

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2016年12月1日(01.12.2016)



(10) 国際公開番号

WO 2016/190294 A1

- (51) 国際特許分類:
B01J 27/055 (2006.01) F01N 3/035 (2006.01)
B01D 53/94 (2006.01) F01N 3/10 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/065268
- (22) 国際出願日: 2016年5月24日(24.05.2016)
- (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 2015-105317 2015年5月25日(25.05.2015) JP
- (71) 出願人: トヨタ自動車株式会社 (TOYOTA JIDOSHA KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP]; 〒4718571 愛知県豊田市トヨタ町1番地 Aichi (JP).
- (72) 発明者: 山崎 清(YAMAZAKI Kiyoshi); 〒4801192 愛知県長久手市横道4-1-1 株式会社豊田中央研究所内 Aichi (JP). 榑原 雄二(SAKAKIBARA Yuji); 〒4801192 愛知県長久手市横道4-1-1 株式会社豊田中央研究所内 Aichi (JP). 菊川 将嗣(KIKUGAWA Masashi); 〒4801192 愛知県長久手市横道4-1-1 株式会社豊田中央研究所内 Aichi (JP). 新名 祐介(SHINMYO Yusuke); 〒4718571 愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ

自動車株式会社内 Aichi (JP). 祖父江 優一(SOBUE Yuichi); 〒4718571 愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内 Aichi (JP).

(74) 代理人: 特許業務法人セントクレスト国際特許事務所(CENTCREST IP ATTORNEYS); 〒1040031 東京都中央区京橋2-8-2 1 喜久家ビル9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, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

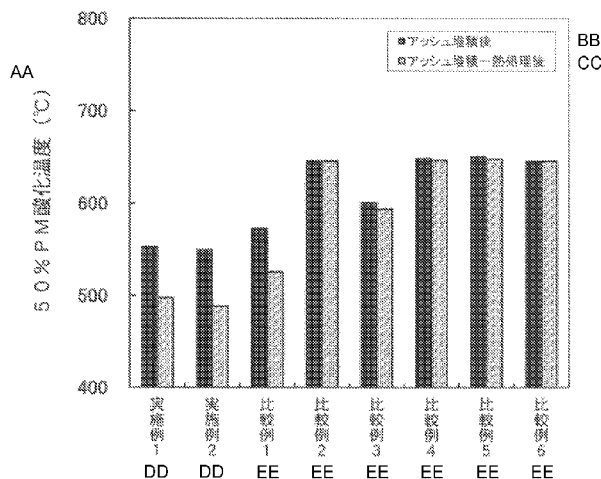
(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC,

[続葉有]

(54) Title: EXHAUST GAS PURIFYING CATALYST, EXHAUST GAS PURIFYING FILTER USING SAME AND EXHAUST GAS PURIFICATION METHOD

(54) 発明の名称: 排ガス浄化用触媒、それを用いた排ガス浄化フィルタ及び排ガス浄化方法

[図2]



AA 50% PM oxidation temperature (°C)
BB After ash deposition
CC After ash deposition and heat treatment
DD Example
EE Comparative example

(57) Abstract: An exhaust gas purifying catalyst which comprises: a carrier containing at least one salt selected from the group consisting of oxo acid salts of barium and oxo acid salts of strontium; and an oxo acid salt of silver supported by the carrier. The oxo acid salts of barium are oxo acid salts containing at least one substance selected from the group consisting of boron, phosphorus and sulfur; the oxo acid salts of strontium are oxo acid salts containing at least one substance selected from the group consisting of boron, phosphorus and sulfur; and the oxo acid salt of silver is an oxo acid salt containing at least one substance selected from the group consisting of phosphorus and sulfur.

(57) 要約: バリウム、ストロンチウム、リン及び硫黄からなる群より選択される少なくとも1種を含む担体と、該担体に担持されている銀のオキシ酸塩とを備え、前記バリウムのオキシ酸塩が、ホウ素、リン及び硫黄からなる群より選択される少なくとも1種を含むオキシ酸塩であり、前記ストロンチウムのオキシ酸塩が、ホウ素、リン及び硫黄からなる群より選択される少なくとも1種を含むオキシ酸塩であり、前記銀のオキシ酸塩が、リン及び硫黄からなる群より選択される少なくとも1種を含むオキシ酸塩である、排ガス浄化用触媒。



MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, 添付公開書類:
TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, — 国際調査報告 (条約第 21 条(3))
KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

明 細 書

発明の名称：

排ガス浄化用触媒、それを用いた排ガス浄化フィルタ及び排ガス浄化方法
技術分野

[0001] 本発明は、排ガス浄化用触媒、並びにそれを用いた排ガス浄化フィルタ及び排ガス浄化方法に関する。

背景技術

[0002] 内燃機関から排出されるガスには、燃焼により生じた粒子状物質（PM：Particulate Matter）やオイル中の添加剤などからなるアッシュ（Ash）などの有害物質が含まれている。このような有害物質の中でも粒子状物質は動植物に悪影響を及ぼす大気汚染物質として知られている。そのため、内燃機関より排出される排ガス中に含まれる粒子状物質を捕集するために、浄化フィルタ（DPF：Diesel Particulate Filter）が用いられている。DPFで捕集されたPMは圧力損失の上昇を引き起こし、内燃機関の出力低下の原因となるため、定期的に高温に上げ（例えば、650℃付近まで昇温して）PMを燃焼（酸化除去）することにより、DPFの再生を行う。このとき、燃費改善や材料の耐久性向上のため、より低温で再生することが望ましく、DPFにPM酸化触媒を担持することが検討されている。このようなPM酸化触媒として、銀（Ag）を含有する触媒が高いPM酸化活性を示すことが知られている。

[0003] このようなPM酸化触媒としては、特開2003-170051号公報（特許文献1）には、活性成分として金、銀、銅、鉄、亜鉛、マンガン及び希土類元素からなる群より選ばれる少なくとも一種の元素が、担体成分としてアルカリ土類金属の水酸化物、酸化物、炭酸塩又は硫酸塩に担持されてなるPM酸化触媒が開示されている。また、国際公開第2007/043442号公報（特許文献2）には、セリウムとジルコニウムの複合酸化物からなる担体と前記担体に担持されたAg又はAgの酸化物とからなる酸化触媒が開

示されている。さらに、特開２００７－１９６１３５号公報（特許文献３）には、銀が担持されたベーマイトを焼成することにより得られる酸化触媒を用いることが開示されている。

[0004] しかしながら、特許文献１～３に記載のような従来のＰＭ酸化触媒においては、使用時にガス中に含まれているアッシュが酸化触媒上に堆積された場合に、そのアッシュにより粒子状物質と酸化触媒との接触が妨げられて粒子状物質の浄化性能が低下していた。また、このようにして粒子状物質の浄化性能が低下した酸化触媒を再生させるためには排ガスを高温とする必要があり、触媒の浄化性能の再生処理に燃料を大量に消費していたことから、特許文献１～３に記載のような従来のＰＭ酸化触媒を用いた場合には内燃機関の燃費の低下を招いてしまうという問題もあった。さらに、特許文献１～３に記載のような従来のＰＭ酸化触媒は、上述のように使用によりＰＭの酸化性能が変化することから、ＤＰＦの再生処理を施す時期やその際の温度条件などを設定することが困難であったばかりか、触媒をＤＰＦなどの基材に担持させていた場合には多量のＰＭの酸化による熱でその基材が破壊されてしまう場合もあった。このように、特許文献１～３に記載のような従来のＰＭ酸化触媒においては、アッシュの堆積に起因して十分に浄化性能を発揮することができなかった。

[0005] また、特開２０１２－２１９７１５号公報（特許文献４）には、Ｃａの硫酸塩及びリン酸塩からなる群より選択される少なくとも１種の金属塩からなる担体と、該担体に担持された銀、酸化銀、炭酸銀、硫酸銀及びリン酸銀からなる群より選択される少なくとも１種である銀含有物質とを備える酸化触媒を備える排ガス浄化装置が開示されている。同公報の記載によれば、アッシュの堆積による粒子状物質の酸化性能の低下が十分に抑制され、アッシュの堆積後においても優れた粒子状物質の酸化性能を発揮することが可能な排ガス浄化装置を提供することが可能となっている。

[0006] しかしながら、近年は、排ガス浄化用触媒に対する要求特性が益々高まっており、十分に高度なＰＭ酸化活性を有し、しかもアッシュの堆積による粒

子状物質の酸化性能の低下が十分に抑制され、アッシュの堆積後においても十分に高度なPM酸化活性を発揮することが可能な排ガス浄化用触媒が求められるようになってきた。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：特開2003-170051号公報

特許文献2：国際公開第2007/043442号公報

特許文献3：特開2007-196135号公報

特許文献4：特開2012-219715号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] 本発明は、上記従来技術の有する課題に鑑みてなされたものであり、十分に高度なPM酸化活性を有し、しかもアッシュの堆積による粒子状物質の酸化性能の低下が十分に抑制され、アッシュの堆積後においても十分に高度なPM酸化活性を発揮することが可能な排ガス浄化用触媒、それを用いた排ガス浄化フィルタ及び排ガス浄化方法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

