

(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
2010 年 5 月 27 日(27.05.2010)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2010/058834 A1

(51) 国際特許分類:

B01J 23/63 (2006.01) B01J 23/96 (2006.01)
B01D 39/14 (2006.01) B01J 35/04 (2006.01)
B01D 39/20 (2006.01) B01J 35/10 (2006.01)
B01D 53/94 (2006.01) B01J 38/12 (2006.01)
B01J 23/58 (2006.01) F01N 3/02 (2006.01)
B01J 23/648 (2006.01) F01N 3/10 (2006.01)
B01J 23/66 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2009/069689

(22) 国際出願日: 2009 年 11 月 20 日(20.11.2009)

(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 2008-297932 2008 年 11 月 21 日(21.11.2008) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日産自動車株式会社 (NISSAN MOTOR CO., LTD.)
[JP/JP]; 〒2210023 神奈川県横浜市神奈川区宝町 2 番地 Kanagawa (JP).

(72) 発明者: および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 赤間 弘 (AKAMA, Hiroshi). 小野寺 仁 (ONODERA, Hitoshi). 西澤 透 (NISHIZAWA, Toru). 花木 保成 (HANAKI, Yasunari). 森坂 英昭 (MORISAKA, Hideaki).

(74) 代理人: 三好 秀和, 外 (MIYOSHI, Hidekazu et al.); 〒1050001 東京都港区虎ノ門一丁目 2 番 8 号 虎ノ門琴平タワー Tokyo (JP).

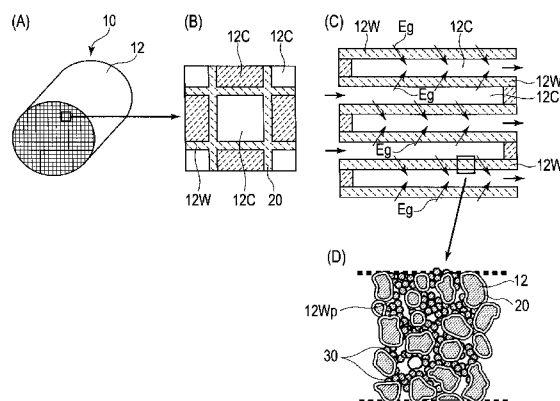
(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

[続葉有]

(54) Title: PARTICULATE SUBSTANCE REMOVING MATERIAL, PARTICULATE SUBSTANCE REMOVING FILTER CATALYST USING PARTICULATE SUBSTANCE REMOVING MATERIAL, AND METHOD FOR REGENERATING PARTICULATE SUBSTANCE REMOVING FILTER CATALYST

(54) 発明の名称: 粒子状物質浄化材料、粒子状物質浄化材料を用いた粒子状物質浄化用フィルタ触媒及び粒子状物質浄化用フィルタ触媒の再生方法

[図3]



(57) Abstract: Disclosed is a particulate substance removing material used for a particulate substance removing filter catalyst which is disposed in an exhaust gas passage of an internal combustion engine so as to collect a particulate substance in the exhaust gas generated by the internal combustion engine, and is regenerated by firing the particulate substance deposited thereon. The particulate substance removing material contains an oxide containing cerium (Ce), which has oxygen absorbing/desorbing ability, and at least one metal (Me) selected from a group consisting of Zr, Y, La, Pr, Sr, Nb and Nd, with the atomic ratio of cerium to the metal contained therein, namely Ce:Me, being 6:4 to 9:1. The crystallization degree represented by the following formula (1): Crystallization degree (CR) = $I/I_0 \times 100$ (%) (wherein I represents the x-ray diffraction peak intensity of the (111) plane of the CeO₂ phase of the particulate substance removing material, and I₀ represents the x-ray diffraction peak intensity of the (111) plane of the CeO₂ phase after the particulate substance removing material is fired in the air at 1000°C) is 25-60%.

(57) 要約:

[続葉有]

WO 2010/058834 A1



(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, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (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, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ,

CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

粒子状物質浄化材料は、内燃機関の排気流路内に設置され、内燃機関で生成した排気ガス中の粒子状物質を捕捉し、堆積した粒子状物質を燃焼することにより再生する粒子状物質浄化用フィルタ触媒に用いられる材料である。そして、粒子状物質浄化材料は、酸素吸蔵放出能力を有するセリウム (Ce) と、Zr, Y, La, Pr, Sr, Nb 及び Nd から成る群より選ばれた少なくとも 1 種の金属 (Me) と、を含む酸化物を含有し、セリウムと金属の含有比が、原子比で Ce : Me = 6 : 4 ~ 9 : 1 であり、さらに次式 (1)
$$\text{結晶化度 (CR)} = I / I_0 \times 100 (\%) \cdots (1)$$
 (式中の I は粒子状物質浄化材料における CeO₂ 相の (1 1 1) 面に関する X 線回折ピーク強度、I₀ は粒子状物質浄化材料を空气中 1000 °C で焼成した後における CeO₂ 相の (1 1 1) 面に関する X 線回折ピーク強度を示す。) で表される結晶化度が 25 ~ 60 % である。

明 細 書

発明の名称：

粒子状物質浄化材料、粒子状物質浄化材料を用いた粒子状物質浄化用フィルタ触媒及び粒子状物質浄化用フィルタ触媒の再生方法

技術分野

[0001] 本発明は、リーンバーンで運転される内燃機関の排気ガス中に含まれる粒子状物質を高効率で浄化できる粒子状物質浄化材料、これを用いた粒子状物質浄化用フィルタ触媒、さらに粒子状物質浄化用フィルタ触媒の再生方法に関する。

背景技術

[0002] 近年、地球環境に対する配慮から、二酸化炭素（ CO_2 ）の排出量の低減が叫ばれている。そのため、自動車の内燃機関の燃費向上を目的に希薄燃焼化が図られている。

[0003] ここで、ガソリンのリーンバーンエンジン、直噴エンジン及びディーゼルエンジンからの排気ガスには酸素が多く含まれている。そのため、従来の三元触媒では、窒素酸化物（ NO_x ）を還元して浄化することが困難である。さらに、粒子状物質が排出される場合には、通常のモノリス触媒では浄化することができない。特に、ディーゼルエンジンからの排気ガスを効率良く浄化するには、 NO_x のみならず、粒子状物質（PM）の浄化も不可欠である。そのために種々の技術開発が進められている。

[0004] PM浄化のための一つの有効な方法は、フィルタを使用して内燃機関から排出されたPMを捕集する方法である。この場合、フィルタへのPMの堆積量が増えると圧力損失が大きくなるため、フィルタを昇温してPMを燃焼し、除去することが必要になる。現状では、堆積したPMを素早く除去してフィルタを再生するために、フィルタ温度は少なくとも 600°C 以上にする必要がある。さらに、PMの燃焼速度を速めて短時間で再生するには 650°C 以上もの温度が要求される。

- [0005] このとき、内燃機関にはより多くの燃料を供給して排気温度を高める操作を行う。さらに、内燃機関から未燃燃料を排出させて、それをフィルタ前段に設けた酸化触媒で燃焼させて排気温度を高める操作を行う。このような操作は燃費悪化の要因となる。また、上記のような高温では堆積したPMが自己連鎖的に燃焼するため、PMが過剰に堆積すると熱暴走を起こし、フィルタの破壊につながる恐れも生じる。
- [0006] そこで、フィルタに堆積したPMをできるだけ低温で効果的に燃焼させるために、フィルタへの触媒成分の担持が試みられてきた（例えば、特許文献1参照）。
- [0007] しかしながら、フィルタに担持された触媒成分は固体であり、除去すべきPMも固体であるがゆえに、固体同士の接触確率が低く、十分な反応促進効果を得るのが困難である。そのため、例えば、触媒成分の担持濃度に勾配をつけることでPM燃焼を促進させようとする試みが提案されている（例えば、特許文献2参照）。
- [0008] また、PMの燃焼を促進させるために、触媒を出来るだけ多量にフィルタに担持すると、フィルタの細孔が塞がり、圧力損失が大きくなる。そのため、フィルタの気孔率、細孔径及び触媒コート量などを工夫する提案もなされている（例えば、特許文献3参照）。
- [0009] また、フィルタへのPMの堆積量が多い場合の熱暴走を防止する方策も提案されている。例えば、PM燃焼時に大気導入量を制御する方策が提案されている（例えば、特許文献4参照）。
- [0010] また、PMをより低温から燃焼し得る材料の探索も行われている。例えば、セリウムをベースに各種の成分の添加が行われており、添加量の範囲を規定することで低温活性を高めることが試みられている（例えば、特許文献5参照）。

先行技術文献

特許文献

- [0011] 特許文献1：特公平4－42063号公報

特許文献2：特許第3613669号公報

特許文献3：特許第3560408号公報

特許文献4：特開平8-291705号公報

特許文献5：特開2006-326573号公報

発明の概要

- [0012] しかしながら、上記従来技術では、触媒は専らPMの着火のためにのみ使われているようである。したがって、堆積量が多い場合には、堆積PMが自己連鎖的燃焼モードに入り、過昇温を助長してしまう。さらには、これに伴って触媒の熱劣化が進み、触媒の効果が減少していくという問題が生じる。
- [0013] また、材料面からの提案では、触媒粉末とPMとを高度に混合した場合の低温活性向上効果は示されているが、実際に触媒粉末をフィルタに担持した場合の効果は不明である。つまり、実際のフィルタではPMと触媒粒子は固体同士であるため、その接触確率を高めることは難しく、上記低温活性の向上効果が十分に発揮できるかは不明である。
- [0014] このように、従来のフィルタ触媒技術における触媒は、PMの自己連鎖的燃焼をより低温から引き起こすための着火手段となっている。そのため、燃焼制御が困難であり、触媒が熱劣化を起こすという問題があった。
- [0015] さらに、フィルタへのPM堆積分布によっては燃え残りが生じる可能性もある。また、低温活性に優れた触媒材料を用いても、実際のフィルタに担持した場合は固体であるPMと触媒材料との接触確率が低いため、その作用を十分に活用できない。そのため、結局フィルタ触媒を強制的に高温条件に曝してPMを燃やし切ることが必要となる。したがって、従来通りの燃費悪化及びフィルタ触媒の熱暴走に対する懸念が残ることになる。
- [0016] 本発明は、このような従来技術の有する課題に鑑みてなされたものである。そして、その目的とするところは、優れたPM浄化機能を有し、低温からPMを浄化でき、かつ、フィルタ触媒の熱暴走を抑制し得る粒子状物質浄化材料、これを用いた粒子状物質浄化用フィルタ触媒、さらに粒子状物質浄化用フィルタ触媒の再生方法を提供することにある。

