

(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
2020年7月30日(30.07.2020)



(10) 国際公開番号

WO 2020/153309 A1

(51) 国際特許分類:

B01J 35/04 (2006.01) *F01N 3/10* (2006.01)

B01D 53/94 (2006.01) *F01N 3/28* (2006.01)

F01N 3/08 (2006.01) *B01J 23/63* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2020/001762

(22) 国際出願日: 2020年1月20日(20.01.2020)

(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 2019-008182 2019年1月22日(22.01.2019) JP

(71) 出願人: 三井金属鉱業株式会社
(**MINITSUI MINING & SMELTING CO.,LTD.**)

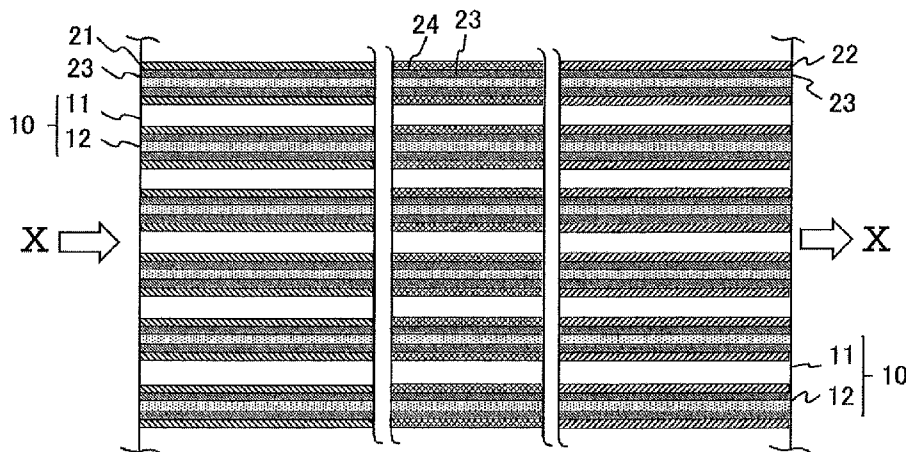
[JP/JP]; 〒1418584 東京都品川区大崎1丁目11-1 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 森田 格(**MORITA Itaru**); 〒3620025 埼玉県上尾市上尾下1013-1 三井金属鉱業株式会社内 Saitama (JP). 倉持 悟(**KURAMOCHI Satoru**); 〒3620025 埼玉県上尾市上尾下1013-1 三井金属鉱業株式会社内 Saitama (JP). 古川 孝裕(**KOGAWA Takahiro**); 〒3620025 埼玉県上尾市上尾下1013-1 三井金属鉱業株式会社内 Saitama (JP). 若林 誉(**WAKABAYASHI Takashi**); 〒3620025 埼玉県上尾市上尾下1013-1 三井金属鉱業株式会社内 Saitama (JP).

(54) **Title:** CATALYST FOR PURIFYING EXHAUST GAS

(54) 発明の名称: 排ガス浄化用触媒

[図2]



(57) **Abstract:** Provided is a catalyst for purifying an exhaust gas, the catalyst being capable of further enhancing NOx purification performance. This catalyst for purifying an exhaust gas has: a substrate; a NOx storage layer provided on the substrate; an oxidation catalyst layer provided on the upstream side in the exhaust gas flow direction, on the NOx storage layer; and a reduction catalyst layer provided on the downstream side in the exhaust gas flow direction, on the NOx storage layer, wherein the NOx storage layer contains an oxidation catalyst composed of Pd, or Pd and Pt, and a NOx storage material containing at least one element selected from the group consisting of alkali metals, alkaline earth metals and rare earth elements, the oxidation catalyst layer contains an oxidation catalyst composed of Pd, or Pd and Pt, the reduction catalyst layer contains a reduction catalyst composed of Rh, and the total content (mol%) of Pt and Pd with respect to the total content (100 mol%) of metal elements in the oxidation catalyst layer is greater than the total content (mol%) of Pt and Pd with respect to the total content (100 mol%) of metal elements in the NOx storage layer.

(74) 代理人:特許業務法人竹内・市澤国際特許事務所(TAKEUCHI, ICHIZAWA & ASSOCIATES);
〒1070052 東京都港区赤坂2丁目19番8号
赤坂2丁目アネックス6階 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, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, 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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, 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))

(57) 要約: NOx 浄化性能をより高めることができる排ガス浄化用触媒を提供する。基材と、基材上に設けられる、NOx 吸蔵層と、NOx 吸蔵層上のうち排ガス流通方向の上流側に設けられる、酸化触媒層と、NOx 吸蔵層上のうち排ガス流通方向の下流側に設けられる、還元触媒層と、を有し、NOx 吸蔵層は、Pd 又は Pd と Pt からなる酸化触媒と、アルカリ金属、アルカリ土類金属、及び希土類元素からなる群から選ばれる、少なくとも1種の元素を含むNOx 吸蔵材と、を含有し、酸化触媒層は、Pt 又は Pt と Pd からなる酸化触媒を含有し、還元触媒層は、Rh からなる還元触媒を含有し、酸化触媒層における金属元素の含有率の合計(100mol%)に対するPt と Pd の含有率の合計(mol%)が、NOx 吸蔵層における金属元素の含有率の合計(100mol%)に対するPt と Pd の含有率の合計(mol%)よりも大きい、排ガス浄化用触媒である。

明 細 書

発明の名称：排ガス浄化用触媒

技術分野

[0001] 本発明は、自動車等の内燃機関から排出される排ガスを浄化するために用いることができる排ガス浄化用触媒に関する。

背景技術

[0002] ガソリンを燃料とする自動車等の内燃機関の排ガス中には、未燃燃料による炭化水素（HC）、不完全燃焼による一酸化炭素（CO）、過度の燃焼温度による窒素酸化物（NO_x）等の有害成分が含まれている。このような内燃機関からの排ガスを処理するために、触媒（以下、「排ガス浄化用触媒」と称する。）が用いられている。このような排ガス浄化用触媒は、例えば炭化水素（HC）は酸化して水と二酸化炭素に転化させ、一酸化炭素（CO）は酸化して二酸化炭素に転化させ、窒素酸化物（NO_x）は還元して窒素に転化させて浄化する。このような排ガス浄化用触媒は、排気パイプのエンジンとマフラーの中間位置にコンバーターの形で取り付けられている。

[0003] 排ガス浄化用触媒として、例えばディーゼルエンジン、燃料消費率の低い希薄燃焼式（リーンバーン）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ために、NO_x吸蔵還元触媒が実用化されている。NO_x吸蔵還元触媒は、NO_xを酸化する酸化触媒機能と、酸化されたNO_xを吸蔵するNO_x吸蔵機能と、吸蔵されたNO_xをN₂に還元する還元触媒機能とを有する。

[0004] NO_x吸蔵還元触媒は、リーン状態（酸素過剰雰囲気）で、リーンバーンエンジン等の内燃機関から放出された排ガス中のNO_xを、酸化触媒によってNO₂又はNO₃に酸化し、酸化したNO₂又はNO₃をNO_x吸蔵材に吸蔵する。そして、ストイキーリッチ状態（理論空燃比の当量点又は燃料過剰雰囲気）で、NO_x吸蔵材に吸蔵したNO_xを放出し、放出したNO_xを還元触媒によって、無害なN₂まで還元する。

[0005] 酸素過剰雰囲気でも燃焼するディーゼルエンジンやリーンバーンエンジン等の内燃機関が燃費向上のために見直されていることに伴い、それらエンジンの排ガス浄化装置に用いられる NO_x 吸蔵還元触媒には NO_x 浄化性能を高めることが求められている。例えば特許文献1には、基材と、前記基材に担持された触媒担持層と、前記触媒担持層に担持されたPt、Pd、Rh及び NO_x 吸蔵材とを有する排ガス浄化用触媒であって、Pt及びPdが排ガス流通方向の上流側で高濃度に担持され、Rhが排ガス流通方向の下流側で高濃度に担持されている排ガス浄化用触媒が開示されている。

[0006] 特許文献2には、第1担体とPtとを含む第1触媒粉末と、第2担体とRhとを含む第2触媒粉末と、第3担体とPdと NO_x 吸蔵材とを含む第3触媒粉末と、を備えた排ガス浄化用触媒が開示されている。特許文献2には、基材に上層（表層）として第1触媒粉末からなる触媒層（I）と、中間層として第3触媒層からなる触媒層（III）と、下層（基材側）として第2触媒粉末からなる触媒層（II）を備えた3層構造の排ガス浄化用触媒も開示されている。また、特許文献2には、第1触媒粉末が担持された第1触媒基材からなる第1触媒部と、第2触媒粉末が担持された第2触媒基材からなる第2触媒部と、第3触媒粉末が担持された第3触媒基材からなる第3触媒部とが、排ガス流路の上流側から第1触媒部、第3触媒部、第2触媒部の順に配置された排ガス浄化用触媒も開示されている。さらに、特許文献2には、第1触媒粉末からなる第1触媒層と、第2触媒粉末及び第3触媒粉末からなる第2触媒層とを備え、基材の上層側に第1触媒層が配置され、下層側に第2触媒層が配置され、排ガスが第1触媒層に接触した後に、第2触媒層に接触するように配置された排ガス浄化用触媒も開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：特開2006-231204号公報

特許文献2：特開2010-46656号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] しかしながら、特許文献 1 に開示されている排ガス浄化用触媒は、一つの触媒層中に R h と N O x 吸蔵材が混在しているため、塩基性である N O x 吸蔵材により、R h の触媒活性が低下し、排ガス浄化性能が十分ではないという問題がある。

また、特許文献 2 に開示されている排ガス浄化用触媒も、塩基性である N O x 吸蔵材と R h が混在しているため、R h の触媒活性が低下する問題がある。

さらに、特許文献 2 に開示されている三層構造の排ガス浄化用触媒では、N O x の浄化性能の改善が十分ではないという問題もある。

[0009] このように、特許文献 1 及び 2 に開示されている排ガス浄化用触媒は、N O x の浄化性能の改善が十分ではないという問題がある。

[0010] そこで本発明は、N O x 浄化性能をより高めることができる排ガス浄化用触媒を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0011] 本発明は、
基材と、
基材上に設けられる、N O x 吸蔵層と、
N O x 吸蔵層上のうち排ガス流通方向の上流側に設けられる、酸化触媒層と、
N O x 吸蔵層上のうち排ガス流通方向の下流側に設けられる、還元触媒層と、
を有し、

N O x 吸蔵層は、P d 又は P d と P t からなる酸化触媒と、アルカリ金属、アルカリ土類金属、及び希土類元素からなる群から選ばれる、少なくとも 1 種の元素を含む N O x 吸蔵材と、を含有し、

酸化触媒層は、P t 又は P t と P d から選ばれる少なくとも 1 種の酸化触媒を含有し、

還元触媒層は、R hからなる還元触媒を含有し、

酸化触媒層における金属元素の含有率の合計（100mol%）に対するPtとPdの含有率の合計（mol%）が、NO_x吸蔵層における金属元素の含有率の合計（100mol%）に対するPtとPdの含有率の合計（mol%）よりも大きい、排ガス浄化用触媒を提案する。

発明の効果

[0012] 本発明が提案する排ガス浄化用触媒は、基材上にNO_x吸蔵層を設け、NO_x吸蔵層上の排ガス流通方向の上流側に酸化触媒層を設け、さらにNO_x吸蔵層上の排ガス流通方向の下流側に還元触媒層を設け、NO_x吸蔵層、酸化触媒層、還元触媒層をそれぞれ3つの領域に分けて配置することによって、NO_xの浄化性能をより高めることができる、排ガス浄化用触媒を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0013] [図1]図1は、一実施形態に係る排ガス浄化用触媒の概略斜視図である。

[図2]図2は、基材の軸方向（排ガス流通方向と同一方向）に平行な方向に切断した状態の一部断面図である。

[図3]図3は、排ガス浄化用触媒を排ガス流通方向と垂直な方向（厚み方向）に切断して試験片を作製する状態を示す概略図である。

[図4A]図4Aは、排ガス浄化用触媒の試験片の一部の概略斜視図である。

[図4B]図4Bは、排ガス浄化用触媒の試験片の切断面の一部の拡大図である。

[図4C]図4Cは、排ガス浄化用触媒の試験片の切断面の一つのセルの拡大図である。

発明を実施するための形態

[0014] 次に、実施の形態例に基づいて本発明を説明する。但し、本発明が次に説明する実施形態に限定されるものではない。

[0015] 本発明の実施形態の一例は、基材と、基材上に設けられるNO_x吸蔵層と、NO_x吸蔵層上の排ガス流通方向の上流側に設けられる、酸化触媒層と、

NO_x吸蔵層上の排ガス流通方向の下流側に設けられる、還元触媒層とを有し、NO_x吸蔵層は、Pd又はPdとPtからなる酸化触媒と、アルカリ金属、アルカリ土類金属、及び希土類元素のうち少なくとも1種以上を含むNO_x吸蔵材と、を含有し、酸化触媒層は、Pt又はPtとPdからなる酸化触媒を含有し、還元触媒層は、Rhからなる還元触媒を含有し、酸化触媒層における金属元素の含有率の合計（100mol%）に対するPtとPdの含有率の合計（mol%）が、NO_x吸蔵層における金属元素の含有率の合計（100mol%）に対するPtとPdの含有率の合計（mol%）よりも大きい、排ガス浄化用触媒である。

