

(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
2019年4月4日(04.04.2019)



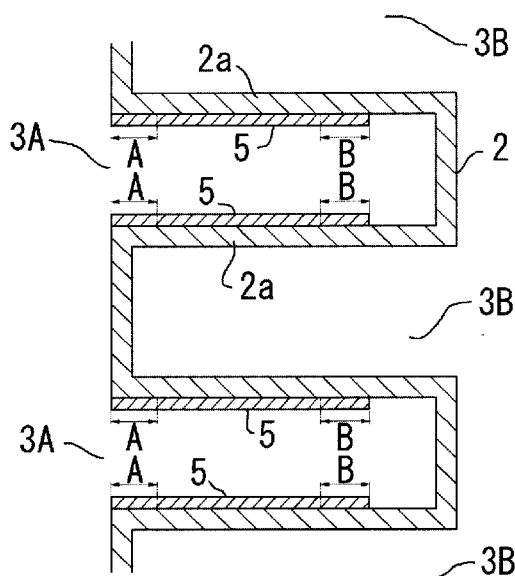
(10) 国際公開番号

WO 2019/065741 A1

- (51) 国際特許分類:
B01J 35/04 (2006.01) *F01N 3/035* (2006.01)
B01D 53/94 (2006.01) *F01N 3/10* (2006.01)
B01J 23/66 (2006.01) *F01N 3/28* (2006.01)
F01N 3/022 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2018/035710
- (22) 国際出願日: 2018年9月26日(26.09.2018)
- (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 2017-186997 2017年9月27日(27.09.2017) JP
- (71) 出願人: 三井金属鉱業株式会社 (MITSUI MINING & SMELTING CO.,LTD.)
- [JP/JP]; 〒1418584 東京都品川区大崎 1 丁目 11-1 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 古川 孝裕 (KOGAWA Takahiro); 〒3620025 埼玉県上尾市上尾下 1013-1 三井金属鉱業株式会社内 Saitama (JP). 柿崎 慶喜 (KAKIZAKI Yoshinobu); 〒3620025 埼玉県上尾市上尾下 1013-1 三井金属鉱業株式会社内 Saitama (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人竹内・市澤国際特許事務所 (TAKEUCHI, ICHIZAWA & ASSOCIATES); 〒1070052 東京都港区赤坂 2 丁目 19 番 8 号 赤坂 2 丁目アネックス 6 階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ,

(54) Title: PARTICULATE FILTER

(54) 発明の名称: パティキュレートフィルタ



(57) **Abstract:** The purpose of the present invention is to provide a particulate filter with which it is possible to enhance the PM combustion speed and still prevent thermal runaway. Proposed is a particulate filter provided with a filter substrate having a configuration in which gas inflow cells in which the upstream side with respect to the flow of exhaust gas is open and the downstream side is sealed, and gas outflow cells in which the upstream side with respect to the flow of exhaust gas is sealed and the downstream side is open, are provided adjacent to each other with a partition wall interposed therebetween, wherein: a silver catalyst layer containing silver and palladium at a ratio of 21:1 to 98:1 by mass is formed in a region, on the surface of the partition wall within the gas inflow cells, that extends from the opening part of the gas

BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, 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, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

- 一 国際調査報告 (条約第21条(3))

inflow cells toward the sealed-part side by a length corresponding to 75-95% of the total longitudinal length of the gas inflow cells; and no catalyst layer is formed in the region on the sealed-part side of the silver catalyst layer.

(57) 要約: PM燃焼速度を高めることができ、それでいて熱暴走を生じるのを防ぐことができるパティキュレートフィルタを提供する。排気ガスが流れる上流側を開口する共に下流側が封鎖されたガス流入セルと、排気ガスが流れる上流側が封鎖されると共に下流側を開口してなるガス流出セルとが、隔壁を介して隣接して設けられてなる構成を有するフィルタ基材を備えたパティキュレートフィルタであって、前記ガス流入セル内の隔壁表面のうち、前記ガス流入セルの開口部から、該ガス流入セルの長手方向全長の75~95%の長さだけ封鎖部側に至る領域に、質量比率で銀とパラジウムを21:1~98:1の割合で含む銀触媒層が形成され、その封鎖部側の領域には触媒層が形成されないパティキュレートフィルタを提案する。

明 細 書

発明の名称：パティキュレートフィルタ

技術分野

[0001] 本発明は、内燃機関、特にディーゼルエンジンやガソリンエンジンなどの内燃機関から排出される排気ガスを浄化するのに用いることができる触媒加工を施したパティキュレートフィルタ（「CSF (Catalyzed Soot Filter)」とも称する）に関する。

背景技術

[0002] ディーゼルエンジンやガソリンエンジンなどの内燃機関から排出される排気ガスには、燃料中の硫黄分にもとづく硫酸塩や、不完全燃焼に由来するタール状の微粒子状物質（「PM」とも称する）、窒素酸化物（NO_x）などが含まれている。

[0003] 内燃機関の排気ガス中に含まれるPMを除去する装置として、パティキュレートフィルタでPMを捕集し、捕集したPMを適宜タイミングで燃焼除去する排気ガス浄化装置が知られている。

このようなパティキュレートフィルタは、通常、ハニカム構造を呈する多孔質製のフィルタ基材が骨格を為し、該基材の隔壁内部を排気ガスが流通する際に、該隔壁表面でPMを捕集するようになっている。

[0004] ところで、この種のパティキュレートフィルタにおいては、高価なプラチナ（白金）の代わりに、銀を触媒活性成分として用いたものが、最近提案されている。

[0005] 例えば特許文献1（WO2014/002772）には、排気ガスが流れる上流側を開口し、下流側が封鎖されたガス流入セルと、排気ガスが流れる上流側が封鎖され、下流側を開口してなるガス流出セルとが、隔壁を介して隣接して設けられてなる構成を有するフィルタ基材を備えたディーゼルパティキュレートフィルタに関し、ガス流入セルの隔壁表面に、銀及びパラジウムを含む銀合金を触媒活性成分として含有する銀触媒層を形成してなる構成

を備えたディーゼルパティキュレートフィルタが開示されている。

- [0006] 特許文献2（WO2014/189115）には、排気ガスが流れる上流側を開口し、下流側が封鎖されたガス流入セルと、排気ガスが流れる上流側が封鎖され、下流側を開口してなるガス流出セルとが、隔壁を介して隣接して設けられてなる構成を有するフィルタ基材を備えたディーゼルパティキュレートフィルタに関し、銀及びパラジウムを含む合金が無機多孔質体に担持された状態で含有し、且つ、無機多孔質層の厚さの50%以上の厚さを有する表面凹凸部を備えた無機多孔質層を、ガス流入セルの隔壁表面の一部又は全部に形成してなる構成を備えたディーゼルパティキュレートフィルタが開示されている。