[0009] 本発明者らは、上記目的を達成すべく鋭意研究を重ねた結果、バリウムのオキソ酸塩及びストロンチウムのオキソ酸塩からなる群より選択される少なくとも1種を含む担体に銀のオキソ酸塩を担持させることにより、驚くべきことに得られる排ガス浄化用触媒が十分に高度なPM酸化活性を有し、しかもアッシュの堆積による粒子状物質の酸化性能の低下が十分に抑制され、アッシュの堆積後においても十分に高度なPM酸化活性を発揮することが可能となることを見だし、本発明を完成するに至った。

[0010] すなわち、本発明の排ガス浄化用触媒は、バリウムのオキソ酸塩及びストロンチウムのオキソ酸塩からなる群より選択される少なくとも1種を含む担体と、該担体に担持されている銀のオキソ酸塩とを備え、前記バリウムのオ

キソ酸塩が、ホウ素、リン及び硫黄からなる群より選択される少なくとも1種を含むオキシ酸塩であり、前記ストロンチウムのオキシ酸塩が、ホウ素、リン及び硫黄からなる群より選択される少なくとも1種を含むオキシ酸塩であり、前記銀のオキシ酸塩が、リン及び硫黄からなる群より選択される少なくとも1種を含むオキシ酸塩である。

[0011] 本発明の排ガス浄化用触媒においては、前記バリウムのオキシ酸塩が、硫酸バリウム (BaSO_4) 及び亜硫酸バリウム (BaSO_3) からなる群より選択される少なくとも1種であり、前記ストロンチウムのオキシ酸塩が、硫酸ストロンチウム (SrSO_4) 及び亜硫酸ストロンチウム (SrSO_3) からなる群より選択される少なくとも1種であることが好ましい。

[0012] また、本発明の排ガス浄化用触媒においては、前記銀のオキシ酸塩が、硫酸銀 (Ag_2SO_4) 及び亜硫酸銀 (Ag_2SO_3) からなる群より選択される少なくとも1種であることが好ましい。

[0013] さらに、本発明の排ガス浄化用触媒においては、前記銀のオキシ酸塩の担持量が、前記担体と前記銀のオキシ酸塩との総量に対して金属銀換算で0.1～50質量%であることが好ましい。

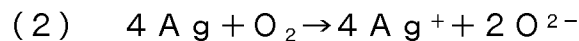
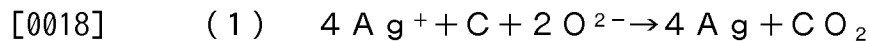
[0014] 本発明の排ガス浄化フィルタは、通気性基材と、該通気性基材に担持されている上記本発明の排ガス浄化用触媒とを備えるものである。

[0015] また、本発明の排ガス浄化方法は、上記本発明の排ガス浄化用触媒に内燃機関からの排ガスを接触せしめて粒子状物質 (PM) を酸化除去する方法である。

[0016] なお、本発明の排ガス浄化用触媒、それを用いた排ガス浄化フィルタ及び排ガス浄化方法によって、十分に高度なPM酸化活性を有し、しかもアッシュの堆積による粒子状物質の酸化性能の低下が十分に抑制され、アッシュの堆積後においても十分に高度なPM酸化活性を発揮することが可能となる理由は必ずしも定かではないが、本発明者らは以下のように推察する。

[0017] すなわち、本発明において、排ガス浄化用触媒は前記バリウムのオキシ酸塩及びストロンチウムのオキシ酸塩からなる群より選択される少なくとも1

種を含む担体と、該担体に担持されている前記銀のオキソ酸塩とを備えており、本発明の排ガス浄化用触媒に含まれる銀のオキソ酸塩のオキソ酸イオン中の酸素イオン (O^{2-}) が、銀のオキソ酸塩中の銀イオン (Ag^+) に電子を与えることで活性化し、粒子状物質 (PM、主に炭素: C) から電子を受けることで二酸化炭素 (CO_2) になる。あるいは、銀のオキソ酸塩中の銀イオン (Ag^+) が粒子状物質 (PM、主に炭素: C) と接触して還元されてメタル状態の Ag になり、粒子状物質は酸化されて二酸化炭素 (CO_2) になる。そのあと Ag (メタル) は気相中の酸素 (O_2) と接触することで酸化されて再度 Ag イオンとなり、その酸素からは酸素イオン (O^{2-}) が生成される。このような PM の酸化処理の一連の反応は下記反応式 (1) ~ (2) で表すことができる。



このようなサイクルにより、銀のオキソ酸塩は粒子状物質 (PM) に触媒作用を与えることができるものと本発明者らは推察する。

[0019] なお、銀のオキソ酸塩を担持した担体が、酸化セリウム (セリア: CeO_2) や CeO_2 を含む複合酸化物のような塩基性担体の場合は、オキソ酸イオンがセリウム (Ce) イオンと結合してしまうため、酸素が活性化されない。また、酸化チタン (チタニア: TiO_2) や酸化スズ (SnO_2) などの酸性担体の場合は、還元された Ag が安定になるため、 O_2 による再酸化が進行しない。

[0020] 本発明の排ガス浄化用触媒の担体は、前記バリウムのオキソ酸塩及びストロンチウムのオキソ酸塩からなる群より選択される少なくとも 1 種を含むものであり、このような担体のバリウム (Ba) やストロンチウム (Sr) の前記オキソ酸塩は、適度な塩基性／酸性を有するものであるため、上記のサイクルが滞ることなく進行するものと本発明者らは推察する。

[0021] また、本発明の排ガス浄化用触媒の前記担体に担持された前記銀のオキソ酸塩は、融点が比較的到低く (例えば、 Ag_2SO_4 では $660^\circ C$)、高温 (

PMが酸化される温度領域)では少なくとも一部が溶融状態になっていると考えられ、担体上で溶融性を有するため銀イオンは担体表面全体を覆うように分散する。そのため、担体に担持された前記銀のオキソ酸塩を備える排ガス浄化用触媒においては、AgイオンとPMとの接触点が著しく増大し、より高度なPM酸化活性を得ることが可能になるものと本発明者らは推察する。

[0022] さらに、本発明の排ガス浄化用触媒においては、上記のように前記銀のオキソ酸塩は高温では担体上で溶融性を有する。本発明のバリウム(Ba)やストロンチウム(Sr)の前記オキソ酸塩を有する担体は、硫酸カルシウム(CaSO_4)やリン酸カルシウム($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 、 CaHPO_4 、 $\text{CaH}_4(\text{PO}_4)_2$ など)を主成分とするアッシュ粒子と塩基性/酸性が比較的に似ているため、担体上の前記銀のオキソ酸塩が溶融して、前記銀のオキソ酸塩、銀(Ag)又は銀イオン(Ag^+)が触媒と接触しているアッシュ粒子へ移動することが可能である。そして、アッシュ粒子の表面へ移動した前記銀のオキソ酸塩、銀(Ag)又は銀イオン(Ag^+)は、アッシュ粒子の表面で粒子状物質(PM、主に炭素:C)と接触して、上記のような酸化反応(反応式(1)~(2))を引き起こすことができ、排ガス浄化用触媒やパティキュレートフィルターなどにアッシュが堆積してもPM酸化に触媒作用を与えることが可能となるものと本発明者らは推察する。

[0023] これにより、本発明の排ガス浄化用触媒においては、十分に高度なPM酸化活性を達成でき、しかもアッシュの堆積による粒子状物質の酸化性能の低下が十分に抑制することができ、アッシュの堆積後においても十分に高度なPM酸化活性を発揮することが可能になるものと本発明者らは推察する。

発明の効果

[0024] 本発明によれば、十分に高度なPM酸化活性を有し、しかもアッシュの堆積による粒子状物質の酸化性能の低下が十分に抑制され、アッシュの堆積後においても十分に高度なPM酸化活性を発揮することが可能な排ガス浄化用触媒、それを用いた排ガス浄化フィルタ及び排ガス浄化方法を提供すること

が可能となる。

図面の簡単な説明

[0025] [図1]実施例 1 ～ 2 及び比較例 1 ～ 6 で得られた排ガス浄化用触媒の初期の 50%PM酸化温度を示すグラフである。

[図2]実施例 1 ～ 2 及び比較例 1 ～ 6 で得られたアッシュ堆積後及びアッシュ堆積－熱処理後の排ガス浄化用触媒の 50%PM酸化温度を示すグラフである。

発明を実施するための形態

[0026] 以下、本発明をその好適な実施形態に即して詳細に説明する。

[0027] [排ガス浄化用触媒]