本明細書において、酸化触媒層における金属元素の含有率の合計（100mol%）に対するPtとPdの含有率の合計（mol%）を、「酸化触媒層におけるPtとPdの含有率の合計（mol%）」とも称する。また、NO_x吸蔵層における金属元素の含有率の合計（100mol%）に対するPtとPdの含有率の合計（mol%）を、「NO_x吸蔵層におけるPtとPdの含有率の合計（mol%）」とも称する。

また、本明細書において、NO_xがNO_x吸蔵材に吸蔵される態様には、NO_xが物理的にNO_x吸蔵材に吸着される態様と、NO_xが化学的にNO_x吸蔵材に吸着される態様、すなわち、NO_xがNO_x吸蔵材と化学的に反応して、NO_x吸蔵材に吸収される態様との両方が含まれる。

[0016] 排ガス浄化用触媒は、NO_x吸蔵層、酸化触媒層、還元触媒層をそれぞれの3つの領域に分けて配置した。排ガス浄化用触媒は、排ガス流通方向の上流側では、基材上に、下層となるNO_x吸蔵層と、上層となる酸化触媒層を積層した2層構造であり、排ガス流通方向の下流側では、基材上に、下層となるNO_x吸蔵層と、上層となる還元触媒層とを積層した2層構造である。

[0017] 排ガス浄化用触媒は、酸化触媒層におけるPtとPdの含有率の合計（mol%）は、NO_x吸蔵層におけるPtとPdの含有率の合計（mol%）よりも大きいため、リーン状態（酸素過剰雰囲気）では、排ガス流通方向の上流側に設けられた酸化触媒層中のPtによって、排ガス中のNO_xが速や

かに NO_2 又は NO_3 に酸化される。 NO_x 吸蔵層は酸化触媒層の下流側及び下層側に配置されているため、酸化された NO_2 又は NO_3 を NO_x 吸蔵層に速やかに移動させ、 NO_x 吸蔵層中のPdによって、 NO_x 吸蔵材に NO_2 又は NO_3 が物理的又は化学的に吸着される。なお、排ガス中の NO_x は、酸化触媒層にて酸化されることなく、 NO_x 吸蔵層に移動し、 NO_x 吸蔵材に物理的又は化学的に吸着されることもある。

[0018] 排ガス浄化用触媒において、ストイキーリッチ状態（理論空燃比の当量点及び燃料過剰雰囲気）では、酸化触媒層は、排ガス中の炭化水素（HC）、一酸化炭素（CO）を排ガス中の酸素を消費してより早く酸化させ、酸化触媒層の下流側及び下層側がより早く還元雰囲気となるため、 NO_x 吸蔵層からの NO_x の脱離を促進させることができる。 NO_x の脱離が促進されると、 NO_x 吸蔵層の下流側及び上層側に配置された還元触媒層に脱離した NO_x をスムーズに移動させることができる。そして、炭化水素（HC）と一酸化炭素（CO）と反応しうる酸素が既に消費された状態で、還元剤である炭化水素（HC）と一酸化炭素（CO）が還元触媒層に到達されるため、還元触媒層に移動した NO_x が N_2 まで速やかに還元される。このため、排ガス浄化用触媒は、排ガス浄化性能を高めることができる。

[0019] 排ガス浄化用触媒において、還元触媒層を、酸化触媒層及び NO_x 吸蔵層と領域を分けて配置したため、Rhを、酸化触媒層及び NO_x 吸蔵層から除くことができる。そのため、 NO_x 吸蔵層に含まれるPd及び酸化触媒層に含みうるPdが、Rhと合金化することなく、触媒活性が維持されるため、排ガス浄化性能を高めることができる。

ここで、酸化触媒層又は NO_x 吸蔵層からRhを除くとは、本発明の効果を奏しない程度に意図的に含まれるRhを酸化触媒層又は NO_x 吸蔵層から除く意味であり、酸化触媒層又は NO_x 吸蔵層中に少量のRhが含まれていてもよい。例えば酸化触媒層又は NO_x 吸蔵層中に含まれるRhの含有率が、酸化触媒層中又は NO_x 吸蔵層中の貴金属の含有率の合計（100mol%）に対して10mol%以下であってもよい。

[0020] 排ガス浄化用触媒において、 NO_x 吸蔵層を、酸化触媒層及び還元触媒層と領域を分けて配置したため、 NO_x 吸蔵材を、酸化触媒層及び還元触媒層から除くことができる。そのため、酸化触媒層に含まれるPt及び還元触媒層に含まれるRhが、塩基性である NO_x 吸蔵材により触媒活性が低下することなく、触媒活性を維持することができるため、排ガス浄化性能を高めることができる。

ここで、酸化触媒層又は還元触媒層から NO_x 吸蔵材を除くとは、本発明の効果を奏しない程度に意図的に含まれる NO_x 吸蔵材を酸化触媒層又は還元触媒層から除く意味であり、酸化触媒層又は還元触媒層中に少量の NO_x 吸蔵材が含まれていてもよい。例えば NO_x 吸蔵材となり得るアルカリ金属とアルカリ土類金属と希土類元素の含有率の合計が、酸化触媒層又は還元触媒層中の金属元素の含有率の合計（100mol%）に対して、10mol%以下であってもよい。なお、当該10mol%には、 NO_x 吸蔵材としてではなく、その他成分（例えば触媒担体や酸素貯蔵材）に含まれるアルカリ金属とアルカリ土類金属と希土類元素を含む。

[0021] 基材

排ガス浄化用触媒は、排ガス浄化用触媒の基材として用いることが可能な公知の基材を用いることができ、ハニカム形状の基材であることが好ましい。

ハニカム形状の基材を含む基材の材料としては、セラミックスや金属が挙げられる。セラミックス製基材の材質としては、耐火性セラミックス材料、例えばコーゼライト、炭化ケイ素、ムライト、シリカーアルミナ、アルミナなどを挙げることができる。金属製基材の材質としては、耐火性金属、例えばステンレス鋼などを挙げることができる。

ハニカム形状の基材を用いる場合、例えば基材内部を流体が流通するように、基材内部に平行で微細な基体流通路、すなわちセルを多数有する基材を使用することができる。このような基材としては、例えば、ウォールフロー型基材、フロースルー型基材等が挙げられる。この際、基材の各セルの内壁

表面に、酸化触媒層、NO_x吸蔵層、還元触媒層の3つに配置領域が分けられた各触媒層を形成することができる。

[0022] NO_x吸蔵層

NO_x吸蔵層は、Pd又はPdとPtからなる酸化触媒と、アルカリ金属、アルカリ土類金属及び希土類元素からなる群から選ばれる少なくとも1種の元素を含むNO_x吸蔵材を含む。なお、Pd又はPtは、金属の形態で含まれていてもよいし、酸化物の形態で含まれていてもよい。

排ガス浄化用触媒において、NO_x吸蔵層は、基材上に設けられ、NO_x吸蔵層、酸化触媒層、還元触媒層の3種の触媒層のうち、排ガス流通方向の上流側に設けられる酸化触媒層と下流側に設けられる還元触媒層の下層となる。

アルカリ金属は、Li、Na、K、及びRbからなる群から選択される少なくとも1種が挙げられる。アルカリ土類金属は、Mg、Ca、Sr、及びBaからなる群から選択される少なくとも1種が挙げられる。希土類元素は、Sc、Y、La、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、及びLuからなる群から選択される少なくとも1種が挙げられる。NO_x吸蔵材は、アルカリ金属、アルカリ土類金属及び希土類元素から選ばれる少なくとも1種の元素を含み、2種以上の元素が含まれていてもよい。

[0023] NO_x吸蔵材は、アルカリ金属、アルカリ土類金属、及び希土類元素から選ばれる少なくとも1種の元素を含む酸化物であってもよい。アルカリ金属、アルカリ土類金属、及び希土類元素から選ばれる少なくとも1種の元素を含む複合酸化物であってもよい。

また、NO_x吸蔵材は、アルカリ金属、アルカリ土類金属及び希土類元素のうちの少なくとも1種の元素を含む酸化物が、例えばアルミナなどの触媒担体に固溶体化して存在している複合酸化物であってもよい。

NO_x吸蔵材は、アルカリ金属、アルカリ土類金属、及び希土類元素から選ばれる少なくとも1種の元素を含む化合物、例えば酢酸塩や炭酸塩などの

化合物であってもよい。

NO_x吸蔵材は、具体的には、セリウム酸化物（例えばセリア（CeO₂））、MgとAlの複合酸化物（例えばマグネシアーアルミナ固溶体（MgO-Al₂O₃））、バリウム化合物（例えば炭酸バリウム（BaCO₃））などが挙げられる。

[0024] NO_x吸蔵層は、NO_x吸蔵層におけるPtとPdの含有率の合計が、NO_x吸蔵層に含まれる貴金属の含有率の合計（100mol%）に対して、90mol%以上であり、アルカリ金属とアルカリ土類金属と希土類元素の含有率の合計が、NO_x吸蔵層に含まれる金属元素の含有率の合計（100mol%）に対して50mol%以上であることが好ましい。

NO_x吸蔵層において、NO_x吸蔵層におけるPtとPdの含有率の合計がNO_x吸蔵層に含まれる貴金属の含有率の合計（100mol%）に対して90mol%以上であると、NO_x吸蔵層に含まれるPdが、PdとPt以外の貴金属として含みうるRhと合金化することなく、触媒活性を維持することができるため、排ガス浄化性能を高めることができる。

また、NO_x吸蔵層において、アルカリ金属とアルカリ土類金属と希土類元素の合計がNO_x吸蔵層に含まれる金属元素の含有率の合計（100mol%）に対して、50mol%以上であると、リーン状態において、酸化触媒層でNO_xが酸化されたNO₂又はNO₃を多くNO_x吸蔵層に吸着することができる。

[0025] NO_x吸蔵層は、NO_x吸蔵層におけるPtとPdの含有率の合計が、NO_x吸蔵層に含まれる貴金属の含有率の合計（100mol%）に対して、より好ましくは92mol%以上、さらに好ましくは95mol%以上、よりさらに好ましくは98mol%以上であり、よりさらに好ましくは100mol%である。さらに、NO_x吸蔵層に含まれる貴金属は、Pdのみであることが好ましい。

NO_x吸蔵層は、NO_x吸蔵層におけるアルカリ金属とアルカリ土類金属と希土類元素の含有率の合計が、NO_x吸蔵層に含まれる金属元素の含有率

の合計（100mol%）に対して、より好ましくは60mol%以上、さらに好ましくは65mol%以上である。

[0026] NO_x吸蔵層に含まれる貴金属の含有率の合計（100mol%）に対するPtとPdの含有率の合計（mol%）は、以下の方法で測定することができる。

排ガス浄化用触媒から試験片を切り出し、試験片を硬化性樹脂に埋没させて、樹脂が硬化した後、排ガス浄化用触媒の厚み方向の断面にあるNO_x吸蔵層を、走査型電子顕微鏡（Scanning Electron Microscope、SEM）とエネルギー分散型X線分析装置（Energy Dispersive X-ray Spectrometry、EDX）を組み合わせたSEM-EDXで分析する。

分析する貴金属は、Pt、Pd、Rh、Ir、Ru、及びOsとする。

分析して得られたPtとPdの含有率の合計を、分析して得られた上記貴金属の含有率の合計で除して100倍した値を、NO_x吸蔵層に含まれる貴金属の含有率の合計（100mol%）に対するPtとPdの含有率の合計（mol%）とする。

[0027] NO_x吸蔵層に含まれる金属元素の合計（100mol%）に対するアルカリ金属とアルカリ土類金属と希土類元素の含有率の合計（mol%）は、以下の方法で測定することができる。

排ガス浄化用触媒から試験片を切り出し、試験片を粉砕処理後、蛍光X線分析法（X-ray Fluorescence Spectrometer、XRF）で金属元素を分析する。

