆料包含无机氧化物粒子和造孔剂。

[0030] [9]根据[8]所述的方法,所述造孔剂是有机聚合物粒子。

[0031] [10]根据[8]或[9]所述的方法,所述造孔剂的平均粒径为10nm以上且500nm以下。

[0032] [11]根据[8]~[10]中任一项所述的方法,所述蜂窝基材的单位容积的烧成后的所述浆料被覆层的量为1g/L以上且15g/L以下。

[0033] 本发明的排气净化催化剂装置,为了净化排气而使用时的压损小,并且即使在长时间持续使用的情况下,由PM沉积引起的压损增大也被抑制。

### 附图说明

[0034] 图1是用于说明本发明的排气净化催化剂装置的基本结构的概略截面图。

[0035] 图2是用于将本发明的排气净化催化剂装置的作用效果与以往技术进行比较说明的概略截面图。

[0036] 图3是表示对实施例1~4和比较例1~4中使用的蜂窝基材进行了测定的、由彼尔姆气孔计得到的隔壁的贯穿细孔径分布和由压汞仪得到的细孔径分布的坐标图。

[0037] 图4是表示对实施例1~4中得到的排气净化催化剂装置进行了测定的、由彼尔姆气孔计得到的隔壁的贯穿细孔径分布和由压汞仪得到的细孔径分布的坐标图。

[0038] 图5是表示对比较例1~4中得到的排气净化催化剂装置进行了测定的、由彼尔姆气孔计得到的隔壁的贯穿细孔径分布和由压汞仪得到的细孔径分布的坐标图。

[0039] 图6是表示对实施例5~7以及比较例5和6中使用的蜂窝基材进行了测定的、由彼尔姆气孔计得到的隔壁的贯穿细孔径分布和由压汞仪得到的细孔径分布的坐标图。

[0040] 图7是表示对实施例5~7中得到的排气净化催化剂装置进行了测定的、由彼尔姆气孔计得到的隔壁的贯穿细孔径分布和由压汞仪得到的细孔径分布的坐标图。

[0041] 图8是表示对比较例5和6中得到的排气净化催化剂装置进行了测定的、由彼尔姆气孔计得到的隔壁的贯穿细孔径分布和由压汞仪得到的细孔径分布的坐标图。

[0042] 图9是表示对实施例8中得到的排气净化催化剂装置进行了测定的、由彼尔姆气孔计得到的隔壁的贯穿细孔径分布和由压汞仪得到的细孔径分布的坐标图。

[0043] 图10是实施例1和4中得到的排气净化催化剂装置的SEM像(反射电子像)。

### 具体实施方式

[0044] <排气净化催化剂装置>

[0045] 本发明的排气净化催化剂装置是具有蜂窝基材和入口侧被覆层的排气净化催化剂装置,

[0046] 蜂窝基材具有由多孔质隔壁划分的多个单元,这多个单元包含在排气流动的上游侧开口并将下游侧密封的入口侧单元、以及将排气流动的上游侧密封并在下游侧开口的出口侧单元,由此,流入到入口侧单元的排气通过所述隔壁而从出口侧单元排出,

[0047] 入口侧被覆层存在于入口侧单元的隔壁的表面侧,

[0048] 使用彼尔姆气孔计由泡点法测定的隔壁的贯穿细孔径分布中,4 $\mu$ m以上且9 $\mu$ m以下的贯穿细孔的比例为80体积%以上,并且

[0049] 使用压汞仪由水银压入法测定的峰值细孔径比使用彼尔姆气孔计由泡点法测定的峰值贯穿细孔径大3.0 $\mu$ m以上。

[0050] 将本发明的排气净化催化剂装置的基本结构的概略示于图1的截面图。如图1所示,本发明的排气净化催化剂装置(100)具有蜂窝基材(10)和入口侧被覆层(20)。

[0051] 蜂窝基材(10)具有由多孔质隔壁划分的多个单元(30)。多个单元(30)包含入口侧单元(31)和出口侧单元(32)。入口侧单元(31)在排气流动的上游侧开口,而下游侧被密封部(11)密封。出口侧单元(32)的排气流动的上游侧被密封部(12)密封,而在下游侧开口。

[0052] 通过上述结构,流入到蜂窝基材(10)的入口侧单元(31)的排气如用箭头所示的排气流动(50)那样,通过蜂窝基材(10)的隔壁,从出口侧单元(32)排出。

[0053] 入口侧被覆层(20)存在于入口侧单元(31)的隔壁的表面侧。

[0054] 图2中将本发明的排气净化催化剂装置的概略截面图与以往技术的排气净化催化剂装置比较示出。图2(a)和图2(b)分别表示以往技术的排气净化催化剂装置,图2(c)表示本发明的排气净化催化剂装置。

[0055] 图2(a)的排气净化催化剂装置中,在蜂窝基材(10)的隔壁具有的细孔壁中的、从入口侧单元(31)的隔壁的表面沿着隔壁的深度方向的表面的全部范围中存在入口侧被覆层(20)。使用这样的截面结构的排气净化催化剂装置长时间持续捕集颗粒物(PM1)时,PM1在细孔的变细部(最细部)堵塞从而细孔闭塞,导致大的压损。

[0056] 图2(b)的排气净化催化剂装置中,仅在从入口侧单元(31)的隔壁的表面沿着隔壁的深度方向的浅的部分存在入口侧被覆层(20)。该入口侧被覆层(20)将隔壁的细孔中的入口侧单元(31)的隔壁的表面附近闭塞,压损本来就大。使用这样的截面结构的排气净化催化剂装置长时间持续地进行PM1的捕集时,压损由于PM1沉积而进一步变大。

[0057] 图2(c)是本发明的排气净化催化剂装置的代表性结构的概略截面图。该排气净化催化剂装置中,入口侧被覆层(20)存在于从入口侧单元(31)的隔壁表面沿着隔壁的深度方向的比较浅的部分。但是,与图1(b)中示出的排气净化催化剂装置不同,入口侧被覆层(20)具有气体能够流通的微细孔。本发明的排气净化催化剂装置通过具有这样的截面结构,即使长时间持续进行PM1的捕集,由PM1引起的细孔闭塞也被抑制。而且,从入口侧单元(31)流入的排气在PM1的沉积后,也能够通过入口侧被覆层(20)的微细孔和隔壁的细孔,容易地到达出口侧单元。

[0058] 以下,对于本发明的排气净化催化剂装置,以其优选的实施方式(以下称为“本实施方式”)为例进行说明。

[0059] [蜂窝基材]

[0060] 本实施方式的排气净化催化剂装置中的蜂窝基材具有由多孔质隔壁划分的多个单元。

[0061] 多孔质隔壁的平均气孔径可以为例如 $5\mu\text{m}$ 以上、 $8\mu\text{m}$ 以上、 $9\mu\text{m}$ 以上、 $10\mu\text{m}$ 、 $11\mu\text{m}$ 以上或 $12\mu\text{m}$ 以上。如果隔壁的平均气孔径为 $5\mu\text{m}$ 以上,则蜂窝基材本身不会成为增大压损的原因,从而优选。另一方面,隔壁的平均气孔径可以为例如 $50\mu\text{m}$ 以下、 $40\mu\text{m}$ 以下、 $30\mu\text{m}$ 以下、 $20\mu\text{m}$ 以下或 $15\mu\text{m}$ 以下。如果隔壁的平均气孔径为 $50\mu\text{m}$ 以下,则蜂窝基材变得具有充分高的强度,从而优选。隔壁的平均气孔径可以作为使用压汞仪由水银压入法测定的细孔径分布的峰值细孔径来评价。当隔壁具有2个以上的峰值细孔径的情况下,可以将最高峰的最大值作为该隔壁的峰值细孔径。

[0062] 蜂窝基材中的多个单元包含:在排气流动的上游侧开口并将下游侧密封的入口侧单元、以及将排气流动的上游侧密封并在下游侧开口的出口侧单元。蜂窝基材中,排气从入口侧单元的上游侧端部流入,通过隔壁向出口侧单元移动,并且从出口侧单元的下游侧端

部排出。因此,入口侧单元和出口侧单元可以交替地相邻。

[0063] 排气通过隔壁时,气体通过隔壁的细孔,但排气中的PM无法通过隔壁的细孔而被阻滞,无法向出口侧单元移动而是被陷在入口侧单元。被陷在入口侧单元的PM通过例如定期进行的升温过程而燃烧净化。

[0064] 蜂窝基材中的单元的截面形状可以为例如圆形、椭圆形、多边形、不定形等和它们的组合等的任意形状。上述多边形可以是三角形、四边形(特别是正方形或长方形)、六边形、八边形等。

[0065] 蜂窝基材中的各个单元的截面积可以为例如 $1\text{mm}^2$ 以上、 $2\text{mm}^2$ 以上或 $3\text{mm}^2$ 以上,可以为例如 $7\text{mm}^2$ 以下、 $6\text{mm}^2$ 以下或 $5\text{mm}^2$ 以下。