[0017] 本発明の第一の態様に係る粒子状物質浄化材料は、内燃機関の排気流路内に設置され、前記内燃機関で生成した排気ガス中の粒子状物質を捕捉し、堆積した前記粒子状物質を燃焼することにより再生する粒子状物質浄化用フィルタ触媒に用いられる材料である。そして、前記粒子状物質浄化材料は、酸素吸蔵放出能力を有するセリウム（Ce）と、ジルコニウム（Zr）、イットリウム（Y）、ランタン（La）、プラセオジウム（Pr）、ストロンチウム（Sr）、ニオブ（Nb）及びネオジウム（Nd）から成る群より選ばれた少なくとも１種の金属（Me）と、を含む酸化物を含有し、セリウムと前記金属の含有比が、原子比で $Ce : Me = 6 : 4 \sim 9 : 1$ であり、さらに次式（１）

$$\text{結晶化度 (CR)} = I / I_0 \times 100 (\%) \cdots (1)$$

（式中の I は前記粒子状物質浄化材料における CeO_2 相の（１１１）面に関するＸ線回折ピーク強度、 I_0 は前記粒子状物質浄化材料を空气中 1000°C で焼成した後における CeO_2 相の（１１１）面に関するＸ線回折ピーク強度を示す。）で表される結晶化度（CR）が $25 \sim 60\%$ である。

[0018] 本発明の第二の態様に係る粒子状物質浄化用フィルタ触媒は、内燃機関の排気流路内に設置され、前記内燃機関で生成した排気ガス中の粒子状物質を捕捉し、堆積した前記粒子状物質を燃焼することにより再生する触媒である。そして、前記粒子状物質浄化用フィルタ触媒は、連続した細孔を有する多孔質性セラミックスから成るフィルタ担体と、前記フィルタ担体の壁部に形成される触媒層と、を備える。また、前記触媒層は、前記フィルタ担体の単位容量当たり、前記粒子状物質浄化材料及び貴金属の混合物を $25 \sim 100 \text{ g/L}$ 含有し、且つ、前記貴金属を $0.25 \sim 1.0 \text{ g/L}$ 含有する。

[0019] 本発明の第三の態様に係る粒子状物質浄化用フィルタ触媒の再生方法は、前記粒子状物質浄化用フィルタ触媒を準備する工程と、前記フィルタ触媒の内部温度を 800°C 以下に制御することにより、前記フィルタ触媒内に堆積した粒子状物質を燃焼し、除去する工程と、を有する。

図面の簡単な説明

[0020] [図1] 図1は、 $\text{CeO}_2\text{--Me}$ 系PM浄化材料からの活性酸素放出量を示したグラフである。

[図2] 図2は、 $\text{CeO}_2\text{--Pr}$ 複合酸化物に関し、 CeO_2 (111)面のX線回折特性から求めた結晶化度と、活性酸素放出量（スピン密度比）との関係を示すグラフである。

[図3] 図3は、本発明の実施形態に係るフィルタ触媒の一例を示す斜視図及び断面図である。

[図4] 図4は、本発明の実施形態に係るフィルタ触媒を搭載した排気ガス浄化システムの一例を示すシステム構成図である。

[図5] 図5は、粒子状物質浄化材料の結晶化度とPM酸化速度との関係を示すグラフである。

[図6] 図6は、セリウム－プラセオジウム複合酸化物におけるセリウム原子比とPM酸化速度との関係を示すグラフである。

[図7] 図7は、粒子状物質浄化材料中の金属とPM酸化速度との関係を示すグラフである。

発明を実施するための形態

[0021] [粒子状物質浄化材料]

本実施形態の粒子状物質浄化材料（PM浄化材料）につき詳細に説明する。本実施形態の粒子状物質浄化材料は、フィルタ触媒に用いられるものである。ここで、フィルタ触媒は内燃機関の排気流路内に設置され、内燃機関で生成した排気ガス中のPMを捕捉し、さらに堆積したPMを燃焼し、除去することにより再生する触媒である。

[0022] そして、この粒子状物質浄化材料は、酸素吸蔵放出能力を有するセリウム（Ce）の酸化物、具体的には主成分にしての二酸化セリウム（ CeO_2 ）と、金属（Me）の酸化物とを含むものである。さらに、上記粒子状物質浄化材料におけるセリウム（Ce）と金属（Me）との含有比は、原子比で $\text{Ce}:\text{Me}=6:4\sim 9:1$ である。金属（Me）としては、ジルコニウム（Zr）、イットリウム（Y）、ランタン（La）、プラセオジウム（Pr）、ス

トロンチウム（S r）、ニオブ（N b）又はネオジム（N d）及びこれらの任意の組み合わせが挙げられる。

- [0023] 更に、この粒子状物質浄化材料は、その結晶化度が25～60%である。この結晶化度は、次式（1）で表される。

$$\text{結晶化度 (CR)} = I / I_0 \times 100 (\%) \cdots (1)$$

ここで、式（1）中のIは、粒子状物質浄化材料におけるCeO₂相の（111）面に関するX線回折ピーク強度を示す。I₀は、この粒子状物質浄化材料を空气中1000℃で焼成した後、典型的には1000℃で5時間焼成した後におけるCeO₂相の（111）面に関するX線回折ピーク強度を示す。なお、上記CeO₂相の（111）面のX線回折ピークは、2θ=28.5deg付近のピークである。

- [0024] 本実施形態における粒子状物質浄化材料中のセリウム酸化物と該金属（Me）の酸化物の存在状態としては、セリウム酸化物粒子と金属酸化物粒子が単純に物理的に混合した状態が挙げられる。また、セリウム酸化物粒子の表面及び周囲に微細な金属酸化物粒子が分散した状態でも良く、更にはセリウム酸化物の結晶格子におけるセリウムサイトの一部を該金属原子と置換した複合酸化物としての状態でも良い。

- [0025] そして、上記CeO₂相とは、セリウム酸化物（CeO₂）それ自身のみならず、CeO₂の結晶構造を有する部分を指し、CeO₂結晶格子中に当該金属原子が挿入された部分も包含する。本実施形態における粒子状物質浄化材料における作用主体は、CeO₂結晶構造中のセリウムサイトの一部が当該金属原子と置換した部分であると考えられる。

- [0026] なお、結晶化度（CR）は、CeO₂-Me系複合酸化物の結晶構造の熟成度に関わるパラメータである。そして、本発明者らは、この結晶化度がCeO₂-Me系複合酸化物によるPM燃焼性能を特徴づける重要な特性パラメータであることを見出したのである。

- [0027] 本PM浄化材料は、上述のように、CeO₂を基本材料としている。そして、このようなPM浄化材料から、例えばO²⁻のような活性酸素種を放出して

、その近傍に存在するPMを燃焼するものと考えられる。そして、 CeO_2 へ第二成分、さらには第三成分を添加することにより、そのような活性酸素種の放出量が増加するものと考えられる。なお、非特許文献1においては、 CeO_2-Me 系材料粉末とPM粉末とをよく混合し、酸素濃度10%のリーン条件でPMの燃焼を行うと、 CeO_2 を単独で使用した場合に比べ、着火温度が数十℃程度低温化することが記載されている。

[0028] [非特許文献1] K. Harada, Y. Tsushio, A. Takami, Journal of the Japan Petroleum Institute, 48, (4), 216 (2005)

[0029] ここで、電子スピン共鳴法（ESR法）を用いて、500℃、窒素雰囲気での CeO_2-Me 各複合酸化物からの活性酸素生成量を測定した結果を図1に示した。基本材料たる CeO_2 に対して、何れの材料においても O_2^- 活性種のスピン密度比率が増加している。つまり、 CeO_2 単独の場合のスピン密度を1とした場合、プラセオジウム（Pr）、イットリウム（Y）、ランタン（La）及びジルコニウム（Zr）の何れかを添加したセリアのスピン密度は上昇している。特に、イットリウム（Y）及びジルコニウム（Zr）を添加した場合、スピン密度は大幅に上昇している。このように、上記第二成分を添加したことによるPM燃焼温度の低下が、活性酸素種の放出量の増加に起因していると理解される。すなわち、上述のように、このPM浄化材料は、活性酸素を放出することで、その近傍にあるPMを燃焼させるものと考えられる。

[0030] しかしながら、本発明者らは、上記の各種PM浄化材料を実サイズのフィルタ触媒に適用すると、上記非特許文献1における粉末のようにPM燃焼が低温化しないという現象に直面した。そして、本発明者らはこの現象を踏まえ、PM燃焼温度をさらに低温化するには低温域での活性酸素量を増加させるだけでは不十分であり、活性酸素放出特性の低温化が求められると考えた。

[0031] 本発明者らは、PM燃焼温度の低温化のために各種のパラメータの探索を

行った。その結果、 CeO_2 を主成分として単に第二、第三成分を添加するだけでは不十分であり、PM浄化材料の主要な成分であり、かつ、酸素吸蔵能を有する CeO_2 の結晶性に注目し、それを制御することがPM燃焼の低温化に有効であるとの結論に至った。

[0032] CeO_2 の結晶性に関する尺度である結晶化度(CR)は、例えば、 CeO_2 の焼成温度を変動させることで変化させることができる。ここで、電気炉で温度を変えて焼成することにより結晶化度を変えたPM浄化材料における、活性酸素種 O_2^- の放出特性について調べた。つまり、空気中で温度を変えて焼成することにより結晶化度を調整したプラセオジム添加セリア(CeO_2 -Pr)を、ESRにより比較的低温(400℃)で O_2^- のスピン密度を調べた。図2は、プラセオジム添加セリアの結晶化度と、雰囲気温度が400℃の場合における O_2^- 活性種のスピン密度との関係を示したグラフである。なお、図2では、空気中1000℃で焼成したプラセオジム添加セリアの結晶化度を100とし、さらに結晶化度が100の材料の値を基本とした場合のスピン密度比率を示している。図2に示すように、結晶化度が高い材料ほど活性酸素放出量(スピン密度比率)が増えることがわかった。なお、結晶化度を算出する際、上述のように CeO_2 の特定結晶面として、X線回折(XRD)の主ピークとなる(111)面に注目した。