分析により、含有率が多い金属元素を、多い方から20個特定する。なお、試験片に基材が含まれる場合には、この20個の元素の中に基材を構成する元素が含まれていてもよい。

排ガス浄化用触媒から試験片を切り出し、試験片を硬化性樹脂に埋没させて、樹脂が硬化した後、排ガス浄化用触媒の厚み方向の断面にあるNO_x吸蔵層を、SEM-EDXで分析する。

SEM-EDXで分析する金属元素は、上記20個の金属元素とする。

SEM-EDXで分析して得られたアルカリ金属とアルカリ土類金属と希土類元素の含有率の合計を、分析して得られた上記20個の金属元素の含有率の合計で除して100倍した値を、NOx吸蔵層に含まれる金属元素の含有率の合計(100mol%)に対するアルカリ金属とアルカリ土類金属と希土類元素の含有率の合計(mol%)とする。

[0028] また、NOx吸蔵層を構成する各種原料の配合量から、NOx吸蔵層に含まれる貴金属の含有率の合計を100mol%とした場合のPtとPdの含有率の合計を算出することができる。同様に、NOx吸蔵層を構成する各種原料の配合量から、NOx吸蔵層に含まれる金属元素の含有率の合計を100mol%とした場合のアルカリ金属とアルカリ土類金属と希土類元素の含有率の合計を算出することができる。

[0029] NOx吸蔵層において、Ptを含む場合、Ptの含有率(mol%)に対するPdの含有率(mol%)の比率(Pd/Pt)は、好ましくは0.01以上10.0以下であり、より好ましくは7以下であり、さらに好ましくは5以下である。NOx吸蔵層におけるPtの含有率(mol%)に対するPdの含有率(mol%)の比率(Pd/Pt)が、0.01以上10.0以下であると、排ガス流通方向の上流側に配置された酸化触媒層からNOx吸蔵層に移動したNOxを速やかにNOx吸蔵層に吸着することができる。

[0030] NOx吸蔵層におけるPtとPdの含有率の合計は、NOx吸蔵層に含まれる金属元素の含有率の合計(100mol%)に対して、好ましくは0.01mol%以上10mol%以下、より好ましくは0.1mol%以上5mol%以下、さらに好ましくは0.2mol%以上2.5mol%以下である。NOx吸蔵層におけるPtとPdの含有率の合計が、NOx吸蔵層に含まれる金属元素の含有率の合計に対して、0.01mol%以上10mol%以下の範囲であると、排ガス流通方向の上流側に配置された酸化触媒層からNOx吸蔵層に移動したNOxを速やかにNOx吸蔵層に吸着することができる。

[0031] 酸化触媒層

排ガス浄化用触媒において、酸化触媒層は、下層である NO_x 吸蔵層の上層であって、排ガス流通方向の上流側に設けられる。酸化触媒層は、Pt又はPtとPdを含有する。なお、Pd又はPtは、金属の形態で含まれていてもよいし、酸化物の形態で含まれていてもよい。酸化触媒層におけるPtとPdの含有率の合計（mol%）は、 NO_x 吸蔵層におけるPtとPdの含有率の合計（mol%）よりも大きい。

このような酸化触媒層により、リーン状態では、Ptによって、排ガス中の NO_x を速やかに NO_2 又は NO_3 に酸化することができる。ストイキータッチ状態では、酸化触媒層は、排ガス中の炭化水素（HC）、一酸化炭素（CO）を排ガス中の酸素を消費してより早く酸化させ、酸化触媒層の下流側及び下層側を炭化水素（HC）と一酸化炭素（CO）と反応しうる酸素が既に消費された状態にできるため、 NO_x 吸蔵層からの NO_x の脱離を促進すると共に、還元触媒層での NO_x の還元を促進することができる。このため、排ガス浄化用触媒は、排ガス浄化性能を高めることができる。

[0032] 酸化触媒層は、酸化触媒層におけるPtとPdの含有率の合計が、酸化触媒層に含まれる貴金属の含有率の合計（100mol%）に対して、90mol%以上であり、アルカリ金属とアルカリ土類金属と希土類元素の含有率の合計が、酸化触媒層に含まれる金属元素の含有率の合計（100mol%）に対して10mol%以下であることが好ましい。

酸化触媒層において、酸化触媒層におけるPtとPdの含有率の合計が酸化触媒層に含まれる貴金属の含有率の合計（100mol%）に対して90mol%以上であると、酸化触媒層に含みうるPdが、PdとPt以外の貴金属として含みうるRhと合金化することなく、触媒活性を維持することができるため、排ガス浄化性能を高めることができる。

また、酸化触媒層は、アルカリ金属とアルカリ土類金属と希土類元素の含有率の合計が、酸化触媒層に含まれる金属元素の含有率の合計（100mol%）に対して10mol%以下であると、アルカリ金属、アルカリ土類金

属、又は希土類金属などの塩基性元素の含有率が少なく、Ptの触媒活性を維持することができ、排ガス浄化性能を高めることができる。

[0033] 酸化触媒層は、酸化触媒層におけるPtとPdの含有率の合計が、酸化触媒層に含まれる貴金属の含有率の合計（100mol%）に対して、より好ましくは92mol%以上、さらに好ましくは95mol%以上、よりさらに好ましくは98mol%以上であり、100mol%であってもよい。また、酸化触媒層に含まれる貴金属は、Ptのみであってもよい。

酸化触媒層は、酸化触媒層におけるアルカリ金属とアルカリ土類金属と希土類元素の含有率の合計が、NO_x吸蔵層に含まれる金属元素の含有率の合計（100mol%）に対して、より好ましくは9mol%以下、さらに好ましくは8mol%以下、よりさらに好ましくは7mol%以下である。

[0034] 酸化触媒層に含まれる貴金属の含有率の合計（100mol%）に対するPtとPdの含有率の合計（mol%）は、NO_x吸蔵層と同様の方法によって測定することができる。同様に、酸化触媒層に含まれる金属元素の含有率の合計（100mol%）に対するアルカリ金属とアルカリ土類金属と希土類元素の含有率の合計（mol%）を測定することができる。

また、酸化触媒層を構成する各種原料の配合量から、酸化触媒層に含まれる貴金属の含有率の合計を100mol%とした場合のPtとPdの含有率の合計を算出することができる。同様に、酸化触媒層を構成する各種原料の配合量から、酸化触媒層に含まれる金属元素の含有率の合計を100mol%とした場合のアルカリ金属とアルカリ土類金属と希土類元素の含有率の合計を算出することができる。

[0035] NO_x吸蔵層におけるPtとPdの含有率の合計（mol%）に対する、酸化触媒層におけるPtとPdの含有率の合計（mol%）の比率（酸化触媒層におけるPtとPdの含有率の合計／NO_x吸蔵層におけるPdとPdの含有率の合計）が、1.5以上10.0以下であることが好ましい。

当該比率が、1.5以上10.0以下であると、酸化触媒層において、リーク状態では、速やかに排ガス中のNO_xを酸化して、NO_x吸蔵層に吸着

させることができる。ストイキーリッチ状態では、排ガス中の炭化水素（H C）、一酸化炭素（C O）を排ガス中の酸素を消費してより早く酸化して、酸化触媒層の下流側及び下層側をより早く還元雰囲気にし、N O x 吸蔵層からのN O x の脱離を促進すると共に、還元触媒層におけるN O x のN₂までの還元を促進することができる。

N O x 吸蔵層におけるP t とP dの含有率の合計（m o l %）に対する、酸化触媒層におけるP t とP dの含有率の合計（m o l %）の比率は、より好ましくは1.5以上10.0以下であり、さらに好ましくは2.0以上9.5以下であり、よりさらに好ましくは2.2以上9.0以下である。

[0036] 酸化触媒層におけるP t の含有率（m o l %）に対するP dの含有率（m o l %）の比率（P d / P t）は、0以上0.6以下であることが好ましく、より好ましくは0.01以上0.5以下、さらに好ましくは0.02以上0.4以下である。酸化触媒層におけるP t の含有率に対するP dの含有率の比率（P d / P t）が、0以上0.6以下であると、速やかに排ガス中のN O x を酸化することができる。

[0037] 酸化触媒層におけるP t とP dの含有率の合計は、酸化触媒層に含まれる金属元素の含有率の合計（100 m o l %）に対して、好ましくは0.5 m o l %以上30 m o l %以下、より好ましくは1 m o l %以上25 m o l %以下、さらに好ましくは2 m o l %以上20 m o l %以下である。酸化触媒層におけるP t とP dの含有率の合計が、酸化触媒層に含まれる金属元素の含有率の合計に対して、0.5 m o l %以上30 m o l %以下の範囲であると、速やかに排ガス中のN O x を酸化することができる。

[0038] 還元触媒層

排ガス浄化用触媒において還元触媒層は、下層であるN O x 吸蔵層の上層であって、排ガス流通方向の下流側に設けられる。還元触媒層は、R h となる還元触媒を含有する。なお、R h は、金属の形態で含まれていてもよいし、酸化物の形態で含まれていてもよい。

[0039] 還元触媒層は、還元触媒層におけるR hの含有率が、還元触媒層に含まれ

る貴金属の含有率の合計（１００ｍｏｌ％）に対して、９０ｍｏｌ％以上であり、アルカリ金属とアルカリ土類金属と希土類元素の含有率の合計が、還元触媒層に含まれる金属元素の含有率の合計（１００ｍｏｌ％）に対して１０ｍｏｌ％以下であることが好ましい。

還元触媒層におけるＲｈの含有率が、還元触媒層に含まれる貴金属の含有率の合計（１００ｍｏｌ％）に対して９０ｍｏｌ％以上であると、Ｒｈが、Ｒｈ以外の貴金属として含みうるＰｄと合金化することなく、触媒活性を維持することができるため、排ガス浄化性能を高めることができる。

また、還元触媒層は、アルカリ金属とアルカリ土類金属と希土類元素の含有率の合計が、還元触媒層に含まれる金属元素の含有率の合計（１００ｍｏｌ％）に対して１０ｍｏｌ％以下であると、塩基性元素の含有率が少なく、Ｒｈからなる還元触媒の活性を維持することができ、排ガス浄化性能を高めることができる。

[0040] 還元触媒層は、還元触媒層におけるＲｈの含有率が、還元触媒層に含まれる貴金属の含有率の合計（１００ｍｏｌ％）に対して、より好ましくは９２ｍｏｌ％以上であり、さらに好ましくは９５ｍｏｌ％以上であり、よりさらに好ましくは９８ｍｏｌ％以上であり、よりさらに好ましくは１００ｍｏｌ％である。

還元触媒層は、還元触媒層におけるアルカリ金属とアルカリ土類金属と希土類元素の含有率の合計が、還元触媒層に含まれる金属元素の含有率の合計（１００ｍｏｌ％）に対して、より好ましくは９ｍｏｌ％以下であり、さらに好ましくは８ｍｏｌ％以下であり、よりさらに好ましくは７ｍｏｌ％以下である。

[0041] 還元触媒層に含まれる貴金属の含有率の合計（１００ｍｏｌ％）に対するＲｈの含有率（ｍｏｌ％）は、ＮＯ_x吸蔵層と同様の方法によって測定することができる。同様に、還元触媒層に含まれる金属元素の合計（１００ｍｏｌ％）に対するアルカリ金属とアルカリ土類金属と希土類元素の含有率の合計（ｍｏｌ％）を測定することができる。

また、還元触媒層を構成する各種原料の配合量から、還元触媒層に含まれる貴金属の含有率の合計を100mol%とした場合のRhの含有率を算出することができる。同様に、還元触媒層を構成する各種原料の配合量から、還元触媒層に含まれる金属元素の含有率の合計を100mol%とした場合のアルカリ金属とアルカリ土類金属と希土類元素の含有率の合計を算出することができる。

[0042] 還元触媒層におけるRhの含有率は、還元触媒層に含まれる金属元素の含有率の合計（100mol%）に対して、好ましくは0.001mol%以上3mol%以下であり、より好ましくは0.002mol%以上2mol%以下であり、さらに好ましくは0.005mol%以上1.5mol%以下である。還元触媒層におけるRhの含有率が、還元触媒層に含まれる金属元素の含有率の合計に対して、0.001mol%以上3mol%以下の範囲であると、ストイキーリッチ状態において、NO_x吸蔵層から脱離したNO_xを速やかにN₂まで還元して浄化することができる。