[0066] 蜂窝基材中的多孔质隔壁可以由例如耐热性的多孔质材料构成。耐热性的多孔质材料可以是例如碳化硅、堇青石、钛酸铝、氮化硅、金属氧化物粒子等。

[0067] 蜂窝基材的形状可以是例如圆柱状、多棱柱状等的适合于能够应用本实施方式的排气净化催化剂的排气系统形状的任意形状。蜂窝基材的中心轴也允许在途中弯曲、或者弯折。

[0068] 蜂窝基材的尺寸可以根据应用它的排气系统的尺寸而适当设定。蜂窝基材的截面积可以为 $8,000\text{mm}^2$ 以上、 $10,000\text{mm}^2$ 以上、 $15,000\text{mm}^2$ 以上或 $20,000\text{mm}^2$ 以上,可以为 $130,000\text{mm}^2$ 以下、 $120,000\text{mm}^2$ 以下、 $100,000\text{mm}^2$ 以下、 $80,000\text{mm}^2$ 以下、 $50,000\text{mm}^2$ 以下或 $30,000\text{mm}^2$ 以下。蜂窝基材的长度可以为 $50\text{mm}$ 以上、 $75\text{mm}$ 以上或 $100\text{mm}$ 以上,可以为 $400\text{mm}$ 以下、 $350\text{mm}$ 以下或 $300\text{mm}$ 以下。

[0069] [入口侧被覆层]

[0070] 本实施方式的排气净化催化剂装置中的入口侧被覆层存在于入口侧单元的隔壁的表面侧。

[0071] 详细而言,入口侧被覆层可以仅存在于从入口侧单元的隔壁表面沿着隔壁的深度方向直到隔壁厚度30%的深度为止的范围内。入口侧被覆层的存在范围可以仅为从入口侧单元的隔壁表面沿着隔壁的深度方向直到隔壁厚度25%的深度为止、直到20%的深度为止、直到15%的深度为止或直到10%的深度为止的范围内。通过入口侧被覆层仅存在于从入口侧单元的隔壁表面沿着隔壁的深度方向直到隔壁厚度30%的深度为止的浅范围,即使长时间持续进行PM捕集,压损增大也被抑制,从而优选。

[0072] 另一方面,入口侧被覆层的存在范围可以从入口侧单元的隔壁表面沿着隔壁的深度方向为隔壁厚度的3%以上、4%以上、5%以上、6%以上、7%以上或8%以上。通过入口侧被覆层从入口侧单元的隔壁表面沿隔壁的深度方向存在直到隔壁厚度的3%以上的深度为止,在能够以高效率捕集PM,并且排气能够被高度净化方面优选。

[0073] 入口侧被覆层从蜂窝基材的排气流动的上游侧端部以有意义的长度存在,这从PM的高效捕集和排气净化的程度的观点出发是优选的。入口侧被覆层的、从排气流动的上游侧端部起的存在范围可以相对于蜂窝基材长度存在70%以上、75%以上、80%以上或85%以上的长度。另一方面,从使PM高效地燃烧并除去这一观点出发,入口侧被覆层的、从排气流动的上游侧端部起的存在范围可以相对于蜂窝基材长度为98%以下、96%以下、94%以下、92%以下或90%以下的长度。

[0074] 入口侧被覆层可以包含无机氧化物粒子,也可以任选地进一步包含贵金属、无机

粘合剂等。当入口侧被覆层包含贵金属的情况下，贵金属被担载于上述无机氧化物粒子的一部分或全部。

[0075] 入口侧被覆层中的无机氧化物粒子可以是例如由下述氧化物构成的粒子，所述氧化物包含选自铝、锆、铈、钇、稀土元素等中的1种以上的金属原子。贵金属可以是选自例如钯、铂、铑等中的1种以上。无机粘合剂可以是例如氧化铝溶胶、氧化钛溶胶等。

[0076] 入口侧被覆层具有微细孔。入口侧被覆层中的微细孔是来自于后述被覆层形成用浆料含有的造孔剂的细孔。入口侧被覆层具有的微细孔的细孔径分布，可以根据对于本实施方式的排气净化催化剂装置使用彼尔姆气孔计由泡点法测定的贯穿细孔径分布来估算。对此以后叙述。

[0077] [出口侧被覆层]

[0078] 本实施方式的排气净化催化剂装置可以在蜂窝基材上除了入口侧被覆层以外还具有出口侧被覆层。

[0079] 出口侧被覆层可以存在于出口侧单元的隔壁的表面或隔壁内。出口侧被覆层可以仅存在于从出口侧单元的隔壁表面沿着隔壁的深度方向直到隔壁厚度的100%的深度为止、直到50%的深度为止、直到40%的深度为止、直到30%的深度为止、直到20%的深度为止、或直到10%的深度为止的范围内。出口侧被覆层可以从蜂窝基材的排气流动的下游侧端部起存在于蜂窝基材长度的50%以下、45%以下、40%以下、35%以下或30%以下的长度。

[0080] 出口侧被覆层可以包含无机氧化物粒子，还可以任选地进一步包含贵金属、无机粘合剂等。当出口侧被覆层包含贵金属的情况下，该贵金属可以担载于上述无机氧化物粒子的一部分或全部。

[0081] 出口侧被覆层不需要具有微细孔，但也可以具有微细孔。

[0082] 出口侧被覆层的成分和构成可以与入口侧被覆层相同，也可以不同。

[0083] [排气净化催化剂装置的细孔径分布]

[0084] 本实施方式的排气净化催化剂装置中，

[0085] 使用彼尔姆气孔计由泡点法测定的隔壁的贯穿细孔径分布中，4 $\mu\text{m}$ 以上且9 $\mu\text{m}$ 以下的贯穿细孔的比例为80体积%以上，并且

[0086] 使用压汞仪由水银压入法测定的峰值细孔径比使用彼尔姆气孔计由泡点法测定的峰值贯穿细孔径大3.0 $\mu\text{m}$ 以上。

[0087] 使用彼尔姆气孔计由泡点法测定的隔壁的贯穿细孔径分布在从入口侧单元的隔壁表面直到出口侧单元的隔壁表面观察贯穿隔壁的细孔时，是反映了最细部分的径的细孔径分布。贯穿孔是例如沙漏的管那样的途中具有变细的形状时的贯穿细孔径分布，表示贯穿孔的变细部的最细部分的径的分布。

[0088] 使用一方的压汞仪由水银压入法测定的细孔径分布是对于闭孔以外的全部细孔（包含没有贯穿的细孔），反映了从入口侧单元的隔壁表面直到出口侧单元的隔壁表面的整个区域的孔径的分布。

[0089] 因此，使用彼尔姆气孔计由泡点法测定的隔壁的贯穿细孔径分布中，4 $\mu\text{m}$ 以上且9 $\mu\text{m}$ 以下的贯穿细孔的比例为80体积%以上是指，最细部分的孔径为4 $\mu\text{m}$ 以上且9 $\mu\text{m}$ 以下的贯穿孔的比例相对于全部贯穿孔为80体积%以上。该比例可以在将使用彼尔姆气孔计由泡点

法测定的贯穿细孔径表示为横轴,将无量纲的细孔频率表示为纵轴的坐标图中,作为细孔径 $4\mu\text{m}$ 以上且 $9\mu\text{m}$ 以下的区域的面积比例来评价。上述细孔频率是测定贯穿细孔径分布时的气体流量所对应的量。

[0090] 使用压汞仪由水银压入法测定的峰值细孔径比使用彼尔姆气孔计由泡点法测定的峰值贯穿细孔径大 $3.0\mu\text{m}$ 以上是指,隔壁的细孔全部的平均细孔径和贯穿孔的最细部分的径的平均值之差大。换句话说,是指隔壁的细孔全部的平均细孔径充分大,并且贯穿孔的最细部分的径充分小。如果细孔全部的平均细孔径充分大,则排气的流通不被阻害,所以能够减小压损。如果贯穿孔的最细部分的径充分小,则能够高效地进行PM捕集。

[0091] 对于本实施方式的排气净化催化剂装置,推测使用彼尔姆气孔计由泡点法测定的隔壁的贯穿细孔径分布反映入口侧被覆层具有的微细孔的孔径分布。因此,隔壁的贯穿孔的径最细的区域存在于从入口侧单元的隔壁表面沿着隔壁的深度方向,优选为直到隔壁厚度30%的深度为止的范围内。特别是隔壁的贯穿孔的径最细的部分,可以存在于从入口侧单元的隔壁表面沿着隔壁的深度方向直到25%的深度为止、直到20%的深度为止、直到15%的深度为止或直到10%的深度为止的范围内。

