

(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
2013年9月19日(19.09.2013)



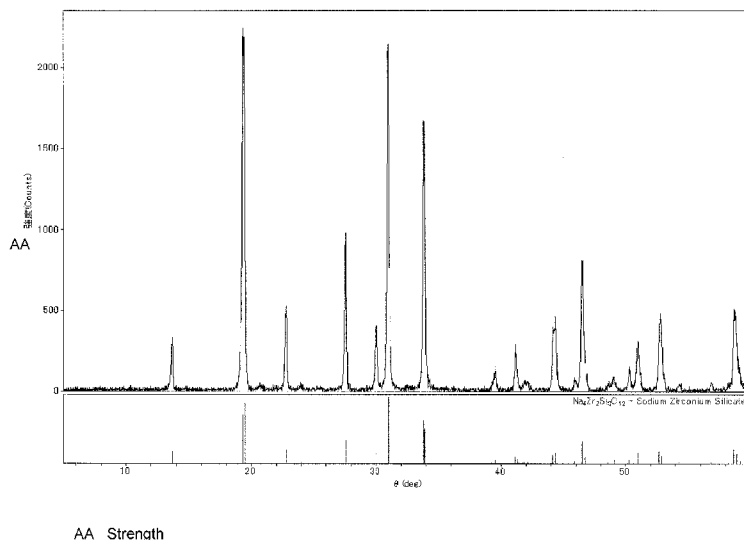
(10) 国際公開番号
WO 2013/136991 A1

- (51) 国際特許分類:
B01J 23/04 (2006.01) F01N 3/035 (2006.01)
B01D 53/94 (2006.01) F01N 3/10 (2006.01)
F01N 3/023 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/055279
- (22) 国際出願日: 2013年2月28日(28.02.2013)
- (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 2012-054182 2012年3月12日(12.03.2012) JP
- (71) 出願人: 大塚化学株式会社(OTSUKA CHEMICAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒5400021 大阪府大阪市中央区大手通3丁目2番27号 Osaka (JP).
- (72) 発明者: 上谷 昌稔(UETANI, Masatoshi); 〒7710193 徳島県徳島市川内町加賀須野463 大塚化学株式会社内 Tokushima (JP). 三島 隆寛(MISHIMA, Takahiro); 〒7710193 徳島県徳島市川内町加賀須野463 大塚化学株式会社内 Tokushima (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人 宮▲崎▼・目次特許事務所(MIYAZAKI & METSUGI); 〒5400028 大阪府大阪市中央区常盤町1丁目3番8号 中央大通F Nビル Osaka (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, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, 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, 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, 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

[続葉有]

(54) Title: EXHAUST GAS PURIFICATION CATALYST, EXHAUST GAS PURIFICATION DEVICE AND FILTER, AND PRODUCTION METHOD FOR SAID CATALYST

(54) 発明の名称: 排ガス浄化触媒、排ガス浄化装置及びフィルタ、並びに該触媒の製造方法



(57) Abstract: Provided are an exhaust gas purification catalyst exhibiting excellent heat resistance and high catalytic activity that makes it possible to burn PM (particulate matter) at low temperatures, a gas purification device and filter that exhibit excellent durability and have a high PM combustion efficiency, and a production method for the abovementioned catalyst. The exhaust gas purification catalyst of the present invention is characterized by being a composite oxide particle that contains at least one alkali metal, Si, and Zr.

(57) 要約: PM (粒子状物質) を低温で燃焼できる高い触媒活性を有し、かつ耐熱性に優れた排ガス浄化触媒、及びPMの燃焼効率がよく、かつ耐久性に優れた排ガス浄化装置及びフィルタ並びに該触媒の製造方法を提供する。本発明の排ガス浄化触媒は、少なくとも1種のアルカリ金属と、Siと、Zrとを含む複合酸化物粒子であることを特徴としている。



WO 2013/136991 A1

(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG). 添付公開書類:

— 國際調查報告 (條約第 21 條(3))

明 細 書

発明の名称：

排ガス浄化触媒、排ガス浄化装置及びフィルタ、並びに該触媒の製造方法
技術分野

[0001] 本発明は、排ガス中に含まれる粒子状物質（PM：particulate matter）を燃焼させる排ガス浄化触媒、排ガス浄化装置及びフィルタ、並びに該触媒の製造方法に関するものである。

背景技術

[0002] 従来、ディーゼルエンジン等の内燃機関から排出される排ガス中に含まれるPMを除去する方法として、排気系にシリコンカーバイド、チタン酸アルミニウム、コーデュエライト等の耐熱セラミックからなるハニカムフィルタを配置し、このハニカムフィルタにPMを捕集して排ガス中から除去した後、PMが所定量堆積したところで、ハニカムフィルタを加熱してPMを燃焼分解する方法がある。しかし、PMの燃焼温度は550～650℃と高いことから、排ガスを浄化する装置全体として大がかりになり、また加熱するためのエネルギーコストが高くなるという問題がある。

[0003] そこで、PMを燃焼させる触媒を表面に担持したハニカムフィルタが用いられている。この方法によれば、触媒作用によってPMの燃焼温度を低下させることが可能となり、ハニカムフィルタを加熱するエネルギーを低減することができる。

[0004] このような触媒としては白金等の貴金属が知られているが、生産量が極めて少なく、需給バランスや価格が大きく変動するリスクがある。また、特許文献1において、排ガス触媒としてアルカリ金属のケイ酸塩、アルミン酸塩、ジルコン酸塩が提案されている。しかし、これらの触媒は排ガス浄化フィルタ担体と反応して触媒活性が失われたり、排ガス浄化フィルタ担体を劣化させるという問題がある。

[0005] 一方、自動車の排ガス触媒は、自動車の走行条件次第では、1000℃も

の高温気体に曝露される場合があることから、高い耐熱性が求められている。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開平10-118490号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 本発明の目的は、PMを低温で燃焼できる高い触媒活性を有し、かつ耐熱性の優れた排ガス浄化触媒、及びPMの燃焼効率が高く、かつ耐久性に優れた排ガス浄化装置及びフィルタ並びに該触媒の製造方法を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意検討を重ねた結果、複合酸化物粒子を含む排ガス浄化触媒が、PMを低温で燃焼できる高い触媒活性を有し、かつ耐熱性が優れていることを見出した。かかる知見に基づき、さらに研究を重ねることにより本発明を完成するに至った。

[0009] 即ち、本発明は、以下の排ガス浄化触媒、排ガス浄化装置及びフィルタ並びに該触媒の製造方法を提供する。

[0010] 項1 少なくとも1種のアルカリ金属と、Siと、Zrとを含む複合酸化物粒子であることを特徴とする排ガス浄化触媒。

[0011] 項2 イオン導電率が $0.5 \times 10^{-6} \text{ mS/cm}$ 以上であることを特徴とする項1に記載の排ガス浄化触媒。

[0012] 項3 複合酸化物中における酸素を除く各金属の含有割合が、アルカリ金属30～60モル%、Si20～60モル%、Zr10～40モル%である項1または2に記載の排ガス浄化触媒。

[0013] 項4 複合酸化物が、以下の一般式で表されることを特徴とする項1または2に記載の排ガス浄化触媒。

[0014] $A_{2X}Zr_XSi_YO_{3X+2Y}$

(式中、Aは少なくとも1種のアルカリ金属を示し、Xは $1 \leq X \leq 2$ を満たす正の実数を示し、Yは $1 \leq Y \leq 6$ を満たす正の実数を示す。)