[0043] 排ガス浄化用触媒

以下、本実施形態の排ガス浄化用触媒を、図面に基づいて、より詳細に説明する。

[0044] 図1は、本実施形態に係る排ガス浄化用触媒の概略斜視図である。

排ガス浄化用触媒1は、フロースルー型の基材10と、NO_x吸蔵層23と、酸化触媒層21と、還元触媒層22を備える。図1において、NO_x吸蔵層23と酸化触媒層21と還元触媒層22は図示していない。排ガス浄化用触媒1は、基材10の軸方向が排ガス流通方向Xと略一致するように、内燃機関の排気経路に配置される。本明細書において、「長さ」は、別に規定される場合を除き、基材10の軸方向の寸法を意味し、「厚み」は、別に規定される場合を除き、基材10の軸方向に垂直な方向の寸法を意味する。

[0045] 図1に示すように、フロースルー型の基材10は、複数のセル11と、複数のセル11を仕切る隔壁部12とを有する。基材10において、隣接する2つのセル11の間には、隔壁部12が存在し、セル11は、隔壁部12に

よって仕切られている。また、基材１０は、基材１０の外形を規定する筒状部を備えており、隔壁部１２は、筒状部内に形成されている。図１において、筒状部は図示していない。筒状部の形状は、例えば円筒状であるが、その他の形状であってもよい。その他の形状としては、例えば楕円筒状、多角筒状等が挙げられる。基材１０の軸方向は筒状部の軸方向と一致する。

[0046] 図２は、基材１０の軸方向（排ガス流通方向と同一方向）に平行な方向に切断した状態の一部断面の拡大図を示す。

図１及び図２に示すように、基材１０は、排ガス流入側及び排ガス流出側がともに開口する複数の孔部が形成されており、これらの孔部内の空間によってセル１１が形成される。

[0047] 複数のセル１１は、それぞれ排ガス流通方向Ｘに延在しており、排ガス流通方向Ｘの排ガス流入側の端部及び排ガス流通方向Ｘの排ガス流出側の端部を有する。排ガス流通方向Ｘの排ガス流入側の端部及び排ガス流通方向Ｘの排ガス流出側の端部はともに開口している。以下セル１１の排ガス流入側の端部を「セル１１の排ガス流入側の開口部」ともいい、セル１１の排ガス流出側の端部を「セル１１の排ガス流出側の開口部」ともいう。

[0048] セル１１の排ガス流入側の開口部の平面視形状（基材１０を排ガス流通方向Ｘから平面視した時の形状）としては、例えば正方形、平行四辺形、長方形、台形等の矩形、三角形、六角形、八角形等の多角形、円形、楕円形等の種々の幾何学形状が挙げられる。

[0049] セル１１の排ガス流出側の開口部の平面視形状（基材１０を排ガス流通方向Ｘとは反対方向から平面視した時の形状）としては、例えば正方形、平行四辺形、長方形、台形等の矩形、三角形、六角形、八角形等の多角形、円形、楕円形等の種々の幾何学形状が挙げられる。

[0050] セル１１の排ガス流入側の開口部の平面視形状の面積と、セル１１の排ガス流出側の開口部の平面視形状の面積は、同一であってもよく、異なってもよい。

[0051] 基材１０の１平方インチあたりのセル密度は、例えば４００セル以上１２

00セル以下である。なお、基材10の1平方インチあたりのセル密度は、基材10を排ガス流通方向Xと垂直な平面で切断して得られた断面における1平方インチあたりのセル11の合計個数である。

[0052] 隔壁部12の厚みは、例えば50 μ m以上120 μ m以下である。なお、隔壁部12の厚みが一定でない場合、複数箇所を測定した厚みの平均値を隔壁部12の厚みとする。

[0053] 図2に示すように、NO_x吸蔵層23は、排ガス流入側の端部から排ガス流出側の端部まで排ガス流通方向Xに沿って、隔壁部12の表面上に形成され、酸化触媒層21は排ガス流入側のNO_x吸蔵層23上に形成され、還元触媒層22は排ガス流出側のNO_x吸蔵層23上に形成されている。

[0054] 排ガス浄化用触媒1は、排ガス浄化用触媒1の厚み方向の断面において、NO_x吸蔵層23の面積に対する酸化触媒層21の面積の比率（酸化触媒層21の面積／NO_x吸蔵層23の面積）が、0.1以上1.0未満であることが好ましく、0.1以上0.7以下であることがより好ましく、0.1以上0.5以下であることがより好ましく、0.1以上0.3以下であることがさらに好ましい。NO_x吸蔵層23の面積に対する酸化触媒層21の面積の比が0.1以上1.0未満の範囲であれば、上層（表層）に設けられた酸化触媒層21と、その下層に設けられたNO_x吸蔵層23のバランスがよく、酸化触媒層21のPtによって、排ガス中のNO_xが速やかにNO₂又はNO₃に酸化され、下層であるNO_x吸蔵層23に酸化したNO₂又はNO₃が速やかに移動し吸着されて、排ガス浄化性能を高めることができる。排ガス浄化用触媒1の厚み方向の断面において、酸化触媒層21の面積は、NO_x吸蔵層23に対する面積が前述の範囲内であれば、還元触媒層22の面積と同じであってもよく、異なってもよい。

本明細書において、排ガス浄化用触媒1の厚み方向の断面において、NO_x吸蔵層23の面積に対する酸化触媒層21の面積の比率（酸化触媒層21の面積／NO_x吸蔵層23の面積）は、面積比Aという場合がある。

[0055] 排ガス浄化用触媒1は、排ガス浄化用触媒1の厚み方向の断面において、

NO_x吸蔵層23の面積に対する還元触媒層22の面積の比率（還元触媒層22の面積／NO_x吸蔵層23の面積）が、0.1以上1.0未満であることが好ましく、0.1以上0.7以下であることがより好ましく、0.1以上0.5以下であることがより好ましく、0.1以上0.3以下であることがさらに好ましい。NO_x吸蔵層23の面積に対する還元触媒層22の面積の比が0.1以上1.0未満の範囲であれば、上層（表層）に設けられた還元触媒層22と、その下層に設けられたNO_x吸蔵層23のバランスがよく、ストイキーリッチ状態において、還元触媒層22のR_hによって、NO_x吸蔵層23から脱離したNO_xを速やかにN₂まで還元し、排ガス浄化性能を高めることができる。

本明細書において、排ガス浄化用触媒1の厚み方向の断面において、NO_x吸蔵層23の面積に対する還元触媒層22の面積の比率（還元触媒層22の面積／NO_x吸蔵層23の面積）は、面積比Bという場合がある。

[0056] 排ガス浄化用触媒1は、排ガス浄化用触媒1の厚み方向の断面において、NO_x吸蔵層23の面積と酸化触媒層21の面積の合計に対する排ガス流通空間13の面積の比率（排ガス流通空間13の面積／NO_x吸蔵層23の面積と酸化触媒層21の面積の合計）が、2.0以上2.2以下であることが好ましい。NO_x吸蔵層23の面積と酸化触媒層21の面積の合計に対する排ガス流通空間13の面積が2.0以上2.2以下の範囲であれば、流通する排ガスを十分に浄化することが可能なNO_x吸蔵層23と酸化触媒層21とを有し、排ガス浄化性能を高めることができる。NO_x吸蔵層23の面積と酸化触媒層21の面積の合計は、排ガス流通空間13の面積に対する面積の合計が前述の範囲内であれば、NO_x吸蔵層23の面積と還元触媒層22の面積の合計と同じであってもよく、異なってもよい。

本明細書において、排ガス浄化用触媒1の厚み方向の断面において、NO_x吸蔵層23の面積と酸化触媒層21の面積の合計に対する排ガス流通空間13の面積の比率（排ガス流通空間13の面積／NO_x吸蔵層23の面積と酸化触媒層21の面積の合計）は、面積比Cという場合がある。

[0057] 排ガス浄化用触媒 1 は、排ガス浄化用触媒 1 の厚み方向の断面において、 NO_x 吸蔵層 2 3 の面積と還元触媒層 2 2 の面積の合計に対する排ガス流通空間 1 3 の面積の比率（排ガス流通空間 1 3 の面積／ NO_x 吸蔵層 2 3 の面積と還元触媒層 2 2 の面積の合計）が、2.0 以上 2.2 以下であることが好ましい。 NO_x 吸蔵層 2 3 の面積と還元触媒層 2 2 の面積の合計に対する排ガス流通空間 1 3 の面積が 2.0 以上 2.2 以下の範囲であれば、流通する排ガスを十分に浄化することが可能な NO_x 吸蔵層 2 3 と還元触媒層 2 2 とを有し、排ガス浄化性能を高めることができる。

本明細書において、排ガス浄化用触媒 1 の厚み方向の断面において、 NO_x 吸蔵層 2 3 の面積と還元触媒層 2 2 の面積の合計に対する排ガス流通空間 1 3 の面積の比率（排ガス流通空間 1 3 の面積／ NO_x 吸蔵層 2 3 の面積と還元触媒層 2 2 の面積の合計）は、面積比 D という場合がある。

[0058] 面積比 A 及び C の算出方法は、以下の通りである。

[0059] 図 3 は、排ガス浄化用触媒 1 を排ガス流通方向と垂直な方向（厚み方向）に切断して試験片を作製する状態を示す概略図である。排ガス浄化用触媒の切断部位は、特に制限はないが、基材 1 0 において、排ガス流入側の端部から基材 1 0 の軸方向の全体長さの 10% 以内の部位を切断して試験片 1 0 S 1 を形成すると、排ガス浄化触媒 1 の試験片 1 0 S 1 の切断面 P 1 における NO_x 吸蔵層の断面の面積と酸化触媒層の断面の面積を観察しやすい。試験片 1 0 S 1 の厚みは特に限定されず、排ガス流入側の断面 P 1 を観察できる厚さであればよい。

[0060] 図 4 A は、試験片の概略斜視図であり、図 4 B は、切断面の一部の拡大図であり、図 4 C は、切断面の一つのセル 1 1 の拡大図である。排ガス浄化触媒 1 の試験片 1 0 S 1 の切断面 P 1 の一つのセル 1 1 について、走査型電子顕微鏡（Scanning Electron Microscope: SEM）にて観察する。SEM 観察において、視野倍率は、例えば 1000 倍である。隔壁部 1 2 が存在する領域、 NO_x 吸蔵層 2 3 が存在する領域、酸化触媒層 2 1 が存在する領域、及び排ガス流通空間 1 3 が存在する領域は、

各領域の形態の相違に基づいて特定することができる。切断面の観察を行う際、切断面の元素マッピングを行ってもよい。元素マッピングは、例えばSEMによる切断面の観察と、切断面の組成分析とを併用して行うことができる。元素マッピングは、例えば走査型電子顕微鏡－エネルギー分散型X線分析装置（SEM－EDX）、電子線マイクロアナライザー（EPMA）、透過型X線検査装置等を使用して行うことができる。各領域の形態及び組成の相違に基づいて、隔壁部12が存在する領域、NO_x吸蔵層23が存在する領域、酸化触媒層21が存在する領域、及び排ガス流通空間13が存在する領域を特定することができる。

[0061] 排ガス浄化用触媒1の試験片10S1の切断面P1の1つのセル11において、各領域を特定した後、画像解析ソフトウェアを用いて、NO_x吸蔵層23の面積、酸化触媒層21の面積、排ガス流通空間13の面積を測定することができる。画像解析ソフトウェアとして、例えばデジタルマイクロスコープ（製品名：VHX－5000、株式会社キーエンス製）に内蔵されたソフトウェアを用いることができる。排ガス浄化用触媒1の排ガス流通方向Xの排ガス流入側の切断面における任意に選択された20個のセルについて、各セルにおける、NO_x吸蔵層23の面積、酸化触媒層21の面積、排ガス流通空間13の面積を算出し、その平均値をNO_x吸蔵層23の面積、酸化触媒層21の面積、排ガス流通空間13の面積とすることができる。これらの値より、面積比A及びCを算出することができる。

[0062] また、面積比B及びDは、面積比A及びCと同様にして算出することができる。

[0063] 排ガス浄化用触媒の切断部位は、特に制限はないが、基材10において、排ガス流出側の端部から基材10の軸方向の全体長さの10%以内の部位を切断して試験片10S0を形成する。

[0064] 排ガス浄化触媒1の試験片10S0の切断面P0を走査型電子顕微鏡にて観察する。隔壁部12が存在する領域、NO_x吸蔵層23が存在する領域、還元触媒層22が存在する領域、及び排ガス流通空間13が存在する領域は

、各領域の形態及び／又は組成の相違に基づいて、特定することができる。

[0065] 排ガス浄化用触媒 1 の試験片 1050 の切断面 PO の 1 つのセル 11 において、各領域を特定した後、画像解析ソフトウェアを用いて、NO_x吸蔵層 23 の面積、還元触媒層 22 の面積、排ガス流通空間 13 の面積を測定することができる。排ガス浄化用触媒の排ガス流通方向 X の排ガス流出側の切断面における任意に選択された 20 個のセルについて、各セルにおける、NO_x吸蔵層 23 の面積、還元触媒層 22 の面積、排ガス流通空間 13 の面積を算出し、その平均値を NO_x吸蔵層 23 の面積、還元触媒層 22 の面積、排ガス流通空間 13 の面積とすることができる。これらの値より、面積比 B 及び D を算出することができる。