[0092] 隔壁的贯穿细孔径分布中的 $4\mu\text{m}$ 以上且 $9\mu\text{m}$ 以下的贯穿细孔的比例可以为80体积%以上、85体积%以上、90体积%以上或95体积%以上,也可以为100体积%。具有这样的贯穿细孔径分布的排气净化催化剂装置即使长时间持续进行PM捕集,压损增大也被抑制。

[0093] 对于本实施方式的排气净化催化剂装置,使用压汞仪由水银压入法测定的峰值细孔径和使用彼尔姆气孔计由泡点法测定的峰值贯穿细孔径之差可以为 $3.0\mu\text{m}$ 以上、 $3.5\mu\text{m}$ 以上、 $4.0\mu\text{m}$ 以上、 $4.5\mu\text{m}$ 以上、 $5.0\mu\text{m}$ 以上。该值可以为 $10.0\mu\text{m}$ 以下、 $9.0\mu\text{m}$ 以下、 $8.0\mu\text{m}$ 以下或 $7.0\mu\text{m}$ 。

[0094] 对于本实施方式的排气净化催化剂装置,从确保良好的排气流通这一观点出发,使用压汞仪由水银压入法测定的峰值细孔径可以为 $9\mu\text{m}$ 以上、 $10\mu\text{m}$ 以上、 $11\mu\text{m}$ 以上或 $12\mu\text{m}$ 以上。另一方面,从获得有效的过滤效果这一观点出发,该值可以为 $50\mu\text{m}$ 以下、 $40\mu\text{m}$ 以下、 $30\mu\text{m}$ 以下、 $20\mu\text{m}$ 以下或 $15\mu\text{m}$ 以下。

[0095] <排气净化催化剂装置的制造方法>

[0096] 如上所述的本发明的排气净化催化剂装置可以采用例如以下方法来制造。

[0097] 排气净化催化剂装置的制造方法包括:

[0098] 在蜂窝基材的入口侧单元内涂布被覆层形成用浆料而形成浆料被覆层、以及对浆料被覆层形成后的蜂窝基材进行烧成,

[0099] 所述被覆层形成用浆料包含无机氧化物粒子和造孔剂。

[0100] 以下,对于本发明的排气净化催化剂装置的制造方法,以其优选实施方式(以下称为“本实施方式”)为例进行说明。

[0101] [蜂窝基材]

[0102] 本实施方式的排气净化催化剂装置的制造方法所使用的蜂窝基材,可以从作为本实施方式的排气净化催化剂装置中的蜂窝基材在上述说明过的蜂窝基材中适当选择使用。

[0103] [被覆层形成用浆料]

[0104] 本实施方式的排气净化催化剂装置的制造方法所使用的被覆层形成用浆料包含无机氧化物粒子和造孔剂。被覆层形成用浆料可以任选地还具有贵金属催化剂、无机粘合

剂、粘度调整剂等。当入口侧被覆层包含贵金属催化剂的情况下，贵金属催化剂可以被担载于上述无机氧化物粒子的一部分或全部。

[0105] 被覆层形成用浆料中的无机氧化物粒子、贵金属催化剂和无机粘合剂可以分别与入口侧被覆层所含的无机氧化物、贵金属催化剂和无机粘合剂相同。

[0106] 在被覆层形成用浆料中，担载有贵金属催化剂或没有担载贵金属催化剂的无机氧化物粒子的粒径以中位径表示可以为例如0.1 $\mu\text{m}$ 以上、0.3 $\mu\text{m}$ 以上、0.5 $\mu\text{m}$ 以上、0.8 $\mu\text{m}$ 以上或1.0 $\mu\text{m}$ 以上，可以为例如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 $\mu\text{m}$ 以下或1.0 $\mu\text{m}$ 以下。

[0107] 被覆层形成用浆料中的造孔剂在涂布后的烧成工序中烧毁，具有在入口侧被覆层形成微细孔的功能。因此，可以是由在被覆层形成用浆料和浆料被覆层中以一次粒子或二次粒子形式稳定存在、并且通过烧成而容易消失的材料构成的粒子。

[0108] 被覆层形成用浆料所含的造孔剂可以是例如有机聚合物粒子。有机聚合物粒子可以是例如(甲基)丙烯酸系树脂粒子、苯乙烯·(甲基)丙烯酸系树脂粒子、聚氨酯树脂粒子、马来酸树脂粒子、苯乙烯·马来酸树脂粒子、醇酸树脂粒子、松香改性酚树脂粒子、酮树脂粒子等。

[0109] 从确保PM的高效捕集的观点出发，造孔剂的平均粒径以中位径表示可以为例如500nm以下、400nm以下、300nm以下、200nm以下或100nm以下。另一方面，从PM捕集后也确保良好的排气流通这一观点出发，造孔剂的中位径可以为10nm以上、20nm以上、40nm以上、60nm以上、80nm以上或100nm以上。

[0110] 造孔剂可以作为乳胶被供于被覆层形成用浆料的调制。

[0111] 从切实地捕集PM并且确保入口侧被覆层的机械强度这一观点出发，被覆层形成用浆料中的造孔剂的含有比例在将浆料的总固体分量设为100质量%的情况下，可以为例如50质量%以下、45质量%以下、40质量%以下、35质量%以下或30质量%以下。另一方面，从为了在PM捕集后也确保良好的排气流通而形成有效的微细孔这一观点出发，在将被覆层形成用浆料的总固体分量设为100质量%时的造孔剂的含有比例可以为例如5质量%以上、10质量%以上、12质量%以上、15质量%以上、18质量%以上或20质量%以上。

[0112] 被覆层形成用浆料的分散介质可以是水性媒介，可以是例如水或水与水溶性有机溶剂的混合物。被覆层形成用浆料的分散介质典型地可以是水。

[0113] 通过适当变更被覆层形成用浆料的固体成分浓度和粘度中的至少一者，能够调节入口侧被覆层的、从入口侧单元的隔壁表面沿着隔壁的深度方向的存在范围。因此，被覆层形成用浆料的固体成分浓度和粘度可以根据入口侧被覆层的预期的存在范围，由本领域技术人员适当设定。被覆层形成用浆料的粘度调整可以通过例如将羟乙基纤维素等的水溶性高分子添加到浆料中来进行。

[0114] [被覆层形成用浆料向蜂窝基材的涂布]

[0115] 被覆层形成用浆料涂布到蜂窝基材的入口侧单元内，形成浆料被覆层。涂布可以从入口侧被覆层的排气流动的上游侧端部遍及预期长度地进行。涂布范围可以从入口侧被覆层的排气流动的上游侧端部起沿着蜂窝基材长度遍及例如70%以上、75%以上、80%以上或85%以上的长度来进行，也可以遍及例如98%以下、96%以下、94%以下、92%以下或90%以下的长度来进行。

[0116] 涂布法可以是例如挤出法、吸引法、浸渍法等。挤出法将入口侧单元的开口端设为下侧,对于保持为单元变为纵向的蜂窝基材,从其下侧开口端挤出被覆层形成用浆料,由此实行涂布。吸引法在保持为单元变为纵向的蜂窝基材的入口侧单元的开口端配置被覆层形成用浆料,从出口侧单元的对向端进行吸引,由此实行涂布。浸渍法将蜂窝基材从入口侧单元的开口端侧浸渍于被覆层形成用浆料中,由此实行涂布。

[0117] 通过涂布而形成的浆料被覆层的量按蜂窝基材的单位容积的烧成后的浆料被覆层的量计,可以为1g/L以上、3g/L以上、5g/L以上或7g/L以上,可以为15g/L以下、12g/L以下、10g/L以下或8g/L以下。

[0118] 根据需要,可以在蜂窝基材的出口侧单元内涂布被覆层形成用浆料而形成浆料被覆层。涂布到出口侧单元内的被覆层形成用浆料可以与涂布到入口侧单元的浆料相同,也可以不同。

[0119] [浆料被覆层形成后的蜂窝基材的烧成]

[0120] 接着,通过对浆料被覆层形成后的蜂窝基材进行烧成,能够得到本实施方式的排气净化催化剂。

[0121] 烧成工序可以通过在惰性气氛、氧化性气氛等适当环境下,对浆料被覆层形成后的蜂窝基材进行加热来实行。

[0122] 烧成工序中的加热温度可以为例如400℃以上、500℃以上或600℃以上,可以为例如800℃以下、700℃以下或600℃以下。加热时间可以为例如5分钟以上、30分钟以上或1小时以上,可以为例如20小时以下、10小时以下、8小时以下或6小时以下。

[0123] 实施例

[0124] <实施例1>

[0125] (1) 涂敷用浆料的调制

[0126] 将氧化铝粉末浸渗于包含硝酸铂和硝酸钯的水溶液中之后,进行干燥和烧成,得到按相对于氧化铝质量的质量比例计担载有3质量%的Pt和1质量%的Pd的Pt-Pd/Al粉末。将100g该Pt-Pd/Al粉末与50g氧化铈·氧化锆复合氧化物粉末混合之后,进行研磨而将平均粒径调制为1 $\mu$ m,得到了混合粉末。向150g该混合粉末加入10g氧化铝溶胶粘合剂和300g纯水并混合,形成浆料。