[0015] 項5 項1～4のいずれか1項に記載の排ガス浄化触媒を備えることを特徴とする排ガス浄化装置。

[0016] 項6 担体と、前記担体に担持された項1～4のいずれか1項に記載の排ガス浄化触媒と、を有することを特徴とする排ガス浄化フィルタ。

[0017] 項7 前記担体が、ハニカムフィルタであることを特徴とする項6に記載の排ガス浄化フィルタ。

[0018] 項8 項1～4のいずれか1項に記載の排ガス浄化触媒を製造する方法であって、少なくとも1種のアルカリ金属塩と、ケイ素源と、ジルコニウム源とを含む混合物を焼成して製造することを特徴とする排ガス浄化触媒の製造方法。

発明の効果

[0019] 本発明によれば、PMを低温で燃焼できる高い触媒活性を有し、かつ耐熱性の優れた排ガス浄化触媒を与えることができ、PMの燃焼効率が高く、かつ耐久性に優れた排ガス浄化装置及びフィルタを与えることができる。

図面の簡単な説明

[0020] [図1]図1は、実施例4で得られた触媒のX線回折チャートを示す図である。

[図2]図2は、実施例4の触媒とチタン酸アルミニウムの混合物の焼成後のX線回折チャートを示す図である。

[図3]図3は、比較例5で得られた触媒のX線回折チャートを示す図である。

[図4]図4は、比較例5の触媒とチタン酸アルミニウムの混合物の焼成後のX線回折チャートを示す図である。

[図5]図5は、本発明に従う一実施形態の排ガス浄化装置を示す模式図である。

[図6]図6は、硬度計を示す模式図である。

[図7]図7は、本発明に従う実施例において製造したハニカム構造体を示す模

式的斜視図である。

発明を実施するための形態

- [0021] 以下、本発明を実施した好ましい形態の一例について説明する。但し、下記の実施形態は単なる例示である。本発明は、下記の実施形態に何ら限定されない。
- [0022] 本発明の排ガス浄化触媒は、複合酸化物粒子であり、該複合酸化物粒子は少なくとも1種のアルカリ金属と、Siと、Zrとを含むことを特徴とする。
- [0023] 本発明の排ガス浄化触媒は、イオン導電率が $0.5 \times 10^{-6} \text{ mS/cm}$ 以上であることが好ましく、 $0.5 \times 10^{-6} \sim 10.0 \times 10^{-6} \text{ mS/cm}$ であることがさらに好ましい。イオン導電率が $0.5 \times 10^{-6} \text{ mS/cm}$ 以上とすることで、触媒活性が高くなり、PMの燃焼効率を向上することができる。
- [0024] 本発明の排ガス浄化触媒は、アルカリ金属30～60モル%、Zr10～40モル%、Si20～60モル%を含む複合酸化物粒子であることが好ましく、アルカリ金属33～50モル%、Zr16～25モル%、Si25～51モル%を含む複合酸化物粒子であることが更に好ましい。なお、これらのモル%の値は、複合酸化物中の酸素を除く金属の含有割合であり、全ての金属の含有割合を100モル%としたときの値である。
- [0025] 好ましい実施形態の複合酸化物粒子は、より具体的には、 $A_{2x}Zr_xSi_yO_{3x+2y}$ の一般式で表すことが出来る。式中、Aは少なくとも1種以上のアルカリ金属を示す。Xは $1 \leq X \leq 2$ を満たす正の実数を示し、Yは $1 \leq Y \leq 6$ を満たす正の実数を示す。より好ましくは、Yは $1 \leq Y \leq 3$ を満たす正の実数であることがよい。
- [0026] アルカリ金属としては、Li、Na、K、Rb、Cs、Frがあり、このなかで、経済的に有利な点からLi、Na、K、Csが好ましい。
- [0027] 本発明の排ガス浄化触媒は、例えば、 Li_2ZrSiO_5 、 Na_2ZrSiO_5 、 $Na_4Zr_2Si_3O_{12}$ 、 $Na_2ZrSi_2O_7$ 、 $Na_2ZrSi_3O_9$ 、 K_2Z

$r\text{SiO}_5$ 、 $\text{K}_2\text{ZrSi}_2\text{O}_7$ 、 $\text{K}_2\text{ZrSi}_3\text{O}_9$ 、 $\text{Cs}_4\text{Zr}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ 、 $\text{Cs}_2\text{ZrSi}_2\text{O}_7$ 、 $\text{Cs}_2\text{ZrSi}_3\text{O}_9$ 等を例示することができる。

[0028] 本発明の排ガス浄化触媒は、その優れた特性を損なわない範囲で他の元素を含むことができる。例えばFe、Nb、Ti、Al、Ce、Ca、Mg、Sr、Ba、Y、Mn、P等を例示することができる。他の元素の含有割合は0.1～30.0モル%の範囲が好ましい。

[0029] 本発明で使用する複合酸化物粒子の製造方法は特に限定されるものではないが、例えば、少なくとも1種のアルカリ金属塩と、ケイ素源と、ジルコニウム源を含む混合物を焼成して製造することができる。

[0030] アルカリ金属塩、ジルコニウム源及びケイ素源の混合割合は、目的とする複合酸化物粒子の組成により適宜選択することができるが、アルカリ金属塩20～50モル%、ジルコニウム源10～50モル%、ケイ素源20～70モル%とするのが好ましく、アルカリ金属塩20～35モル%、ジルコニウム源20～35モル%、ケイ素源30～60モル%とするのがさらに好ましい。

[0031] アルカリ金属塩としては、アルカリ金属の炭酸塩、炭酸水素塩、水酸化物、酢酸塩等の有機酸塩、硫酸塩、硝酸塩などがあるが、炭酸塩が好ましい。

[0032] ケイ素源としては、ケイ素元素を含有し焼成による本発明の複合酸化物粒子の生成を阻害しない原材料であれば特に限定されないが、例えば空気中で焼成することにより酸化ケイ素に導かれる化合物などがある。かかる化合物としては、例えば酸化ケイ素、ケイ素などが挙げられ、酸化ケイ素が好ましい。

[0033] ジルコニウム源としては、ジルコニウム元素を含有し焼成による本発明の複合酸化物粒子の生成を阻害しない原材料であれば特に限定されないが、例えば空気中で焼成することにより酸化ジルコニウムに導かれる化合物などがある。かかる化合物としては、例えば酸化ジルコニウム、炭酸ジルコニウム水和物、硫酸ジルコニウム水和物などが挙げられ、酸化ジルコニウムが好ましい。

- [0034] 混合物を焼成する温度は、目的とする複合酸化物粒子の組成により適宜選択することができるが、900～1300℃の範囲であることが好ましい。
- [0035] 混合物を焼成する時間は、目的とする複合酸化物粒子の組成により適宜選択することができるが、4～24時間であることが好ましい。
- [0036] 本発明の排ガス浄化触媒は、アルカリ金属の高い触媒活性により、内燃機関等から排出される排ガス中に含まれるPMを低温で燃焼することが可能となるとともに、イオン導電率が高いことでさらにPMの燃焼効率が向上する。結晶構造内にSiとZrを含むことで、耐熱性を向上させることができる。さらに、結晶構造内のSiとZrにより、アルカリ金属の溶出を抑え、担体の劣化を防ぐことができるものと考えられる。
- [0037] 本発明の排ガス浄化装置は、上記本発明の排ガス浄化触媒を備えているので、PMを低温で燃焼することができ、PMの燃焼効率を向上させることができるとともに、高い耐熱性を有している。
- [0038] 図5は、本発明に従う一実施形態の排ガス浄化装置を示す模式図である。排ガス浄化装置1は、排ガス発生源2と、パイプ3を介して接続されており、排ガス発生源2から排出されたガスはパイプ3を通り、排ガス浄化装置1に送られる。排ガス浄化装置1で排ガスが浄化された後、浄化されたガスはパイプ4を通り排出される。排ガス発生源2としては、例えば、ディーゼルエンジンやガソリンエンジン等の内燃機関が挙げられる。
- [0039] 本発明の排ガス浄化装置としては、本発明の排ガス浄化フィルタを備えたものが挙げられる。
- [0040] 排ガス浄化フィルタの担体としては、濾過機能を有すれば特に限定されず、従来公知の担体を用いることができ、例えばハニカムフィルタがある。具体的にはセラミック製のウォールフロー型ハニカムフィルタが好ましく用いられる。材質としては、シリコンカーバイド、コーデュエライト、ムライト、アルミナ、チタン酸アルミニウム等が好ましく用いられる。ウォールフロー型であれば、そのセル数、壁厚は特に限定されない。また、セル壁面は多孔質壁であれば特に制限されないが、長径が1μm～50μm程度の細孔を