[0066] 排ガス浄化用触媒 1 は、排ガス流通方向 X（排ガスが流れる方向）において、酸化触媒層 21 と還元触媒層 22 の間に、酸化触媒層 21 と還元触媒層 22 の両方が含まれる混合層 24 を有することが好ましい。混合層 24 の範囲は、基材 10 又は NO_x吸蔵層 23 の排ガス流通方向 X（基材の軸方向）の全長（100%）に対して、1%以上20%以下であることが好ましい。また、混合層 24 が存在する範囲が、基材 10 の全体長さの 1%以上20%以下の範囲内であれば、酸化触媒及び還元触媒の活性の低下が抑制できる。そして、リーン状態では、排ガス流通方向の上流側で酸化触媒層 21 における NO_xの酸化が促進されて、NO_x吸蔵層 23 に吸着する。さらに、ストイキーリッチ状態では、NO_x吸蔵層 23 からの NO_xの脱離が促進すると共に、NO_x吸蔵層から脱離した NO_xを速やかに N₂まで還元する。そのため、排ガス浄化性能を高めることができる。なお、混合層 24 を有する場合、混合層 24 は、酸化触媒層 21 及び還元触媒層 22 とは異なるものである。

[0067] 排ガス浄化用触媒の製造方法

スラリーの調製

排ガス浄化用触媒を製造するための方法としては、酸化触媒層を形成するための酸化触媒層用スラリーと、NO_x吸蔵層を形成するための NO_x吸蔵

層用スラリーと、還元触媒層を形成するための還元触媒層用スラリーを調製する。各スラリーは、触媒活性成分、 NO_x 吸蔵材、触媒担体、必要に応じて安定剤、バインダー、その他の成分、水を混合攪拌して製造する。バインダーとしては、無機系バインダー、例えばアルミナゾル等の水溶性溶液を使用することができる。

[0068] 排ガス浄化用触媒の製法

各スラリーは、例えばハニカム形状のセラミックス製基材などの基材に塗工し、これを焼成して各層を形成し、排ガス浄化用触媒を製造する。

まず、基材の全体に亘って NO_x 吸蔵層用スラリーを付着させて、これを乾燥して NO_x 吸蔵層を形成する。

次いで、排ガス流通方向の上流側となる基材の一方の片側から基材の全体長さの40%から60%に、酸化触媒層用スラリーを付着させて、これを乾燥し、酸化触媒層を形成する。

その後、排ガス流通方向の下流側となる基材の他の一方の片側から基材の全体長さの40%から60%に、還元触媒層用スラリーを付着させて、これを乾燥し、還元触媒層を形成する。

このように、基材上に NO_x 吸蔵層、 NO_x 吸蔵層上のうち排ガス流通方向の上流側に酸化触媒層、 NO_x 吸蔵層上のうち排ガス流通方向の下流側に還元触媒層を形成し、その後焼成して、排ガス浄化用触媒を製造することができる。

[0069] スラリーの粘度は、スラリーを基材に塗工できる粘度であれば特に制限されない。スラリーの粘度としては、塗工を容易にする観点から、例えば5,000cP以上40,000cP以下、中でも5,000cP以上或いは35,000cP以下、その中でも5,000cP以上或いは30,000cP以下に調製することができる。

[0070] また、スラリーを塗工した後に乾燥する温度としては、例えば80℃以上200℃以下、中でも100℃以上150℃以下であることが好ましい。

[0071] 排ガス浄化用触媒を製造するための方法は、公知のあらゆる方法を採用す

ることが可能であり、上記例に限定するものではない。

実施例

[0072] 以下、本発明を実施例及び比較例に基づいてさらに詳述する。本発明は、これらの実施例に限定されるものではない。

[0073] 実施例 1

1. スラリーの調製

酸化触媒層用スラリー

アルミナ粉末とセリウム・ジルコニウム複合酸化物粉末（ ZrO_2 以外の成分として CeO_2 ：5質量%、 La_2O_3 ：1.5質量%、 Nd_2O_3 ：5質量%を含有する。）を質量比1：1で混合し、平均粒径（体積基準のメジアン径） D_{50} が $5\mu m$ になるように粉碎処理した粉末を用意した。用意した粉末を、別に用意した質量比5：1の割合でPt硝酸溶液とPd硝酸溶液を混合した水溶液中に含浸させた。さらにアルミナゾルと、溶媒として水と、を混合して、酸化触媒層を形成するための酸化触媒層用スラリーを調製した。

尚、酸化触媒層用スラリーに含まれる各種原料の含有量は、酸化触媒層の全体量100質量%を基準として、 ZrO_2 ：37.55質量%、 CeO_2 ：2.12質量%、 La_2O_3 ：0.64質量%、 Nd_2O_3 ：2.12質量%、アルミナ（ Al_2O_3 ）：51.85質量%、Pt：4.76質量%、Pd：0.96質量%となるように、調製した。

[0074] NO_x吸蔵層用スラリー

セリア粉末とMgO- Al_2O_3 固溶体粉末（MgO- Al_2O_3 固溶体中にMgO：28質量%、 Al_2O_3 ：72質量%を含有する。）を質量比20：7で混合し、平均粒径 D_{50} が $5\mu m$ となるように粉碎処理した粉末を用意した。用意した粉末を、別に用意した質量比3：1の割合でPt硝酸溶液とPd硝酸溶液を混合した水溶液中に含浸させた。さらに酢酸バリウム粉末と、溶媒として水と、を混合して、NO_x吸蔵層を形成するためのNO_x吸蔵層用スラリーを調製した。

尚、NO_x吸蔵層用スラリーに含まれる各種原料の含有量は、NO_x吸蔵

層の全体量100質量%を基準として、 CeO_2 : 69.19質量%、 MgO : 6.78質量%、アルミナ (Al_2O_3) : 17.44質量%、 Ba : 5.2質量%、 Pt : 1.04質量%、 Pd : 0.35質量%となるように、調製した。

[0075] 還元触媒層用スラリー

平均粒径 D_{50} が $8\mu\text{m}$ のセリウム・ジルコニウム複合酸化物粉末 (ZrO_2 以外の成分として CeO_2 : 5質量%、 La_2O_3 : 1.5質量%、 Nd_2O_3 : 5質量%を含有する。)を用意した。用意したセリウム・ジルコニウム複合酸化物粉末を、 Rh 硝酸溶液に含浸させた。さらにアルミナゾルと、溶媒として水と、を混合して、還元触媒層を形成するための還元触媒層用スラリーを調製した。

尚、還元触媒層用スラリーに含まれる各種原料の含有量は、還元触媒層の全体量100質量%を基準として、 ZrO_2 : 79.32質量%、 CeO_2 : 4.48質量%、 La_2O_3 : 1.34質量%、 Nd_2O_3 : 4.48質量%、アルミナ (Al_2O_3) : 9.97質量%、 Rh : 0.41質量%となるように、調製した。

[0076] 2. NO_x 吸蔵層（下層）の形成

市販のコージェライト質のフロースルー型の基材 (600セル/平方インチ、直径78mm、長さ77mm)を用意した。基材の排ガス流通方向の上流側に、調製した NO_x 吸蔵層用スラリーを充填し、基材の下流側からスラリーを吸引した。その後、 100°C で20分間乾燥した。次に、基材の排ガス流通方向の下流側に、調製した NO_x 吸蔵層用スラリーを充填し、基材の上流側からスラリーを吸引した。その後、 100°C で20分間乾燥した。これにより、基材の全体に亘って、 NO_x 吸蔵層を形成した。

[0077] 3. 酸化触媒層（上層）の形成

NO_x 吸蔵層が形成された基材の排ガス流通方向の上流側に、酸化触媒層用スラリーを充填し、基材の下流側からスラリーを吸引した。これにより、 NO_x 吸蔵層上に、 NO_x 吸蔵層の排ガス流通方向の上流側の端部から基材

の全体長さの60%の長さまで、酸化触媒層用スラリーを付着させた。その後、100℃で20分乾燥して、上層となる酸化触媒層を形成した。

[0078] 4. 還元触媒層（上層）の形成

NO_x吸蔵層が形成された基材の排ガス流通方向の下流側に、還元触媒層用スラリーを充填し、基材の上流側から還元触媒層用スラリーを吸引し、NO_x吸蔵層上に、NO_x吸蔵層の排ガス流通方向の下流側の端部から基材の全体長さの50%の長さまで、還元触媒層用スラリーを付着させ、100℃で20分乾燥して、上層となる還元触媒層を形成した。

[0079] 5. 焼成

基材上にNO_x吸蔵層と酸化触媒層と還元触媒層を形成した後、450℃、1時間で焼成し、実施例1の排ガス浄化用触媒を製造した。

[0080] 実施例1の排ガス浄化用触媒は、基材の全体に亘って、すなわち排ガス流通方向の基材の全体長さ100%にNO_x吸蔵層が形成され、排ガス流通方向の上流側から基材の全体長さの50%の範囲まで、酸化触媒層が形成されていた。また、実施例1の排ガス浄化用触媒は、排ガス流通方向の下流側から基材の全体長さの40%の範囲まで、還元触媒層が形成されていた。実施例1の排ガス浄化用触媒は、酸化触媒層と還元触媒層の間に、酸化触媒層と還元触媒層の両方が含まれる混合層を有し、この混合層の範囲は、排ガス流通方向の基材又はNO_x吸蔵層の全体長さの10%であった。

[0081] 酸化触媒層

酸化触媒層に含まれる金属元素の含有率の合計（100mol%）に対して、アルカリ金属とアルカリ土類金属と希土類元素（Ce, La, Nd）の含有率の合計は、2.10mol%であった。酸化触媒層におけるPtの含有率（mol%）に対するPdの含有率（mol%）の比率（Pd/Pt）は、0.37であった。酸化触媒層における金属元素の合計（100mol%）に対するPtとPdの含有率の合計は2.40mol%であった。NO_x吸蔵層におけるPtとPdの含有率の合計（mol%）に対する、酸化触媒層におけるPtとPdの含有率の合計（mol%）の比率（酸化触媒層に

における Pt と Pd の合計 / NOx 吸蔵層における Pt と Pd の合計) は、2.69 であった。

[0082] NOx 吸蔵層

NOx 吸蔵層中の貴金属の含有率の合計に対して、Pt と Pd の含有率は、100mol% であった。NOx 吸蔵層における、金属元素の合計 (100mol%) に対するアルカリ金属とアルカリ土類金属と希土類元素 (Mg, Ba, Ce) の含有率の合計は、63.4mol% であった。NOx 吸蔵層における、金属元素の合計 (100mol%) に対する Pt と Pd の含有量の合計は 0.90mol% であった。

[0083] 還元触媒層

還元触媒層中の貴金属の含有率の合計に対して、Rh の含有率は、100mol% であった。還元触媒層に含まれる金属元素の合計 (100mol%) に対して、アルカリ金属とアルカリ土類金属と希土類元素 (Ce, La, Nd) の含有率の合計は、6.73mol% であった。還元触媒層における、金属元素の合計 (100mol%) に対する Rh の含有量の合計は 0.44mol% であった。

[0084] 実施例 2

酸化触媒層用スラリーとして、貴金属以外の成分の質量をそれぞれ実施例 1 の 0.5 倍としたこと以外は、実施例 1 と同様にして、酸化触媒層用スラリーを調製した。

還元触媒層用スラリーとして、貴金属以外の成分の質量をそれぞれ実施例 1 の 0.5 倍としたこと以外は、実施例 1 と同様にして、還元触媒層用スラリーを調製した。

この酸化触媒層用スラリー及び還元触媒層用スラリーを用いたこと以外は、実施例 1 と同様にして、実施例 2 の排ガス浄化用触媒を製造した。

[0085] 実施例 3

酸化触媒層用スラリーとして、貴金属以外の成分の質量をそれぞれ実施例 1 の 1.5 倍としたこと以外は、実施例 1 と同様にして、酸化触媒層用スラ

リーを調製した。

還元触媒層用スラリーとして、貴金属以外の成分の質量をそれぞれ実施例 1 の 1.5 倍としたこと以外は、実施例 1 と同様にして、還元触媒層用スラリーを調製した。