[0127] 向上述浆料添加作为造孔剂的苯乙烯·丙烯酸系树脂粒子,再添加羟乙基纤维素而调整粘度,由此得到了涂敷用浆料。在此使用的苯乙烯·丙烯酸系树脂粒子的平均粒径为100nm,苯乙烯·丙烯酸系树脂粒子的使用比例相对于得到的涂敷用浆料中的总固体成分为30质量%。

[0128] (2) 排气净化催化剂装置的制作

[0129] 作为基材,使用了直径160mm、长度135mm的圆筒状的SiC制蜂窝结构体(柴油机微粒捕集过滤器、平均细孔径12 $\mu$ m(标称值)、气孔率42体积%(标称值))。将以该基材为测定对象测定出的、由彼尔姆气孔计得到的隔壁的贯穿细孔径分布和由压汞仪得到的细孔径分布示于图3。

[0130] 对该基材从排气流动的上游侧起直到基材长度的90%为止、从下游侧起直到基材长度的30%为止分别涂覆上述涂敷用浆料之后,在空气中且500℃下进行1小时烧成,从基材的表面沿深度方向形成被覆层,由此制作了排气净化催化剂装置。推定该排气净化催化

剂装置具有如图2(c)所示那样的截面结构。

[0131] (3) 排气净化催化剂装置的评价

[0132] 对于上述制作出的排气净化催化剂装置等进行了以下评价。结果归纳示于表2和表3。

[0133] (3-1) 被覆层的存在范围

[0134] 对于上述制作出的排气净化催化剂装置,通过具备反射电子检测器的SEM,得到了反射电子像。根据该反射电子像的图像解析,求得距离被覆层存在的入口侧单元表面的深度,将得到的值作为被覆层的存在范围。

[0135] (3-2) 由压汞仪得到的细孔径的分析

[0136] 由使用压汞仪的水银压入法,测定了上述制作出的排气净化催化剂装置的细孔径分布。求得与该细孔径分布中最高峰的最大值相当的细孔径作为峰值细孔径。将在此测定出的细孔径分布示于图4(a)。

[0137] (3-3) 由彼尔姆气孔计得到的贯穿细孔径的分析

[0138] 由使用彼尔姆气孔计的泡点法,对于上述制作出的排气净化催化剂装置,测定了隔壁的贯穿细孔径分布。根据该贯穿细孔径分布,算出贯穿细孔径为 $4\mu\text{m}$ 以上且 $9\mu\text{m}$ 以下的细孔的体积比例(有效贯穿孔比例)。另外,求得与上述贯穿细孔径分布中最高峰的最大值相当的细孔径作为隔壁贯穿孔的峰值细孔径。具体的测定条件如下所述。

[0139] 使用装置:彼尔姆气孔计、美国Porous Materials Inc.制、型号“CFP-1100A”

[0140] 使用试剂:Galwick试剂、美国Porous Materials Inc.制

[0141] 流通气体:空气

[0142] 具体的操作:将测定对象的排气净化催化剂装置切取为约1cm见方,进行堵塞从而使流通气体仅能够通过隔壁。将该试料浸渗于Galwick试剂的液体中,进行真空脱气,抽空试料中的空气。其后,将试料安置在测定装置上,一边改变压力一边使气体流通,监测不同压力下的气体流量。在此,低压下气体能够流通的贯穿孔的径大,高压下能够流通的贯穿孔的径小。

[0143] 将在此测定出的蜂窝基材的隔壁的贯穿细孔径分布示于图4(a)。

[0144] (3-4) 压力损失的测定

[0145] 对上述制作出的排气净化催化剂装置,以7,000L/分钟的流速从排气流动的上游侧流入空气,测定通过了隔壁的空气从下游侧排出时的压力损失,作为PM沉积前的压力损失值。

[0146] 将上述制作出的排气净化催化剂装置安装于排气量为3,000cc的柴油机的排气系统中,在2,000rpm且60Nm的条件下运行2小时。其后,回收催化剂装置,与上述同样地进行压力损失的测定,将得到的结果作为PM沉积后的压力损失值。

[0147] <实施例2~4、以及比较例2和3>

[0148] 造孔剂的使用量如表1所示,变更羟乙基纤维素的添加量,由此适当变更粘度,除此以外与实施例1同样地调制了涂敷用浆料。使用该浆料,将从排气流动的上游侧起的涂覆长度设为如表1所示,除此以外与实施例1同样地制作排气净化催化剂装置,进行了评价。结果归纳示于表2和表3。另外,将评价时测定出的、由彼尔姆气孔计得到的隔壁的贯穿细孔径分布和由压汞仪得到的细孔径分布示于图4(b)~(d)以及图5(b)和(c)。

[0149] 推定实施例2~4中得到的排气净化催化剂装置具有如图2(c)所示的截面结构,认为比较例2和3中得到的排气净化催化剂装置具有如图2(b)所示的截面结构。

[0150] <比较例1>

[0151] (1) 涂敷用浆料的调制

[0152] 没有使用造孔剂,除此以外与实施例1同样地调制了涂敷用浆料。

[0153] (2) 排气净化催化剂装置的制作

[0154] 在与实施例1相同的基材涂覆上述涂敷用浆料之后,在500℃进行1小时烧成,从基材表面起沿着深度方向形成被覆层,由此制作了排气净化催化剂装置。认为本比较例1中得到的排气净化催化剂装置具有如图2(a)所示的截面结构。

[0155] (3) 排气净化催化剂装置的评价

[0156] 对于上述排气净化催化剂装置,与实施例1同样地评价。结果归纳示于表2和表3。另外,将评价时测定出的、由彼尔姆气孔计得到的隔壁的贯穿细孔径分布和由压汞仪得到的细孔径分布示于图5(a)。

[0157] <比较例4>

[0158] (1) 涂敷用浆料的调制

[0159] 将Pt-Pd/Al粉末的使用量设为200g,进而变更浆料的粘度,除此以外与实施例2同样地调制了涂敷用浆料。

[0160] (2) 排气净化触装置的制作

[0161] 在与实施例1相同的基材涂覆上述涂敷用浆料之后,在500℃进行1小时烧成,从基材表面起沿着深度方向形成被覆层,由此制作了排气净化催化剂装置。

[0162] (3) 排气净化催化剂装置的评价

[0163] 对于上述排气净化催化剂装置,与实施例1同样地评价。结果归纳示于表2和表3。另外,将评价时测定出的、由彼尔姆气孔计得到隔壁的贯穿细孔径分布和由压汞仪得到的细孔径分布示于图5(d)。

[0164] <实施例5>

[0165] 作为基材,使用了直径160mm、长度135mm的圆筒状的SiC制蜂窝结构体(柴油机微粒捕集过滤器、平均细孔径10.5μm(标称值)、气孔率41体积%(标称值)),除此以外与实施例1同样地制作排气净化催化剂装置并进行了评价。结果归纳示于表2和表3。

[0166] 将对于在此使用了的基材测定出的、由彼尔姆气孔计得到的隔壁的贯穿细孔径分布和由压汞仪得到的细孔径分布示于图6。另外,将对于得到的排气净化催化剂装置测定出的、由彼尔姆气孔计得到的隔壁的贯穿细孔径分布和由压汞仪得到的细孔径分布示于图7(a)。

[0167] <实施例6和7>

[0168] 使造孔剂的平均粒径和使用量分别如表1所示,除此以外与实施例1同样地调制了涂敷用浆料。除了使用该浆料以外与实施例5同样地制作排气净化催化剂装置并进行了评价。结果归纳示于表2和表3。另外,将评价时测定出的、由彼尔姆气孔计得到的隔壁的贯穿细孔径分布和由压汞仪得到的细孔径分布示于图7(b)和(c)。

[0169] <比较例5>

[0170] (1) 涂敷用浆料的调制

[0171] 除了没有使用造孔剂以外,与比较例4同样地调制了涂敷用浆料。

[0172] (2) 排气净化催化剂装置的制作

[0173] 对与实施例5相同的基材填充上述涂敷用浆料,采用吹气吹去其余的浆料之后,在500℃进行1小时烧成,从基材表面起沿着深度方向形成被覆层,由此制作了排气净化催化剂装置。

[0174] (3) 排气净化催化剂装置的评价

[0175] 对于上述排气净化催化剂装置,与实施例1同样地评价。结果归纳示于表2和表3。另外,将评价时测定出的、由彼尔姆气孔计得到的隔壁的贯穿细孔径分布和由压汞仪得到的细孔径分布示于图8(a)。

[0176] <比较例6>

[0177] (1) 涂敷用浆料的调制

[0178] 将平均径3 $\mu\text{m}$ 、平均长度105 $\mu\text{m}$ 的硅酸铝纤维90g、硅溶胶粘合剂10g和纯水450g进行混合,再添加羟乙基纤维素调整粘度,由此得到了涂敷用浆料。