有することが好ましい。

[0041] 本発明の排ガス浄化フィルタは、担体と、該担体に担持された排ガス浄化触媒とを有すること特徴とし、排ガス浄化触媒を、担体の表面、セル壁面、細孔等に担持して用いることができる。

[0042] 担体に排ガス浄化触媒を担持させる方法としては、浸漬法、噴霧法等が挙げられる。例えば浸漬法は、排ガス浄化触媒を、バインダーや分散剤等とともにスラリーを調製し、調製した触媒スラリーに担体を浸漬し、引き上げて乾燥後に有機分を300℃～800℃で焼成除去することにより、触媒を担体に担持することができる。また、本発明の排ガス浄化触媒は、耐熱性が高く、担体への攻撃性が低いことから、担体原料であるセラミック粒子と、本発明の排ガス浄化触媒と、造孔剤等を混合し担体の形状に混合物を成形した後、焼成することで担体に担持することも可能である。

[0043] 本発明の排ガス浄化触媒は、耐熱性が高く、担体への攻撃性が低いことから、目的のフィルタ性能により適宜担持量を選択することができる。例えば、担体100質量部に対して、本発明の排ガス浄化触媒1～100質量部、好ましくは1～50質量部、より好ましくは1～30質量部の範囲で用いることができる。

[0044] 本発明の排ガス浄化触媒は、PMを低温で燃焼することが可能であり、耐熱性が高く、担体への攻撃性が低い。このことから、本発明の排ガス触媒を担持した排ガス浄化フィルタは、PMの燃焼効率が高く、異常燃焼時の高温による触媒劣化を抑制することができる。さらには耐久性に優れた信頼性の高い排ガス浄化フィルタを得ることができる。本発明の排ガス浄化フィルタは、その優れた機能から、内燃機関から排出される排ガス中に含まれるPMを除去するためのディーゼルエンジン用フィルタ（DPF）やガソリンエンジン用フィルタ等に好適に用いることができる。

実施例

[0045] 以下、本発明について、具体的な実施例に基づいて、さらに詳細を説明する。本発明は、以下の実施例に何ら限定されるものではなく、その要旨を変

更しない範囲において適宜変更して実施することが可能である。

[0046] <排ガス浄化触媒の合成>

(実施例1)

炭酸ナトリウム36.6質量部、酸化ジルコニウム42.6質量部、及び酸化ケイ素20.8質量部を混合し、1200℃で4時間焼成した。得られた粒子状固体が、X線回折により $\text{Na}_2\text{ZrSiO}_5$ の単相であることを確認した。

[0047] (実施例2)

炭酸ナトリウム30.3質量部、酸化ジルコニウム35.3質量部、及び酸化ケイ素34.4質量部を混合し、1200℃で4時間焼成した。得られた粒子状固体が、X線回折により $\text{Na}_2\text{ZrSi}_2\text{O}_7$ の単相であることを確認した。

[0048] (実施例3)

炭酸ナトリウム25.9質量部、酸化ジルコニウム30.1質量部、及び酸化ケイ素44.0質量部を混合し、1200℃で4時間焼成した。得られた粒子状固体が、X線回折により $\text{Na}_2\text{ZrSi}_3\text{O}_9$ の単相であることを確認した。

[0049] (実施例4)

炭酸ナトリウム33.2質量部、酸化ジルコニウム38.6質量部、及び酸化ケイ素28.2質量部を混合し、1200℃で4時間焼成した。得られた粒子状固体が、X線回折により $\text{Na}_4\text{Zr}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ の単相であることを確認した。

[0050] (実施例5)

炭酸カリウム43.0質量部、酸化ジルコニウム38.3質量部、及び酸化ケイ素18.7質量部を混合し、1200℃で4時間焼成した。得られた粒子状固体が、X線回折により K_2ZrSiO_5 の単相であることを確認した。

[0051] (実施例6)

炭酸カリウム 36.2 質量部、酸化ジルコニウム 32.3 質量部、及び酸化ケイ素 31.5 質量部を混合し、1200℃で4時間焼成した。得られた粒子状固体が、X線回折により $K_2ZrSi_2O_7$ の単相であることを確認した。

[0052] (実施例7)

炭酸カリウム 31.3 質量部、酸化ジルコニウム 27.9 質量部、及び酸化ケイ素 40.8 質量部を混合し、1200℃で4時間焼成した。得られた粒子状固体が、X線回折により $K_2ZrSi_3O_9$ の単相であることを確認した。

[0053] (実施例8)

炭酸セシウム 51.8 質量部、酸化ジルコニウム 19.6 質量部、及び酸化ケイ素 28.6 質量部を混合し、1200℃で4時間焼成した。得られた粒子状固体が、X線回折により $Cs_2ZrSi_3O_9$ の単相であることを確認した。

[0054] (実施例9)

炭酸リチウム 28.7 質量部、酸化ジルコニウム 47.9 質量部、及び酸化ケイ素 23.4 質量部を混合し、1200℃で4時間焼成した。得られた粒子状固体が、X線回折により Li_2ZrSiO_5 の単相であることを確認した。

[0055] (比較例1)

炭酸ナトリウム 46.2 質量部、酸化ジルコニウム 53.8 質量部を混合し、1200℃で4時間焼成した。得られた粒子状固体が、X線回折により Na_2ZrO_3 の単相であることを確認した。

[0056] (比較例2)

炭酸カリウム 52.9 質量部、及び酸化ジルコニウム 47.1 質量部を混合し、1200℃で4時間焼成した。得られた粒子状固体が、X線回折により K_2ZrO_3 の単相であることを確認した。

[0057] (比較例3)

炭酸ナトリウム63.8質量部、及び酸化ケイ素36.2質量部を混合し、1200℃で4時間焼成した。得られた粘性油状物が、X線回折により Na_2SiO_3 の単相であることを確認した。

[0058] (比較例4)

比較例1で得た Na_2ZrO_3 と、比較例3で得た Na_2SiO_3 とを、それぞれ50質量%ずつ混合し、混合物を得た。

[0059] (比較例5)

炭酸ナトリウム51.0質量部、及び酸化アルミニウム49.0質量部を混合し、1200℃で4時間焼成した。得られた粒子状固体が、X線回折により NaAlO_2 の単相であることを確認した。

[0060] (比較例6)

炭酸カリウム57.5質量部、及び酸化アルミニウム42.5質量部を混合し、1200℃で4時間焼成した。得られた粒子状固体が、X線回折により KAlO_2 の単相であることを確認した。

[0061] (比較例7)

炭酸ナトリウム32.3質量部、酸化アルミニウム31.1質量部、及び酸化ケイ素36.6質量部を混合し、1200℃で4時間焼成した。得られた粒子状固体が、X線回折により NaAlSiO_4 の単相であることを確認した。