この酸化触媒層用スラリー及び還元触媒層用スラリーを用いたこと以外は、実施例 1 と同様にして、実施例 3 の排ガス浄化用触媒を製造した。

[0086] 実施例 4

酸化触媒層用スラリーとして、貴金属以外の成分の質量をそれぞれ実施例 1 の 1.1 倍量としたこと以外は、実施例 1 と同様にして、酸化触媒層用スラリーを調製した。

NO_x吸蔵層用スラリーとして、貴金属以外の成分の質量をそれぞれ実施例 1 の 1.1 倍量としたこと以外は、実施例 1 と同様にして NO_x吸蔵層用スラリーを調製した。

還元触媒層用スラリーとして、貴金属以外の成分の質量が、それぞれ実施例 1 の 1.1 倍量としたこと以外は、実施例 1 と同様にして還元触媒層用スラリーを調製した。

この酸化触媒層用スラリー、NO_x吸蔵層用スラリー、及び還元触媒層用スラリーを用いたこと以外は、実施例 1 と同様にして、排ガス浄化用触媒を製造した。

[0087] 比較例 1：3 層の積層触媒層を有する排ガス浄化用触媒

1. 下層の還元触媒層の形成

市販のコージェライト質のフロースルー型の基材（600セル／平方インチ、直径 78mm、長さ 77mm）を用意した。基材の排ガス流通方向の上流側に、実施例 1 の還元触媒層用スラリーを充填し、基材の下流側からスラリーを吸引した。その後、100℃で 20 分間乾燥した。次に、基材の排ガス流通方向の下流側に、実施例 1 の還元触媒層用スラリーを充填し、基材の上流側からスラリーを吸引した。その後、100℃で 20 分間乾燥した。このようにして、実施例 1 と同じ質量の還元触媒層用スラリーを用いて、基材

の全体に亘って、下層の還元触媒層を形成した。

[0088] 2. 中間層のNO_x吸蔵層の形成

還元触媒層が形成された基材の排ガス流通方向の上流側に、実施例1のNO_x吸蔵層用スラリーを充填し、基材の下流側からスラリーを吸引した。その後、100℃で20分間乾燥した。次に、基材の下流側に、実施例1のNO_x吸蔵層用スラリーを充填し、基材の上流側からスラリーを吸引した。その後、100℃で20分間乾燥した。このようにして、実施例1と同じ質量のNO_x吸蔵層用スラリーを用いて、基材の全体に亘って、中間層のNO_x触媒層を形成した。

[0089] 3. 上層の酸化触媒層の形成

NO_x吸蔵層及び還元触媒層が形成された基材の排ガス流通方向の上流側に、実施例1の酸化触媒層用スラリーを充填し、基材の下流側からスラリーを吸引した。その後、100℃で20分間乾燥した。次に、基材の下流側に、実施例1の酸化触媒層用スラリーを充填し、基材の上流側からスラリーを吸引した。その後、100℃で20分間乾燥した。このようにして、実施例1と同じ質量の酸化触媒層用スラリーを用いて、基材の全体に亘って、上層の酸化触媒層を形成した。

[0090] 4. 焼成

基材側から還元触媒層、NO_x吸蔵層、及び酸化触媒層をこの順で積層した基材を450℃、1時間で焼成し、比較例1の排ガス浄化用触媒を製造した。比較例1の排ガス浄化用触媒は、基材の上に、下層に還元触媒層と、中間層にNO_x吸蔵層と、上層に酸化触媒層の3層構造を有する。

[0091] 比較例2：上流側触媒層及び下流側触媒層を有する排ガス浄化用触媒

1. スラリーの調製

上流側触媒層用スラリー

実施例1の酸化触媒層用スラリーを、実施例1で使用した質量と同じ量、用意した。実施例1のNO_x吸蔵層用スラリーを、実施例1で使用した質量の0.5倍量、用意した。これらスラリーを混合して、上流側触媒層用スラ

リーを調製した。

[0092] 下流側触媒層用スラリー

実施例 1 の還元触媒層用スラリーを、実施例 1 で使用した質量と同じ量、用意した。実施例 1 の NO_x 吸蔵層用スラリーを、実施例 1 で使用した質量の 0.5 倍量、用意した。これらスラリーを混合して、下流側触媒層用スラリーを調製した。

[0093] 2. 上流側触媒層の形成

市販のコージェライト質のフロースルー型の基材（600セル／平方インチ、直径 78 mm、長さ 77 mm）を用意した。基材の排ガス流通方向の上流側に、上流触媒層用スラリーを充填し、基材の下流側からスラリーを吸引した。これにより、基材上に、排ガス流通方向の上流側の端部から基材の全体長さの 50% の長さまで上流側触媒層用スラリーを付着させた。その後、100℃で 20 分乾燥して、上流側触媒層を形成した。

[0094] 3. 下流側触媒層の形成

上流側触媒層が形成された基材の他方側である、排ガス流通方向の下流側に、下流触媒層用スラリーを充填し、基材の上流側からスラリーを吸引した。これにより、基材上に、排ガス流通方向の下流側の端部から基材の全体長さの 50% の長さまで下流側触媒層用スラリーを付着させた。その後、100℃で 20 分乾燥して、下流側触媒層を形成した。

[0095] 4. 焼成

排ガス流通方向の上流側に上流側触媒層が形成され、排ガス流通方向の下流側に下流側触媒層が形成された基材を、450℃、1 時間で焼成し、比較例 2 の排ガス浄化用触媒を製造した。得られた排ガス浄化用触媒は、排ガス流通方向の上流側に、酸化触媒である Pt 及び Pd と、 NO_x 吸蔵材を含む上流側触媒層が形成され、排ガス流通方向の下流側に、還元触媒である Rh と、 NO_x 吸蔵材を含む下流側触媒層が形成された構造を有する。

[0096] 比較例 3：2 層の積層触媒層を有する排ガス浄化用触媒

1. スラリーの調製

上層触媒層用スラリー

実施例 1 の酸化触媒層用スラリーを、実施例 1 で使用した質量と同じ量、用意した。実施例 1 の還元触媒層用スラリーを、実施例 1 で使用した質量と同じ量、用意した。これらスラリーを混合して、上層触媒層用スラリーを調製した。

[0097] 2. 下層触媒層（NO_x吸蔵層）の形成

市販のコージェライト質のフロースルー型の基材（600セル／平方インチ、直径78mm、長さ77mm）を用意した。実施例 1 と同様に、基材の全体に亘って、NO_x吸蔵層（下層触媒層）を形成した。

[0098] 3. 上層触媒層の形成

NO_x吸蔵層が形成された基材の排ガス流通方向の上流側に、上層触媒層用スラリーを充填し、基材の下流側からスラリーを吸引した。その後、100℃で20分間乾燥した。次に、基材の下流側に、上層触媒層用スラリーを充填し、基材の上流側からスラリーを吸引した。その後、100℃で20分間乾燥した。これにより、基材の全体に亘って、上層触媒層を形成した。

[0099] 4. 焼成

下層触媒層と上層触媒層が形成された基材を、450℃、1時間で焼成し、比較例 3 の排ガス浄化用触媒を製造した。得られた排ガス浄化用触媒は、下層にNO_x吸蔵材を含むNO_x吸蔵層が形成され、上層に、酸化触媒であるPt及びPdと、還元触媒であるRhとを含む酸化還元触媒層が形成された2層構造を有する。

[0100] NO_x浄化性能の測定

実施例及び比較例の排ガス浄化用触媒を、電気炉で750℃、10時間の耐久処理を施した後、それぞれ直径25.4mm、長さ77mmのサイズのサンプルを切り出した。このサンプルについて、所定の試験温度にて、前処理条件、リーン条件、リッチ条件の各ガスを所定ガス速度で流通させて、SIGU-2000装置（検出器：MEXA-ONE-D1、株式会社堀場製作所製）を用いて、NO_x排ガス浄化性能を測定した。

実施例 1 及び比較例 1 乃至 3 は、450℃、400℃、350℃、300℃、250℃、200℃の温度の順で各温度における試験を連続して行った。実施例 2 乃至 4 は、350℃、300℃、250℃、200℃の温度の順で各温度における試験を連続して行った。

具体的には、実施例及び比較例の排ガス浄化用触媒のサンプルについて、各試験温度において、所定の試験ガス速度で、前処理条件のガスを 600 秒間流通させた後、リーン条件のガスを 55 秒間流通させ、次いで、リッチ条件のガスを 5 秒間で流通させるリーンーリッチサイクルを 2 回繰り返す。各サイクル中のサンプルを通過して排出された NO_x の流通量を FT-IR 装置で測定し、サンプルに投入した NO の流通量で除して 100 倍した値を NO_x 浄化率として算出して、各サイクルに得られた NO_x 浄化率の平均値を各温度における NO_x 浄化率とした。

[0101] 試験ガス速度：空間速度 SV = 51000 / 時間

前処理条件のガス：O₂：0 体積%、CO₂：8 体積%、C₃H₆：500 体積 ppmC（炭素換算濃度）、C₃H₈：3,000 体積 ppmC、CO：1.5 体積%、NO：500 体積 ppm、H₂O：10 体積%、N₂：残部

リーン条件のガス：O₂：6 体積%、CO₂：8 体積%、C₃H₆：500 体積 ppmC、CO：1,000 体積 ppm、NO：500 体積 ppm、H₂O：10 体積%、N₂：残部

リッチ条件のガス：O₂：0 体積%、CO₂：8 体積%、C₃H₆：500 体積 ppmC、C₃H₈：3,000 体積 ppmC、CO：1.5 体積%、NO：500 体積 ppm、H₂O：10 体積%、N₂：残部

[0102] 排ガス浄化用触媒の厚み方向の断面における各触媒層の面積の測定

各実施例の各排ガス浄化用触媒は、図 3 に示すように、排ガス流通方向 X の排ガス流入側の端部から基材の軸方向の全体長さの 10% 以内の部位を、厚み方向に切断し、排ガス流入側の試験片 10S1 とした。また、排ガス流通方向 X の排ガス流出側の端部から基材の軸方向の全体長さの 10% 以内の部位を、厚み方向に切断し、排ガス流出側の試験片 10S0 とした。これら

の試験片 10S1 及び試験片 10S0 を硬化性樹脂に埋没させて、樹脂が硬化した後、排ガス浄化用触媒の厚み方向の断面を走査型電子顕微鏡（SEM：Scanning Electron Microscope、製品名：MiniFlex 600、株式会社リガク製）を用いて、1000 倍の倍率で試験片 10S1 の排ガス流入側の断面 P1 と試験片 10S0 の排ガス流出側の断面 P0 を観察した。

得られた SEM 画像を、デジタルマイクロスコプ（製品名：VHX-5000、株式会社キーエンス製）に取り込み、断面 P1 又は断面 P0 において、任意に各 20 個のセルを選択し、各セルにおける、下層である NOx 吸蔵層の面積、上層である酸化触媒層の面積又は還元触媒層の面積、及び排ガス流通空間の面積を測定し、その平均値を、排ガス浄化用触媒の厚み方向の断面における排ガス流入側又は排ガス流出側の NOx 吸蔵層の面積、酸化触媒層の面積又は還元触媒層の面積、及び、排ガス流通空間の面積とした。

[0103] 表 2 における面積比 A 乃至 D は、以下の面積比を表す。

面積比 A：

排ガス浄化用触媒の厚み方向の断面において、NOx 吸蔵層の面積に対する酸化触媒層の面積の比率（酸化触媒層の面積／NOx 吸蔵層の面積）

面積比 B：

排ガス浄化用触媒の厚み方向の断面において、NOx 吸蔵層の面積に対する還元触媒層の面積の比率（還元触媒層の面積／NOx 吸蔵層の面積）

面積比 C：

排ガス浄化用触媒の厚み方向の断面において、NOx 吸蔵層の面積と酸化触媒層の面積の合計に対する排ガス流通空間の面積の比率（排ガス流通空間の面積／NOx 吸蔵層の面積と酸化触媒層の面積の合計）

面積比 D：

排ガス浄化用触媒の厚み方向の断面において、NOx 吸蔵層の面積と還元触媒層の面積の合計に対する排ガス流通空間の面積の比率（排ガス流通空間の面積／NOx 吸蔵層の面積と還元触媒層の面積の合計）

[0104] 表1に、実施例1及び比較例1乃至3の排ガス浄化用触媒の構成と、各触媒層における成分、及び各温度におけるNOx浄化率を示す。

[0105] 表2に、実施例1乃至4の面積比A乃至Dと、及び各温度におけるNOx浄化率を示す。

[0106] [表1]