[0179] (2) 排气净化催化剂装置的制作

[0180] 在与实施例5相同的基材的隔壁上遍及基材长度的100%地涂覆上述涂敷用浆料之后,在500℃进行1小时烧成,在基材表面上形成被覆层,由此制作了排气净化催化剂装置。

[0181] (3) 排气净化催化剂装置的评价

[0182] 对于上述排气净化催化剂装置,与实施例1同样地评价。结果归纳示于表2和表3。另外,将评价时测定出的、由彼尔姆气孔计得到的隔壁的贯穿细孔径分布和由压汞仪得到的细孔径分布示于图8(b)。

[0183] <实施例8>

[0184] (1) 涂敷用浆料的调制

[0185] 将CHA型沸石(Si:Al=6.5:1(摩尔比))浸渗于硫酸铜(II)水溶液中之后进行干燥,得到了按与沸石质量相对的金属铜换算的质量比例计担载有3.5质量%的硫酸铜(II)的CuCHA粉末。将100g该CuCHA粉末与50g氧化铈·氧化锆复合氧化物粉末混合之后,进行研磨从而将平均粒径调制为1 $\mu\text{m}$ ,得到了混合粉末。向150g该混合粉末加入10g氧化铝溶胶粘合剂和300g纯水并混合,形成浆料。

[0186] 向上述浆料添加作为造孔剂的苯乙烯·丙烯酸系树脂粒子,进一步调整粘度,由此得到了涂敷用浆料。在此使用的苯乙烯·丙烯酸系树脂粒子的平均粒径为100nm,苯乙烯·丙烯酸系树脂粒子的使用比例相对于得到的涂敷用浆料中的总固体成分设为10质量%。

[0187] (2) 排气净化催化剂装置的制作

[0188] 作为基材,使用了直径160mm、长度135mm的圆筒状的SiC制蜂窝结构体(柴油机微粒捕集过滤器、平均细孔径20 $\mu\text{m}$ (标称值)、气孔率60体积%(标称值))。使用该基材和上述涂敷用浆料,将涂覆长度设为从排气流动的上游侧起直到基材长度的80%为止,除此以外与实施例1同样地制作了排气净化催化剂装置。

[0189] (3) 排气净化催化剂装置的评价

[0190] 对于上述排气净化催化剂装置,与实施例1同样地评价。结果归纳示于表2和表3。

另外,将评价时测定出的、由彼尔姆气孔计得到的隔壁的贯穿细孔径分布和由压汞仪得到的细孔径分布示于图9。

[0191] 表1

	基材		被覆层的形成			
	细孔径 (标称值)	气孔率 (标称值)	涂敷浆料		被覆宽度 (从上游侧起)	被覆量 (上游侧)
			造孔剂			
			平均粒径	使用比		
实施例 1	12 $\mu\text{m}$	42体积%	100nm	30重量%	90%	7.9g/L
实施例 2	12 $\mu\text{m}$	42体积%	100nm	20重量%	90%	7.9g/L
实施例 3	12 $\mu\text{m}$	42体积%	100nm	30重量%	70%	7.9g/L
实施例 4	12 $\mu\text{m}$	42体积%	100nm	30重量%	90%	10g/L
[0192] 比较例 1	12 $\mu\text{m}$	42体积%	-	0	100%	15g/L
比较例 2	12 $\mu\text{m}$	42体积%	-	0	90%	7.9g/L
比较例 3	12 $\mu\text{m}$	42体积%	-	0	90%	20g/L
比较例 4	12 $\mu\text{m}$	42体积%	100nm	20重量%	90%	20g/L
实施例 5	10.5 $\mu\text{m}$	41体积%	100nm	30重量%	90%	7.9g/L
实施例 6	10.5 $\mu\text{m}$	41体积%	30nm	30重量%	90%	7.9g/L
实施例 7	10.5 $\mu\text{m}$	41体积%	300nm	15重量%	90%	7.9g/L
比较例 5	10.5 $\mu\text{m}$	41体积%	-	0	100%	20g/L
比较例 6	10.5 $\mu\text{m}$	41体积%	-	0	100%	20g/L
实施例 8	20 $\mu\text{m}$	60体积%	100nm	30重量%	80%	7.9g/L

[0193] 表2

[0194]

	被覆层的存在范围 (从入口侧单元表面起的存在深度)	催化剂装置			
		峰值细孔径			有效 贯穿孔 比例
		压汞仪	彼尔姆气孔计	差	
基材	-	12.0 $\mu\text{m}$	9.52 $\mu\text{m}$	2.48 $\mu\text{m}$	14体积%
实施例 1	8%	11.8 $\mu\text{m}$	7.61 $\mu\text{m}$	4.19 $\mu\text{m}$	96体积%
实施例 2	10%	12.0 $\mu\text{m}$	6.94 $\mu\text{m}$	5.06 $\mu\text{m}$	95体积%
实施例 3	20%	11.1 $\mu\text{m}$	7.63 $\mu\text{m}$	3.47 $\mu\text{m}$	95体积%
实施例 4	30%	11.8 $\mu\text{m}$	5.67 $\mu\text{m}$	6.13 $\mu\text{m}$	84体积%
比较例 1	100%	11.1 $\mu\text{m}$	9.06 $\mu\text{m}$	2.04 $\mu\text{m}$	8体积%
比较例 2	10%	11.4 $\mu\text{m}$	4.79 $\mu\text{m}$	6.61 $\mu\text{m}$	35体积%
比较例 3	22%	9.7 $\mu\text{m}$	3.77 $\mu\text{m}$	5.93 $\mu\text{m}$	46体积%
比较例 4	30%	11.8 $\mu\text{m}$	7.98 $\mu\text{m}$	3.82 $\mu\text{m}$	75体积%
基材	-	10.1 $\mu\text{m}$	6.41 $\mu\text{m}$	3.72 $\mu\text{m}$	100体积%
实施例 5	10%	10.8 $\mu\text{m}$	5.68 $\mu\text{m}$	5.12 $\mu\text{m}$	98体积%
实施例 6	10%	10.5 $\mu\text{m}$	6.24 $\mu\text{m}$	4.26 $\mu\text{m}$	96体积%
实施例 7	10%	11.6 $\mu\text{m}$	4.67 $\mu\text{m}$	6.93 $\mu\text{m}$	91体积%
比较例 5	100%	8.7 $\mu\text{m}$	6.41 $\mu\text{m}$	2.29 $\mu\text{m}$	90体积%
比较例 6	0% (基材的表面上)	11 $\mu\text{m}$	9.76 $\mu\text{m}$	1.24 $\mu\text{m}$	20体积%
实施例 8	20%	16 $\mu\text{m}$	5.24 $\mu\text{m}$	10.76 $\mu\text{m}$	90体积%

[0195] 表3

[0196]

	压力损失		
	PM 沉积前	PM 沉积后	差
实施例 1	0.13kPa	3.90kPa	3.77kPa
实施例 2	0.13kPa	3.90kPa	3.77kPa
实施例 3	0.12kPa	3.69kPa	3.57kPa
实施例 4	0.12kPa	3.72kPa	3.60kPa
比较例 1	0.16kPa	4.80kPa	4.64kPa
比较例 2	0.15kPa	4.50kPa	4.35kPa
比较例 3	0.23kPa	6.75kPa	6.52kPa
比较例 4	0.17kPa	5.01kPa	4.84kPa
实施例 5	0.12kPa	3.57kPa	3.45kPa
实施例 6	0.13kPa	3.84kPa	3.71kPa
实施例 7	0.13kPa	3.81kPa	3.68kPa
比较例 5	0.15kPa	4.56kPa	4.41kPa
比较例 6	0.17kPa	5.10kPa	4.93kPa
实施例 8	0.13kPa	3.99kPa	3.86kPa

[0197] &lt;反射电子像&gt;