先ず、本発明の排ガス浄化用触媒について説明する。本発明の排ガス浄化用触媒は、バリウムのオキシ酸塩及びストロンチウムのオキシ酸塩からなる群より選択される少なくとも 1 種を含む担体と、該担体に担持されている銀のオキシ酸塩とを備え、前記バリウムのオキシ酸塩が、ホウ素、リン及び硫黄からなる群より選択される少なくとも 1 種を含むオキシ酸塩であり、前記ストロンチウムのオキシ酸塩が、ホウ素、リン及び硫黄からなる群より選択される少なくとも 1 種を含むオキシ酸塩であり、前記銀のオキシ酸塩が、リン及び硫黄からなる群より選択される少なくとも 1 種を含むオキシ酸塩であるものである。このようなバリウムのオキシ酸塩及びストロンチウムのオキシ酸塩からなる群より選択される少なくとも 1 種を含む担体に、活性種として前記銀のオキシ酸塩を担持されているものとすることによって、本発明の排ガス浄化用触媒は、十分に高度な PM 酸化活性を発揮することが可能なものとなり、しかもアッシュの堆積による粒子状物質の酸化性能の低下が十分に抑制され、アッシュの堆積後においても十分に高度な PM 酸化活性を発揮することが可能なものとなる。したがって、本発明の排ガス浄化用触媒は、例えば、ディーゼルエンジンなどの内燃機関からの排ガス中の粒子状物質（PM）を酸化除去し排ガスを浄化する PM 酸化触媒として好適に採用することができる。より好ましくは、本発明の排ガス浄化用触媒は、ディーゼル用

PM酸化触媒として採用することができる。

[0028] (担体)

本発明にかかる担体は、バリウムのオキソ酸塩及びストロンチウムのオキソ酸塩からなる群より選択される少なくとも1種を含む担体であり、前記バリウムのオキソ酸塩が、ホウ素、リン及び硫黄からなる群より選択される少なくとも1種を含むオキソ酸塩であり、前記ストロンチウムのオキソ酸塩が、ホウ素、リン及び硫黄からなる群より選択される少なくとも1種を含むオキソ酸塩であることが必要である。このようなバリウムのオキソ酸塩及びストロンチウムのオキソ酸塩からなる群より選択される少なくとも1種を含む担体は、ホウ素、リン及び硫黄からなる群より選択される少なくとも1種を含むオキソ酸塩であること以外は特に制限されない。ここで、「バリウムのオキソ酸塩及びストロンチウムのオキソ酸塩からなる群より選択される少なくとも1種を含む担体」とは、前記担体が前記バリウムのオキソ酸塩及びストロンチウムのオキソ酸塩からなる群より選択される少なくとも1種のみから構成されるもの、或いは、前記担体が前記バリウムのオキソ酸塩及びストロンチウムのオキソ酸塩からなる群より選択される少なくとも1種を主として含みかつ本発明の効果を損なわない範囲で他の成分を含み構成されるものであることを意味する。他の成分としては、この種の用途の担体として用いられる他の金属酸化物や添加剤などを用いることができる。後者の場合、担体における前記バリウムのオキソ酸塩及びストロンチウムのオキソ酸塩からなる群より選択される少なくとも1種の含有量は、担体の全質量100質量%に対して50質量%以上であることが好ましく、80質量%以上であることがより好ましい。このような担体におけるバリウムのオキソ酸塩及びストロンチウムのオキソ酸塩からなる群より選択される少なくとも1種の含有量が前記下限未満では、本発明の効果が十分に得られない傾向にある。

[0029] このような担体において、ホウ素を含むオキソ酸塩としては、特に制限されず、ホウ酸塩（オルトホウ酸塩）のほか、メタホウ酸塩、四ホウ酸塩、過ホウ酸塩、次ホウ酸塩、ボロン酸塩、ボリン酸塩などを用いることができる。

。これらの中でも、高温で安定であるという観点から、ホウ酸塩（オルトホウ酸塩）、メタホウ酸塩であることが好ましい。

[0030] また、リンを含むオキソ酸塩としては、特に制限されず、具体的には、リン酸塩（オルトリン酸塩）のほか、二リン酸塩（ピロリン酸塩）、ポリリン酸塩（メタリン酸塩）、亜リン酸塩などを用いることができる。これらの中でも、高温で安定であるという観点から、リン酸塩（オルトリン酸塩）、亜リン酸塩、ポリリン酸塩であることが好ましい。

[0031] さらに、硫黄を含むオキソ酸塩としては、特に制限されず、具体的には、硫酸塩のほか、亜硫酸塩、ペルオキソー硫酸塩、チオ硫酸塩、亜ジチオン酸塩、二亜硫酸塩、ジチオン酸塩、二硫酸塩、ペルオキソ二硫酸塩、ポリチオン酸塩などを用いることができる。これらの中でも、高温で安定であるという観点から、硫酸塩、亜硫酸塩であることが好ましく、硫酸バリウム（ BaSO_4 ）又は硫酸ストロンチウム（ SrSO_4 ）であることがより好ましい。

[0032] また、本発明の排ガス浄化用触媒においては、前記バリウムのオキソ酸塩が、硫酸バリウム（ BaSO_4 ）及び亜硫酸バリウム（ BaSO_3 ）からなる群より選択される少なくとも1種であり、前記ストロンチウムのオキソ酸塩が、硫酸ストロンチウム（ SrSO_4 ）及び亜硫酸ストロンチウム（ SrSO_3 ）からなる群より選択される少なくとも1種であることが更に好ましい。

[0033] さらに、このような担体に含有され得る前記バリウムのオキソ酸塩及びストロンチウムのオキソ酸塩以外の他の成分としては、担体の熱安定性や触媒活性の観点から、例えば、イットリウム（Y）、ランタン（La）、プラセオジウム（Pr）、セリウム（Ce）、ネオジム（Nd）、プロメチウム（Pm）、サマリウム（Sm）、ユウロピウム（Eu）、ガドリニウム（Gd）、テルビウム（Tb）、ジスプロシウム（Dy）、ホルミウム（Ho）、エルビウム（Er）、ツリウム（Tm）、イッテルビウム（Yb）、ルテチウム（Lu）、マグネシウム（Mg）、カルシウム（Ca）、スカンジウム（Sc）、バナジウム（V）などの希土類、アルカリ金属、アルカリ土類金属、遷移金属などの金属の酸化物を用いることができる。

[0034] また、このような担体の比表面積としては、特に制限されないが、好ましくは $0.5 \sim 200 \text{ m}^2/\text{g}$ であり、より好ましくは $1 \sim 100 \text{ m}^2/\text{g}$ である。前記比表面積が前記上限を超えると、担体自体の耐熱性が低下するため、触媒の耐熱性が低下する傾向にあり、他方、前記下限未満では、活性種（前記銀のオキソ酸塩）の分散性が低下する傾向にある。このような比表面積は、吸着等温線から B E T 等温吸着式を用いて B E T 比表面積として算出することができる。

[0035] さらに、このような担体の形状としては、特に制限されないが、リング状、球状、円柱状、ペレット状など、従来公知の形状のものを用いることができる。なお、活性種（前記銀のオキソ酸塩）を分散性の高い状態で多く含むことができるという観点から、粒子状のものを用いることが好ましい。担体が粒子状のものである場合には、前記担体の粒子の平均一次粒子径が $1 \sim 1000 \text{ nm}$ の粒子であることが好ましく、 $5 \sim 500 \text{ nm}$ の粒子であることがより好ましい。なお、このような担体の平均一次粒子径は、X線回折装置を用いて粉末X線回折ピークの線幅からシェラーの式（S c h e r r e r ' s e q u a t i o n）を用いて算出することにより測定することができる。あるいは、このような平均一次粒子径は、電子顕微鏡による画像の解析により算出することができる。

[0036] また、このような担体の製造方法としては、特に制限されないが、前記バリウムのオキソ酸塩及びストロンチウムのオキソ酸塩からなる群より選択される少なくとも1種を含む担体を製造することが可能な公知の方法を適宜利用することができる。また、このような担体としては市販のバリウムのオキソ酸塩及び／又はストロンチウムのオキソ酸塩などを利用してよく、ボールミルなどによりミリングして、そのサイズを適宜調整してもよい。

[0037] （銀のオキソ酸塩）

本発明にかかる銀のオキソ酸塩は、前記バリウムのオキソ酸塩及びストロンチウムのオキソ酸塩からなる群より選択される少なくとも1種を含む担体に担持されている活性種であって、リン及び硫黄からなる群より選択される