[0062] (比較例8)

炭酸カリウム38.4質量部、酸化アルミニウム28.3質量部、及び酸化ケイ素33.3質量部を混合し、1200℃で4時間焼成した。得られた粒子状固体が、X線回折により KAlSiO_4 の単相であることを確認した。

[0063] <排ガス浄化触媒の評価>

(イオン導電率)

得られた排ガス浄化触媒10gの圧粉体を作製し、1200℃で4時間焼成した。得られた焼結体に導電性ペースト(日本黒鉛社製、バニーハイトT-602)でアルミ箔を圧着し電極を形成し、電極にアルミリード線を圧着

して測定サンプルを得た。得られた測定サンプルをインピーダンスアナライザー（Ivium社製、IviumStat）にてイオン導電率を測定し、表1に結果を示した。なお、比較例3が粘性油状物であることから、比較例3及び比較例4は測定に適した測定サンプルを作製することができなかった。

[0064] （PM燃焼温度）

得られた排ガス浄化触媒を乳鉢で粉碎し、疑似PMとしてカーボンブラック（東海カーボン社製、トーカブラック7100F）を5質量%添加し乳鉢混合した。

[0065] 得られた混合物を熱分析装置（セイコーインスツルメント社製、EXSTAR6000 TG/DTA6300）を用い、昇温条件； $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 、雰囲気；ドライエア $200\text{ml}/\text{min}$ 、サンプル量； 10mg の条件でTG/DTA測定し、カーボンブラックの燃焼に伴う質量減少速度が最大となる温度（DTG曲線のピーク温度）を測定した。結果を表1に示した。

[0066] （耐熱性）

得られた排ガス浄化触媒10質量部に対しチタン酸アルミニウム（丸ス釉薬社製）90質量部を加えて乳鉢混合した。得られた混合物を 1000°C で4時間焼成した。X線回折により、ピークが焼成前と比較して変化が見られないものを「○」、変化したものを「×」とした。結果を表1に示した。

[0067] 図1は、実施例4で得られた触媒 $\text{Na}_4\text{Zr}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ のX線回折チャートを示している。

[0068] 図2は、実施例4の触媒とチタン酸アルミニウムの混合物を上記条件で焼成した後の焼成物のX線回折チャートを示している。

[0069] 図3は、比較例5で得られた NaAlO_2 のX線回折チャートを示しており、図4は NaAlO_2 とチタン酸アルミニウムの混合物を上記条件で焼成した後の焼成物のX線回折チャートを示している。

[0070] 図2に示すように、実施例4の触媒とチタン酸アルミニウムの混合物を焼成した場合、焼成物においては、触媒とチタン酸アルミニウムのX線回折ピ

ークのみが認められ、その他のピークはほとんど認められていない。

[0071] これに対して、比較例5の場合、図4に示すように、チタン酸アルミニウムとの混合物の焼成物においては、 NaAlO_2 及びチタン酸アルミニウム以外に、これらの化合物から分解して生じたと思われる化合物のX線回折ピークが認められている。

[0072] (硬度)

得られた排ガス浄化触媒10質量部に対し、チタン酸アルミニウム(丸ス釉薬社製)90質量部、黒鉛20質量部、メチルセルロース10質量部、及び脂肪酸石鹼0.5質量部を配合し、さらに水を適量添加して混練し、押出成形可能な坯土を得た。

[0073] 得られた坯土を押出成形機にてハニカム構造体となるように押し出して成形し、成形体を得た。金型のセル密度は、300セル/平方インチ(46.5セル/cm²)とし、隔壁厚みは500μmとした。

[0074] 得られた成形体の硬度を、硬度計(日本ガイシ社製、CLAY HARDNESS TESTER)を用いて評価を行った。

[0075] 図6は、ここで用いた硬度計を示す模式図である。硬度計5は、筒状体7内に、図示されないバネが収納されており、このバネの先端に円錐状の針6が設けられている。この針6の高さXは35mmであり、直径Yは10mmである。また、筒状体7に収納されているバネのバネ定数は245N/mmである。筒状体7には目盛7aが設けられており、円錐状の針6の移動量を、この目盛7aにより読み取ることができる。

[0076] 上記成形体に、硬度計5の針6を所定の位置まで挿入し、その際目盛7aから荷重を読み取り測定する。本発明では、この硬度計5の荷重の読み値を「硬度」とした。硬さとは、針状の圧子に対する材料の降伏強さとされ、つまり圧子にかかる抵抗値が小さいものほど、その材料は弱い。

[0077] 実際の測定は、成形体の平坦部に、硬度計5を5秒間で針6の付け根まで挿入し、この際の硬度計5の読み値を記録した(硬度計5の測定値は0~20である)。結果を表1に示した。

[0078] [表1]

	触媒組成	イオン導電率 (mS/cm)	PM燃焼温度 (°C)	耐熱性	硬度
実施例1	Na ₂ ZrSiO ₅	0.9 × 10 ⁻⁶	480	○	9
実施例2	Na ₂ ZrSi ₂ O ₇	1.0 × 10 ⁻⁶	486	○	11
実施例3	Na ₂ ZrSi ₃ O ₉	1.0 × 10 ⁻⁶	502	○	12
実施例4	Na ₄ Zr ₂ Si ₃ O ₁₂	1.3 × 10 ⁻⁶	483	○	10
実施例5	K ₂ ZrSiO ₅	0.8 × 10 ⁻⁶	461	○	9
実施例6	K ₂ ZrSi ₂ O ₇	0.9 × 10 ⁻⁶	475	○	9
実施例7	K ₂ ZrSi ₃ O ₉	0.8 × 10 ⁻⁶	489	○	10
実施例8	Cs ₂ ZrSi ₃ O ₉	0.5 × 10 ⁻⁶	479	○	9
実施例9	Li ₂ ZrSiO ₅	0.6 × 10 ⁻⁶	502	○	9
比較例1	Na ₂ ZrO ₃	0.7 × 10 ⁻⁶	492	×	6
比較例2	K ₂ ZrO ₃	0.5 × 10 ⁻⁶	483	×	5
比較例3	Na ₂ SiO ₃	—	469	×	2
比較例4	Na ₂ ZrO ₃ +Na ₂ SiO ₃	—	479	×	3
比較例5	NaAlO ₂	<1.0 × 10 ⁻⁸	518	×	2
比較例6	KAlO ₂	<1.0 × 10 ⁻⁸	512	×	2
比較例7	NaAlSiO ₄	<1.0 × 10 ⁻⁸	562	○	11
比較例8	KAlSiO ₄	<1.0 × 10 ⁻⁸	558	○	10

[0079] 表1に示すように、本発明に従う実施例1～9は、PM燃焼温度が低く、耐熱性が高いことを示しており、さらに硬度が大きいことから成形体への影響が少ないことが分かる。

[0080] <排ガス浄化フィルタの作製>

実施例4で得られた排ガス浄化触媒30質量部に対し、チタン酸アルミニウム（丸スヂ薬社製）70質量部、黒鉛20質量部、メチルセルロース10質量部、及び脂肪酸石鹼0.5質量部を配合し、さらに水を適当量添加して混練し、押出成形可能な坯土を得た。

[0081] 得られた坯土を押出成形機にてハニカム構造体となるように押し出して成形し、成形体を得た。金型のセル密度は、300セル/平方インチ（46.5セル/cm²）とし、隔壁厚みは300μmとした。

[0082] 固形分がほぼチタン酸アルミニウム（丸スヂ薬社製）と実施例4で得られた排ガス浄化触媒からなり、粘度調整材等の添加物を加えたスラリーを調製した。

[0083] ハニカム構造体である前記成形体において、開口したセルと封止したセルが交互に市松模様となるように、ハニカム構造体のセルに前記スラリーを注入し、目封じを行った。