[0198] 将实施例1和实施例4中分别制作出的排气净化催化剂装置的反射电子像示于图10(a)和(b)。在这些图中,看起来发灰的部分是基材,白色部分是被覆层。

[0199] 附图标记说明

[0200] 1 PM

[0201] 10 蜂窝基材

[0202] 11、12 密封部

[0203] 20 入口侧被覆层

[0204] 30 单元

[0205] 31 入口侧单元

[0206] 32 出口侧单元

[0207] 50 排气流动

[0208] 100 排气净化催化剂装置。

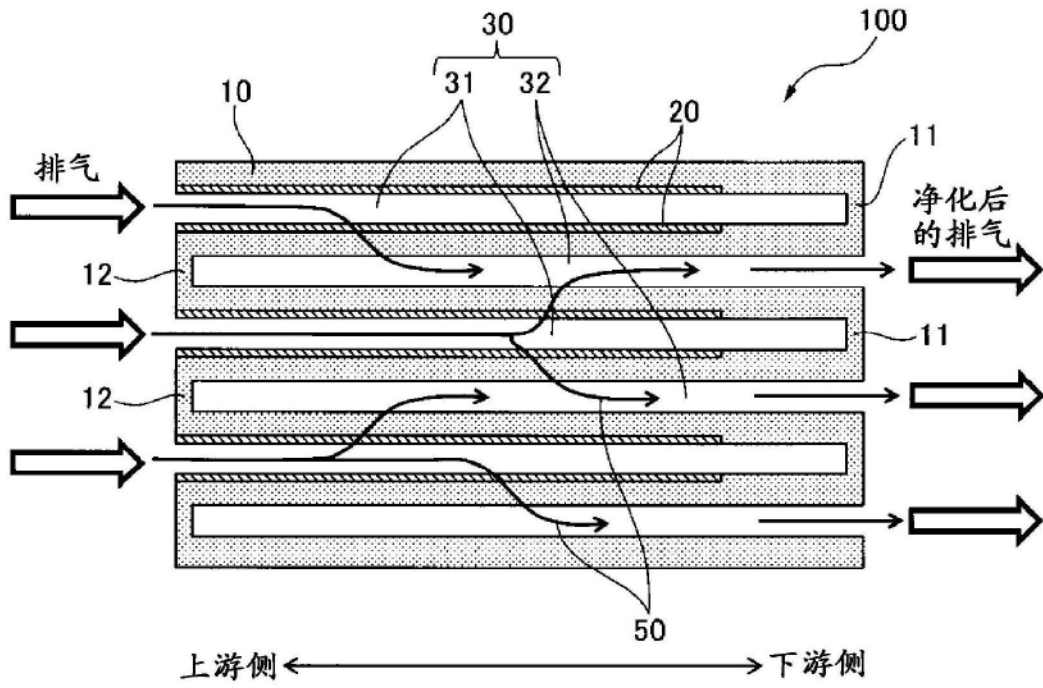


图1