[0033] 次に、上記結晶化度を調整したプラセオジム添加セリアの粉末に、白金(Pt)を約0.45質量%を担持してPt/CeO₂-Meを調製した。そして、これらの担持粉末を、気孔率が56%の典型的なコーゼライト質交互目封じ型フィルタ担体(ディーゼルパティキュレートフィルタ)に約50g/L担持して、フィルタ触媒とした。さらに、これらをディーゼルエンジンの排気ガスの配管系に取り付け、PMを一定量捕集した後で排気ガス温度を徐々に上昇させて行き、PM燃焼開始温度及びPM燃焼速度を評価した。その結果、結晶化度が高いほど、PM燃焼開始温度の低温化効果が認められ、材料の結晶化度が重要な因子であることを確認した。

[0034] しかし、より詳しく調べると、図2でみられたような、材料の結晶化度及

び活性酸素種 O_2^- の放出特性とPM燃焼特性との関係は、実フィルタ触媒を実排気ガスで使った場合には、必ずしも当てはまらないことがわかった。即ち、実際のフィルタ触媒では、PM浄化材料の結晶化度が高いほどPM燃焼特性を向上できるとは限らず、PM燃焼特性に対する結晶化度には、最適値が存在することが分かった（図5参照）。なお、図5の実験データより、上記材料の結晶化度（CR）の定義に従うと、PM浄化材料の結晶化度は25～60%が好ましい範囲となる。より好ましくは、40～55%であり、60%を超えると、急激にPM燃焼特性は悪化する。

[0035] この結晶化度と係わりの深い材料特性因子としては、XRDの結果から導かれる結晶子径（D）があげられる。結晶子径（D）は、次式（2）で表されるScherrerの式から求められる。

$$D = \lambda / \beta \cos \theta \text{ (nm)} \cdots (2)$$

ここで、式（2）中の λ は測定X線の波長（nm）を示す。 β は結晶子の大きさによる回折線の広がり、つまり当該回折線の半価幅 $\beta_{1/2}$ （ラジアン）を示す。また、 θ は回折線のブラッグ角を示す。そして、当該PM浄化材料の CeO_2 の特定結晶面（111）におけるX線回折ピークより、上記式（2）を用いて求めた結晶子径（D）は10nm～22nmであることが好ましい。さらに好ましい範囲は、上記結晶化度（CR）との関係で15nm～20nmとなる。

[0036] ところで、材料の結晶化度及び結晶子径に最適値が存在することは、これらと相反する他の因子が存在することを示している。それが比表面積であり、本実施形態においてはPM浄化材料の比表面積が15～55 m^2/g であることが好ましい。より好ましい比表面積の範囲は、20～35 m^2/g である。比表面積は結晶化度と反比例の関係にあり、上記 CeO_2-Me 系材料では、比表面積が15 m^2/g 以下になると結晶化度が60%を超える。このような場合、活性酸素放出の観点からは好ましいと考えられるが、実際のフィルタ触媒ではPM燃焼特性が悪化してしまう。その原因は明確ではないが、比表面積が低下すると生成した活性酸素をPMに供給するための拡散過程に悪

影響を及ぼすのではないかとと思われる。

[0037] なお、上述のように本実施形態においては、酸素吸蔵放出能力を有する化合物として CeO_2 を使用する。それに加え、金属（ Me ）を添加して得られる酸化物として、いわゆるペロブスカイト構造を形成する酸化物材料も使用することができる。このような例としては、 $\text{La}-\text{K}-\text{MnO}$ 系の複合酸化物を挙げることができる。

[0038] 本実施形態のPM浄化材料に係る CeO_2-Me 系材料の製造方法としては、各種の製造方法を採用できるが、典型的には共沈法によって調製することができる。例えば、まず、セリウム及び上記各金属の硝酸塩、炭酸塩、酢酸塩などを水に溶解して、十分に混合する。その後、この混合物にアルカリを加えて共沈物を生成し、洗浄した後にろ過、乾燥、焼成の過程を経て得ることができる。

[0039] 具体的には、 CeO_2-Zr 複合酸化物の場合、まず硝酸セリウムと硝酸ジルコニウムとの混合水溶液を調製する。次に、前記混合水溶液に希釈アンモニア水あるいは尿素水などの塩基性水溶液を加えて、共沈物を得る。その後、前記共沈物をろ過し、水洗、乾燥及び焼成することにより、 CeO_2-Zr 複合酸化物を得ることができる。

[0040] なお、 CeO_2-Me 材料の結晶化度の制御は、例えば、空気中における焼成温度を変えることで可能である。ただ、適切な焼成温度は用いる材料や酸化物の製法によって調節する必要がある。

[0041] [粒子状物質浄化用フィルタ触媒]

次に、本実施形態の粒子状物質浄化用フィルタ触媒について説明する。本実施形態のPM浄化用フィルタ触媒は、上述のようなPM浄化材料をフィルタ担体に担持したものである。このようなPM浄化材料を実際のモノリス型フィルタ担体に担持してフィルタ触媒とする場合に、該材料の特性を十分に発揮させてPMの燃焼特性を高めるためには、フィルタ担体へのPM浄化材料の担持量が重要となる。なお、本実施形態で有効なフィルタ担体は、連続した細孔を有する多孔質性セラミックスから成るものであり、炭化珪素、ム

ライト及びコージェライト製など各種のフィルタ担体（ディーゼルパーティキュレートフィルタ）を用いることができる。

[0042] PM浄化材料のフィルタ担体への担持量が少ないと、放出される活性酸素の絶対量が少なくなるため、PM燃烧特性が低下してしまう。一方、担持量が多過ぎると、活性酸素量は確保されるがフィルタ担体の細孔を狭めてしまうため、圧力損失が上昇してしまう。さらには、PMが細孔に入らず、フィルタ壁表面に蓄積、凝集され、600℃以下の低温条件ではPMが燃烧できなくなる。それを強制的に燃烧させるために昇温すると、蓄積されたPMが自己連鎖燃烧を起こし、熱暴走を起こすおそれが生ずる。したがって、本実施形態では、フィルタ担体に、上述のPM浄化材料を、貴金属を含めて該フィルタ担体1L当たり25～100gでコーティングし、触媒層を形成することが有効である。この際、連続した細孔を有する多孔質性セラミックスから成るフィルタ担体の壁部、好ましくは壁内細孔の内表面に、PM浄化材料をコーティングすることが好ましい。

[0043] さらに、本実施形態のPM浄化用フィルタ触媒では、PM浄化材料を含有する触媒層内に貴金属を含有することが好ましい。貴金属としては、白金（Pt）、パラジウム（Pd）、銀（Ag）及びこれらの混合物が好ましい。そして、これら貴金属を比較的少ない担持量、つまり該フィルタ担体1L当たり0.25～1.0gの範囲で触媒層に含有させることで、PM燃烧特性を高めることができる。

[0044] ここで、貴金属の添加はPMの燃烧速度を向上させるのに有効である。ただ、貴金属が多過ぎても効果が上がらずに無駄になるだけでなく、かえって耐久劣化が大きくなることがある。そのため、貴金属としてはPtが代表的であるが、Pt担持量としては0.3～0.7g/Lであることが好ましい。貴金属は、排気ガス中に存在する炭化水素（HC）、一酸化炭素（CO）及び窒素酸化物（NO_x）を活性化し、PM浄化材料からの活性酸素放出を助ける。ただ、そのための貴金属量は、多いと却って該作用に悪影響を与える可能性がある。そのため、この点からも上記0.3～0.7g/Lが有効

な範囲となる。

- [0045] 本実施形態のPM浄化用フィルタ触媒においては、 CeO_2 —Me系材料の粉末に、貴金属として例えば白金を1.0質量%以下の比較的低濃度で担持する。具体的には、白金を約0.5質量%の割合で担持してPt/ CeO_2 —Meの粉末を調製し、これをセル数300セル/ in^2 、壁厚12mil、気孔率が56～62%のコーゼライト質交互目封じ型フィルタ担体にコーティングする。
- [0046] 上述のように、PM浄化材料の担持量は、貴金属を含めて25～100g/L、好ましくは40～70g/Lである。つまり、前記触媒層は、粒子状物質浄化材料及び貴金属の混合物を25～100g/L含有し、且つ、貴金属を0.25～1.0g/L含有する。そして、粒子状物質浄化材料の平均的な粒径としては0.1 μm ～5 μm とすることが好ましい。この場合には、比較的多い担持量を確保しつつもフィルタ担体の細孔径の閉塞を抑制できるため、PM燃焼特性を高めつつ、圧力損失を抑えることができる。なお、上記粒子状物質浄化材料の平均粒子径とは、レーザー回折式粒度分布測定装置により測定した50%累積粒子径の値（D50）をいう。
- [0047] フィルタ担体へ触媒層を形成するには、まず、触媒粉末（粒子状物質浄化材料及び貴金属）に、水、酸及びシリカやアルミナなどから成るバインダを加えてスラリー化する。そして、この触媒スラリーをフィルタ担体に注入した後、圧力をかけてスラリーをフィルタ担体の細孔内に押し込み、余分なスラリーを空気流で除去する。その後、乾燥、焼成工程を経てフィルタ触媒を調製する。なお、本実施形態においては、触媒スラリーはできるだけ細孔内にムラなくコートするのが好ましい。
- [0048] 本実施形態で用いられるフィルタ担体（ディーゼルパーティキュレートフィルタ）の気孔率としては、42～62%の範囲が有効であるが、気孔率はフィルタ担体の材料によって好ましい有効範囲が変化する。フィルタ担体がコーゼライト質の場合、気孔率の範囲は56～62%が好ましい。また、フィルタ担体が炭化珪素（SiC）から成る場合は、気孔率の範囲は42～5