少なくとも1種を含むオキソ酸塩であることが必要である。このような前記銀のオキソ酸塩は、リン及び硫黄からなる群より選択される少なくとも1種を含むオキソ酸塩であること以外は特に制限されない。このような銀のオキソ酸塩として、リンを含むオキソ酸塩としては、特に制限されず、具体的には、リン酸塩（オルトリン酸塩、 Ag_3PO_4 ）のほか、ニリン酸塩（ピロリン酸塩、 $\text{Ag}_4\text{P}_2\text{O}_7$ ）、ポリリン酸塩（メタリン酸塩、 AgPO_3 ）、亜リン酸塩などを用いることができる。これらの中でも、高温で安定であるという観点から、リン酸塩（オルトリン酸塩）、亜リン酸塩、メタリン酸塩であることが好ましく、オルトリン酸銀（ Ag_3PO_4 ）であることがより好ましい。また、硫黄を含むオキソ酸塩としては、特に制限されず、具体的には、硫酸塩のほか、亜硫酸塩、ペルオキソー硫酸塩、チオ硫酸塩、亜ジチオン酸塩、二亜硫酸塩、ジチオン酸塩、二硫酸塩、ペルオキソ二硫酸塩、ポリチオン酸塩などを用いることができる。これらの中でも、高温で安定であるという観点から、硫酸塩、亜硫酸塩であることが好ましい。なお、このような本発明にかかる銀のオキソ酸塩は、前記バリウムのオキソ酸塩及びストロンチウムのオキソ酸塩からなる群より選択される少なくとも1種を含む担体におけるオキソ酸塩と同様のオキソ酸塩であっても、異なるオキソ酸塩であってもよい。

[0038] さらに、本発明の排ガス浄化用触媒においては、前記銀のオキソ酸塩が、硫酸銀（ Ag_2SO_4 ）及び亜硫酸銀（ Ag_2SO_3 ）からなる群より選択される少なくとも1種であることが更に好ましい。

[0039] このような本発明の排ガス浄化用触媒において用いる前記銀のオキソ酸塩の担持量としては、特に制限されないが、前記担体と前記銀のオキソ酸塩との総量に対して、金属銀（ Ag ）換算で0.1～50質量%であることが好ましく、1～40質量%であることがより好ましい。このような銀のオキソ酸塩の担持量が前記下限未満では、粒子状物質の酸化性能を十分に高度なものとすることができなくなる傾向にあり、他方、前記上限を超えると、酸化性能が飽和してしまうためコストが高くなる傾向にある。

[0040] また、このような銀のオキソ酸塩の平均結晶子径（平均一次粒子径）としては、特に制限されないが、1～500nmであることが好ましく、2～100nmであることがより好ましい。このような銀のオキソ酸塩の平均結晶子径が前記下限未満では担体と強く結合し、活性が低下する傾向にあり、他方、前記上限を超えると反応に寄与する粒子数が減り、活性が低下する傾向にある。なお、このような銀のオキソ酸塩の平均結晶子径（平均一次粒子径）は、例えば、X線回折装置を用いて粉末X線回折ピークの線幅からシェラーの式（Scherer's equation）を用いて算出することにより測定することができる。あるいは、このような平均結晶子径（平均一次粒子径）は、電子顕微鏡による画像の解析により算出することができる。

[0041] さらに、このようなバリウムのオキソ酸塩及びストロンチウムのオキソ酸塩からなる群より選択される少なくとも1種を含む担体に銀のオキソ酸塩を担持する方法としては、特に制限されないが、公知の方法を適宜利用することができ、例えば、銀のオキソ酸塩或いはそれらの前駆体の分散液やゾルを用いて、バリウムのオキソ酸塩及びストロンチウムのオキソ酸塩からなる群より選択される少なくとも1種を含む担体に被覆（その後必要に応じて焼成）する方法や、蒸着法（例えば、化学蒸着法、物理蒸着法、スパッタ蒸着法）などを用いることによりバリウムのオキソ酸塩及びストロンチウムのオキソ酸塩からなる群より選択される少なくとも1種を含む担体に担持する方法などを適宜採用することができる。

[0042] （排ガス浄化用触媒）

本発明における排ガス浄化用触媒は、前述のバリウムのオキソ酸塩及びストロンチウムのオキソ酸塩からなる群より選択される少なくとも1種を含む担体と、該担体に担持されている前述の銀のオキソ酸塩とを備えているものであり、その形態としては、特に制限されないが、ペレット形状のペレット触媒の形態などとしてもよく、DPFなどのフィルタに担持した形態としてもよい。

[0043] （排ガス浄化用触媒の製造方法）

本発明の排ガス浄化用触媒の製造方法としては、特に制限されず、公知の方法を適宜利用することができ、例えば、前記バリウムのおキソ酸塩及びストロンチウムのおキソ酸塩からなる群より選択される少なくとも１種を含む担体に前記銀のおキソ酸塩のイオンなどを含む水溶液を含浸させる工程、加熱し焼成を行う工程により作製される。なお、前記含浸においては、具体的には、前記銀のおキソ酸塩を所定の濃度で含有する溶液を、前記バリウムのおキソ酸塩及びストロンチウムのおキソ酸塩からなる群より選択される少なくとも１種を含む担体に接触させることにより、所定量の前記銀のおキソ酸塩を含む溶液を前記担体に含浸（担持）させた後、これを加熱し焼成する方法を採用することができる。

[0044] また、このような銀のおキソ酸塩を含浸させた後における加熱焼成（焼成工程）は大気中で実施してもよい。また、このような焼成工程における焼成温度としては２００～７００℃が好ましい。このような焼成温度が前記下限未満になると、銀のおキソ酸塩を担体に担持することが困難となり、排ガス浄化用触媒の十分なＰＭ酸化活性が得られなくなる傾向にあり、他方、前記上限を超えると、バリウムのおキソ酸塩及びストロンチウムのおキソ酸塩からなる群より選択される少なくとも１種を含む担体の比表面積の低下が起こり易くなり、これにより酸化活性が低下してしまう傾向にある。また、焼成時間としては０．１～１００時間が好ましい。このような焼成時間が前記下限未満になると銀のおキソ酸塩を担持することが困難となり、得られる排ガス浄化用触媒（ＰＭ酸化触媒）の酸化活性が低下する傾向にあり、他方、前記上限を超えてもそれ以上の効果は得られず、触媒を調製するためのコストの増大に繋がる傾向にある。

[0045] [排ガス浄化フィルタ]

次に、本発明の排ガス浄化フィルタについて説明する。本発明の排ガス浄化フィルタは、通気性基材（フィルタ）と、該通気性基材に担持されている前記本発明の排ガス浄化用触媒とを備えるものである。

[0046] このような本発明の排ガス浄化フィルタとしては、前記本発明の排ガス浄

化用触媒を通気性基材に担持せしめてなること以外は特に制限されない。このような排ガス浄化フィルタの通気性基材としては、公知の通気性基材（フィルタ）を適宜利用することができ、例えば、パティキュレートフィルタ、モノリス状のフィルタ、ハニカム状のフィルタ、ペレット状のフィルタ、プレート状のフィルタ、発泡状セラミック製のフィルタなどが挙げられる。なお、前記本発明の排ガス浄化用触媒を通気性基材（フィルタ）に担持した形態のものとする場合においては、より高度な粒子状物質（PM）の酸化性能が得られることから、前記本発明の排ガス浄化用触媒をパティキュレートフィルタに担持した形態のものとするのがより好ましい。

[0047] また、このような排ガス浄化フィルタの通気性基材の材質としては、特に制限されないが、公知の材料を適宜利用することができ、例えば、コージエライト、炭化ケイ素、ムライト、チタン酸アルミニウムなどのセラミックス、クロム及びアルミニウムを含むステンレススチールなどの金属などが挙げられる。

[0048] さらに、このような排ガス浄化フィルタとしては、平均細孔径が1～300 μm の細孔を有するものを用いることが好ましい。このような平均細孔径を有する基材を用いることで、より効率よく粒子状物質を酸化して浄化することが可能となる。

[0049] また、このような排ガス浄化フィルタとしては、前記本発明の排ガス浄化用触媒によるコート層が形成されていることが好ましく、そのコート層の厚みは0.025～25 μm であることが好ましく、0.05～10 μm であることがより好ましい。前記コート層の厚みが前記下限未満では前記バリウムのオキソ酸塩及びストロンチウムのオキソ酸塩からなる群より選択される少なくとも1種を含む担体と該担体に担持されている銀のオキソ酸塩とを備える触媒によりフィルタの表面を十分に被覆できず、粒子状物質との接触点が減少して十分に高度な酸化性能を付与することが困難となる傾向にあり、他方、前記上限を超えると、前記バリウムのオキソ酸塩及びストロンチウムのオキソ酸塩からなる群より選択される少なくとも1種を含む担体と該担体

に担持されている銀のオキソ酸塩とを備える触媒によりフィルタの細孔が閉塞され、排ガスの圧力損失が増大してエンジン効率が低下する傾向にある。

[0050] さらに、このような排ガス浄化フィルタとしては、前記通気性基材に担持する前記触媒の量は、特に制限されないが、内燃機関などに応じてその量を適宜調整することができ、前記通気性基材の体積 1 リットルに対して 1 ～ 300 g であることが好ましく、5 ～ 100 g であることがより好ましい。このような担持量が前記下限未満では、十分に高度な触媒性能を発揮することが困難となる傾向にあり、他方、前記上限を超えると前記担体と前記銀のオキソ酸塩とを備える触媒により前記通気性基材の細孔が閉塞され、排ガスの圧力損失が増大してエンジン効率が低下する傾向にある。