先行技術文献

特許文献

- [0007] 特許文献1：WO2014/002772号公報
特許文献2：WO2014/189115号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0008] 前記特許文献1及び2に開示されているように、ガス流入セルの隔壁表面に、銀及びパラジウムを含む触媒活性成分を含有する触媒層を形成すると、Ptなどの貴金属を触媒活性成分として用いた場合に比べて、PM燃焼速度を高めることができることが確認されている。
- [0009] ところが、本発明者が、PM燃焼速度をさらに高めるべく、銀及びパラジウムを含む上記触媒活性成分における銀の比率を顕著に高めて上記のように触媒層を形成したところ、熱暴走を生じ易くなることが分かった。

熱暴走とは、CSF再生時すなわちPM燃焼の際に、ローアイドル（low idle）などの運転条件になると、CSFに流入する排気ガス流量が急激に減少し、CSFからの熱の持ち去り量が減るため、堆積していたPMが一気に燃焼することにより、CSF内が高温になり、許容耐熱限界を超え

、ＣＳＦが破損する状態をいう。

[0010] そこで本発明は、ＰＭ燃焼速度を高めることができ、それでいて、熱暴走の発生を抑制することができる、新たなパティキュレートフィルタを提供せんとするものである。

課題を解決するための手段

[0011] 本発明は、排気ガスの流通方向における上流側を開口すると共に排気ガスの流通方向における下流側が封鎖されたガス流入セルと、前記上流側が封鎖されると共に前記下流側を開口してなるガス流出セルとが、隔壁を介して隣接して設けられたフィルタ基材を備えたパティキュレートフィルタであって、

前記ガス流入セル内の隔壁表面のうち、前記ガス流入セルの開口部から、該ガス流入セルの長手方向全長の７５～９５％の長さだけ封鎖部側に至る領域に、質量比率で銀とパラジウムを２１：１～９８：１の割合で含む銀触媒層が形成され、その封鎖部側の領域には触媒層が形成されないパティキュレートフィルタを提案する。

発明の効果

[0012] 本発明者は、ＰＭ燃焼速度が速い上述のような銀及びパラジウムを含む触媒を使用した場合に、ＣＳＦ再生時にローアイドルなどの運転条件になった際に、ＣＳＦの温度が過度に上昇しやすい原因、すなわち熱暴走が発生しやすい原因について研究した。その結果、ＰＭ燃焼速度が速い触媒を使用すると、ＰＭ燃焼熱がガス流入セル内の封鎖部側に蓄積していき、その蓄積される熱量が排気ガスによりＣＳＦから持ち去られる熱量よりも急激に多くなることにより、ＣＳＦの封鎖部側の温度が急激に上昇し、許容耐熱限界温度をすぐに超えてしまうことが、原因であることが分かった。

そして、ＰＭ燃焼速度の上昇についても研究した結果、各ガス流入セルの開口部から封鎖部側に触媒層を設けるほど、ＰＭ燃焼速度が上昇することが分かった。さらに、ガス流入セルの長手方向全長の７５％～９５％の長さよりも封鎖部側に堆積したＰＭは、ガス流入セルの封鎖部側がＰＭ燃焼熱の蓄

積により高温になるため、自己着火して燃焼しやすいこと、及び、それにより、ガス流入セルの長手方向全長の75%～95%の長さよりも封鎖部側に触媒層を設けても、PM燃焼速度の上昇が平衡に達することも分かった。

[0013] そこで本発明が提案するように、銀とパラジウムを質量比率で21：1～98：1の割合で含む触媒活性成分を用いて銀触媒層を形成する一方、ガス流入セルの開口部から、該ガス流入セルの長手方向全長の75～95%の長さだけ封鎖部側に至る領域の隔壁表面にのみ銀触媒層を形成し、その封鎖部側の隔壁表面には触媒層を形成しないことにより、PM燃焼速度を高めることができ、それでいて熱暴走の発生を抑制することができる。

図面の簡単な説明

[0014] [図1]本発明のCSFの一例を模式的に示した斜視図である。

[図2]同じく本発明のCSFの一例を模式的に示した部分拡大断面図である。

[図3]銀触媒層の一例を模式的に示した部分拡大断面図である。

[図4]本発明のCSFを使用した排気ガス浄化装置の一例を模式的に示した断面図である。

[図5]実施例で行ったDTI試験時において、エンジンの回転数などの条件を示した図である。

[図6]同じく実施例で行ったDTI試験時において、CSFの温度の測定部位を示した図である。

発明を実施するための形態

[0015] 次に、本発明を実施するための形態の一例としての触媒加工を施したパティキュレートフィルタ（「本CSF」と称する）1について説明する。

[0016] <本CSF>

本CSF1は、フィルタ基材2における、排気ガスが流入する側の隔壁2aの表面に、銀及びパラジウムを含む触媒活性成分を含有する銀触媒層5を形成してなる構成を備えたパティキュレートフィルタである。

[0017] 本CSF1は、フィルタ基材1の隔壁2a内部を排気ガスが流通することができ、排気ガスが該隔壁2a内部を流通する際、該隔壁2a表面でガス中

のPMを捕集することができ、捕集したPMは銀触媒層5における触媒活性成分の燃焼触媒作用により効果的に燃焼させることができる。

[0018] (基材)

本CSFの骨格をなすフィルタ基材2は、図1及び図2に示すように、ハニカム構造を呈し、排気ガスの流通方向に連通した複数のセル3を有し、各セル3は隔壁で互いに仕切られ、隣接するセルの端部が交互に目封じされている。すなわち、排気ガスの流通方向における上流側を開口し、該流通方向に連通する（この連通方向を「長手方向」とも称する）と共に、排気ガスの流通方向における下流側が封鎖されたガス流入セル3Aと、上流側が封鎖され、流通方向すなわち長手方向に連通すると共に、下流側を開口してなるガス流出セル3Bとが、隔壁2aを介して隣接して配置されてなる構成を備えたものとなっている。

[0019] フィルタ基材2の材質は、セラミック材料や金属材料などからなる多孔質材料であればよい。

セラミック製基材の材質としては、耐火性セラミック材料、例えば炭化ケイ素(SiC)、コージライト、コージライト-アルファアルミナ、窒化ケイ素、ジルコンムライト、スポジュメン、アルミナーシリカマグネシア、ケイ酸ジルコン、シリマナイト、ケイ酸マグネシウム、ジルコン、ペタライト、アルファアルミナおよびアルミノシリケート類などを挙げることができる。