6%が好ましい。なお、このような気孔率を有するフィルタ担体は市販されており、容易に入手することができる。

[0049] 図3では、本実施形態に係るフィルタ触媒の一例を示す。図3(A)はフィルタ触媒の斜視図であり、図3(B)は図3(A)に示すフィルタ触媒の端面を示した拡大図であり、図3(C)は図3(A)に示すフィルタ触媒を長手方向に切断した断面図であり、図3(D)は図3(C)に示すセル壁12Wの部分拡大断面図である。これらの図において、フィルタ触媒10は、フィルタ担体12と、この担体12に担持された触媒層20とを備えている。フィルタ担体12は、セル壁12Wで複数のセル12Cが区画形成され、且つ、セル12Cの一端が交互に目封じ（閉塞）された、いわゆるチェッカーボードハニカム型をしている（図3(B)及び(C)参照）。

[0050] 排気ガスは、図3(C)中の矢印Egで示すように、フィルタ担体12のセル入口における開放されたセル12Cからフィルタ担体12内に流入し、そのセル壁12Wの複数の細孔12Wpを通過して隣接したセル12Cに流入して、開放端のセル出口を通じて排出される。なお、この細孔12Wpは、PMを補足しつつも排気ガスが通過できるよう、隣接したセル12C間を連通させる細孔となっている。また、符号30はPMである（図3(D)参照）。

[0051] 図3に示すフィルタ触媒において、触媒層20は、セル壁細孔12Wpの内表面に触媒成分が比較的均一に担持されることにより形成されているが、セル壁12Wの外表面にも触媒層20が形成されている（図示せず）。このように、本実施形態においては、触媒層が主としてセル壁12Wの外表面に形成される表層ろ過方式のみならず、フィルタ担体のセル壁細孔12Wpの内部に形成される深層ろ過方式との組み合わせを採用している。そして、本実施形態のフィルタ触媒では、セル壁の外表面というよりむしろ、セル壁の細孔内部を有効に使用する構成となっている。かかる組み合わせ形式は、PM30がセル壁の細孔内部に捕捉され易いことから、上述のPM浄化材料の特性を有意に発揮させるものである。但し、本実施形態のPM浄化材料は

、表層ろ過方式でも用いることができる。

[0052] 上述のようなフィルタ触媒はディーゼルエンジンの排気系に組み込まれ、一例として、排気上流側から、酸化触媒、フィルタ触媒及びNO_xトラップ触媒の順で設置される。この場合、フィルタ触媒とNO_xトラップ触媒の配置順は逆にすることもできる。また、酸化触媒とフィルタ触媒は、単一のケーシングに收容することもできる。さらには、フィルタ触媒の一部に酸化触媒成分を担持することもできる。酸化触媒は、排気ガス中の炭化水素及び一酸化炭素を酸化する。また、NO_xトラップ触媒は、流入する排気ガスの空燃比がリーンのときには排気ガス中の窒素酸化物をトラップし、流入する排気ガスの空燃比が理論空燃比又はリッチのときにはトラップした窒素酸化物を放出し、還元する。

[0053] 図4は、本実施形態のフィルタ触媒を含む排気ガス浄化システムの一例を示すシステム構成図である。エンジン1の排気流路1eの上流側から順に、酸化触媒3、フィルタ触媒10及びNO_xトラップ触媒5が装着されている。本システムでは、フィルタ触媒10の再生温度は550℃以下と低くすることが可能である。そして、NO_xトラップ触媒5の上流側にフィルタ触媒10が設置されていても、高温に曝されにくく熱劣化の影響を抑えることができる。

[0054] [粒子状物質浄化用フィルタ触媒の再生方法]

次に、本実施形態の粒子状物質浄化用フィルタ触媒の再生方法について説明する。本発明は、PM浄化材料の特性を制御することで、PM燃焼機能を最大限発揮させることに特徴がある。したがって、その使用方法も重要である。

[0055] 本実施形態において、上述のようにして得られたPM浄化用フィルタ触媒を実際に車載して使用する場合、フィルタ触媒の内部温度を800℃以下に制御することにより、フィルタ触媒内に堆積したPMを燃焼し、除去することが好ましい。これは、実際の使用過程において、本実施形態のPM浄化材料の結晶化度や比表面積を有効な範囲内に維持する必要があるためである。

つまり、フィルタ触媒の内部温度が800℃を超えると、PM浄化材料中のCeO₂の結晶成長が急激に起こり、比表面積の低下が顕著になる可能性がある。

[0056] 上記粒子状物質浄化用フィルタ触媒の実使用で好適な再生方法としては、まず該フィルタ触媒が捕集したPMの堆積量を検出する。そして、一定量以上の堆積量となり、該PMを燃焼し除去するに際し、フィルタ触媒の入口における排気ガスの温度を350～550℃にし、かつ、フィルタ触媒に流入する排気ガス中の酸素濃度を8%以上に制御する。フィルタ触媒入口の排気ガス温度が350℃未満では、PMの燃焼速度を速めることが困難である。一方、本実施形態のPM浄化材料を用いた場合、排気ガス温度の上昇に伴うPM燃焼速度が高すぎても、PMの燃焼効率はずしも向上するものではない。さらに排気ガス温度を高めて600℃を超えると、PMの自己連鎖燃焼が起こることがあり、急激な温度上昇など上述した様々な問題が生じる。

[0057] 本実施形態の再生方法は、低温の比較的温和な条件でも高いPM燃焼速度が得られ、かつ、高いPM燃焼除去率を実現できる。さらに、フィルタ触媒が高温に曝されないため、触媒の劣化も抑制され、高温化のための燃料消費及びエンジンオイルへの悪影響などを排除できる。

[0058] 次に、図4に示した排気ガス浄化システムを例に、本実施形態の再生方法を説明する。図4の排気ガス浄化システムにおいて、フィルタ触媒10の入口には、図示しない酸素制御手段を設けることができる。この酸素制御手段は、従来と同様に、排気ガス中の酸素濃度を制御する機能を有すれば特に限定されるものではない。酸素制御手段は、排気ガス再循環装置（EGR装置）と吸入空気可変装置との組み合わせを例示することができる。特に特許第3918402号公報に開示されている予測制御に基づいてEGR装置と吸入空気可変装置を作動させる手段が有効である。また、排気ガス中の酸素濃度を計測しながら、触媒入口に二次空気を導入する手段も適用でき、これらの手段はその幾つかを組み合わせることもできる。

[0059] 上述の如く、本実施形態に係る排気ガス浄化システムでは、フィルタ触媒

10の入口における排気ガスの温度が350℃～550℃であり、且つ、前記排気ガスの酸素濃度が8%以上となるように制御する運転を行う。具体的には、まず、PM捕集量の予測計測手段として、例えばフィルタ触媒10前後の圧力損失を検出する手段を設け、PM捕集量を測定する。つまり、PMが堆積し、圧力損失が所定値となった否かを測定する。そして圧力損失が所定値以上となり、PMが多く捕集された時には、排気ガスの温度を高め、規定の圧力損失になるまで保持することで、フィルタ触媒10を再生する。このときの排気ガス温度は、エンジン1のポスト噴射量及びそのタイミングを最適化することで制御可能である。

[0060] ただ、何らかの条件、例えばエンジン1の運転条件により、フィルタ触媒10前後の圧力損失が予測通り上がらず、過剰にPMが堆積する場合がある。その場合には、PMの自己連鎖燃焼による熱暴走を回避するため、予め比較的低温で処理した後、徐々に排気ガス温度を高める処理（運転）を行うことができる。さらには、運転条件によって堆積PMの一部分又は全部が自己連鎖燃焼モードに入るような場合にも、フィルタ触媒10の内部温度をモニターし、EGRガスを供給するなどにより、フィルタ触媒10が800℃超へ昇温するのを防止する。

[0061] 上記PM捕集量を予測する手段としては、特に限定されるものではない。PM捕集量を予測する手段としては、例えば、エンジン回転数、アクセル開度、負荷、排気ガス温度・ガス量などのパラメータを関連付けた特性マップを格納した中央処理装置（CPU）を備えた制御システム装置等を挙げることができる。

実施例

[0062] 以下、本発明を実施例により更に詳細に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

[0063] [フィルタ触媒の製造1]

（粒子状物質浄化材料（CeO₂-Pr）の製造）

まず、硝酸セリウムと硝酸プラセオジウムを、セリウムとプラセオジムの原

子比が7 : 3になるようにイオン交換水に溶解し、混合水溶液を調製した。次に、前記混合水溶液に希釈アンモニア水を添加し、攪拌することにより、共沈物を得た。その後、前記共沈物をろ過し、水洗、乾燥及び焼成することにより、 $\text{CeO}_2\text{-Pr}$ 複合酸化物を調製した。

[0064] 次に、上記 $\text{CeO}_2\text{-Pr}$ 複合酸化物 ($\text{Ce} : \text{Pr} = 7 : 3$ (原子比)) の粉末を空气中、電気炉にて温度を変えて5時間焼成し、下記の表1に示すような結晶化度、結晶子径及び比表面積の異なる7種類の粉末1~7を得た。粉末1~7の焼成温度、結晶化度、結晶子径及び比表面積を表1に示す。なお、結晶化度及び結晶子径は、X線回折装置を用いて測定した CeO_2 相の (111) 面におけるX線回折ピークより求めた。また、比表面積は、ガス吸着法により求めた。

[0065] [表1]

	Ce : Pr (原子比)	焼成温度 ($^{\circ}\text{C}$)	結晶化度 (%)	結晶子径 (nm)	比表面積 (m^2/g)
粉末1	7 : 3	400	20	11	64
粉末2	7 : 3	500	30	15	50
粉末3	7 : 3	700	40	18	28
粉末4	7 : 3	730	49	19	26
粉末5	7 : 3	750	55	20	24
粉末6	7 : 3	830	65	30	15
粉末7	7 : 3	1000	100	46	6

[0066] (粒子状物質浄化材料 ($\text{CeO}_2\text{-Nd}$) の製造)

まず、硝酸セリウムと硝酸ネオジムを、セリウムとネオジムの原子比が7 : 3になるようにイオン交換水に溶解し、混合水溶液を調製した。次に、前記混合水溶液に希釈アンモニア水を添加し、攪拌することにより、共沈物を得た。その後、前記共沈物をろ過し、水洗、乾燥及び焼成することにより、 $\text{CeO}_2\text{-Nd}$ 複合酸化物を調製した。