[0084] 目封じを行った成形体を、600℃で10時間保持し、その後25℃/時間で1000℃まで昇温し、1000℃で10時間保持することにより焼成することで、排ガス浄化フィルタを得た。図7は、得られた排ガス浄化フィルタ10を示す斜視図である。図7において、矢印Aは、押出方向を示している。

[0085] 得られた排ガス浄化フィルタの評価として再生試験を以下の手順で行った。

[0086] 前記排ガス浄化フィルタの初期重量を予め測定しておき、ディーゼルエンジンの排気ラインに、酸化触媒(DOC)と排ガス浄化フィルタを順に設置した。設置後、ディーゼルエンジンを始動させ、排気温度が低温となる運転条件でPMを所定量(約8g/L)堆積させた後、一度ハニカム焼結体を取り外し、堆積したPMの重量を測定した。

[0087] 次に、PMを堆積させた排ガス浄化フィルタを模擬ガスの排気ラインに設置した。設置後、表2の組成の模擬排ガスを、空間速度(SV値)が2000/hとなるように流し、排気温度を540℃まで上昇させ再生試験を開始した。540℃に到達した時点から30分間540℃±10℃の温度を保持し、30分経過後、模擬排ガスの全量を窒素ガスに切り替えた。排気温度が室温まで低下後、再度、排ガス浄化フィルタを取り出し、重量減少分(=PM燃焼重量)を測定した。結果を表2に示した。

[0088] 再生率は以下の計算式により算出した。

$$\text{再生率 (\%)} = 100 - [(\text{PM堆積重量 (g)} - \text{PM燃焼重量 (g)}) / \text{PM堆積重量 (g)}] \times 100$$

[0089]

[表2]

	模擬排ガス組成						再生率
	O ₂	CO	CO ₂	NO	NO ₂	N ₂	
評価1	10.00%	0.03%	5.00%	0.02%	0.02%	84.93%	80%
評価2	10.00%	0.03%	5.00%	0.00%	0.00%	84.97%	83%

[0090] 従来の排ガスフィルタに使用されている白金系の触媒は、NO₂の酸化能力を利用してPMを燃焼除去しているが、本発明に従う排ガス浄化フィルタは表2に示すようにNO₂の有無に関わらずPMを燃焼させることが可能である。

。

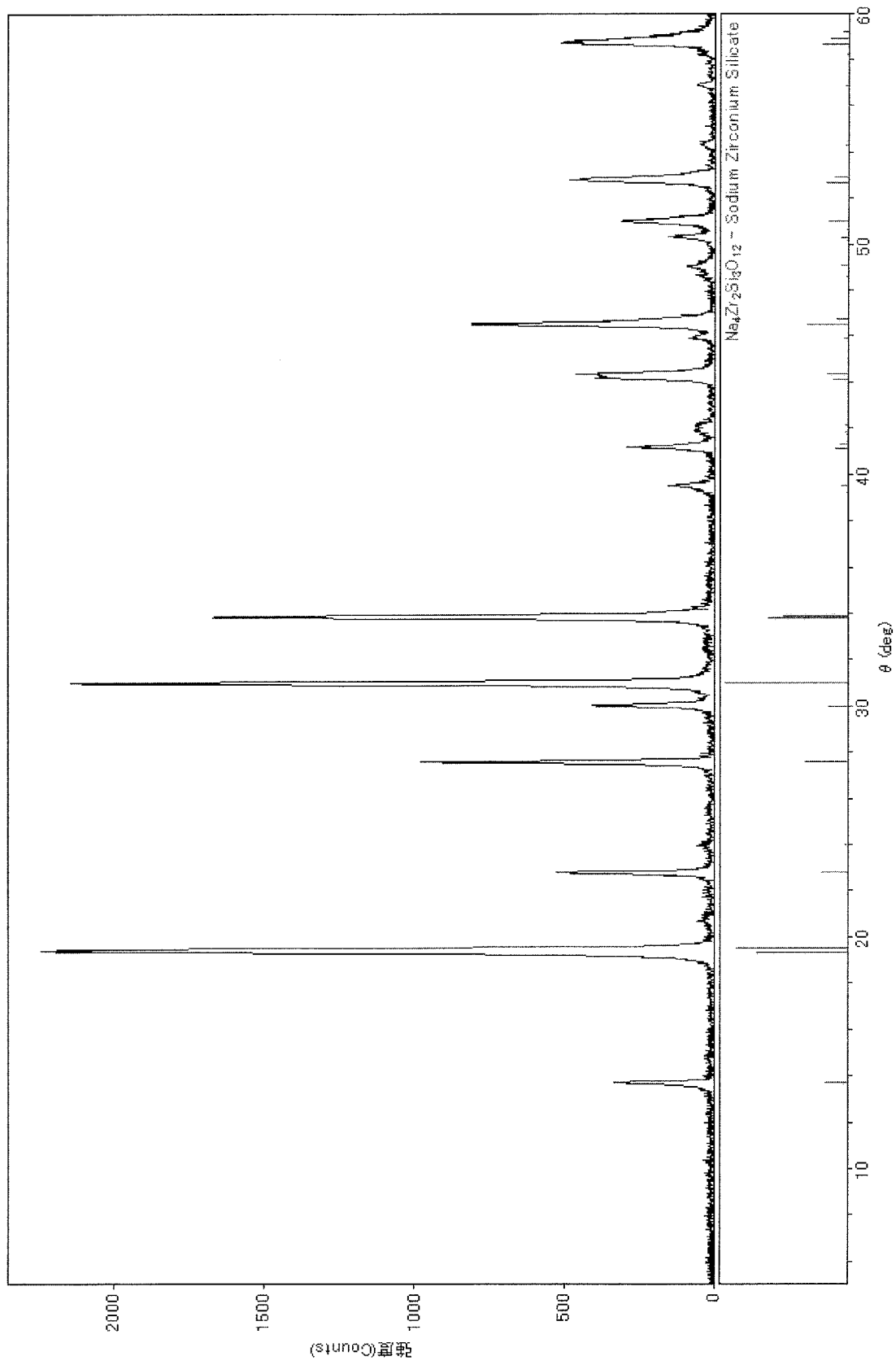
符号の説明

- [0091] 1…排ガス浄化装置
 2…排ガス発生源
 3, 4…パイプ
 5…硬度計
 6…円錐状の針
 7…筒状体
 7 a…目盛
 10…排ガス浄化フィルタ
 A…成形体の押出方向