[0051] また、このような排ガス浄化フィルタとしては、気孔率が 30 ～ 80 % (より好ましくは 40 ～ 65 %) であるものが好ましい。ここにいう「気孔率」とは、前記通気性基材内部の空洞部分の体積率をいう。また、このような気孔率が前記下限未満では、排ガス中の粒子状物質により細孔が閉塞し易くなる傾向にあり、他方、前記上限を超えると、排ガス中の粒子状物質を捕集しにくくなるとともにフィルタの強度が低下する傾向にある。

[0052] さらに、このような排ガス浄化フィルタにおいては、前記通気性基材に前記本発明の排ガス浄化用触媒を担持する方法は特に制限されず、例えば、予め前記バリウムのオキソ酸塩及びストロンチウムのオキソ酸塩からなる群より選択される少なくとも 1 種を含む担体と該担体に担持されている銀のオキソ酸塩とを備える触媒を調製しておき、それを通気性基材に担持する方法や、通気性基材に対して担体を担持する工程と前記通気性基材に担持された前記担体に対し銀のオキソ酸塩を担持せしめる工程とを実施することにより前記バリウムのオキソ酸塩及びストロンチウムのオキソ酸塩からなる群より選択される少なくとも 1 種を含む担体と該担体に担持されている銀のオキソ酸塩とを備える触媒をフィルタに担持する方法などを適宜採用することができる。また、触媒や担体、銀のオキソ酸塩を通気性基材に担持する方法は特に制限されず、公知の方法を適宜採用でき、例えば、触媒又は担体などのスラ

リーを調製し、そのスラリーを通気性基材に被覆（その後必要に応じて焼成）する方法などを適宜利用することができる。なお、このような排ガス浄化用触媒としては本発明の効果を損なわない範囲において粒子状物質を酸化するための触媒に用いることが可能な公知の他の成分を適宜含有していてもよい。

[0053] 〔排ガス浄化方法〕

次に、本発明の排ガス浄化方法について説明する。本発明の排ガス浄化方法は、前記本発明の排ガス浄化用触媒に内燃機関からの排ガスを接触せしめて粒子状物質（PM）を酸化除去する方法である。

[0054] このよう本発明の排ガス浄化方法において、前記排ガス浄化用触媒に排ガスを接触させる方法としては、特に制限されず、公知の方法を適宜採用することができ、例えば、内燃機関から排出されるガスが流通する排ガス管内に上記本発明にかかる排ガス浄化用触媒を配置することにより、排ガス浄化用触媒に対して内燃機関からの排ガスを接触させる方法を採用してもよい。

[0055] なお、本発明の排ガス浄化方法において用いる前記本発明の排ガス浄化用触媒は、十分に高度なPM酸化活性を有し、しかもアッシュの堆積による粒子状物質の酸化性能の低下が十分に抑制され、アッシュの堆積後においても十分に高度なPM酸化活性を発揮することが可能であり、このような本発明の排ガス浄化用触媒に、例えば、ディーゼルエンジンなどの内燃機関からの排ガスを接触させることで、十分に排ガス中の粒子状物質（PM）を酸化除去し排ガスを浄化することが可能となり、さらに、アッシュの堆積後においても十分に排ガス中の粒子状物質（PM）を酸化除去し排ガスを浄化することが可能となる。このような観点から、本発明の排ガス浄化方法は、例えば、ディーゼルエンジンなどの内燃機関から排出されるような排ガス中の粒子状物質（PM）を浄化するための方法などとして好適に採用することができる。

実施例

[0056] 以下、実施例及び比較例に基づいて本発明をより具体的に説明するが、本

発明は以下の実施例に限定されるものではない。

[0057] (実施例1)

硫酸バリウム (BaSO_4 、和光純薬工業社製) にイオン交換水を加え、ジルコニアビーズ (直径 $50\ \mu\text{m}$) を用いて小型ナノ超分散機 (寿工業社製、商品名「湿式分散機「ナノ超分散機 ウルトラアペックスミル」UAM015」) により約1時間ミリングして硫酸バリウムスラリーを得た。得られた硫酸バリウムスラリーの粒度分布を測定したところ、中心粒子径は約 $0.5\ \mu\text{m}$ であった。次いで、得られた硫酸バリウムスラリーに固形分8質量%に相当するアルミナゾル (日産化学工業社製、商品名「AS-520」、平均粒径 $10\sim 20\ \text{nm}$) を添加して混合し、コージェライト製のパティキュレートフィルター (DPF) 基材 (日本ガイシ社製、直径 $30\ \text{mm} \times$ 長さ $50\ \text{mm}$ 、気孔率60%、平均細孔径 $30\ \mu\text{m}$) の隔壁細孔内部に入り込むように含浸させた後、吸引機で余分なスラリーを除去し、 110°C で約3時間乾燥した後、大気中 500°C の焼成温度で5時間焼成することにより、硫酸バリウムのコート層が形成された前記基材を得た。前記基材 (DPF) の容量1L当たりの硫酸バリウムの担持量 (コート量) は $33\ \text{g/L}$ であった。

[0058] 次に、この硫酸バリウムのコート層が形成された前記基材に、硫酸銀 (Ag_2SO_4 、和光純薬工業社製) をイオン交換水に溶解させた水溶液を含浸させ、 110°C の温度条件で約3時間乾燥した後、大気中 500°C の焼成温度で5時間焼成することにより、DPFに担持された形態の排ガス浄化用触媒 (硫酸銀/硫酸バリウム ($\text{Ag}_2\text{SO}_4/\text{BaSO}_4$) 触媒付パティキュレートフィルター) を製造した。なお、前記基材 (DPF) の容量1L当たりの硫酸銀の担持量は銀換算で $7.5\ \text{g/L}$ であった。また、この硫酸銀の担持量は、前記硫酸バリウム (担体) と前記硫酸銀 (銀のオキソ酸塩) との総量に対して金属銀換算で17質量%であった。

[0059] (実施例2)

硫酸バリウムの代わりに硫酸ストロンチウム (SrSO_4 、和光純薬工業社製) を用いた以外は、実施例1と同様にしてDPFに担持された形態の排ガ

ス浄化用触媒（硫酸銀／硫酸ストロンチウム（ Ag_2SO_4 ／ SrSO_4 ）触媒付パティキュレートフィルター）を製造した。なお、製造過程で得られた硫酸ストロンチウムスラリーの粒度分布を測定したところ中心粒子径は約 $0.6\ \mu\text{m}$ であった。また、基材（DPF）の容量 $1\ \text{L}$ 当たりの硫酸ストロンチウムの担持量（コート量）は $33\ \text{g/L}$ 、基材（DPF）の容量 $1\ \text{L}$ 当たりの硫酸銀の担持量は銀換算で $7.5\ \text{g/L}$ であった。また、この硫酸銀の担持量は、前記硫酸ストロンチウム（担体）と前記硫酸銀（銀のオキソ酸塩）との総量に対して金属銀換算で $17\ \text{質量}\%$ であった。

[0060] （比較例1）

硫酸カルシウム 0.5 水和物（焼きセツコウ、和光純薬工業社製）を大気中 500°C で3時間焼成して得た粉末にイオン交換水を加え、ジルコニアビーズ（直径 $50\ \mu\text{m}$ ）を用いて小型ナノ超分散機（寿工業社製、商品名「湿式分散機「ナノ超分散機 ウルトラアペックスミル」UAM015」）により約1時間ミリングして硫酸カルシウムスラリーを得た。得られた硫酸バリウムスラリーの粒度分布を測定したところ、中心粒子径は約 $0.7\ \mu\text{m}$ であった。次いで、得られた硫酸カルシウムスラリーに固形分 $8\ \text{質量}\%$ に相当するアルミナゾル（日産化学工業社製、商品名「AS-520」、平均粒径 $10\sim 20\ \text{nm}$ ）を添加して混合し、コージェライト製のパティキュレートフィルター（DPF）基材（日本ガイシ社製、直径 $30\ \text{mm}\times$ 長さ $50\ \text{mm}$ 、気孔率 60% 、平均細孔径 $30\ \mu\text{m}$ ）の隔壁細孔内部に入り込むように含浸させた後、吸引機で余分なスラリーを除去し、 110°C で約3時間乾燥した後、大気中 500°C の焼成温度で5時間焼成することにより、硫酸カルシウムのコート層が形成された前記基材を得た。なお、前記基材（DPF）の容量 $1\ \text{L}$ 当たりの硫酸カルシウムの担持量（コート量）は $33\ \text{g/L}$ であった。

[0061] 次に、この硫酸カルシウムのコート層が形成された前記基材に、硫酸銀（ Ag_2SO_4 、和光純薬工業社製）をイオン交換水に溶解させた水溶液を含浸させ、 110°C の温度条件で約3時間乾燥した後、大気中 500°C の焼成温