[0067] 次に、上記 $\text{CeO}_2\text{-Nd}$ 複合酸化物 ($\text{Ce} : \text{Nd} = 7 : 3$ (原子比)) を

空气中、電気炉にて温度を変えて5時間焼成し、下記の表2に示すような結晶化度、結晶子径及び比表面積の異なるの7種類の粉末8～14を得た。粉末8～14の焼成温度、結晶化度、結晶子径及び比表面積を表2に示す。

[0068] [表2]

	C e : N d (原子比)	焼成温度 (℃)	結晶化度 (%)	結晶子径 (n m)	比表面積 (m ² /g)
粉末8	7 : 3	4 0 0	2 4	1 3	5 8
粉末9	7 : 3	5 0 0	3 2	1 6	4 6
粉末10	7 : 3	7 0 0	3 8	1 9	3 7
粉末11	7 : 3	7 3 0	4 4	2 0	3 1
粉末12	7 : 3	7 5 0	5 3	2 4	2 7
粉末13	7 : 3	8 3 0	5 9	2 8	2 0
粉末14	7 : 3	1 0 0 0	1 0 0	5 0	5

[0069] (フィルタ担体への触媒層の形成)

次に、500gの上記粉末1～14を、それぞれジニトロジアンミン白金(Pt)水溶液550gに浸漬し、攪拌し、さらに乾燥して水分を除いた後、電気炉により400℃で焼成した。これにより、粉末1～14にPtを0.45質量%ずつ担持した。さらに得られた0.45質量%Pt担持粉末1～14を500gと、水2500gとを混合した。次に、当該混合物をアルミナの磁性ボールミルに投入し、平均粒径が2.1μmになるまで湿式粉碎することにより、粉末1～14に対応する触媒スラリー1～14を得た。

[0070] また、粉末2に関して、上記と同様の操作を行い、Ptを1.2質量%担持した触媒スラリー2'を製造した。

[0071] 次に、気孔率56%の交互目封じしたコーデライト製ハニカム状フィルタ担体(直径5.66インチ、2.5L、300cpsi)を用意した。これに上記各触媒スラリー1～14及び2'を噴霧し、コーティングした後、余剰スラリーを圧縮空気流により取り除き、130℃で乾燥した後、400℃で3時間焼成した。これにより、フィルタ担体上に各触媒層を約50g/L形

成したフィルタ触媒 1 ～ 14 及び 2' を得た。

[0072] [フィルタ触媒の製造 2]

(粒子状物質浄化材料 (CeO₂-Pr) の製造)

まず、硝酸セリウムと硝酸プラセオジウムを、セリウムとプラセオジウムの原子比が 5 : 5 になるようにイオン交換水に溶解し、混合水溶液を調製した。次に、前記混合水溶液に希釈アンモニア水を添加し、攪拌することにより、共沈物を得た。その後、前記共沈物をろ過し、水洗、乾燥及び焼成することにより、CeO₂-Pr 複合酸化物 1 を調製した。同様にして、セリウムとネオジウムの原子比が 6 : 4, 9 : 1 及び 9.5 : 0.5 の CeO₂-Pr 複合酸化物 2 ～ 4 を調製した。

[0073] 次に、上記 CeO₂-Pr 複合酸化物 1 ～ 4 を空气中、電気炉にて 700℃、5 時間焼成し、下記の表 3 に示すような結晶化度、結晶子径及び比表面積の異なるの 4 種類の粉末 15 ～ 18 を得た。

[0074] [表3]

	Ce : Pr (原子比)	焼成温度 (℃)	結晶化度 (%)	結晶子径 (nm)	比表面積 (m ² /g)
粉末 15	5 : 5	700	33	17	46
粉末 16	6 : 4	700	37	18	40
粉末 17	9 : 1	700	44	19	30
粉末 18	9.5 : 0.5	700	48	21	28

[0075] (フィルタ担体への触媒層の形成)

まず、上述と同様にして、粉末 15 ～ 18 に Pt を 0.45 質量% ずつ担持した。さらに上述と同様にして、粉末 15 ～ 18 に対応する触媒スラリー 15 ～ 18 を得た。次に、上述と同様にして、コーデライト製ハニカム状フィルタ担体に、触媒スラリー 15 ～ 18 をそれぞれコーティングすることにより、フィルタ担体上に各触媒層を約 50 g/L 形成したフィルタ触媒 15 ～ 18 を得た。

[0076] [フィルタ触媒の製造 3]

(粒子状物質浄化材料の製造)

まず、硝酸セリウムと硝酸ジルコニウムを、セリウムとジルコニウムの原子比が7 : 3になるようにイオン交換水に溶解し、混合水溶液を調製した。次に、前記混合水溶液に希釈アンモニア水を添加し、攪拌することにより、共沈物を得た。その後、前記共沈物をろ過し、水洗、乾燥及び焼成することにより、 $\text{CeO}_2\text{-Zr}$ 複合酸化物を調製した。同様にして、硝酸イットリウム、硝酸ランタン、硝酸ストロンチウム、硝酸ニオブ及び硝酸ネオジムを用い、 $\text{CeO}_2\text{-Y}$ 複合酸化物、 $\text{CeO}_2\text{-La}$ 複合酸化物、 $\text{CeO}_2\text{-Sr}$ 複合酸化物、 $\text{CeO}_2\text{-Nb}$ 複合酸化物及び $\text{CeO}_2\text{-Nd}$ 複合酸化物を調製した。

[0077] 次に、上記 $\text{CeO}_2\text{-Zr}$ 複合酸化物、 $\text{CeO}_2\text{-Y}$ 複合酸化物、 $\text{CeO}_2\text{-La}$ 複合酸化物、 $\text{CeO}_2\text{-Sr}$ 複合酸化物、 $\text{CeO}_2\text{-Nb}$ 複合酸化物及び $\text{CeO}_2\text{-Nd}$ 複合酸化物を空气中、電気炉にて700℃、5時間焼成し、下記の表4に示すような結晶化度、結晶子径及び比表面積の異なるの4種類の粉末19～24を得た。

[0078] [表4]

	複合酸化物 の組成	焼成温度 (℃)	結晶化度 (%)	結晶子径 (nm)	比表面積 (m^2/g)	貴金属種	貴金属担持量 (質量%)
粉末19	Ce:Zr = 7:3	700	45	18	32	Pd	0.6
粉末20	Ce:Y = 7:3	700	42	18	34	Pt	0.45
粉末21	Ce:La = 7:3	700	43	18	32	Ag	1.0
粉末22	Ce:Sr = 7:3	700	40	17	35	Pt	0.45
粉末23	Ce:Nb = 7:3	700	38	17	35	Pt	0.45
粉末24	Ce:Nd = 7:3	700	36	16	40	Pt	0.45

[0079] (フィルタ担体への触媒層の形成)

次に、500gの上記粉末19を、硝酸パラジウム(Pd)水溶液に浸漬し、攪拌し、さらに乾燥して水分を除いた後、電気炉により400℃で焼成した。これにより、粉末19にPdを0.6質量%担持した。さらに得られた0.6質量%Pd担持粉末19を500gと、水2500gとを混合した

。次に、当該混合物をアルミナの磁性ボールミルに投入し、平均粒径が $2.1\mu\text{m}$ になるまで湿式粉砕することにより、粉末19に対応する触媒スラリー19を得た。

[0080] また、500gの上記粉末21を、硝酸銀（Ag）水溶液に浸漬し、攪拌し、さらに乾燥して水分を除いた後、電気炉により400℃で焼成した。これにより、粉末21にAgを1.0質量%担持した。さらに得られた1.0質量%Ag担持粉末21を500gと、水2500gとを混合した。次に、当該混合物をアルミナの磁性ボールミルに投入し、平均粒径が $2.1\mu\text{m}$ になるまで湿式粉砕することにより、粉末21に対応する触媒スラリー21を得た。

[0081] なお、粉末20及び22～24については、上述と同様にして、Ptを0.45質量%ずつ担持した。さらに上述と同様にして、粉末20及び22～24に対応する触媒スラリー20及び22～24を得た。

[0082] 次に、上述と同様にして、コーデライト製ハニカム状フィルタ担体に、触媒スラリー19～24をそれぞれコーティングすることにより、フィルタ担体上に各触媒層を約50g/L形成したフィルタ触媒15～18を得た。なお、触媒スラリー19及び21については、フィルタ担体への貴金属の担持量が他の触媒スラリーと同じになるように、コート量を調整した。

[0083] [フィルタ触媒の性能試験]

図4に示すように、日産自動車株式会社製6気筒2800cc直噴ディーゼルエンジンの排気流路に上記フィルタ触媒1～24及び2'を装着し、回転数約2000rpmにて定常的に運転し、フィルタ触媒に約6g/LのPMを堆積させた。なお、このときのフィルタ触媒内温度は280℃であり、この温度ではPMの燃焼速度は極めて遅いことが確認済みである。

[0084] 次に、排気管を切り替え、ヒータを内蔵した排気ガス温度調整装置を介して、エンジン排気ガスをフィルタ触媒に通じて、フィルタ触媒の再生を行った。具体的には、回転数約1800rpmでエンジンを運転し、排気ガス温度調整装置を使ってフィルタ触媒の入り口温度を所定温度（440℃）に設

定し、フィルタ触媒前後に取り付けた圧力センサにて圧力損失を測定した。圧力損失が初期値に戻るまでの時間を計測し、さらに、フィルタ触媒の重量を確認することにより、上記所定温度における堆積PMの燃焼速度（PM酸化速度）を算出した。なお、フィルタ触媒の再生において、流入してくる余分なPMを除去するため、フィルタ触媒の上流には何も担持していないコーデライト製フィルタを設置した。

[0085] なお、フィルタ触媒の再生時における排気ガスの主な成分と濃度は、 NO_x が180ppm以下、NMHCが100ppm以下、COが800ppm以下、 O_2 は10vol%であった。使用燃料は市販のJIS2号軽油であり、フィルタ触媒に対してガス空間速度（GHSV）は約45,000 h^{-1} であった。なお、NMHCとは、Non-Methane Hydrocarbonの略号で、メタンを除いた炭化水素類を意味する。