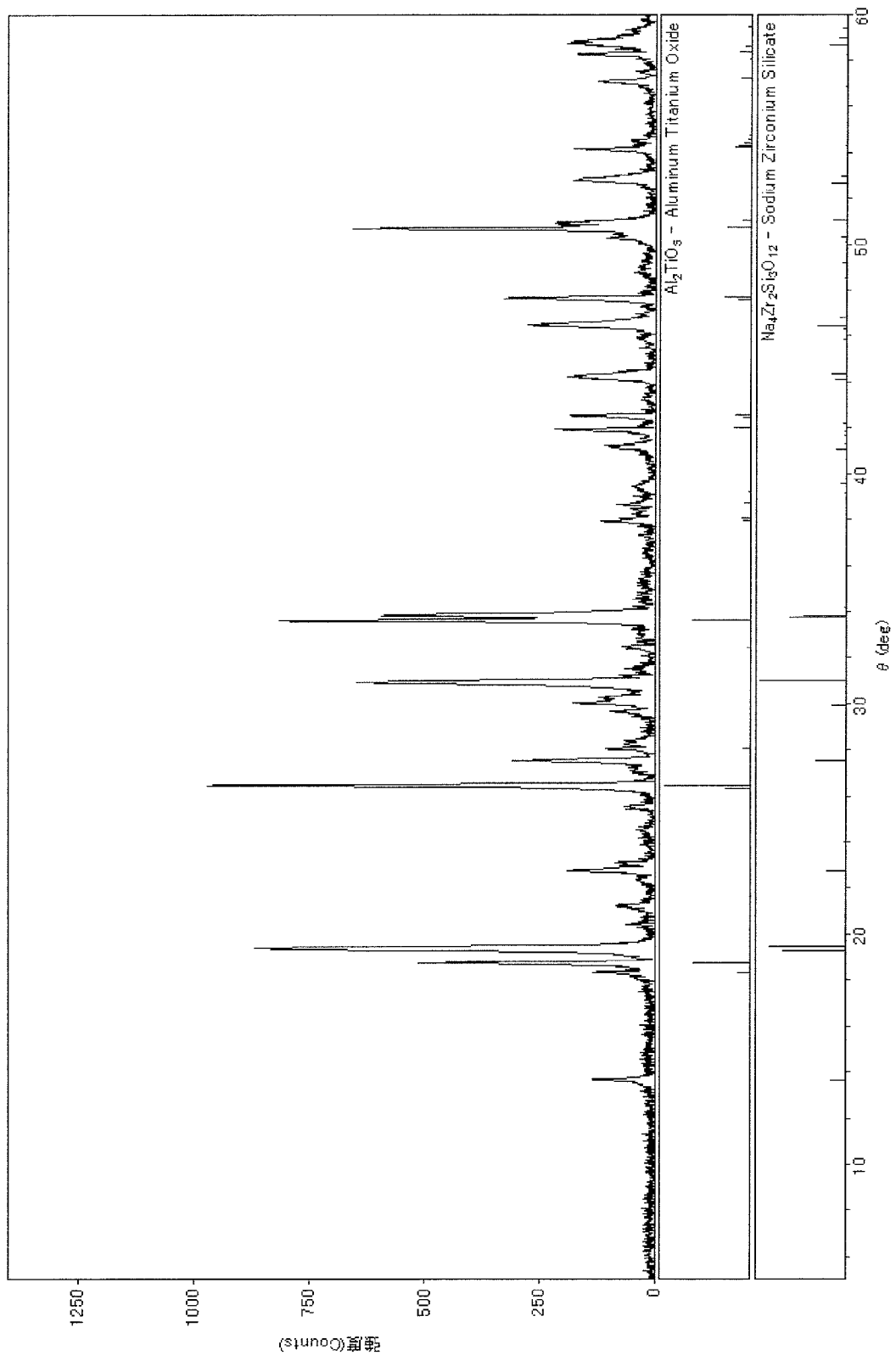
請求の範囲

- [請求項1] 少なくとも1種のアルカリ金属と、Siと、Zrとを含む複合酸化物粒子であることを特徴とする排ガス浄化触媒。
- [請求項2] イオン導電率が $0.5 \times 10^{-6} \text{ mS/cm}$ 以上であることを特徴とする請求項1に記載の排ガス浄化触媒。
- [請求項3] 複合酸化物中における酸素を除く各金属の含有割合が、アルカリ金属30～60モル%、Si20～60モル%、Zr10～40モル%である請求項1または2に記載の排ガス浄化触媒。
- [請求項4] 複合酸化物が、以下の一般式で表されることを特徴とする請求項1または2に記載の排ガス浄化触媒。
- $$A_{2X}Zr_XSi_YO_{3X+2Y}$$
- (式中、Aは少なくとも1種のアルカリ金属を示し、Xは $1 \leq X \leq 2$ を満たす正の実数を示し、Yは $1 \leq Y \leq 6$ を満たす正の実数を示す。)
- [請求項5] 請求項1～4のいずれか1項に記載の排ガス浄化触媒を備えることを特徴とする排ガス浄化装置。
- [請求項6] 担体と、前記担体に担持された請求項1～4のいずれか1項に記載の排ガス浄化触媒と、を有することを特徴とする排ガス浄化フィルタ。
- [請求項7] 前記担体が、ハニカムフィルタであることを特徴とする請求項6に記載の排ガス浄化フィルタ。
- [請求項8] 請求項1～4のいずれか1項に記載の排ガス浄化触媒を製造する方法であって、
- 少なくとも1種のアルカリ金属塩と、ケイ素源と、ジルコニウム源とを含む混合物を焼成して製造することを特徴とする排ガス浄化触媒の製造方法。

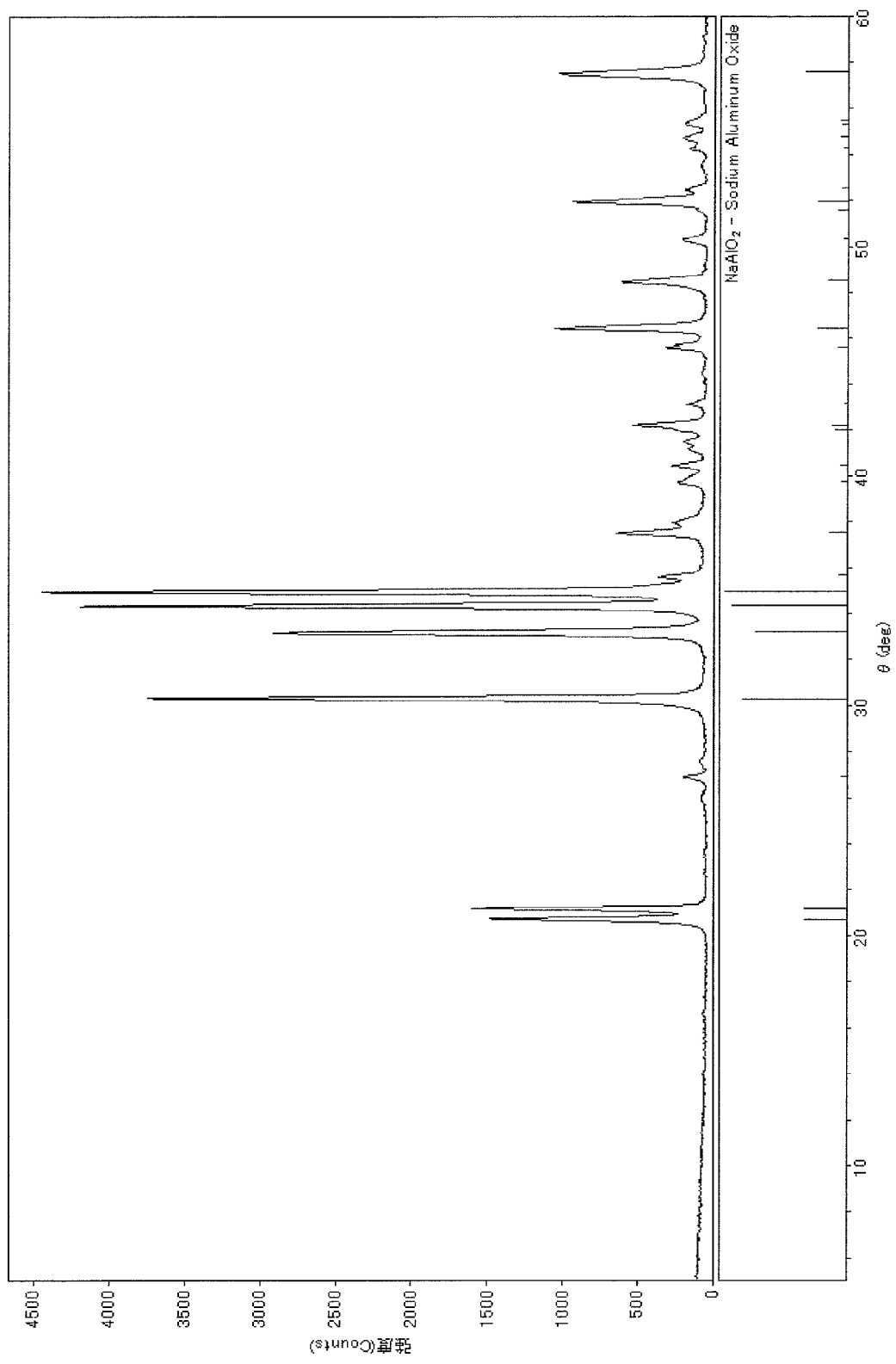
[図1]