度で5時間焼成することにより、比較用触媒（硫酸銀／硫酸カルシウム（ $\text{Ag}_2\text{SO}_4/\text{CaSO}_4$ ）触媒付パティキュレートフィルター）を作製した。なお、前記基材（DPF）の容量1 L当たりの硫酸銀の担持量は銀換算で7.5 g/Lであった。また、この硫酸銀の担持量は、硫酸カルシウムと硫酸銀との総量に対して金属銀換算で17質量%であった。

[0062] （比較例2）

硫酸銀の代わりに硝酸銀（和光純薬工業社製）を用い、硫酸バリウムのコート層が形成された前記基材に前記硝酸銀を溶解させた水溶液を含浸させた以外は、実施例1と同様にして比較用触媒（銀／硫酸バリウム（ Ag/BaSO_4 ）触媒付パティキュレートフィルター）を作製した。なお、この比較用触媒の作製過程において得られた硫酸バリウムスラリーの粒度分布を測定したところ中心粒子径は約0.5 μm であった。また、基材（DPF）の容量1 L当たりの硫酸バリウムの担持量（コート量）は33 g/L、基材（DPF）の容量1 L当たりの銀の担持量は7.5 g/Lであった。この銀の担持量は、硫酸バリウムと銀との総量に対して19質量%であった。なお、上記比較用触媒の作製過程において、大気中500℃での焼成により硝酸銀は分解して銀となり、硝酸イオンは除去されていることを確認している。

[0063] （比較例3）

セリアゾル（多木化学社製、商品名「ニードラール」、型番「U-15」、 CeO_2 含有量15質量%、コロイド粒子径約8 nm）を、コージェライト製のパティキュレートフィルター（DPF）基材（日本ガイシ社製、直径30 mm×長さ50 mm、気孔率60%、平均細孔径30 μm ）の隔壁細孔内部に入り込むように含浸させた後、吸引機で余分なスラリーを除去し、110℃で約3時間乾燥した後、大気中500℃の焼成温度で5時間焼成することにより、セリア（ CeO_2 ）のコート層が形成された前記基材を得た。前記基材（DPF）の容量1 L当たりのセリアの担持量（コート量）は60 g/Lであった。

[0064] 次に、このセリアのコート層が形成された前記基材に、硝酸銀（和光純薬

工業社製)をイオン交換水に溶解させた水溶液を含浸させ、 110°C で約3時間乾燥した後、大気中 500°C の焼成温度で5時間焼成することにより、比較用触媒(銀/セリア(Ag/CeO_2)触媒付パティキュレートフィルター)を作製した。前記基材(DPF)の容量1L当たりの銀の担持量は 7.5 g/L であった。また、この銀の担持量は、 CeO_2 と銀との総量に対して11質量%であった。なお、上記比較用触媒の作製過程において、大気中 500°C での焼成により硝酸銀は分解して銀となり、硝酸イオンは除去されていることを確認している。

[0065] (比較例4)

セリアゾルの代わりにアルミナゾル(日産化学工業社製、商品名「AS-520」、平均粒径 $10\sim 20\text{ nm}$)を用いた以外は、比較例3と同様にし、比較用触媒(銀/アルミナ($\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$)触媒付パティキュレートフィルター)を作製した。なお、基材(DPF)の容量1L当たりのアルミナの担持量(コート量)は 30 g/L 、基材(DPF)の容量1L当たりの銀の担持量は 7.5 g/L であった。また、この銀の担持量は、アルミナと銀との総量に対して20質量%であった。なお、上記比較用触媒の作製過程において、大気中 500°C での焼成により硝酸銀は分解して銀となり、硝酸イオンは除去されていることを確認している。

[0066] (比較例5)

アルミナゾル(日産化学工業社製、商品名「AS-520」、平均粒径 $10\sim 20\text{ nm}$)を、コージェライト製のパティキュレートフィルター(DPF)基材(日本ガイシ社製、直径 $30\text{ mm}\times$ 長さ 50 mm 、気孔率60%、平均細孔径 $30\text{ }\mu\text{m}$)の隔壁細孔内部に入り込むように含浸させた後、吸引機で余分なスラリーを除去し、 110°C で約3時間乾燥した後、大気中 500°C の焼成温度で5時間焼成することにより、アルミナ(Al_2O_3)のコート層が形成された前記基材を得た。前記基材(DPF)の容量1L当たりのアルミナの担持量(コート量)は 30 g/L であった。

[0067] 次に、このアルミナのコート層が形成された前記基材に、白金が溶解して

いる白金ジニトロジアンミン硝酸 ($\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2/\text{HNO}_3$) 水溶液及びパラジウムが溶解している硝酸パラジウム ($\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$) 水溶液を所定量含浸させ、選択吸着法により白金及びパラジウムを担持せしめ、 110°C で約3時間乾燥した後、大気中 500°C の焼成温度で5時間焼成することにより、比較用触媒（白金－パラジウム／アルミナ ($\text{Pt}-\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$) 触媒付パティキュレートフィルター）を作製した。なお、前記基材 (DPF) の容量1 L当たりの白金及びパラジウムの担持量は、白金が0.6 g/L、パラジウムが0.3 g/Lであった。また、この白金及びパラジウムの担持量は、アルミナと白金とパラジウムとの総量に対して、それぞれ白金が1.9質量%、パラジウムが0.97質量%であった。

[0068] (比較例6)

コージェライト製のパティキュレートフィルター (DPF) 基材 (日本ガイシ社製、直径30 mm×長さ50 mm、気孔率60%、平均細孔径30 μm) を、比較用のパティキュレートフィルターとしてそのまま (触媒の担持なし) 用いた。

[0069] [実施例1～2及び比較例1～6で得られた触媒の特性の評価]

<PM酸化活性試験>

前記実施例1～2で得られた排ガス浄化用触媒 (触媒付パティキュレートフィルター) 及び比較例1～6で得られた比較用触媒 (触媒付パティキュレートフィルター又はパティキュレートフィルター) をそれぞれ用いて、以下のようにしてPM酸化活性を測定した。

[0070] すなわち、まず、PM付着試験燃焼粒子発生器 (Combustion Aerosol Standard; CAST, Matter Engineering社製) を用いて発生させた粒子状物質 (PM) を、室温 (25°C) の空気 (20 L/分) と一緒に前記実施例1～2及び比較例1～6で得られた触媒付パティキュレートフィルター又はパティキュレートフィルターに通過させることによって、前記実施例1～2で得られた前記触媒及び比較例1～6で得られた前記比較用触媒のそれぞれに前記PMを付着させた (P

M付着処理)。なお、PM付着量はいずれも2 g/Lとした。

[0071] 次に、PMを付着させた触媒付パティキュレートフィルター又はパティキュレートフィルターを固定床流通型反応装置（ベスト測器社製、商品名「CATA-5000」）に設置し、前処理として触媒入ガス温度500℃で15分間、N₂ガスを15 L/分で供給した後、室温まで冷却した。

[0072] 次いで、供給ガスをO₂（10%）、H₂O（10%）及びN₂（残部）からなる模擬排ガス15 L/分に切り替え、20℃/分で昇温速度で200℃から720℃まで昇温し、試料からの出ガス中のCO₂及びCO濃度からPM酸化量を算出した。PM酸化活性の指標として、PM付着量の50%が酸化したときの温度、すなわち、50%PM酸化温度を使用した。50%PM酸化温度が低いほど、PM酸化活性が高いと言える。

[0073] 得られた結果を表1に示す。また、初期の触媒のPM酸化活性評価結果として、実施例1～2で得られた初期の排ガス浄化用触媒（触媒付パティキュレートフィルター）及び比較例1～6で得られた初期の比較用触媒（触媒付パティキュレートフィルター又はパティキュレートフィルター）における50%PM酸化温度を示すグラフを図1に示す。

[0074] <耐アッシュ性能試験>

前記実施例1～2で得られた排ガス浄化用触媒（触媒付パティキュレートフィルター）及び比較例1～6で得られた比較用触媒（触媒付パティキュレートフィルター又はパティキュレートフィルター）をそれぞれ用いて、以下のようにしてアッシュ堆積後及びアッシュ堆積－熱処理後のPM酸化活性を測定した。

[0075] すなわち、まず、硫酸カルシウム0.5水和物（和光純薬工業社製、商品名「焼きセッコウ」）を大気中700℃で5時間焼成して模擬アッシュ粉末を得た。この粉末をエアロゾルジェネレータ（PALAS社製、商品名「RGB-1000」）を用いて33 L/分の空気に分散させて、そのうちの18 L/分の模擬アッシュを含むガスを前記実施例1～2及び比較例1～6で得られた触媒付パティキュレートフィルター又はパティキュレートフィルタ

ーに通過させた。処理時間は7時間であった。なお、アッシュ堆積量は、いずれも基材の体積当たり約10.5g/Lであった。

[0076] 次に、アッシュ堆積後の前記実施例1～2及び比較例1～6の触媒付パティキュレートフィルター又はパティキュレートフィルターに対して、前記のPM酸化活性試験を同様の条件でそれぞれ実施した。得られた結果を、アッシュ堆積後のPM酸化活性とする。