[0086] 図5は、 $\text{CeO}_2\text{-Pr}$ 複合酸化物に係る粉末1～7、2'及び $\text{CeO}_2\text{-Nd}$ 複合酸化物に係る粉末8～14のフィルタ触媒の結晶化度とPM酸化速度との関係を示すグラフである。なお、このフィルタ触媒の再生処理において、フィルタ触媒の入口における排気ガスの温度は440℃とした。図5に示すように、本実施形態に係る粒子状物質浄化材料（粉末2～5及び9～13）を用いたフィルタ触媒は、440℃において高いPM燃焼速度を発揮できることが分かる。この場合、 $\text{CeO}_2\text{-Pr}$ 複合酸化物における CeO_2 （111）面の結晶成長をパラメータ化した結晶化度を用いると、結晶化度CRが40%、49%及び55%の材料を用いたフィルタ触媒でPM燃焼速度が高く、65%の材料では、速度が低下することが分かる。また、 $\text{CeO}_2\text{-Nd}$ 複合酸化物の場合も、結晶化度CRが38%、44%及び53%の材料を用いたフィルタ触媒でPM燃焼速度が高いことが分かる。

[0087] また、触媒の担持量は、気孔率56%のコーデライト製ハニカム状フィルタ担体では、70g/Lを超えると圧力損失が大きくなり、100g/Lを超えると許容できなくなる。更に、担持したPt量の影響を見ると、1.0質量%を超える濃度の場合、燃焼速度はむしろ低下の傾向にあり、無駄に

なることがわかる。

[0088] 図6は、白金を0.45質量%担持した $\text{CeO}_2\text{-Pr}$ 複合酸化物において、セリウムとプラセオジムの原子比とPM酸化速度との関係を示すグラフである。つまり、上記粉末3及び15～18を使用したフィルタ触媒のPM酸化速度を示している。図6に示すように、 $\text{Ce}:\text{Pr}$ が6:4～9:1の範囲では、高いPM酸化速度を示している。特に、 $\text{Ce}:\text{Pr}=7:3$ で最高値を示し、 $\text{Ce}:\text{Pr}=9:1$ を超える組成および6:4を下回る組成では酸化速度が低下していることが分かる。

[0089] また、図7は、 CeO_2 に添加する金属(Me)の種類とPM酸化速度との関係を示すグラフである。つまり、上記粉末3及び19～24を使用したフィルタ触媒のPM酸化速度を示している。図7に示すように、金属(Me)として、ジルコニウム(Zr)、イットリウム(Y)、ランタン(La)、プラセオジム(Pr)、ストロンチウム(Sr)、ニオブ(Nb)及びネオジム(Nd)を使用した場合には、いずれも良好な性能を示していることが分かる。さらに、金属としてジルコニウムを使用した粉末19及びランタンを使用した粉末21には、貴金属としてPdとAgをそれぞれ担持したが、これらの粉末に係るフィルタ触媒も高いPM酸化速度を示していることが分かる。

[0090] 以上に示した実施形態及び実施例によれば、PM燃焼作用を十分に発揮する固体触媒材料及びフィルタ担体への担持条件が示された。更にそのフィルタ触媒の最適な使用条件が示されることにより、低温から作動し、長期に亘って安定的にその性能を発揮するフィルタ触媒が実現できる。これにより、余分な燃料の消費を防止し、PMの過剰燃焼によるフィルタ触媒の熱暴走も防止できることになる。

[0091] また、酸素を吸蔵及び放出できるセリウム系材料の特性に注目することにより、高い接触確率が得がたい固体粒子状物質であっても高効率に燃焼できることが分かる。更に、このような特性の材料を実際のモノリス型フィルタ担体に担持する場合、従来汎用されてきた表層ろ過方式ではなく、むしろフ

フィルタ担体の壁内部を有効に使う深層ろ過方式との組み合わせが有効であることも明らかとなった。

[0092] 以上の事項に併せて、この特性を維持するための本フィルタ触媒の使い方、すなわち温度と酸素濃度を適切に選ぶことにより、PM燃焼を低温条件で実現し、その性能を長時間維持できる再生方法を提供することができる。これにより、燃料及びエンジンオイルの消費量を低減し、貴金属触媒の使用量も減らせることができ、経済的にクリーンな排気を実現できる内燃機関がもたらされる。

[0093] 特願2008-297932号（出願日：2008年11月21日）の全内容は、ここに援用される。

[0094] 以上、実施形態及び実施例に沿って本発明の内容を説明したが、本発明はこれらの記載に限定されるものではなく、種々の変形及び改良が可能であることは、当業者には自明である。

産業上の利用可能性

[0095] 本発明によれば、所定特性を有するセリウム系材料を用いたため、優れた粒子状物質浄化機能を有し、低温から粒子状物質を浄化可能で、フィルタ触媒の熱暴走を抑制し得る粒子状物質浄化材料、粒子状物質浄化材料を用いたフィルタ触媒及びフィルタ触媒の再生方法を提供することができる。

符号の説明

[0096] 1 エンジン
 1 e 排気流路
 3 酸化触媒
 5 NO_xトラップ触媒
 10 フィルタ触媒
 12 フィルタ担体
 12C セル
 12W セル壁
 12Wp 細孔

2 0 触媒層

3 0 粒子状物質（PM）

請求の範囲

[請求項1]

内燃機関の排気流路内に設置され、前記内燃機関で生成した排気ガス中の粒子状物質を捕捉し、堆積した前記粒子状物質を燃焼することにより再生する粒子状物質浄化用フィルタ触媒に用いられる粒子状物質浄化材料において、

酸素吸蔵放出能力を有するセリウム（Ce）と、ジルコニウム（Zr）、イットリウム（Y）、ランタン（La）、プラセオジウム（Pr）、ストロンチウム（Sr）、ニオブ（Nb）及びネオジウム（Nd）から成る群より選ばれた少なくとも1種の金属（Me）と、を含む酸化物を含有し、

セリウムと前記金属の含有比が、原子比で $Ce : Me = 6 : 4 \sim 9 : 1$ であり、

次式（1）

$$\text{結晶化度 (CR)} = I / I_0 \times 100 (\%) \cdots (1)$$

（式中の I は前記粒子状物質浄化材料における CeO_2 相の（111）面に関するX線回折ピーク強度、 I_0 は前記粒子状物質浄化材料を空气中 1000°C で焼成した後における CeO_2 相の（111）面に関するX線回折ピーク強度を示す。）で表される結晶化度（CR）が $25 \sim 60\%$ であることを特徴とする粒子状物質浄化材料。

[請求項2]

前記粒子状物質浄化材料における CeO_2 相の（111）面に関し、Scherrerの式に準拠する次式（2）

$$D = \lambda / \beta \cos \theta \text{ (nm)} \cdots (2)$$

（式中の λ は測定X線波長（nm）、 β は結晶子の大きさによる回折線の広がり（前記回折線の半価幅 $\beta_{1/2}$ （ラジアン）をとる）、 θ は回折線のブラッグ角を示す。）で表される結晶子径が、 $10 \text{ nm} \sim 22 \text{ nm}$ であることを特徴とする請求項1に記載の粒子状物質浄化材料。

[請求項3]

比表面積が $15 \sim 55 \text{ m}^2/\text{g}$ の範囲内にあることを特徴とする請

求項 1 又は 2 に記載の粒子状物質浄化材料。

[請求項4]

内燃機関の排気流路内に設置され、前記内燃機関で生成した排気ガス中の粒子状物質を捕捉し、堆積した前記粒子状物質を燃焼することにより再生する粒子状物質浄化用フィルタ触媒であって、

連続した細孔を有する多孔質性セラミックスから成るフィルタ担体と、

前記フィルタ担体の壁部に形成される触媒層と、

を備え、

前記触媒層は、前記フィルタ担体の単位容量当たり、請求項 1 乃至 3 のいずれか一項に記載の粒子状物質浄化材料及び貴金属の混合物を 25～100 g/L 含有し、且つ、前記貴金属を 0.25～1.0 g/L 含有することを特徴とする粒子状物質浄化用フィルタ触媒。

[請求項5]

前記フィルタ担体の気孔率が 42～62% の範囲内にあることを特徴とする請求項 4 に記載の粒子状物質浄化用フィルタ触媒。

[請求項6]

前記フィルタ担体がコーゼライト質であり、その気孔率が 56～62% の範囲内にあることを特徴とする請求項 4 又は 5 に記載の粒子状物質浄化用フィルタ触媒。

[請求項7]

前記フィルタ担体が炭化珪素 (SiC) から成り、その気孔率が 42～56% の範囲内にあることを特徴とする請求項 4 又は 5 に記載の粒子状物質浄化用フィルタ触媒。

[請求項8]

前記貴金属が、白金 (Pt)、パラジウム (Pd) 及び銀 (Ag) から成る群より選ばれた少なくとも 1 種であることを特徴とする請求項 4 乃至 7 のいずれか一項に記載の粒子状物質浄化用フィルタ触媒。

[請求項9]

請求項 4 乃至 8 のいずれか一項に記載の粒子状物質浄化用フィルタ触媒を準備する工程と、

前記フィルタ触媒の内部温度を 800℃以下に制御することにより、前記フィルタ触媒内に堆積した粒子状物質を燃焼し、除去する工程と、

を有することを特徴とする粒子状物質浄化用フィルタ触媒の再生方法。

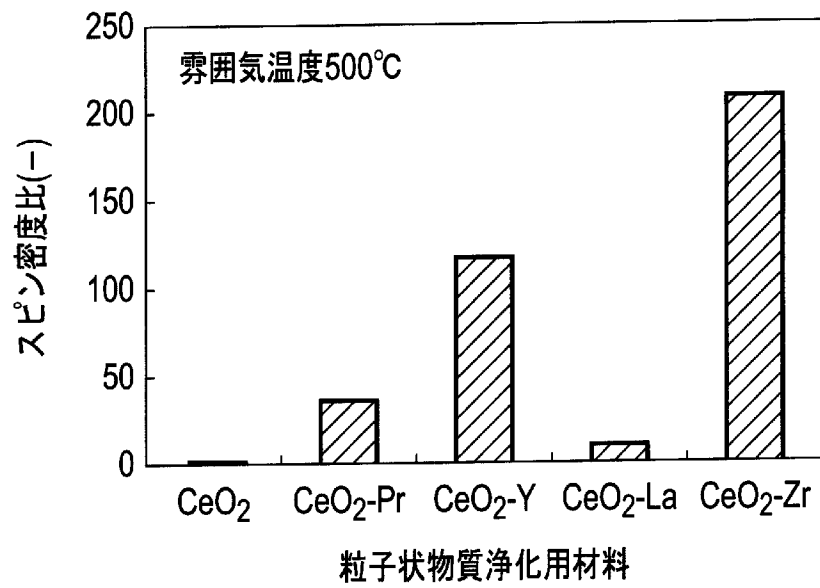
[請求項10]