金属製基材の材質としては、耐火性金属、例えばステンレス合金、Fe-Cr-Al合金、ムライト、アルミナ、チタン酸アルミニウム(AT)などを挙げることができる。

これらの中でも、熱容量が高い観点から、炭化ケイ素(SiC)やチタン酸アルミニウム(AT)が特に好ましい。

[0020] セル3の形成密度は、特に限定するものではなく、例えば基材断面1cm²当たり10～100個のセルが形成されたものが好ましい。

隔壁2aの厚さは、特に限定するものではなく、例えば10μm～300

μm の範囲内であるのが好ましい。

[0021] (銀触媒層)

本CSFでは、図2に示すように、上記フィルタ基材2における各ガス流入セル3A内において、各ガス流入セル3Aの開口部から封鎖部側に向かって所定距離分の領域の隔壁表面すなわちガス流入セル3Aに面する側の隔壁表面に銀触媒層5を形成し、その封鎖部側、すなわち各ガス流入セル3Aの開口部から封鎖部側に向かって所定距離分の領域の封鎖部側、言い換えれば銀触媒層5より封鎖部側の隔壁表面には、触媒層を形成しない構成とするのが好ましい。

[0022] 銀触媒層5は、前記ガス流入セル3A内の隔壁表面のうち、各ガス流入セル3Aの開口部から、ガス流入セル3Aの長手方向全長の75～95%の長さだけ封鎖部側に至る領域に形成するのが好ましい。

各ガス流入セル3A内において、銀触媒層を形成する位置を、より封鎖部側にするほどPM燃焼速度が上昇する。一方、ガス流入セル3Aの長手方向全長の75%の長さだけ開口部から封鎖部側に至った位置よりもさらに封鎖部側に銀触媒層を形成する場合、封鎖具側に形成するほど、蓄積される熱量が増加すると共に、当該PM燃焼速度の上昇は平衡に達する、つまり上昇しないことが分かってきた。

そこで、PM燃焼速度を高めつつ、蓄積される熱量を抑えて熱暴走の発生を抑制する観点から、銀触媒層5は、各ガス流入セル3A内において、その開口部から、ガス流入セル3Aの長手方向全長の75%以上95%以下、中でも80%以上95%以下、その中でも85%以上95%以下の長さだけ封鎖部側に至る領域の隔壁表面に形成するのが好ましい。

なお、ガス流入セル3Aの長手方向の全長とは、ガス流入セル3Aの開口部側の端面（開口）から封鎖側の端面（底面）までの距離のことをいい、例えば、フィルタ基材2の長手方向の全長の値から、ガス流入セル3Aの封鎖部の厚みの値を引くことにより算出することができる。

[0023] 銀触媒層5は、排気ガスの流通を阻害しないために、どの領域においても

、ガス流入セル3 Aの隔壁表面を密に完全に被覆するのではなく、隔壁表面に至る貫通孔すなわち、隔壁表面を平面視した際に、隔壁表面が見える孔を適宜密度で設けて、銀触媒層5の平均被覆率(%)を100%未満とするのが好ましい。

この際、「銀触媒層5の平均被覆率(%)」とは、隔壁表面を平面視した際に、隔壁表面の単位面積当たりに該銀触媒層5が存在する割合(%)を意味し、実施例で示した方法で測定することができる。

[0024] なお、上記貫通孔は、例えば銀触媒層形成組成物中に有機物を含ませておき、銀触媒層形成組成物を基材に塗布した後、焼成して当該有機物を消失させることにより形成することもできるし、また、後述するように、銀及びパラジウムを無機多孔質体の粒子に担持させた場合において、この粒子の間隙により形成することもできる。その他の手段によって形成することもできる。

[0025] 銀触媒層5の平均被覆率(%)に関しては、銀触媒層5を密に形成すると、それだけPM燃焼速度が高まり、特にガス流入セルの封鎖部側では蓄積される熱量が増加する。よって、銀触媒層5の平均被覆率(%)を一律にするのではなく、ガス流入セルにおける銀触媒層が形成された領域において、開口部側領域Aの前記銀触媒層の平均被覆率(%)が、封鎖部側領域Bの銀触媒層の平均被覆率(%)より大きくなるように形成するのが好ましい。

なお、開口部側領域Aとは、ガス流入セル3 Aの内周壁において銀触媒層5が形成された領域のうち、銀触媒層5の開口部側端部からガス流入セルの長手方向全長の20%の長さだけ封鎖部側に至る領域のことをいう。また、封鎖部側領域Bとは、ガス流入セルにおける銀触媒層5が形成された領域のうち、銀触媒層5の封鎖部側端部からガス流入セルの長手方向全長の20%の長さだけ開口部側に至る領域のことをいう。

[0026] このような観点から、ガス流入セルにおいて、開口部側領域Aの銀触媒層の平均被覆率(%)の値から、封鎖部側領域Bの銀触媒層の平均被覆率(%)の値を引いた値は、25%~65%であることが好ましく、中でも30%

以上或いは60%以下、その中でも35%以上或いは55%以下、その中でも40%以上であるのがさらに好ましい。

[0027] 銀触媒層5は、ガス流入セルにおいて銀触媒層5が形成された領域において、開口部側端部から封鎖部側に向かって、銀触媒層5の平均被覆率(%)が徐々に小さくなるように形成してもよい。このように銀触媒層5を形成すれば、特にガス流入セルの封鎖部側端部における蓄積される熱量の増加を抑えることができる。

[0028] 開口部側領域Aの銀触媒層の平均被覆率は、PM燃焼速度を高めつつ、蓄積される熱量を抑えて熱暴走を防止する観点から、65%~95%であるのが好ましく、中でも70%以上、その中でも75%以上であるのが好ましい。

[0029] 封鎖部側領域Bの銀触媒層の平均被覆率は、PM燃焼速度を高めつつ、蓄積される熱量を抑えて熱暴走を防止する観点から、10%~90%であるのが好ましく、中でも20%以上或いは80%以下、その中でも25%以上或いは65%以下、その中でも50%以下であるのがさらに好ましい。

[0030] 上記のように、ガス流入セルにおける銀触媒層5の平均被覆率を調整するには、例えば、図3に示すように、隔壁表面に至る貫通孔を銀触媒層5の平面視適宜箇所に設けると共に、触媒層5の厚みを薄くして、その封鎖部側端部においては、平面視した際に銀触媒層5が存在しない箇所が生じるほど厚さを薄くすることで、銀触媒層5の平均被覆率を上記のように調整することができる。但し、この方法に限定するものではない。