[0077] 次に、この試料を1L/分のH₂O（3%）を含む空気の気流中、600℃の温度条件で5時間熱処理した。そして、さらに前記のPM酸化活性試験を同様の条件でそれぞれ実施した。得られた結果を、アッシュ堆積－熱処理後のPM酸化活性とする。

[0078] 以上により得られた結果を表1に示す。また、アッシュ堆積後及びアッシュ堆積－熱処理後の触媒のPM酸化活性評価結果として、実施例1～2で得られたアッシュ堆積後及びアッシュ堆積－熱処理後の排ガス浄化用触媒（触媒付パティキュレートフィルター）及び比較例1～6で得られたアッシュ堆積後及びアッシュ堆積－熱処理後の比較用触媒（触媒付パティキュレートフィルター又はパティキュレートフィルター）における50%PM酸化温度を示すグラフを図2に示す。

[0079] [表1]

	触媒構成	50%PM酸化温度 [℃]		
		初期	アッシュ堆積後	アッシュ堆積－熱処理後
実施例1	Ag ₂ SO ₄ /BaSO ₄	487	553	498
実施例2	Ag ₂ SO ₄ /SrSO ₄	495	550	499
比較例1	Ag ₂ SO ₄ /CaSO ₄	522	573	526
比較例2	Ag/BaSO ₄	562	646	646
比較例3	Ag/CeO ₂	560	601	594
比較例4	Ag/Al ₂ O ₃	582	649	647
比較例5	Pt-Pd/Al ₂ O ₃	649	651	648
比較例6	—（触媒なし）	649	646	646

[0080] <評価結果>

表 1、図 1 及び 2 に記載した結果からも明らかなように、本発明の実施例 1～2 の排ガス浄化用触媒は、十分に高度な PM 酸化活性を有し、しかもアッシュの堆積による粒子状物質の酸化性能の低下が十分に抑制され、アッシュの堆積後においても十分に高度な PM 酸化活性を発揮することが可能な排ガス浄化用触媒であることが確認された。

[0081] なお、図 1 に記載した結果からも明らかなように、実施例 1～2 及び比較例 1～4 の触媒付パティキュレートフィルターでは、比較例 6 のパティキュレートフィルターと比べて 50% PM 酸化温度が低温化した。すなわち、これらの触媒付パティキュレートフィルターは PM 酸化に触媒作用を与えと言える。一方、比較例 5 の触媒付パティキュレートフィルターの 50% PM 酸化温度は比較例 6 とほぼ同じであり、今回の実験条件では Pt-Pd/Al₂O₃ は PM 酸化に対してほとんど触媒活性を示さないことが確認された。また、実施例 1～2 の触媒付パティキュレートフィルターは、すべての試料の中で最も高い PM 酸化活性を示し、BaSO₄ や SrSO₄ 担体に担持された Ag₂SO₄ が特に高い PM 酸化活性を発現することが確認された。

[0082] また、図 2 に記載した結果からも明らかなように、比較例 2 及び 4 の触媒付パティキュレートフィルターの 50% PM 酸化温度は、アッシュ堆積後とアッシュ堆積-熱処理後のいずれの比較用触媒も比較例 6 とほぼ同じになった。すなわち、これらの触媒付パティキュレートフィルターは、一旦アッシュが堆積すると触媒活性を消失することが確認された。一方、実施例 1 と 2 及び比較例 1 と 3 の触媒付パティキュレートフィルターは、アッシュ堆積後の 50% PM 酸化温度が比較例 6 よりも低温化しており、触媒の上にアッシュが堆積しても触媒作用を与えることができると言える。アッシュ堆積後において実施例 1 及び 2 の触媒付パティキュレートフィルターは、全ての試料の中で最も高い PM 酸化活性を示した。これは、PM 酸化活性試験中に、BaSO₄ や SrSO₄ 担体に担持された Ag₂SO₄ の一部がアッシュ粒子へ移動し、アッシュ上で PM 酸化活性を発現したものと考えられる。さらに、ア

アッシュ堆積－熱処理後の実施例 1 及び 2 の排ガス浄化用触媒（触媒付パーティキュレートフィルター）は、アッシュ堆積後より PM 酸化活性が高くなり、ほぼ初期とほぼ同等の活性となった。これは、熱処理により Ag_2SO_4 がさらにアッシュ粒子へ移動し、アッシュ上で PM 酸化活性を発現する活性サイトが多くなったためと考えられる。以上のことから、 BaSO_4 や SrSO_4 担体に担持された Ag_2SO_4 が特に高い耐アッシュ性能を有することが確認された。

[0083] 以上の結果より、バリウムのおキソ酸塩及びストロンチウムのおキソ酸塩からなる群より選択される少なくとも 1 種を含む担体に銀のおキソ酸塩を担持させた排ガス浄化用触媒とすることにより、十分に高度な PM 酸化活性を有し、しかもアッシュの堆積による粒子状物質の酸化性能の低下が十分に抑制され、アッシュの堆積後においても十分に高度な PM 酸化活性を発揮することが確認された。これより、本発明の排ガス浄化用触媒は PM を酸化する触媒として有用であることが確認された。

産業上の利用可能性

[0084] 以上説明したように、本発明によれば、十分に高度な PM 酸化活性を有し、しかもアッシュの堆積による粒子状物質の酸化性能の低下が十分に抑制され、アッシュの堆積後においても十分に高度な PM 酸化活性を発揮することが可能な排ガス浄化用触媒、それを用いた排ガス浄化フィルタ並びに排ガス浄化方法を提供することが可能となる。

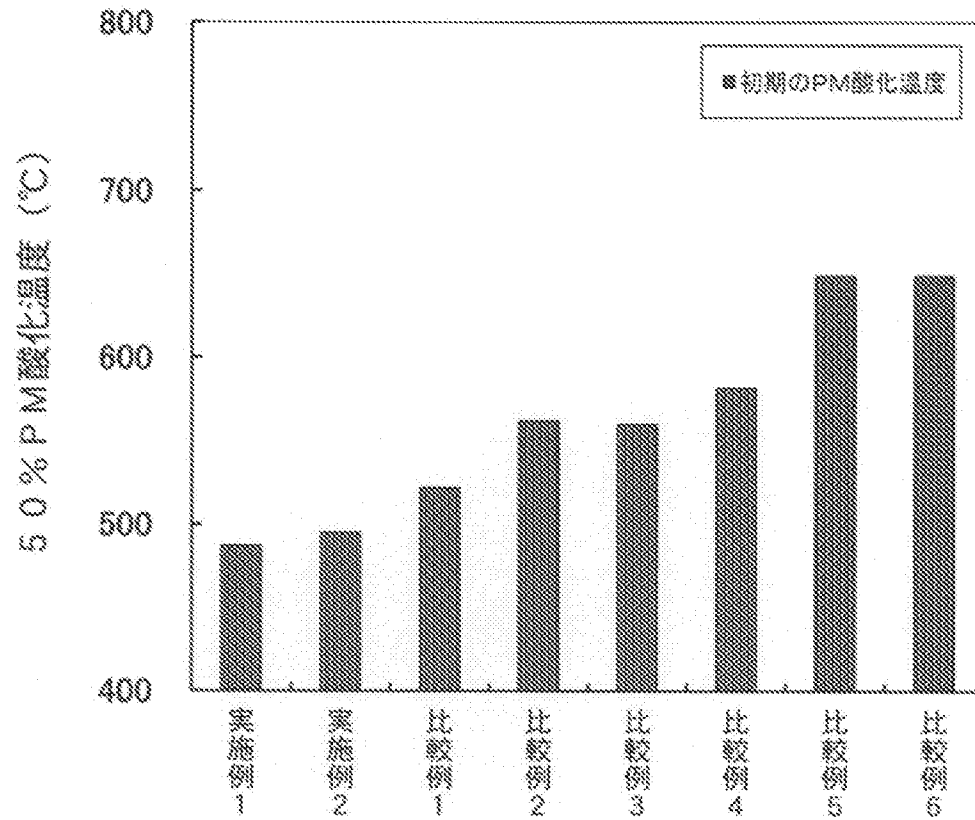
[0085] したがって、本発明の排ガス浄化用触媒、それを用いた排ガス浄化フィルタ及び排ガス浄化方法は、ディーゼルエンジンなどの内燃機関からの排ガス中に含まれる粒子状物質を浄化するための PM 酸化触媒、それを用いた排ガス浄化フィルタ又は排ガス浄化方法などとして特に有用である。