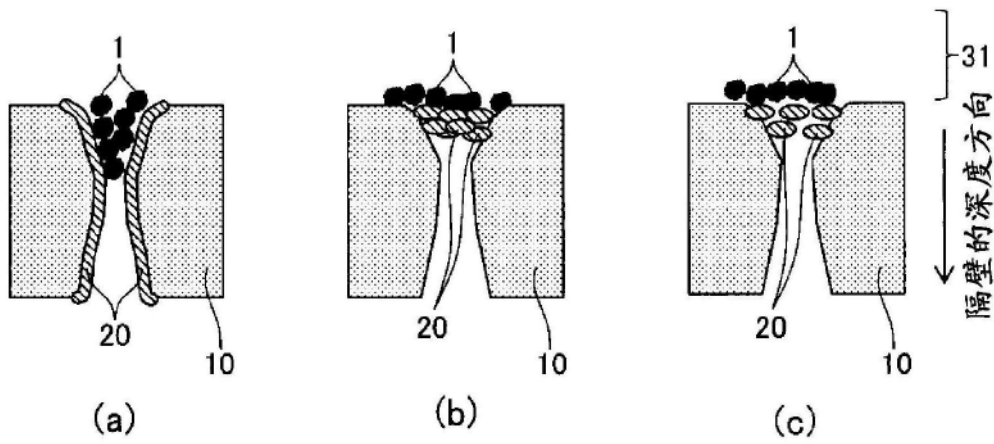


图2

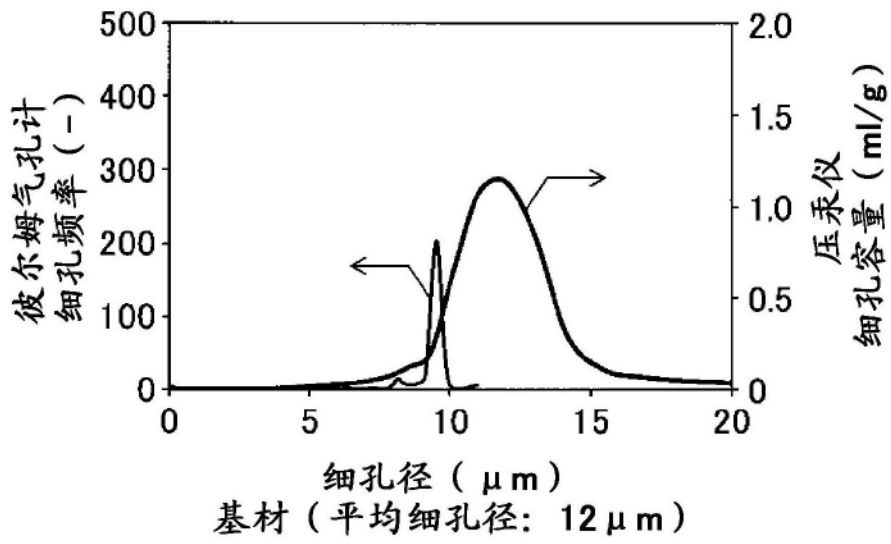


图3

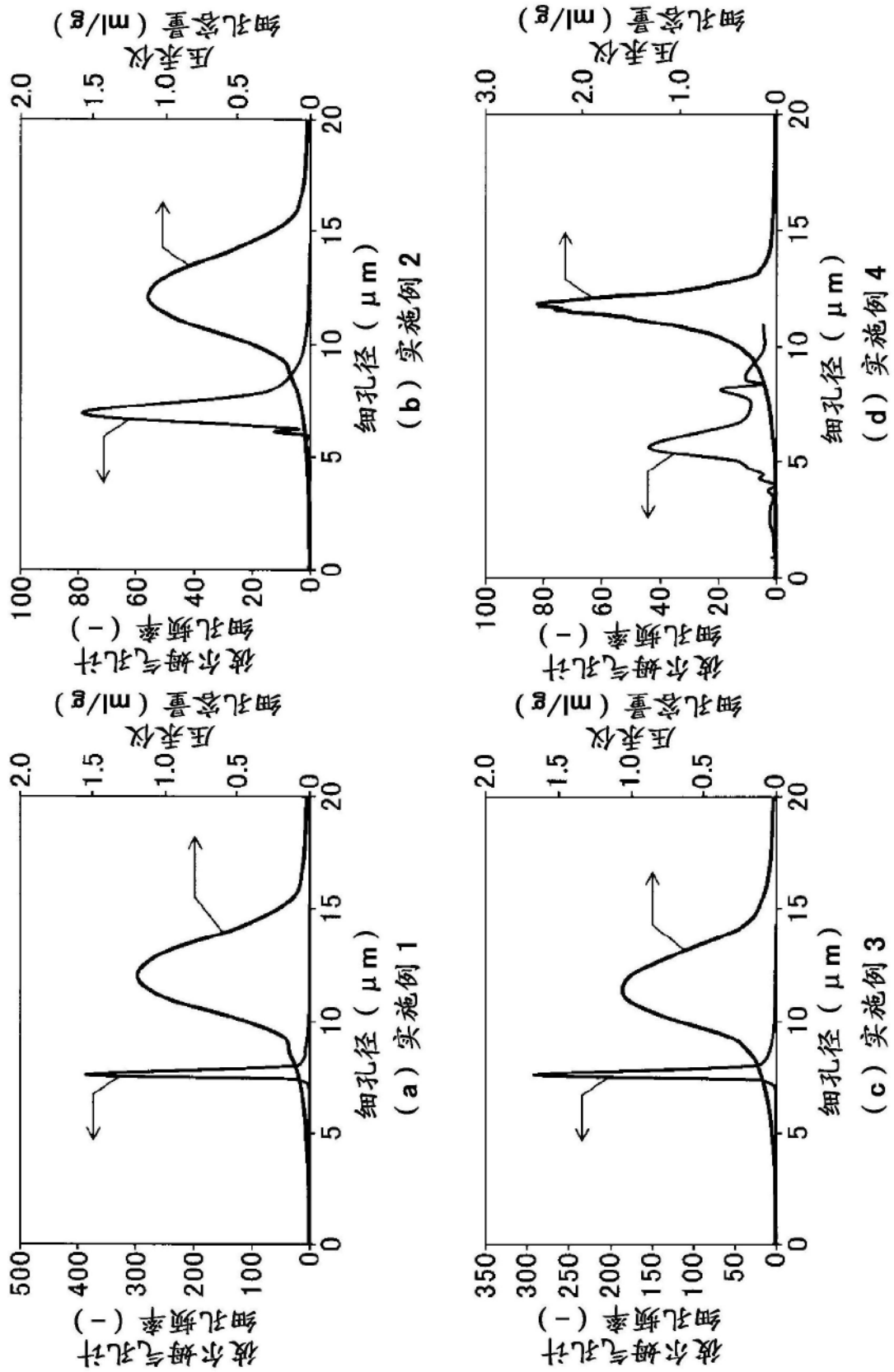


图4

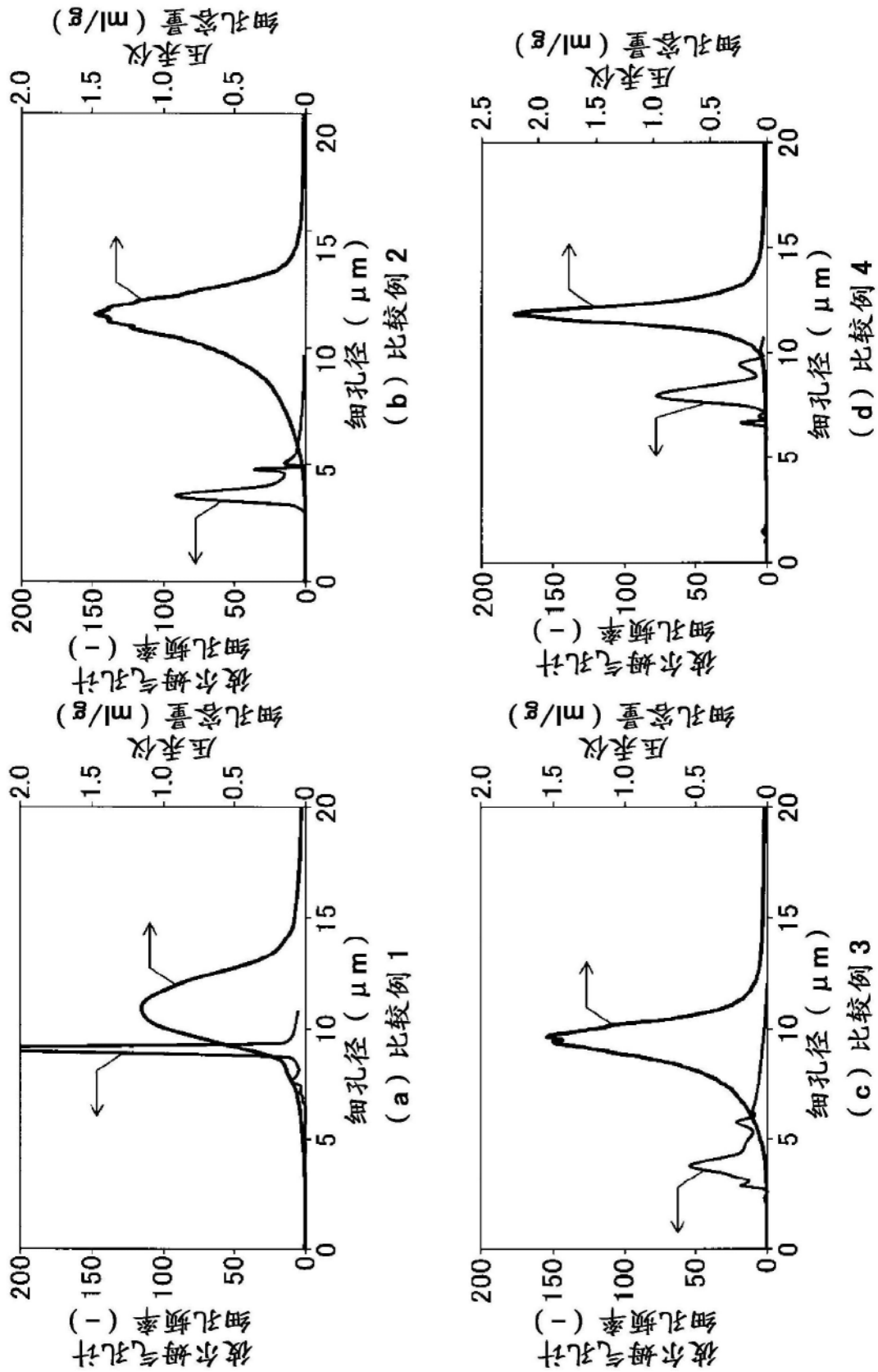


图5

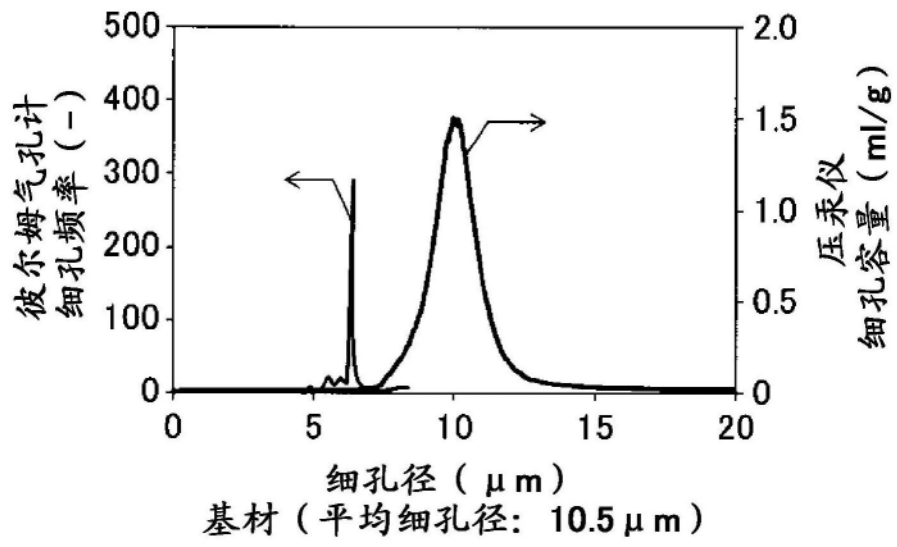
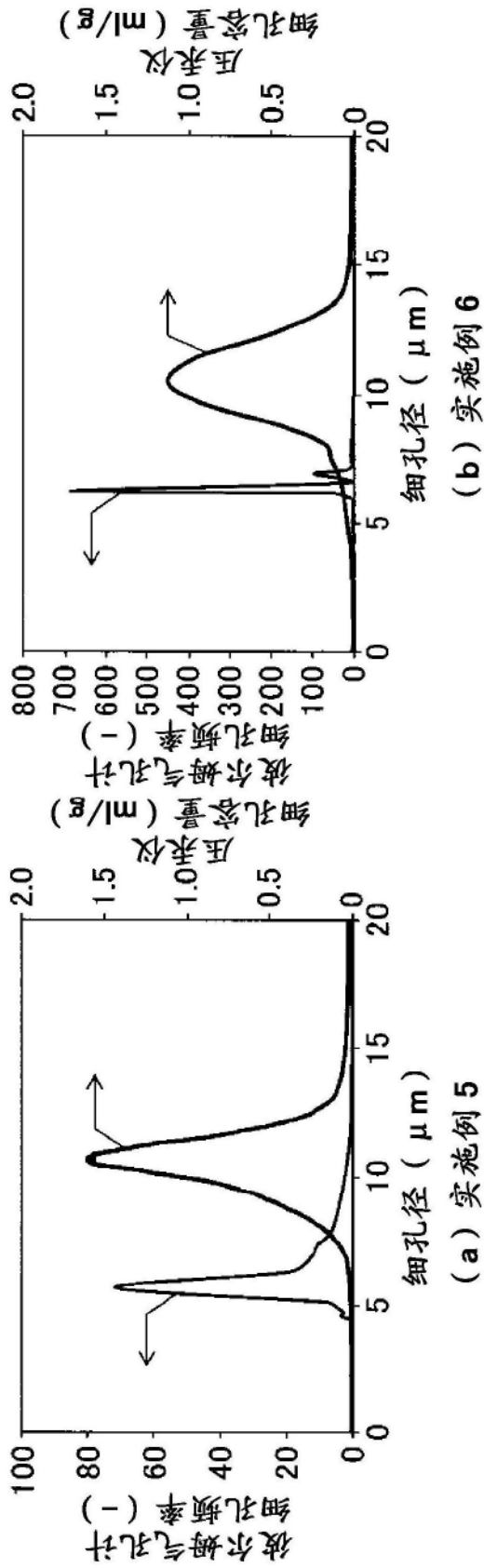
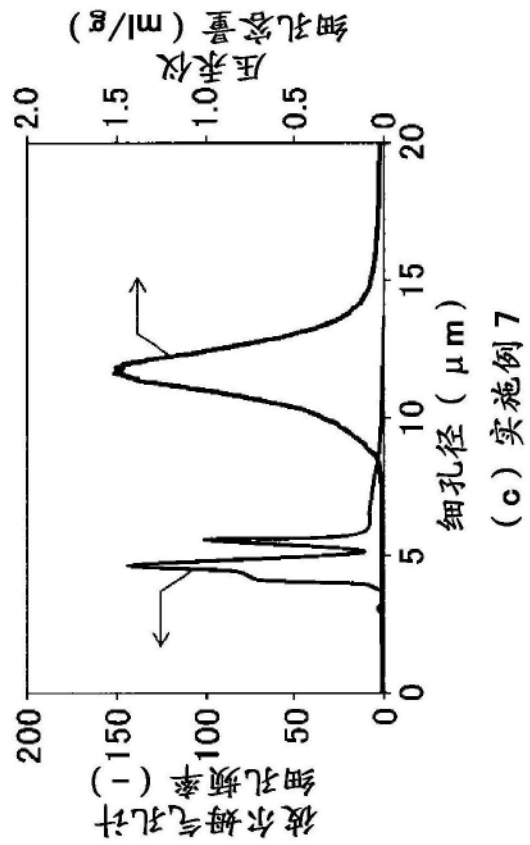