前記フィルタ触媒への粒子状物質の堆積量を検出する工程と、

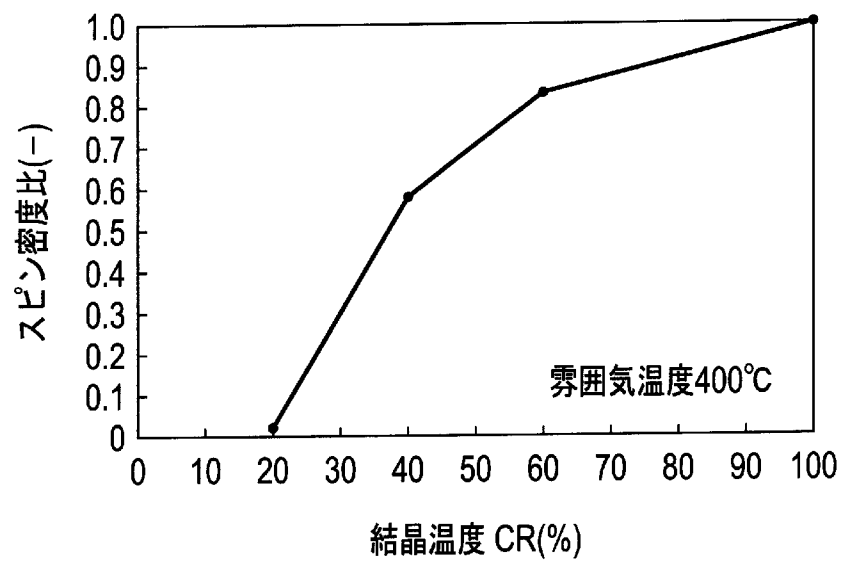
前記粒子状物質が一定以上の堆積量となった場合に、前記フィルタ触媒の入口における排気ガスの温度を350～550℃に制御し、且つ、酸素濃度を8%以上に制御することにより、前記粒子状物質を燃焼し、除去する工程と、

をさらに有することを特徴とする請求項9に記載の粒子状物質浄化用フィルタ触媒の再生方法。

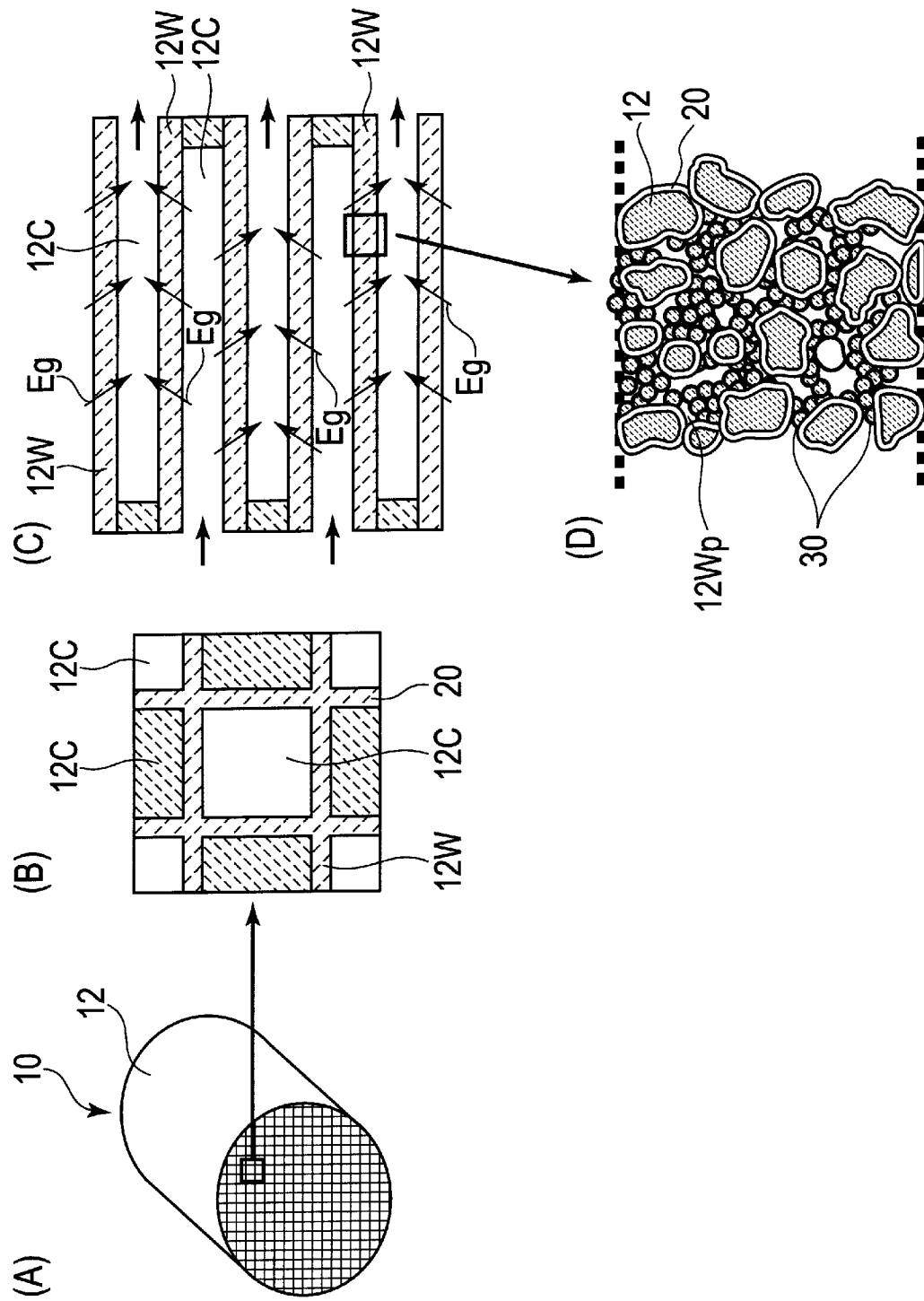
[図1]



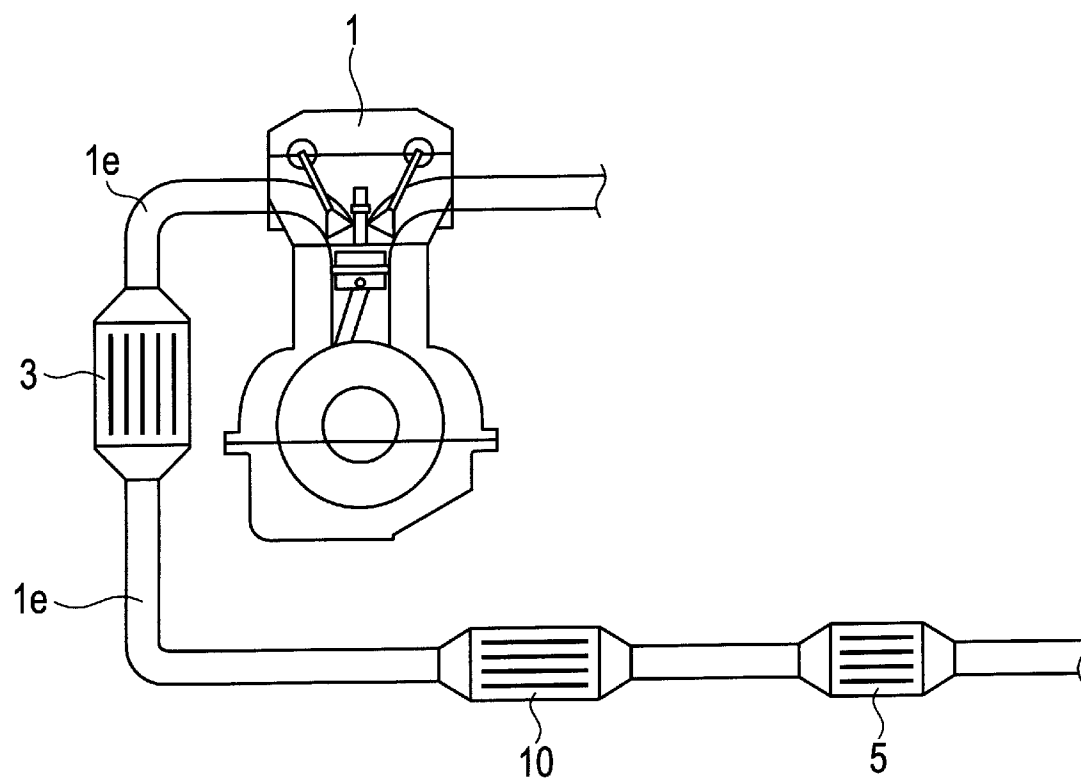
[図2]