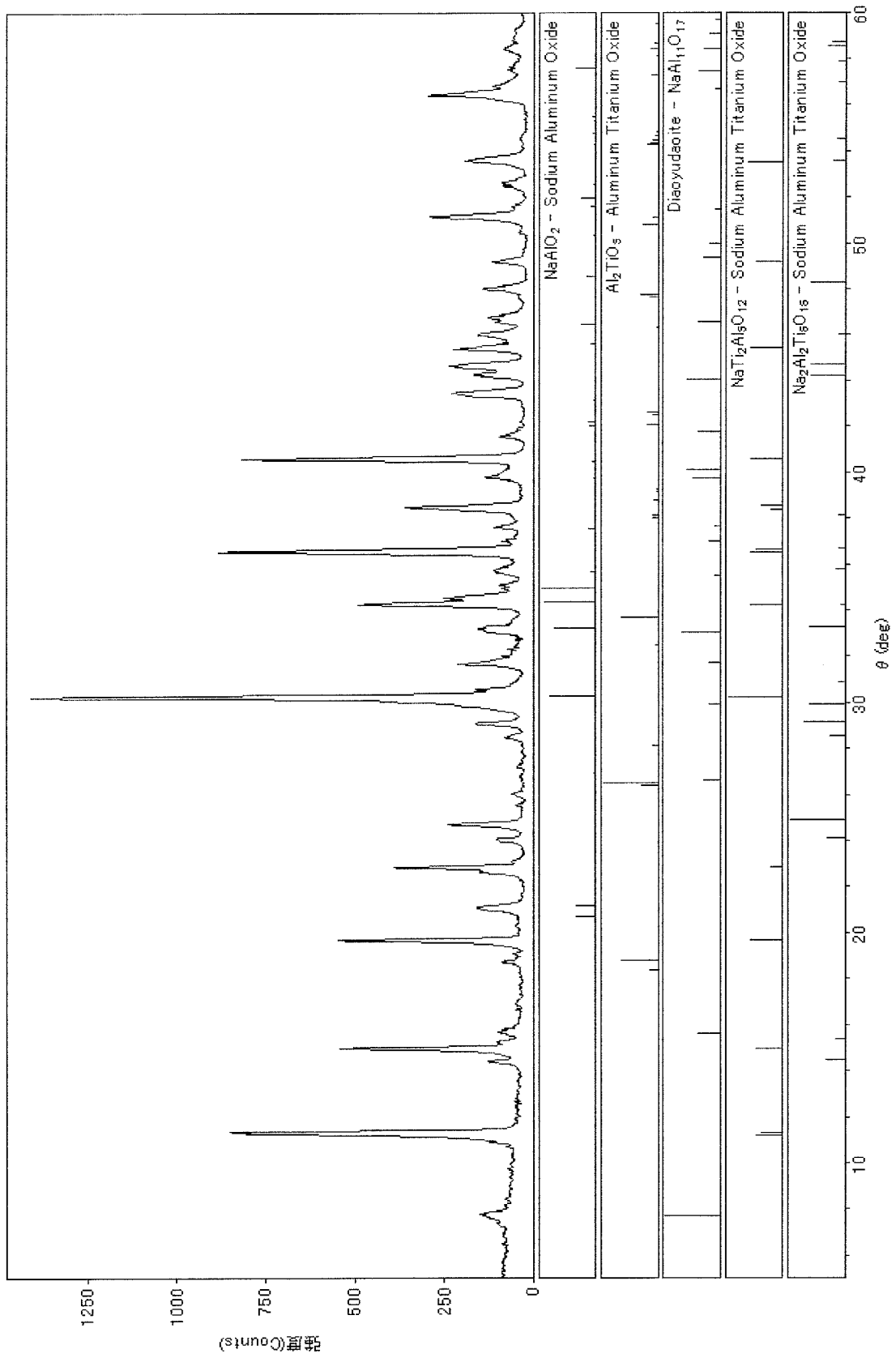
[図2]



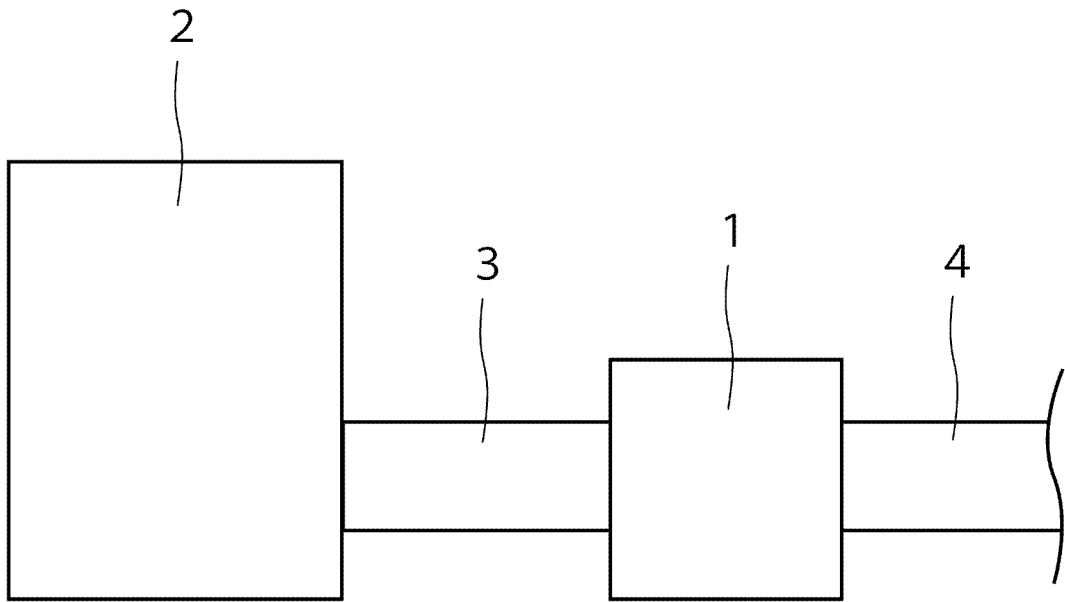
[図3]