[0031] 銀触媒層5中の銀は、基材体積に対して1g/L以上含有するのが好ましく、中でも1.5g/L以上或いは10g/L以下、その中でも2.0g/L以上の割合で含有するのがさらに好ましい。

[0032] 銀及びパラジウムを含む触媒活性成分における、銀とパラジウムの質量比率は21:1~98:1であるのが好ましい。

パラジウムに対して銀を質量比率で21倍以上含有させることで、銀の触媒活性効果を高めて、PM燃焼速度をさらに高めることができる。他方、パ

ラジウムに対して銀を質量比率で98倍以下の割合で含有させることで、PM燃焼速度を低下させて、PM燃焼により発生する熱量を抑制することができる。

かかる観点から、銀とパラジウムの質量比率は21：1～98：1であるのが好ましく、中でも22：1以上或いは85：1、その中でも22：1以上或いは65：1であるのがさらに好ましい。

なお、銀とパラジウムの質量比率において21：1以上に銀の量を多くしてPM燃焼速度をさらに高めた場合、熱暴走を生じる可能性が高まるため、本発明の効果を享受することができる。

[0033] 前記触媒活性成分は、銀及びパラジウムの効果を妨げない限りにおいて、銀及びパラジウム以外の元素を含有していてもよい。例えばPt、Nb、La、Fe、Y、Pr、Ba、Ca、Mg、SnおよびSrよりなる群から選ばれる少なくとも一種の元素又はその酸化物を含有してもよい。この際、銀及びパラジウムの効果を妨げない観点から、これらの含有量は1～35質量%とするのが好ましい。

[0034] また、銀触媒層5において、触媒活性成分に含まれる銀及びパラジウムは、合金化することなく別々に存在していてもよく、一部合金化した状態で存在してもよく、全部合金化した状態で存在してもよい。PM燃焼速度を高める観点から、触媒活性成分に含まれる銀及びパラジウムは、全部合金化した状態で存在するのが好ましい。

[0035] 前記銀触媒層5において、銀及びパラジウムを含む触媒活性成分は、無機多孔質体に担持された状態で存在するのが好ましい。

[0036] ここで、無機多孔質体としては、例えばケイ素、アルミニウム、チタン、マンガン、セリウム及びジルコニウムからなる群より選ばれる1種の金属の酸化物又は二種以上の金属の複合酸化物、又は、これらの混合物からなる多孔質体を挙げることができる。より具体的には、例えばアルミナ、シリカ、シリカーアルミナ、アルミノシリケート類、アルミナ-ジルコニア、アルミナ-クロミア、アルミナ-セリア、イットリウムマンガン酸化合物（YM

$n\text{O}_3$ 、 YMn_2O_5) 及びランタンマンガン酸化合物 (LaMnO_3 、 LaMn_2O_5) から選択される化合物からなる多孔質体を挙げることができる。

[0037] 中でも、アルミニウム、セリウム及びジルコニウムからなる群より選ばれる一種の金属の酸化物又は二種以上の金属の複合酸化物、又は、これらの混合物からなる多孔質体であるのがさらに好ましい。

その中でも、セリウム酸化物を含む無機多孔質体がさらに好ましく、その中でもセリウム酸化物の量が5～50質量%であるセリウム-ジルコニウム複合酸化物からなる無機多孔質体が特に好ましい。セリウム酸化物の量が50質量%以下であれば、高温時、例えば700℃以上の温度に加熱された場合であっても、担体の比表面積が低下することがなく、触媒の熱劣化を引き起こすことを防止できるから好ましい。

また、当該無機多孔質体は、Nb、Nd、La、Fe、Y、Pr、Ba、Ca、Mg、SnおよびSrよりなる群から選ばれる少なくとも一種の元素を含有していてもよい。

[0038] 銀触媒層5は、その他の成分、例えばバインダー成分や安定剤成分などを含んでいてもよい。

バインダー成分としては、例えば SiO_2 、 TiO_2 、 ZrO_2 および Al_2O_3 よりなる群から選ばれる少なくとも一種のバインダー成分を挙げることができる。

安定剤としては、例えばアルカリ土類金属やアルカリ金属を挙げることができる。中でも、マグネシウム、バリウム、トリウム、カルシウム、カリウム、ナトリウム、セシウム及びストロンチウムからなる群から選択される金属のうちの一種又は二種以上を選択可能である。

[0039] 銀触媒層5の厚さは、ガス流入セル3Aの長手方向において、開口部側から封鎖部側に向かって薄くなるのが好ましい。

[0040] 銀触媒層5の平均厚さ、すなわちガス流入セル3Aの長手方向における複数個所及び周囲方向における複数個所の平均厚さは0.5 μm ～30 μm であるのが好ましい。

銀触媒層 5 の平均厚さが $30\ \mu\text{m}$ 以下であれば、担持粒子（無機多孔質体の粒子に触媒活性成分を担持してなる粒子）の大きさが大き過ぎることがないため、銀触媒層中の銀と PM との接触機会を確保して触媒性能を維持することが可能であるばかりか、銀触媒層 5 の平均被覆率を上述のように調整することが可能である。他方、 $0.5\ \mu\text{m}$ 以上であれば、耐熱性を維持することが可能である。

かかる観点から、前記銀触媒層の平均厚さは $0.5\ \mu\text{m} \sim 30\ \mu\text{m}$ であるのが好ましく、中でも $2\ \mu\text{m}$ 以上或いは $25\ \mu\text{m}$ 以下、その中でも $5\ \mu\text{m}$ 以上或いは $20\ \mu\text{m}$ 以下であるのがより一層好ましい。

なお、銀触媒層 5 の厚さを薄くするためには、単純に塗布量を少なくするのではなく、担持粒子の粒径を小さくして、基材体積に対する銀の含有量を維持しつつ銀触媒層を薄くするのが好ましい。但し、これに限定するものではない。

[0041] （貴金属触媒層）

本 C S F は、ガス流出セル 3 B の隔壁の表面の一部又は全部に、Pt、Pd 及び Rh からなる群から選ばれる少なくとも一種の貴金属および／または該貴金属の酸化物を含む貴金属触媒層を積層するようにしてもよい。

但し、該貴金属触媒層は必要に応じて設けるのが好ましく、必ず設ける必要はない。

なお、C S F 再生時すなわち PM 燃焼の際に、ローアイドル（low idle）などの排気ガス流量が急激に減少する運転条件になった時に、C S F の温度が過度に上昇するのを抑える観点からは、貴金属触媒層等の酸化触媒層を設けない方が好ましい。

[0042] 貴金属触媒層を設ける場合には、貴金属触媒層をガス流出セル 3 B の隔壁の表面から内部に向けて埋設するように設けてもよいし、また、貴金属触媒層の一部をガス流出セル 3 B の隔壁の表面に設け、一部を埋設するように設けてもよい。