	排ガス浄化用触媒					NOx浄化率(%)						
	層の構造		材料成分				200℃	250℃	300℃	350℃	400℃	450℃
実施例1	酸化触媒層 還元触媒層		酸化触媒層 貴金属成分	還元触媒層 貴金属成分	NOx吸蔵層 貴金属成分		74.7	91.6	93.4	91.4	82.1	63.5
	NOx吸蔵層		Pt/Pd	Rh	Pt/Pd	CeO ₂ MgO-Al ₂ O ₃ Ba						
比較例1	酸化触媒層		酸化触媒層 貴金属成分	還元触媒層 貴金属成分	NOx吸蔵層 貴金属成分		69.3	88.2	90.0	88.1	80.4	61.3
	NOx吸蔵層		Pt/Pd	Rh	Pt/Pd	CeO ₂ MgO-Al ₂ O ₃ Ba						
	還元触媒層											
比較例2	酸化触媒+NOx吸蔵層 還元触媒+NOx吸蔵層		酸化触媒+NOx吸蔵層 貴金属成分	NOx吸蔵成分	貴金属成分	NOx吸蔵成分	65.0	84.3	83.8	76.0	56.3	35.2
			Pt/Pd	CeO ₂ MgO-Al ₂ O ₃ Ba	Rh	CeO ₂ MgO-Al ₂ O ₃ Ba						
比較例3	酸化触媒+還元触媒層		貴金属成分	NOx吸蔵成分	貴金属成分	NOx吸蔵成分	82.9	79.2	78.7	76.0	66.2	50.7
	NOx吸蔵層		Pt/Pd/Rh	-	Pt/Pd	CeO ₂ MgO-Al ₂ O ₃ Ba						

[0107] 実施例1の排ガス浄化用触媒は、排ガス流通方向の上流側において、上層（表層）となる酸化触媒層と下層となるNOx吸蔵層の2層構造とし、排ガス流通方向の下流側において、上層（表層）となる還元触媒層と下層となるNOx吸蔵層の2層構造としたため、300℃未満の低温下でも、300℃以上の高温下でも、比較例1乃至3の排ガス浄化用触媒よりも高いNOx浄化率を示した。実施例1の排ガス浄化用触媒は、酸化触媒層と、NOx吸蔵層と、還元触媒層を、それぞれの3つの領域に分けて配置することによって、排ガス浄化性能を高めることができる。実施例1の排ガス浄化用触媒は、リーン状態では、排ガス流通方向の上流側の上層に位置する酸化触媒層で、排ガス中のNOxを速やかにNO₂に酸化して、下層のNOx吸蔵層に吸着し、ストイキーリッチ状態では、上流側の上層の酸化触媒層で排ガス中の炭化水素（HC）、一酸化炭素（CO）を酸化するために酸素を多く消費して、NOx吸蔵層からNOxの脱離を促進して、下流側の上層の還元触媒層で脱

離した NO_x を N_2 まで速やかに還元させることができた。

[0108] 比較例 1 乃至 3 の排ガス浄化用触媒は、低温域及び高温域で実施例 1 の排ガス浄化用触媒よりも NO_x 浄化率が低下した。比較例 2 の上流側に酸化触媒と NO_x 吸蔵材を含む触媒層を配置し、下流側に還元触媒と NO_x 吸蔵材を含む触媒層を配置した排ガス浄化用触媒は、 $400^\circ\text{C} \sim 450^\circ\text{C}$ の高温域で、 NO_x 浄化率が大きく低下した。

[0109] [表2]

	排ガス浄化用触媒				NO_x 浄化率(%)			
	面積比A	面積比B	面積比C	面積比D	200°C	250°C	300°C	350°C
実施例1	0.2	0.2	2.0	2.0	74.7	91.6	93.4	91.4
実施例2	0.1	0.1	2.0	2.0	77.2	91.4	92.8	90.6
実施例3	0.3	0.3	2.0	2.0	72.0	91.1	93.2	89.8
実施例4	0.2	0.2	2.2	2.2	70.8	89.0	90.3	87.7

[0110] 実施例 1 乃至 4 の排ガス浄化用触媒は、各排ガス浄化用触媒の厚み方向の断面において、面積比 A 及び B が 0.1 以上 0.3 以下の範囲内であるため、上層（表層）に設けられた酸化触媒層又は還元触媒層と、その下層に設けられた NO_x 吸蔵層の排ガス浄化用触媒の断面における面積比のバランスがよく、低温域及び高温域での排ガス浄化率を高くすることができた。

[0111] 実施例 1 乃至 4 の排ガス浄化用触媒は、各排ガス浄化用触媒の厚み方向の断面において、面積比 C 及び D が 2.0 以上 2.2 以下の範囲内であるため、流通する排ガスを十分に浄化することが可能な NO_x 吸蔵層と、酸化触媒層又は還元触媒とを有し、低温域及び高温域での排ガス浄化率を高くすることができた。

符号の説明

[0112] 1：排ガス浄化用触媒、10：基材、10S1：排ガス流入側の試験片、10S0：排ガス流出側の試験片、11：セル、12：隔壁部、13：排ガス流通空間、21：酸化触媒層、22：還元触媒層、23： NO_x 吸蔵層、24：混合層、P1：排ガス流入側の試験片の断面、P0：排ガス流出側の

試験片の断面、X：排ガス流通方向。

請求の範囲

[請求項1]

基材と、
基材上に設けられる、NO_x吸蔵層と、
NO_x吸蔵層上のうち排ガス流通方向の上流側に設けられる、酸化触媒層と、
NO_x吸蔵層上のうち排ガス流通方向の下流側に設けられる、還元触媒層と、
を有し、
NO_x吸蔵層は、Pd又はPdとPtからなる酸化触媒と、アルカリ金属、アルカリ土類金属、及び希土類元素からなる群から選ばれる、少なくとも1種の元素を含むNO_x吸蔵材と、を含有し、
酸化触媒層は、Pt又はPtとPdからなる酸化触媒を含有し、
還元触媒層は、Rhからなる還元触媒を含有し、
酸化触媒層における金属元素の含有率の合計（100mol%）に対するPtとPdの含有率の合計（mol%）が、NO_x吸蔵層における金属元素の含有率の合計（100mol%）に対するPtとPdの含有率の合計（mol%）よりも大きい、排ガス浄化用触媒。

[請求項2]

NO_x吸蔵層におけるPtとPdの含有率の合計が、NO_x吸蔵層に含まれる貴金属の含有率の合計（100mol%）に対して90mol%以上であり、アルカリ金属とアルカリ土類金属と希土類元素の含有率の合計が、NO_x吸蔵層に含まれる金属元素の含有率の合計（100mol%）に対して50mol%以上であり、
酸化触媒層におけるPtとPdの含有率の合計が、酸化触媒層に含まれる貴金属の含有率の合計（100mol%）に対して90mol%以上であり、アルカリ金属とアルカリ土類金属と希土類元素の含有率の合計が、酸化触媒層に含まれる金属元素の含有率の合計（100mol%）に対して10mol%以下であり、
還元触媒層におけるRhの含有率が、還元触媒層に含まれる貴金属

の含有率の合計（100mol%）に対して90mol%以上であり、アルカリ金属とアルカリ土類金属と希土類元素の含有率の合計が、還元触媒層に含まれる金属元素の含有率の合計（100mol%）に対して10mol%以下である、請求項1に記載の排ガス浄化用触媒。

[請求項3] 排ガス浄化用触媒の厚み方向の断面において、NO_x吸蔵層の面積に対する酸化触媒層の面積の比率（酸化触媒層の面積／NO_x吸蔵層の面積）が、0.1以上1.0未満である、請求項1又は2に記載の排ガス浄化用触媒。

[請求項4] 排ガス浄化用触媒の厚み方向の断面において、NO_x吸蔵層の面積に対する還元触媒層の面積の比率（還元触媒層の面積／NO_x吸蔵層の面積）が、0.1以上1.0未満である、請求項1～3のいずれか1項に記載の排ガス浄化用触媒。

[請求項5] 排ガス浄化用触媒の厚み方向の断面において、NO_x吸蔵層の面積と酸化触媒層の面積の合計に対する排ガス流通空間の面積の比率（排ガス流通空間の面積／NO_x吸蔵層の面積と酸化触媒層の面積の合計）が、2.0以上2.2以下である、請求項1～4のいずれか1項に記載の排ガス浄化用触媒。

[請求項6] 排ガス浄化用触媒の厚み方向の断面において、NO_x吸蔵層の面積と還元触媒層の面積の合計に対する排ガス流通空間の面積の比率（排ガス流通空間の面積／NO_x吸蔵層の面積と還元触媒層の面積の合計）が、2.0以上2.2以下である、請求項1～5のいずれか1項に記載の排ガス浄化用触媒。

[請求項7] 酸化触媒層と還元触媒層の間に、酸化触媒層と還元触媒層の両方が含まれる混合層を有し、混合層の範囲が、基材の排ガス流通方向の全体長さの1%以上20%以下である、請求項1～6のいずれか1項に記載の排ガス浄化用触媒。

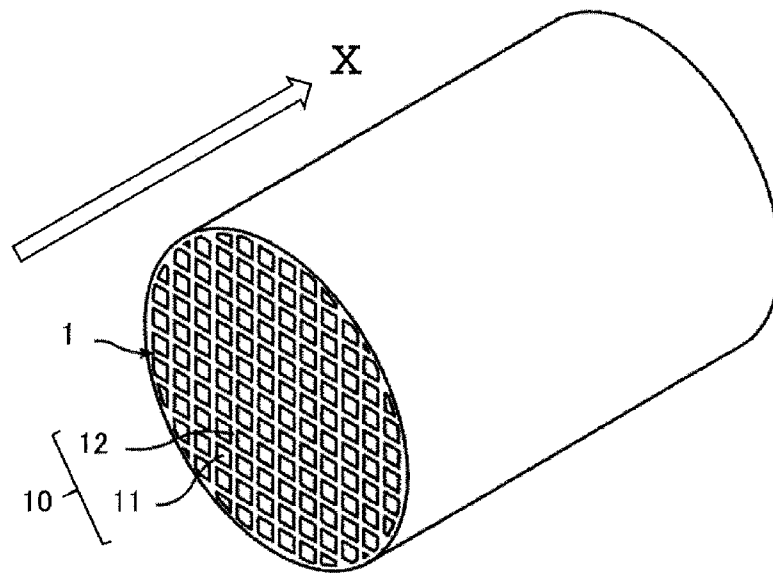
[請求項8] NO_x吸蔵層におけるPtとPdの含有率の合計（mol%）に対

する、酸化触媒層における P_t と P_d の含有率の合計 (mol%) の比率が、1.5 以上 10.0 以下である、請求項 1～7 のいずれか 1 項に記載の排ガス浄化用触媒。

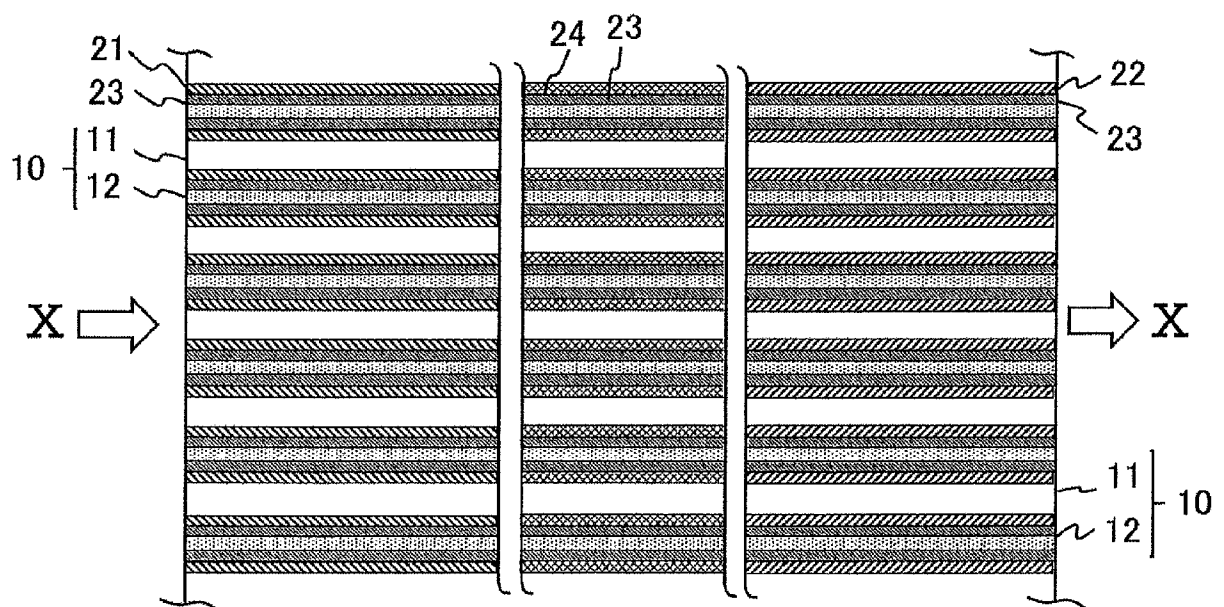
[請求項9] 酸化触媒層における P_t の含有率の合計 (mol%) に対する P_d の含有率 (mol%) の比率 (P_d / P_t) が、0 以上 0.6 以下である、請求項 1～8 のいずれか 1 項に記載の排ガス浄化用触媒。