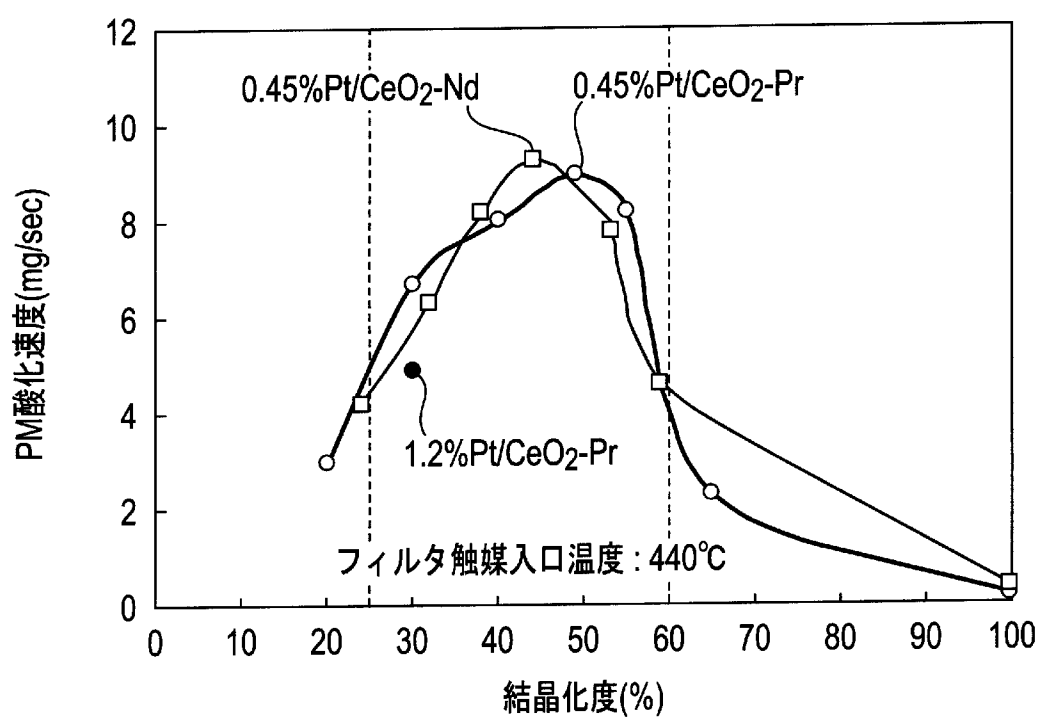
[図3]



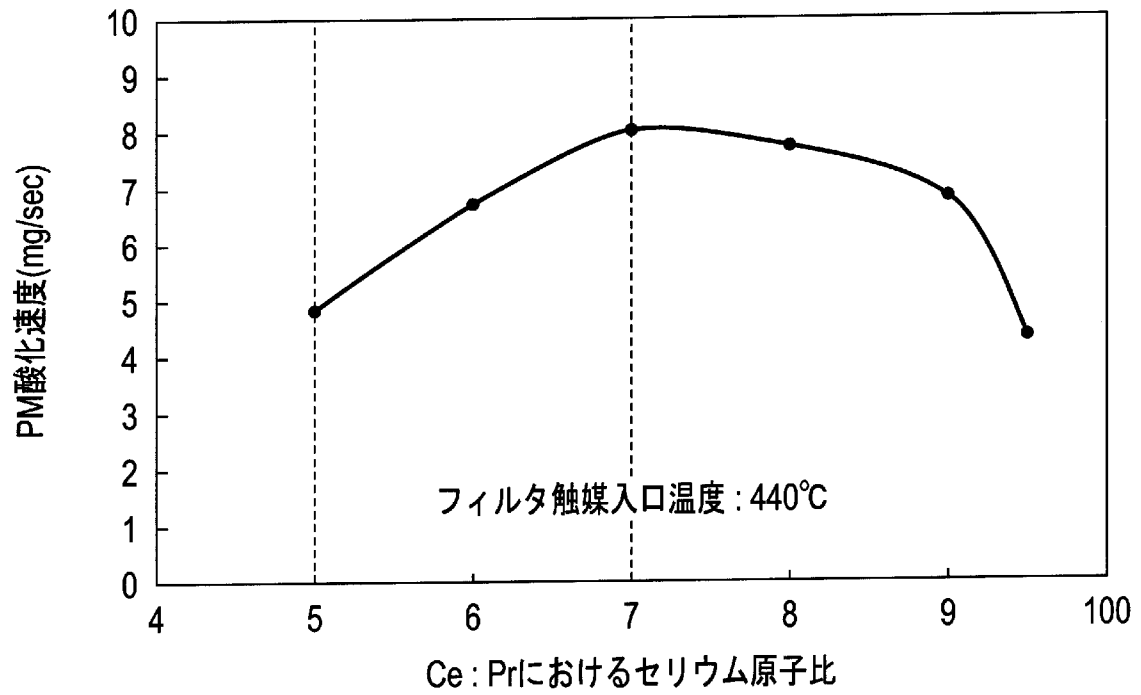
[図4]



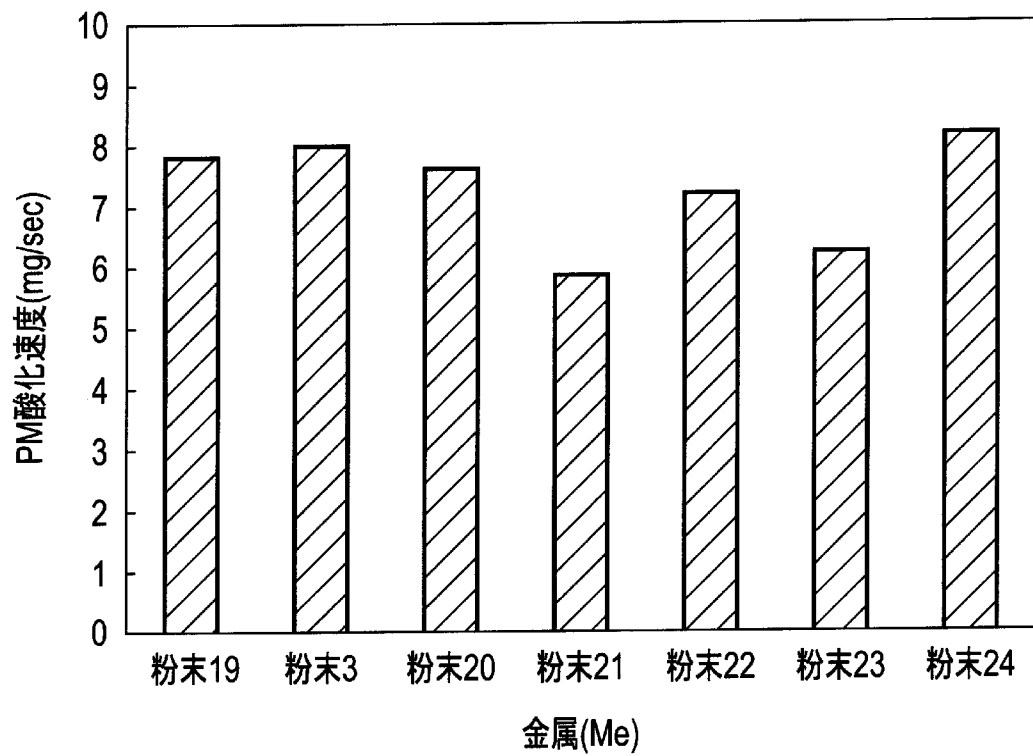
[図5]



[図6]



[図7]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2009/069689

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

See extra sheet.

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)

B01J23/63, B01D39/14, B01D39/20, B01D53/94, B01J23/58, B01J23/648,
B01J23/66, B01J23/96, B01J35/04, B01J35/10, B01J38/12, F01N3/02, 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	1996-2009
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2009	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2009

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

JSTPlus (JDreamII), JST7580 (JDreamII)

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 2006-326573 A (Mazda Motor Corp.), 07 December 2006 (07.12.2006), claims 1, 5; paragraphs [0023], [0033], [0036] to [0039]; fig. 5 & US 2006/0245985 A1 & EP 1716913 A2	1-8 9-10
Y	JP 2004-016931 A (Nissan Motor Co., Ltd.), 22 January 2004 (22.01.2004), paragraph [0028] (Family: none)	9-10
Y	JP 2006-275020 A (Denso Corp.), 12 October 2006 (12.10.2006), entire text (Family: none)	9-10

☐ 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

"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
08 December, 2009 (08.12.09)

Date of mailing of the international search report
22 December, 2009 (22.12.09)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2009/069689

Continuation of A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

(International Patent Classification (IPC))

*B01J23/63(2006.01)i, B01D39/14(2006.01)i, B01D39/20(2006.01)i,
B01D53/94(2006.01)i, B01J23/58(2006.01)i, B01J23/648(2006.01)i,
B01J23/66(2006.01)i, B01J23/96(2006.01)i, B01J35/04(2006.01)i,
B01J35/10(2006.01)i, B01J38/12(2006.01)i, F01N3/02(2006.01)i,
F01N3/10(2006.01)i*

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

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2009/069689

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 invention in claim 1 lacks novelty and does not have a special technical feature, since the invention is described in JP 2006-326573 A. Therefore, the invention does not satisfy the requirement of unity of invention.

The invention in the following claims is a main invention.

Claims 1 - 8

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（I P C））

Int.Cl. 特別ページ参照

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. B01J23/63, B01D39/14, B01D39/20, B01D53/94, B01J23/58, B01J23/648, B01J23/66, B01J23/96, B01J35/04, B01J35/10, B01J38/12, F01N3/02, 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 0 9 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 0 9 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 0 9 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(JDreamII), JST7580(JDreamII)

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 Y	JP 2006-326573 A（マツダ株式会社）2006. 12. 07, 請求項 1, 5, 【0023】, 【0033】, 【0036】 - 【0039】, 図 5 & US 2006/0245985 A1 & EP 1716913 A2	1-8 9-10
Y	JP 2004-016931 A（日産自動車株式会社）2004. 01. 22, 【0028】（フ ァミリーなし）	9-10
Y	JP 2006-275020 A（株式会社デンソー）2006. 10. 12, 全文（ファミ リーなし）	9-10

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

0 8 . 1 2 . 2 0 0 9

国際調査報告の発送日

2 2 . 1 2 . 2 0 0 9

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 1 0 0 - 8 9 1 5

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）

磯部 香

4 G

3 6 3 7

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 1 6

発明の属する分野の分類

B01J23/63(2006.01)i, B01D39/14(2006.01)i, B01D39/20(2006.01)i, B01D53/94(2006.01)i,
B01J23/58(2006.01)i, B01J23/648(2006.01)i, B01J23/66(2006.01)i, B01J23/96(2006.01)i,
B01J35/04(2006.01)i, B01J35/10(2006.01)i, B01J38/12(2006.01)i, F01N3/02(2006.01)i,
F01N3/10(2006.01)i

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（PCT 17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に係る発明は、JP 2006-326573 Aに記載されており、新規性がなく、特別な技術的特徴を有さず、事後的に単一性の要件を満たさない。

以下に示す請求項に係る発明が主発明である。

請求項1-8

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。