ガス流出セル 3 B の隔壁の一部又は全部に貴金属触媒層を設けることによ

り、排気ガス温度を上げるために添加した燃料の未燃焼分であるCOやHCなどを、この貴金属触媒層によって効率的に酸化処理することができる場合がある。

[0043] 貴金属触媒層中の貴金属としては、銀（Ag）よりも電気陰性度の高いRh、Pt、Pd、Ir、Auのいずれかの貴金属を単独であるいは組み合わせて採用するのが好ましい。特にRh、Pt及びPdが好ましく、これらを単独であるいは組み合わせて使用するのが好ましい。

[0044] 貴金属触媒層中の貴金属は、多孔質基材の体積1リットルに対して、0.01g～10g、中でも0.1g以上或いは5g以下の範囲内の量で含有されるのが好ましい。このような量で触媒が貴金属を含有することにより、排気ガスを効率的に浄化することができる。

[0045] 貴金属触媒層において、貴金属は、無機多孔質体に担持された状態で存在するのが好ましい。

[0046] ここで、無機多孔質体としては、例えばシリカ、アルミナおよびチタニア化合物からなる群から選択される無機多孔質体、或いは、セリウム化合物、ジルコニウム化合物、セリア・ジルコニア複合酸化物などのOSC材からなる多孔質体を挙げることができる。

より具体的には、例えばアルミナ、シリカ、シリカーアルミナ、アルミノシリケート類、アルミナ・ジルコニア、アルミナ・クロミアおよびアルミナ・セリアから選択される化合物からなる多孔質体を挙げることができる。

中でも、セリウム酸化物の量が5～50質量%であるセリウム・ジルコニウム複合酸化物からなる無機多孔質体が特に好ましい。セリウム酸化物の量が50質量%を上回る場合には、高温時、例えば700℃以上の温度に加熱すると担体の比表面積が低下して、最終的に触媒の熱劣化を引き起こす傾向が生ずる。

また、当該無機多孔質体は、Nb、Nd、La、Fe、Y、Pr、Ba、Ca、Mg、SnおよびSrよりなる群から選ばれる少なくとも一種の元素を含有していてもよい。

[0047] 貴金属触媒層は、その他の成分、例えばバインダー成分や安定剤成分などを含んでいてもよい。

バインダー成分としては、 SiO_2 、 TiO_2 、 ZrO_2 および Al_2O_3 よりなる群から選ばれる少なくとも一種のバインダー成分を挙げることができる。

安定剤としては、例えばアルカリ土類金属やアルカリ金属を挙げることができる。中でも、マグネシウム、バリウム、トリウム、カルシウムおよびストロンチウムからなる群から選択される金属のうちの一種又は二種以上を選択可能である。

[0048] 貴金属触媒層の厚さは、 $10\mu\text{m}$ ～ $100\mu\text{m}$ であるのが好ましい。貴金属触媒層の厚さが大きすぎると、貴金属触媒層中の触媒活性成分と排気ガスとの接触機会が減るため、分解効率が低下してしまう。薄過ぎると、耐熱性が低下してしまう。かかる観点から、前記貴金属触媒層の厚さは $10\mu\text{m}$ 以上或いは $70\mu\text{m}$ 以下であるのがさらに好ましく、中でも $20\mu\text{m}$ 以上或いは $50\mu\text{m}$ 以下であるのがより一層好ましい。

[0049] <製法>

次に、本CSFの製造方法の一例について説明する。

[0050] 銀触媒層5は、硝酸銀水溶液と硝酸パラジウム水溶液を混合してなる銀パラジウム溶液中に、シリカやアルミナなどの無機多孔質体粉末と共に所定の大きさの有機造孔材を添加してスラリーを調製し、これを、ガス流入セル3Aの隔壁の表面の所定領域に塗布するようにすればよい。この際、塗布層（焼成後に銀触媒層5になる層）の全体の厚みを薄くすると共に、ガス流入セル3Aの開口部側から封鎖部側に向かって塗布層の厚さを薄くして、その封鎖部側端部においては、有機造孔材の大きさより薄くするのが好ましい。

[0051] なお、塗布層の長さや厚みの調整は、スラリーの粘度を調整することにより行うことができる。スラリーの粘度が低いほど、塗布層は長く且つ薄くなる。スラリーの粘度の調整は、スラリーの固形分を増減したり、増粘剤を添加したりすることにより、行うことができる。また、ガス流入セルの入口側から出口側に向かって塗布層の厚さを薄くするには、スラリーの粘度を調整

することにより行うことができる場合もあるし、また、塗布層を2回以上に分けて形成することにより行うこともできる。その際、例えば、2回目に塗布するスラリーの粘度や塗布量を、1回目に塗布するスラリーの粘度や塗布量と異ならせることにより、行うことができる。

[0052] また、ガス流入セルの封鎖部が形成される前のフィルタ基材を準備し、ガス流入セルの入口側からスラリーを注入し、出口側から吸引して塗布層を形成した後、封鎖部を設ける場合、塗布層の長さや厚みの調整は、スラリーの吸引力を調整することにより行うこともできる。スラリーの吸引力が強いほど、塗布層は長く且つ薄くなる。また、ガス流入セルの入口側から出口側に向かって塗布層の厚さを薄くするには、例えば、スラリーを吸引する際に吸引力を徐々に強くすることにより、行うことができる。

[0053] 上記のように塗布した後、乾燥し、例えば空气中、酸素富化空気などの酸化性雰囲気において、例えば400～700℃で焼成することにより銀触媒層5を形成すればよい。但し、このような方法に限定するものではない。

[0054] 上記有機造孔材としては、焼成により飛散消失する性質のものであればよく、カーボンや、発泡樹脂等の高分子化合物、澱粉等の有機物質を挙げることができる。但し、これらに限定されるものではない。

[0055] なお、銀触媒層5の形成に関しては、なるべく基材内（隔壁内）にスラリーが浸透しないようにするのが好ましい。スラリー中の銀が基材内（隔壁内）に浸透して例えばS i Cなどと反応すると、銀が失活するからである。但し、基材（隔壁）は多孔質であるため、多少は基材内にスラリーが浸透するのはやむを得ない。

[0056] <本排気ガス浄化装置>

次に、前述した本C S Fを用いた排気ガス浄化装置（「本排気ガス浄化装置」と称する）について説明する。

[0057] 本排気ガス浄化装置は、例えば図4に示すように、内燃機関から排出される排気ガスが流通するガス流通路10内において、上記本C S F 1を配置すると共に、該本C S F 1の上流側に、必要に応じて、酸化触媒を備えた触媒