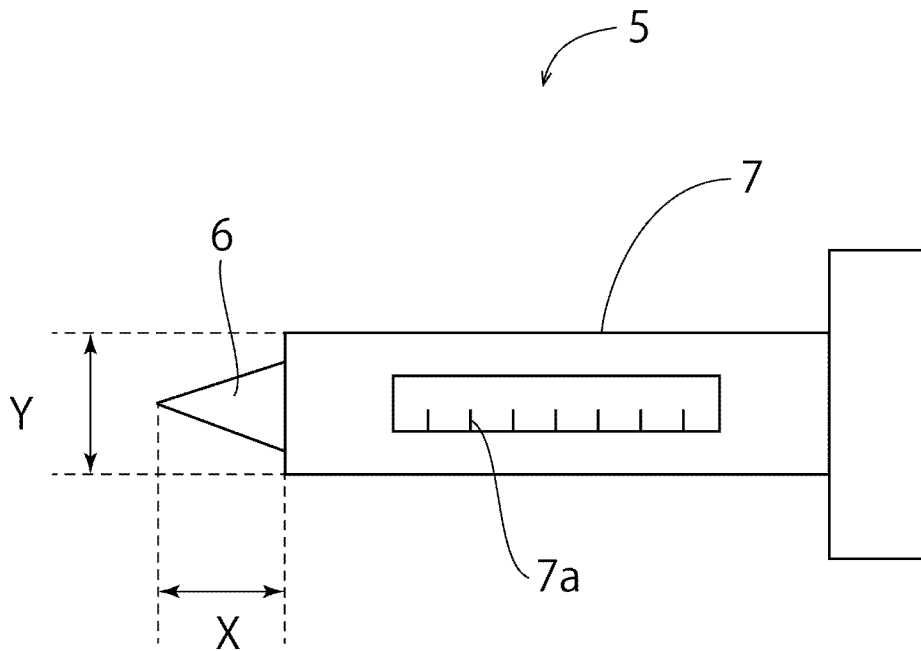
[図4]



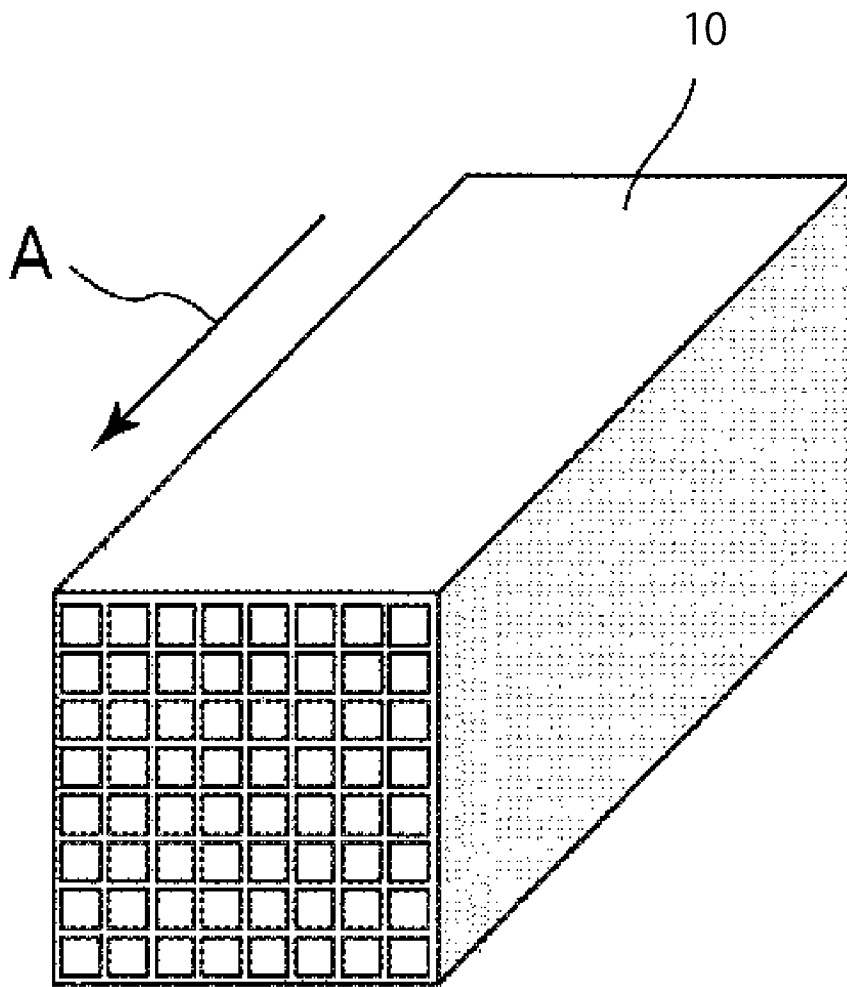
[図5]



[図6]



[図7]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/055279

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B01J23/04(2006.01)i, B01D53/94(2006.01)i, F01N3/023(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)

B01J23/04, B01D53/94, F01N3/023, 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	1996-2013
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2013	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2013

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

JSTPlus (JDreamIII), JST7580 (JDreamIII), JSTChina (JDreamIII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2000-202243 A (Hitachi, Ltd.), 25 July 2000 (25.07.2000), claims; paragraphs [0047], [0048], [0051], [0052], [0057] (Family: none)	1-7 8
Y	G.VITINS et al., Synthesis and structural and ionic conductivity studies of Na ₂ ZrSi ₄ O ₁₁ , Solid State Ionics, 1996.07, Vol.86-88 No.1, Pages119-124	8
A	JP 9-085092 A (Toyota Central Research and Development Laboratories, Inc.), 31 March 1997 (31.03.1997), entire text (Family: none)	1-8

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
22 May, 2013 (22.05.13)

Date of mailing of the international search report
04 June, 2013 (04.06.13)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/055279

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

- 1. Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

- 2. Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

- 3. Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

The technical feature of the invention of claim 1 has been publicly known as disclosed in the document 1.

Consequently, claims 1-8 involve two or more inventions, since claims 1-8 are classified into the main invention of claims 1-7 and the inventions of other claims.

Document 1: JP 2000-202243 A (Hitachi, Ltd.)

- 1. As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
- 2. As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
- 3. As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

- 4. No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- No protest accompanied the payment of additional search fees.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
 Int.Cl. B01J23/04(2006.01)i, B01D53/94(2006.01)i, F01N3/023(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 (IPC))
 Int.Cl. B01J23/04, B01D53/94, F01N3/023, 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 1922-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2013年
 日本国実用新案登録公報 1996-2013年
 日本国登録実用新案公報 1994-2013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(JDreamIII), JST7580(JDreamIII), JSTChina(JDreamIII)

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
X	JP 2000-202243 A (株式会社日立製作所)	1-7
Y	2000.07.25, 【特許請求の範囲】, 【0047】, 【0048】, 【0051】, 【0052】, 【0057】 (ファミリーなし)	8
Y	G.VITINS et al., Synthesis and structural and ionic conductivity studies of Na ₂ ZrSi ₄ O ₁₁ , Solid State Ionics, 1996.07, Vol.86-88 No.1, Pages119-124	8

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 22.05.2013	国際調査報告の発送日 04.06.2013
--------------------------	--------------------------

国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/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) 佐藤 哲	4G	3947
	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
A	JP 9-085092 A (株式会社豊田中央研究所) 1997.03.31, 全文 (ファミリーなし)	1-8

第II欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見（第1ページの2の続き）

法第8条第3項（PCT17条(2)(a)）の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. 請求項 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。つまり、

2. 請求項 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、

3. 請求項 _____ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第III欄 発明の単一性が欠如しているときの意見（第1ページの3の続き）

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるところの国際調査機関は認めた。

請求項1に係る発明の技術的特徴は、文献1に記載されているように公知である。

そうすると、請求項1-8は、請求項1-7の主発明とそれ以外の請求項の発明とに区分されるから、請求項1-8は二以上の発明を含むものである。

文献1：JP 2000-202243 A (株式会社日立製作所)

1. 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求項について作成した。
2. 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求項について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求項のみについて作成した。
4. 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求項について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- 追加調査手数料及び、該当する場合には、異議申立手数料の納付と共に、出願人から異議申立てがあった。
- 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあったが、異議申立手数料が納付命令書に示した期間内に支払われなかった。
- 追加調査手数料の納付はあったが、異議申立てはなかった。