[請求項10] NO_x 吸蔵層が、Ce 酸化物、Mg と Al の複合酸化物、及び Ba 化合物からなる群から選ばれる少なくとも 1 種を含む、請求項 1～9 のいずれか 1 項に記載の排ガス浄化用触媒。

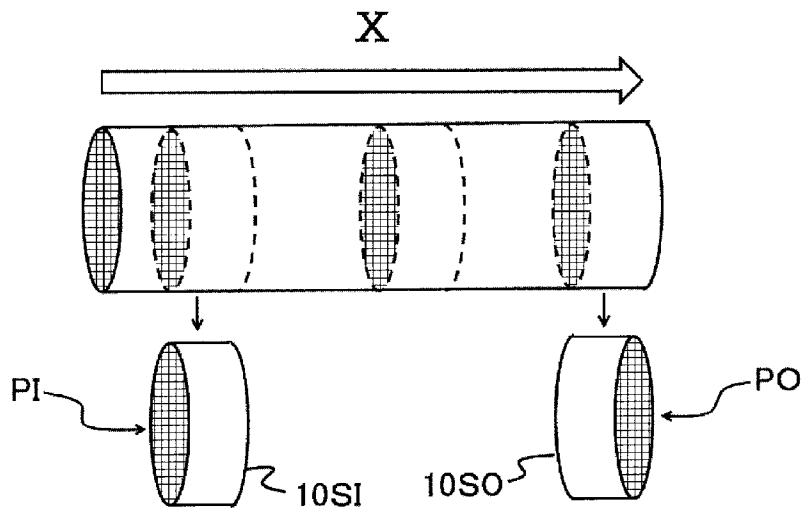
[図1]



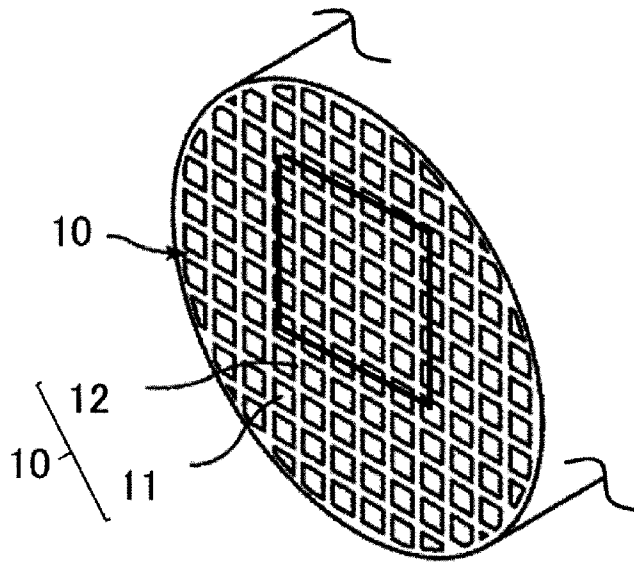
[図2]



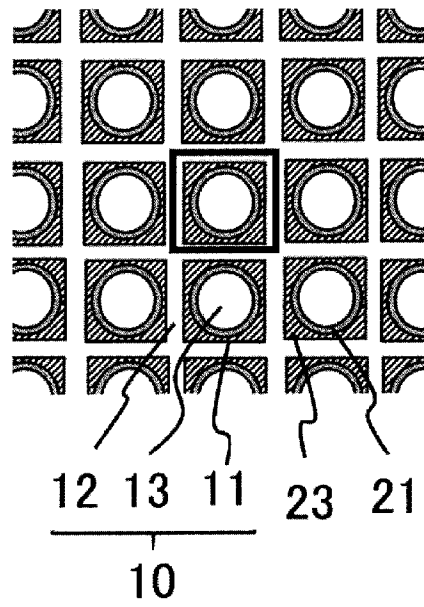
[図3]



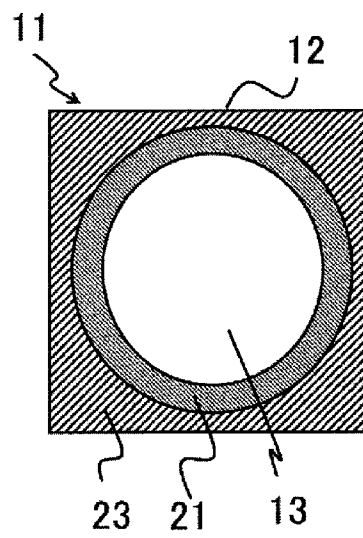
[図4A]



[図4B]



[図4C]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2020/001762

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B01J 35/04(2006.01)i; B01D 53/94(2006.01)i; F01N 3/08(2006.01)i; F01N 3/10(2006.01)i; F01N 3/28(2006.01)i; B01J 23/63(2006.01)i
 FI: B01J35/04 301L; B01J23/63 A ZAB; B01D53/94 222; B01D53/94 245;
 B01D53/94 280; F01N3/08 A; F01N3/10 A; F01N3/28 301E; F01N3/28 301P

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)

B01J35/04; B01D53/94; F01N3/08; F01N3/10; F01N3/28; B01J23/63

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	1971-2020
Registered utility model specifications of Japan	1996-2020
Published registered utility model applications of Japan	1994-2020

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	WO 2017/184256 A1 (BASF CORPORATION) 26.10.2017 (2017-10-26) entire text, all drawings	1-10
A	JP 2017-104823 A (TOYOTA MOTOR CORP.) 15.06.2017 (2017-06-15) entire text, all drawings	1-10
A	US 2017/0151532 A1 (JOHNSON MATTHEY PUBLIC LIMITED) 01.06.2017 (2017-06-01) entire text, all drawings	1-10
A	JP 2015-93266 A (TOYOTA MOTOR CORP.) 18.05.2015 (2015-05-18) entire text, all drawings	1-10
A	JP 2015-73943 A (TOYOTA MOTOR CORP.) 20.04.2015 (2015-04-20) entire text, all drawings	1-10
A	JP 2010-179204 A (TOYOTA MOTOR CORP.) 19.08.2010 (2010-08-19) entire text, all drawings	1-10



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"I" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
 05 March 2020 (05.03.2020)

Date of mailing of the international search report
 24 March 2020 (24.03.2020)

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/JP2020/001762

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2003-135970 A (NISSAN MOTOR CO., LTD.) 13.05.2003 (2003-05-13) entire text, all drawings	1-10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2020/001762

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
WO 2017/184256 A1	26 Oct. 2017	JP 2019-519356 A US 2019/0105636 A1 EP 3445486 A1 CA 3021156 A KR 10-2018-0128978 A CN 109070056 A BR 112018071267 A2 MX 2018012907 A	
JP 2017-104823 A	15 Jun. 2017	(Family: none)	
US 2017/0151532 A1	01 Jun. 2017	GB 2546158 A WO 2017/093720 A1 DE 102016123120 A1 CN 108472588 A BR 112018010798 A2	
JP 2015-93266 A	18 May 2015	US 2016/0279620 A1 WO 2015/071716 A1	
JP 2015-73943 A	20 Apr. 2015	CN 105 705234 A US 2016/0256854 A1 WO 2015/052569 A1 CN 105611992 A ZA 201602388 B	
JP 2010-179204 A	19 Aug. 2010	(Family: none)	
JP 2003-135970 A	13 May 2003	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） B01J 35/04(2006.01)i; B01D 53/94(2006.01)i; F01N 3/08(2006.01)i; F01N 3/10(2006.01)i; F01N 3/28(2006.01)i; B01J 23/63(2006.01)i FI: B01J35/04 301L; B01J23/63 A ZAB; B01D53/94 222; B01D53/94 245; B01D53/94 280; F01N3/08 A; F01N3/10 A; F01N3/28 301E; F01N3/28 301P																							
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） B01J35/04; B01D53/94; F01N3/08; F01N3/10; F01N3/28; B01J23/63 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 <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>1971-2020年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2020年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2020年</td> </tr> </table> 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）			日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2020年	日本国実用新案登録公報	1996-2020年	日本国登録実用新案公報	1994-2020年													
日本国実用新案公報	1922-1996年																						
日本国公開実用新案公報	1971-2020年																						
日本国実用新案登録公報	1996-2020年																						
日本国登録実用新案公報	1994-2020年																						
C. 関連すると認められる文献 <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>WO 2017/184256 A1 (BASF CORPORATION) 26.10.2017 (2017-10-26) 全文, 全図</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 2017-104823 A (トヨタ自動車株式会社) 15.06.2017 (2017-06-15) 全文, 全図</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>US 2017/0151532 A1 (JOHNSON MATTHEY PUBLIC LIMITED) 01.06.2017 (2017-06-01) 全文, 全図</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 2015-93266 A (トヨタ自動車株式会社) 18.05.2015 (2015-05-18) 全文, 全図</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 2015-73943 A (トヨタ自動車株式会社) 20.04.2015 (2015-04-20) 全文, 全図</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 2010-179204 A (トヨタ自動車株式会社) 19.08.2010 (2010-08-19) 全文, 全図</td> <td>1-10</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	WO 2017/184256 A1 (BASF CORPORATION) 26.10.2017 (2017-10-26) 全文, 全図	1-10	A	JP 2017-104823 A (トヨタ自動車株式会社) 15.06.2017 (2017-06-15) 全文, 全図	1-10	A	US 2017/0151532 A1 (JOHNSON MATTHEY PUBLIC LIMITED) 01.06.2017 (2017-06-01) 全文, 全図	1-10	A	JP 2015-93266 A (トヨタ自動車株式会社) 18.05.2015 (2015-05-18) 全文, 全図	1-10	A	JP 2015-73943 A (トヨタ自動車株式会社) 20.04.2015 (2015-04-20) 全文, 全図	1-10	A	JP 2010-179204 A (トヨタ自動車株式会社) 19.08.2010 (2010-08-19) 全文, 全図	1-10
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	WO 2017/184256 A1 (BASF CORPORATION) 26.10.2017 (2017-10-26) 全文, 全図	1-10																					
A	JP 2017-104823 A (トヨタ自動車株式会社) 15.06.2017 (2017-06-15) 全文, 全図	1-10																					
A	US 2017/0151532 A1 (JOHNSON MATTHEY PUBLIC LIMITED) 01.06.2017 (2017-06-01) 全文, 全図	1-10																					
A	JP 2015-93266 A (トヨタ自動車株式会社) 18.05.2015 (2015-05-18) 全文, 全図	1-10																					
A	JP 2015-73943 A (トヨタ自動車株式会社) 20.04.2015 (2015-04-20) 全文, 全図	1-10																					
A	JP 2010-179204 A (トヨタ自動車株式会社) 19.08.2010 (2010-08-19) 全文, 全図	1-10																					
☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。 ☒ パテントファミリーに関する別紙を参照。																							
* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献 “T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの “&” 同一パテントファミリー文献																							
国際調査を完了した日 05.03.2020		国際調査報告の発送日 24.03.2020																					
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		権限のある職員（特許庁審査官） 岡田 隆介 4G 3442 電話番号 03-3581-1101 内線 3416																					

C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2003-135970 A (日産自動車株式会社) 13.05.2003 (2003 - 05 - 13) 全文, 全図	1-10

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2020/001762

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
WO	2017/184256	A1	26.10.2017	JP	2019-519356	A	
				US	2019/0105636	A1	
				EP	3445486	A1	
				CA	3021156	A	
				KR	10-2018-0128978	A	
				CN	109070056	A	
				BR	112018071267	A2	
				MX	2018012907	A	
JP	2017-104823	A	15.06.2017	(ファミリーなし)			
US	2017/0151532	A1	01.06.2017	GB	2546158	A	
				WO	2017/093720	A1	
				DE	102016123120	A1	
				CN	108472588	A	
				BR	112018010798	A2	
JP	2015-93266	A	18.05.2015	US	2016/0279620	A1	
				WO	2015/071716	A1	
				CN	105705234	A	
JP	2015-73943	A	20.04.2015	US	2016/0256854	A1	
				WO	2015/052569	A1	
				CN	105611992	A	
				ZA	201602388	B	
JP	2010-179204	A	19.08.2010	(ファミリーなし)			
JP	2003-135970	A	13.05.2003	(ファミリーなし)			