構造体 1 1 を配置し、さらにその上流側に、燃料噴射手段 1 2 を配置するのが好ましい。

[0058] この際、同一ケーシング内に本 C S F 1 と触媒構造体 1 1 を配置するようにしてもよいし、また、別のケーシング内にそれぞれ本 C S F 1 と触媒構造体 1 1 を配置するようにしてもよい。

[0059] (触媒構造体)

触媒構造体 1 1 は、例えば、多孔質セラミック製の基材や金属製の基材を用いて形成することができる。

多孔質セラミック製基材は、例えばコージライト、炭化ケイ素、窒化ケイ素などで形成することができる。

[0060] この基材としては、長手方向に多数の貫通孔（セル）が形成された形態を有しており、それぞれの貫通孔が隔壁で区画されたものを好ましく使用することができる。

[0061] 酸化触媒には、R h、P t、P d、I r、A u からなる群から選ばれる少なくとも一種の貴金属および／または該貴金属の酸化物を含有するものが好ましい。中でも R h、P t、P d からなる群から選ばれる少なくとも一種の貴金属が好ましく、これらは単独であるいは組み合わせて使用することができる。

[0062] 酸化触媒には、上記のような貴金属が、多孔質基材の体積 1 リットルに対して、0. 1 ～ 1 0 g、好ましくは 1 ～ 5 g の範囲内の量で含有されるのが好ましい。このような量で触媒が貴金属を含有することにより、燃料噴射手段 1 2 より噴射された燃料を効率的に酸化、燃焼することができる。

[0063] 酸化触媒に含有する貴金属は、無機多孔質体に担持された状態で存在するのが好ましい。

ここで、無機多孔質体としては、例えばシリカ、アルミナおよびチタニア化合物からなる群から選択される無機多孔質体、或いは、セリウム化合物、ジルコニウム化合物、セリア・ジルコニア複合酸化物などの O S C 材からなる多孔質体を挙げることができる。

[0064] 酸化触媒は、さらに耐熱性を強化したアルミナやアルミナ複合酸化物を含有することができる。

[0065] (燃料噴射手段)

排気ガス中のPMが本CSFに捕集され堆積すると、CSFの圧力損失が上昇し、エンジンの出力が低下するため、本CSFに堆積したPMを燃焼させて、本CSFを再生させる必要がある。

本CSFの銀触媒層に含まれる触媒活性成分は、500℃以下の低温では、有効に作用しない。通常の運転時では、本CSFを通過する内燃機関からの排気ガスの温度は200～350℃程度であり、この温度では、触媒活性成分によりPMを燃焼させることはできない。

そこで、適宜のタイミングで燃料噴射手段12から燃料を噴射して、触媒構造体11にて燃料を燃焼させることにより、触媒活性成分が有効に作用してPMを燃焼する550℃以上、好適には600～650℃にまで排気ガスの温度を上げて、本CSFに堆積したPMを銀及びパラジウムの触媒作用により燃焼させている。

[0066] 燃料噴射手段12としては、例えば内燃機関で使用した燃料を直接噴霧する手段などを挙げることができる。

[0067] また、本排気ガス浄化装置は、さらにNO_x還元触媒（図示なし）を配置するようにしてもよい。NO_x還元触媒を配置することで、NO_xの大部分を処理してN₂として排気することができる。

ここで使用されるNO_x還元触媒は、通常使用されている尿素SCR触媒やNO_x吸蔵還元触媒を用いることができる。

[0068] <語句の説明>

本明細書において「X～Y」（X，Yは任意の数字）と表現する場合、特にことわらない限り「X以上Y以下」の意と共に、「好ましくはXより大きい」或いは「好ましくはYより小さい」の意も包含する。

また、「X以上」（Xは任意の数字）或いは「Y以下」（Yは任意の数字）と表現した場合、「Xより大きいことが好ましい」或いは「Y未満である

ことが好ましい」旨の意図も包含する。

実施例

[0069] 以下、本発明を下記実施例及び比較例に基づいてさらに詳述する。

[0070] (実施例1)

純水2000gに、 CeO_2 粒子粉体300g、硝酸銀水溶液及び硝酸パラジウム水溶液を加えて、 CeO_2 粒子に硝酸銀水溶液及び硝酸パラジウム水溶液を含浸させ、150℃で蒸発乾固させた。これを大気雰囲気下にて600℃で3時間焼成し、AgとPdの少なくとも一部が合金化したAgPd含有パティキュレート燃焼触媒粉末を得た。この際、触媒粉におけるAgとPdの質量比率は35：1であった。

[0071] 純水800gに、AgPd含有パティキュレート燃焼粉末180g、有機造孔材90g及びバインダー20g（酸化アルミニウム）を添加、混合し、ボールミルで湿式粉碎し、AgPdスラリーを得た。なお、この際のボールミルは、メディア（球石）としてアルミナ製ボールミル（大きさ20nm）を使用し、スラリー量に対するボールミルの個数割合を30%とし、回転数40rpm、回転時間6時間で粉碎を行った。

[0072] フィルタ基材の入口側（排気ガスが流入する側）のみ交互に目封じされた、直径143.8mm、長さ127.0mmのSiC製フィルタ基材（300セル／平方インチ、壁厚12ミル、密度760.8g／L）を用意した。すなわち、用意したフィルタ基材は、フィルタ基材の入口側においては、ガス流出セルの入口側の端部は封鎖されているものの、フィルタ基材の出口側（排気ガスが流出する側）においては、ガス流入セルの出口側の端部は封鎖されていないものである。

[0073] AgPdスラリーをガス流入セルに入口側からスラリーを注入するとともに、フィルタ基材の出口側から吸引した。この際にスラリーの粘度を適宜調整し、ガス流入セルの入口側から出口側に向かってAgPdスラリーの塗布層の厚さを薄くすると共に、入口側の端部からガス流入セルの長手方向全長の80%だけAgPdスラリーの塗布層を設けた。そして、70℃で3時間

乾燥後、500℃で1時間大気雰囲気下にて焼成した。その後、封鎖部の厚みが7mmとなるように封鎖部を形成した。具体的には、ガス流入セルの出口側の端部に目封止スラリーを充填した後、熱風乾燥機で乾燥し、ガス流入セルの出口側の端部を封鎖し、封鎖部を形成した。これにより、ガス流入セルの入口側から長さ方向で80%の位置までの隔壁表面全面に、AgとPdを含む触媒活性成分を含有する銀触媒層を形成してなるCSFを得た。この際、銀触媒層の平均厚さは15μmであった。

[0074] (実施例2)