請求の範囲

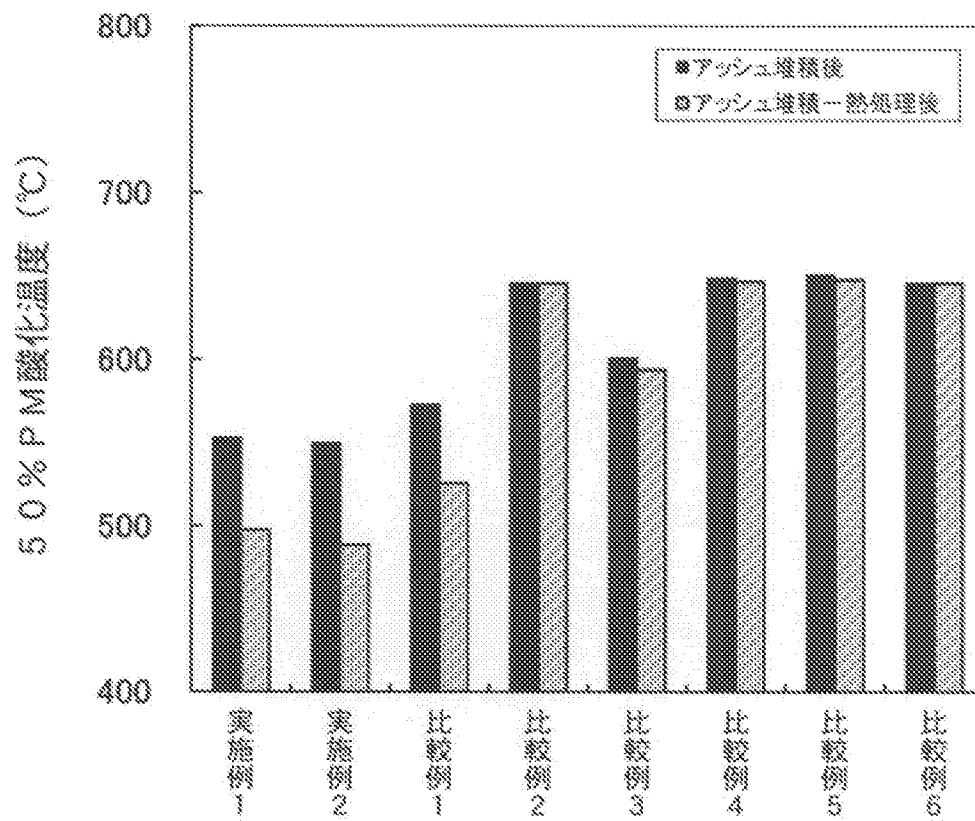
- [請求項1] バリウムのオキソ酸塩及びストロンチウムのオキソ酸塩からなる群より選択される少なくとも1種を含む担体と、該担体に担持されている銀のオキソ酸塩とを備え、
- 前記バリウムのオキソ酸塩が、ホウ素、リン及び硫黄からなる群より選択される少なくとも1種を含むオキソ酸塩であり、
- 前記ストロンチウムのオキソ酸塩が、ホウ素、リン及び硫黄からなる群より選択される少なくとも1種を含むオキソ酸塩であり、
- 前記銀のオキソ酸塩が、リン及び硫黄からなる群より選択される少なくとも1種を含むオキソ酸塩である、
- 排ガス浄化用触媒。
- [請求項2] 前記バリウムのオキソ酸塩が、硫酸バリウム (BaSO_4) 及び亜硫酸バリウム (BaSO_3) からなる群より選択される少なくとも1種であり、
- 前記ストロンチウムのオキソ酸塩が、硫酸ストロンチウム (SrSO_4) 及び亜硫酸ストロンチウム (SrSO_3) からなる群より選択される少なくとも1種である、請求項1に記載の排ガス浄化用触媒。
- [請求項3] 前記銀のオキソ酸塩が、硫酸銀 (Ag_2SO_4) 及び亜硫酸銀 (Ag_2SO_3) からなる群より選択される少なくとも1種である、請求項1又は2に記載の排ガス浄化用触媒。
- [請求項4] 前記銀のオキソ酸塩の担持量が、前記担体と前記銀のオキソ酸塩との総量に対して金属銀換算で0.1～50質量%である、請求項1～3のうちのいずれか一項に記載の排ガス浄化用触媒。
- [請求項5] 通気性基材と、該通気性基材に担持されている請求項1～4のうちのいずれか一項に記載の排ガス浄化用触媒とを備える、排ガス浄化フィルタ。
- [請求項6] 請求項1～4のうちのいずれか一項に記載の排ガス浄化用触媒に内燃機関からの排ガスを接触せしめて粒子状物質 (PM) を酸化除去す

る、排ガス浄化方法。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/065268

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B01J27/055(2006.01)i, B01D53/94(2006.01)i, F01N3/035(2006.01)i, F01N3/10(2006.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

B01J21/00-38/74, B01D53/94, F01N3/035, F01N3/10

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

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

JSTPlus/JST7580(JDreamIII), CA(STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2003-170051 A (Nikki Chemical Co., Ltd.), 17 June 2003 (17.06.2003), claims 1, 5, 7, 8; paragraphs [0015], [0017] to [0018], [0025] to [0026], [0043], [0073] to [0076], [0080] to [0082] (Family: none)	1-6
Y	JP 2012-219715 A (Toyota Central Research and Development Laboratories, Inc.), 12 November 2012 (12.11.2012), paragraphs [0007] to [0010], [0019] to [0023], [0026], [0037] to [0039] & EP 2696047 A1 paragraphs [0007] to [0010], [0019] to [0023], [0026], [0037] to [0039] & WO 2012/137857 A1 & AU 2012239283 A & CN 103459790 A & KR 10-2013-0137024 A	1-6

☒ 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

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

"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
28 July 2016 (28.07.16)

Date of mailing of the international search report
09 August 2016 (09.08.16)

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/JP2016/065268

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 6-55075 A (Sangi Co., Ltd.), 01 March 1994 (01.03.1994), claims 1 to 3; paragraphs [0004], [0009], [0017], [0019] (Family: none)	1, 3-5
Y	JP 6-198131 A (Director General, Agency of Industrial Science and Technology), 19 July 1994 (19.07.1994), claim 1; example 1; paragraph [0035] & US 5656249 A claim 1; example 1; column 14, lines 25 to 29 & DE 69309245 D	1, 3-5
A	JP 9-271674 A (Toyota Motor Corp.), 21 October 1997 (21.10.1997), claim 1; paragraphs [0014] to [0016], [0022] to [0024] (Family: none)	1-6
A	JP 2013-6170 A (Akita University), 10 January 2013 (10.01.2013), claims; paragraphs [0020] to [0021], [0023] to [0026] & US 2015/0133292 A1 claims; paragraphs [0023] to [0024], [0026] to [0029] & WO 2012/161091 A1 & CN 103619471 A	1-6
A	WO 2013/111457 A1 (N.E. Chemcat Corp.), 01 August 2013 (01.08.2013), claims & US 2014/0329669 A1 claims & EP 2808081 A1 & CN 104066507 A & KR 10-2014-0117361 A	1-6

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. B01J27/055(2006.01)i, B01D53/94(2006.01)i, F01N3/035(2006.01)i, F01N3/10(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. B01J21/00-38/74, B01D53/94, F01N3/035, F01N3/10

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 6 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 6 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 6 年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

JSTPlus/JST7580 (JDreamIII), CA (STN)

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
Y	JP 2003-170051 A（日揮化学株式会社）2003.06.17, 請求項1, 5, 7, 8, [0015], [0017] - [0018], [0025] - [0026], [0043], [0073] - [0076], [0080] - [0082]（ファミリーなし）	1 - 6

☒ 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矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「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

2 8 . 0 7 . 2 0 1 6

国際調査報告の発送日

0 9 . 0 8 . 2 0 1 6

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

安齋 美佐子

4 G

9 4 3 9

電話番号 03-3581-1101 内線 3416

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 2012-219715 A (株式会社豊田中央研究所) 2012. 11. 12, [0007] - [0010], [0019] - [0023], [0026], [0037] - [0039] & EP 2696047 A1, [0007]-[0010], [0019]-[0023], [0026], [0037]-[0039] & WO 2012/137857 A1 & AU 2012239283 A & CN 103459790 A & KR 10-2013-0137024 A	1 - 6
Y	JP 6-55075 A (株式会社サンギ) 1994. 03. 01, 請求項 1 - 3, [0004], [0009], [0017], [0019] (ファミリーなし)	1, 3 - 5
Y	JP 6-198131 A (工業技術院長) 1994. 07. 19, 請求項 1, 実施例 1, [0035] & US 5656249 A, Claim 1, Example 1, 14 欄 25-29 行 & DE 69309245 D	1, 3 - 5
A	JP 9-271674 A (トヨタ自動車株式会社) 1997. 10. 21, 請求項 1, [0014] - [0016], [0022] - [0024] (ファミリーなし)	1 - 6
A	JP 2013-6170 A (国立大学法人秋田大学) 2013. 01. 10, 特許請求の範囲, [0020] - [0021], [0023] - [0026] & US 2015/0133292 A1, claims, [0023]-[0024], [0026]- [0029] & WO 2012/161091 A1 & CN 103619471 A	1 - 6
A	WO 2013/111457 A1 (エヌ・イーケムキャット株式会社) 2013. 08. 01, 請求の範囲 & US 2014/0329669 A1, claims & EP 2808081 A1 & CN 104066507 A & KR 10-2014-0117361 A	1 - 6