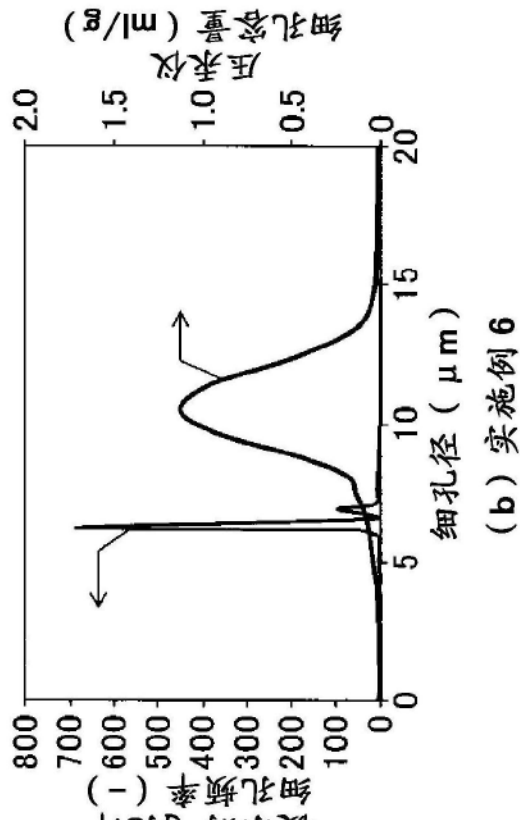
图6



(a) 实施例 5



(c) 实施例 7



(b) 实施例 6

图7

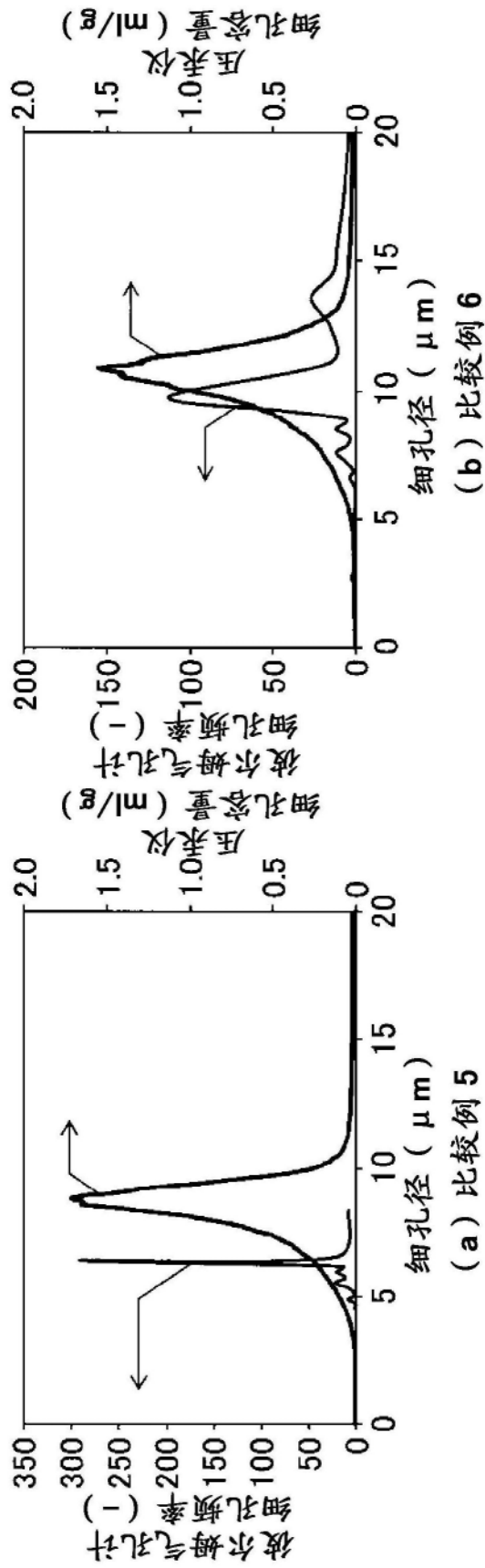
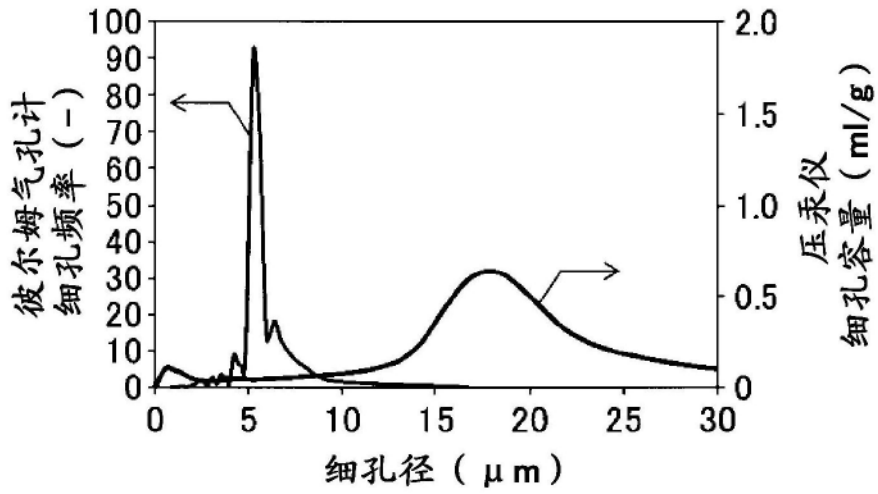
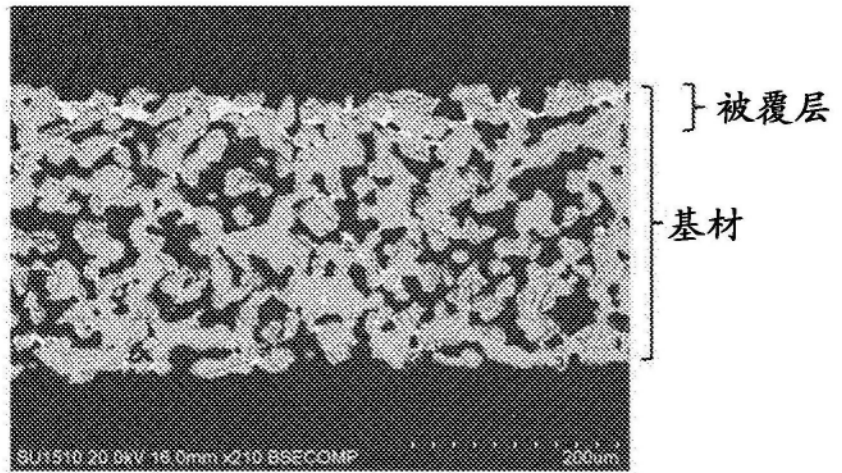


图8

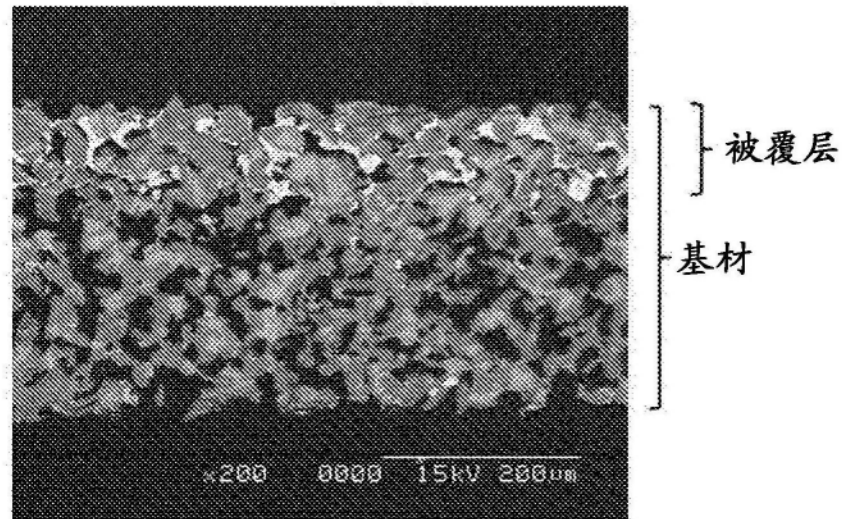


实施例 8

图9



(a) 实施例 1



(b) 实施例 4

图10