実施例1において、AgPdスラリーの塗布層を設ける範囲を、入口側の端部からガス流入セルの長さ方向全長の80%から85%に変更した以外、実施例1と同様にCSFを得た。この際、銀触媒層の平均厚さは13μmであった。

[0075] (実施例3)

実施例1において、AgPdスラリーの塗布層を設ける範囲を、入口側の端部からガス流入セルの長さ方向全長の80%から91%に変更した以外、実施例1と同様にCSFを得た。この際、銀触媒層の平均厚さは11μmであった。

[0076] (実施例4)

実施例1において、AgPdスラリーの塗布層を設ける範囲を、入口側の端部からガス流入セルの長さ方向全長の80%から95%に変更した以外、実施例1と同様にCSFを得た。この際、銀触媒層の平均厚さは10μmであった。

[0077] (実施例5)

実施例2において、SiC製フィルタ基材の代わりに、AT（チタン酸アルミニウム）製フィルタ基材に変更した以外、実施例2と同様にCSFを得た。この際、銀触媒層の平均厚さは15μmであった。

[0078] (実施例6)

実施例2において、AgPd含有パティキュレート燃焼触媒粉末の代わり

に、下記 A g P d 含有パティキュレート燃焼触媒粉末を用いた以外、実施例 2 と同様に C S F を得た。この際、銀触媒層の平均厚さは $40\ \mu\text{m}$ であった。

[0079] ～A g P d 含有パティキュレート燃焼触媒粉末～

純水 $2000\ \text{g}$ に、 Al_2O_3 粒子粉体 $300\ \text{g}$ 、硝酸銀水溶液及び硝酸パラジウム水溶液を加えて、 Al_2O_3 粒子に硝酸銀水溶液及び硝酸パラジウム水溶液を含浸させ、 150°C で蒸発乾固させた。これを大気雰囲気下にて 600°C で 3 時間焼成し、A g P d 含有パティキュレート燃焼触媒粉末を得た。この際、触媒粉における A g と P d の質量比率は $35 : 1$ であった。

[0080] (実施例 7)

実施例 2 において、A g と P d の質量比率は $35 : 1$ である A g P d 含有パティキュレート燃焼触媒粉末の代わりに、A g と P d の質量比率は $25 : 1$ である A g P d 含有パティキュレート燃焼触媒粉末を用いた以外、実施例 2 と同様に C S F を得た。この際、銀触媒層の平均厚さは $13\ \mu\text{m}$ であった。

[0081] (実施例 8)

実施例 2 において、A g と P d の質量比率は $35 : 1$ である A g P d 含有パティキュレート燃焼触媒粉末の代わりに、A g と P d の質量比率は $50 : 1$ である A g P d 含有パティキュレート燃焼触媒粉末を用いた以外、実施例 2 と同様に C S F を得た。この際、銀触媒層の平均厚さは $13\ \mu\text{m}$ であった。

[0082] (比較例 1)

実施例 1 において、A g P d 含有パティキュレート燃焼触媒粉末の代わりに、下記 P t 含有パティキュレート燃焼触媒粉末を用いて銀触媒層の代わりに白金含有触媒層を形成した以外、実施例 1 と同様に C S F を得た。この際、白金含有触媒層の平均厚さは $35\ \mu\text{m}$ であった。

[0083] ～P t 含有パティキュレート燃焼触媒粉末～

純水 $2000\ \text{g}$ に、 Al_2O_3 粒子粉体 $300\ \text{g}$ 、ジニトロジアミン白金水

溶液を加えて、 Al_2O_3 粒子にジニトロジアミン白金水溶液を含浸させ、 150°C で蒸発乾固させた。これを大気雰囲気下にて 600°C で3時間焼成し、白金含有パティキュレート燃焼触媒粉末を得た。

[0084] (比較例2)

実施例1において、 AgPd スラリーの塗布層を設ける範囲を、入口側の端部からガス流入セルの長手方向全長の80%から50%に変更した以外、実施例1と同様にCSFを得た。この際、銀触媒層の平均厚さは $24\mu\text{m}$ であった。

[0085] (比較例3)

実施例1において、 AgPd スラリーの塗布層を設ける範囲を、入口側の端部からガス流入セルの長手方向全長の80%から70%に変更した以外、実施例1と同様にCSFを得た。この際、銀触媒層の平均厚さは $17\mu\text{m}$ であった。

[0086] (比較例4)

実施例1において、 AgPd スラリーの塗布層を設ける範囲を、入口側の端部からガス流入セルの長手方向全長の80%から100%に変更した以外、実施例1と同様にCSFを得た。この際、銀触媒層の平均厚さは $10\mu\text{m}$ であった。

[0087] (比較例5)

実施例2において、 AgPd 含有パティキュレート燃焼触媒粉末の代わりに、下記 AgPd 含有パティキュレート燃焼触媒粉末を用いた以外、実施例2と同様にCSFを得た。この際、銀触媒層の平均厚さは $45\mu\text{m}$ であった。

[0088] ～ AgPd 含有パティキュレート燃焼触媒粉末～

純水 2000g に、 Al_2O_3 粒子粉体 300g 、硝酸銀水溶液及び硝酸パラジウム水溶液を加えて、 Al_2O_3 粒子に硝酸銀水溶液及び硝酸パラジウム水溶液を含浸させ、 150°C で蒸発乾固させた。これを大気雰囲気下にて 600°C で3時間焼成し、 AgPd 含有パティキュレート燃焼触媒粉末を得た。

。この際、触媒粉における A g と P d の質量比率は 4 : 1 であった。

[0089] <銀触媒層の平均被覆率>

実施例・比較例で得られた C S F の銀触媒層の平均被覆率を、次のようにして測定した。なお、比較例 1 に関しては、上記銀触媒層の代わりに白金含有触媒層を対象としてその平均被覆率を同様に測定した。

C S F を、長手方向に沿って半分に切断した。ガス流入セルに設けられた銀触媒層を、開口部側領域 A と封鎖部側領域 B とそれ以外の領域に区分した後、マイクロ스코プ (K e y e n c e 社製 V H X - 5 0 0 0) で 3 0 0 倍の倍率で各領域を撮影した。当該マイクロ스코プに付属している画像処理ソフトを用いて、撮影した画像を、対象物の明るさ (輝度、色) により、銀触媒層とフィルタ基材 (基材に存在する空隙を含む) とで 2 値化した。2 値化は、当該画像処理ソフトの自動面積計測モードで、下記条件にて行った。

[0090] 『抽出モード』 : 輝度

『計測領域』 : 標準

『抽出領域』 : 明るい領域 (本実施形態では、銀触媒層がフィルタ基材より明るいため。)

『穴埋め機能』 : O F F

『小粒子除去機能』 : O F F

『閾値』 : 各実施例・比較例において、銀触媒層の領域とフィルタ基材の領域が予め判明しているサンプルを作成し、2 値化処理を行うことにより、各実施例・比較例の閾値を決定した。各実施例・比較例の閾値は、「 - 2 0 」とした。

[0091] 2 値化した画像より、各領域の銀触媒層の被覆率 (%) を下記式にて算出した。他の 4 つのガス流入セルに対して、同様に各領域の被覆率を算出した。算出した 5 つの被覆率の値の平均値を、各領域の平均被覆率 (%) とした。

(式) 被覆率 (%) = 銀触媒層が占める面積 / 画像全体の面積

得られた各領域の平均被覆率（％）を以下の表 1 に示した。

[0092] 銀触媒層の平均被覆率を求めるにあたり、銀触媒層の開口部側端部と封鎖部側端部、及び、開口部側領域 A と封鎖部側領域 B は、下記のようにして決定した。

まず、CSF を、長手方向に沿って半分に切断した。ガス流入セルを、長手方向に沿って、開口部側端部から封鎖部側端部まで均等に 100 個の領域に区分けした。得られた 100 個の領域について、上記のように銀触媒層の被覆率（％）を求めた。

次に、銀触媒層の被覆率（％）が 10％以上である領域と 10％未満である領域の境界のうち開口部側を銀触媒層の開口部側端部と、当該境界のうち封鎖部側を銀触媒層の封鎖部側端部とした。言い換えると、銀触媒層の被覆率が 10％以上の部分を、銀触媒層が形成された領域と定義した。なお、実施例及び比較例において、銀触媒層の開口部側端部はガス流入セルの開口部側端部と同一である。

そして、「開口部側領域 A」は、ガス流入セルの内周壁において銀触媒層が形成された領域のうち、銀触媒層の開口部側端部からガス流入セルの長手方向全長の 20％の長さだけ封鎖部側に至る領域とし、「封鎖部側領域 B」は、同じく該銀触媒層が形成された領域のうち、銀触媒層の封鎖部側端部からガス流入セルの長手方向全長の 20％の長さだけ開口部側に至る領域とし、これら「開口部側領域 A」と「封鎖部側領域 B」との間を「それ以外の領域」とした。

[0093] <PM 燃焼速度>

実施例・比較例で得られた CSF の PM 燃焼速度を、次のようにして測定した。

実施例・比較例で得られた CSF を電気炉にて 700℃で 10 時間耐久処理を行った。DPF テストシステム（Cambustion 製 DPG）に、耐久処理後の CSF を配置した。配置した CSF に、PM を 8 g/L 捕集させた。CSF の入り口付近のガス温度が 600℃、且つ酸素濃度が 5.5

v o l %であるガスをC S Fに1 0分間流して、P Mを燃焼させた。P M燃焼前後でのC S Fの質量変化量を測定し、この値からP M燃焼速度（g / m i n）を算出した。

[0094] 得られたP M燃焼速度（g / m i n）及びそれらの評価結果を以下の表1に示す。表1における評価基準は以下のとおりである。

=評価基準=

○（g o o d）：P M燃焼速度が1 . 4 g / m i n以上

×（p o o r）：P M燃焼速度が1 . 4 g / m i n未満

[0095] <D T I（D r o p T o I d l e）試験時の最高温度>

実施例・比較例で得られたC S FのD T I試験時の最高温度を、次のようにして測定した。

実施例・比較例で得られたC S Fを電気炉にて7 0 0℃で1 0時間耐久処理を行った。エンジンベンチの排気管にD O C（D i e s e l O x i d a t i o n C a t a l y s t）を配置した後、その下流側に耐久処理後のC S Fを配置した。エンジンは、2 . 0 Lコモンレールターボエンジンを使用した。次に、配置したC S Fに、P Mを1 0 g / L捕集させた。次に、C S Fの入り口付近温度を6 0 0℃まで昇温し、P M燃焼が開始したところで、アイドリング状態までエンジン回転数を落とした。エンジンの回転数などの条件は図5に、C S Fの温度の測定部位は図6に示す。

なお、アイドリング状態にエンジン回転数を落とすタイミングは、測定されるC S Fの最高温度が最も高くなるように、測定するサンプル毎に最適化した。

[0096] 得られたD T I試験時の最高温度（℃）及びそれらの評価結果を以下の表1に示す。表1における評価基準は以下のとおりである。

=評価基準=

◎（v e r y g o o d）：1 0 0 0℃以下

○（g o o d）：1 0 0 0℃超1 0 5 0℃以下

×（p o o r）：1 0 5 0℃超

[0097] [表1]

	Ag	Pd	Ag/Pd比	担体の組成	フィルタ基材の組成	コート長さ %	平均被覆率		『領域Aの平均被覆率』から『領域Bの平均被覆率』を引いた値 %	DTI試験時のCSF最高温度		PM燃焼速度	
	wt%	wt%	wt%/wt%				開口部側領域A	封鎖部側領域B		℃	判定	g/min	判定
実施例1	35.0	1.0	35.0	CeO ₂	SiC	80	86	35	51	911	◎	1.40	○
実施例2	35.0	1.0	35.0	CeO ₂	SiC	85	82	40	42	954	◎	1.49	○
実施例3	35.0	1.0	35.0	CeO ₂	SiC	91	85	33	52	993	◎	1.49	○
実施例4	35.0	1.0	35.0	CeO ₂	SiC	95	84	30	54	1030	○	1.50	○
実施例5	35.0	1.0	35.0	CeO ₂	AT	85	82	39	43	930	◎	1.52	○
実施例6	35.0	1.0	35.0	Al ₂ O ₃	SiC	85	97	70	27	1009	○	1.49	○
実施例7	25.0	1.0	25.0	CeO ₂	SiC	85	80	37	43	954	◎	1.49	○
実施例8	35.0	0.7	50.0	CeO ₂	SiC	85	86	41	45	954	◎	1.49	○
比較例1	Pt 4.9wt%		—	Al ₂ O ₃	SiC	100	97	86	11	850	◎	0.72	×
比較例2	35.0	1.0	35.0	CeO ₂	SiC	50	81	75	6	787	◎	0.75	×
比較例3	35.0	1.0	35.0	CeO ₂	SiC	70	88	45	43	859	◎	1.18	×
比較例4	35.0	1.0	35.0	CeO ₂	SiC	100	77	30	47	1083	×	1.50	○
比較例5	16.0	4.0	4.0	Al ₂ O ₃	SiC	85	99	86	13	986	◎	1.38	×

[0098] <考察>

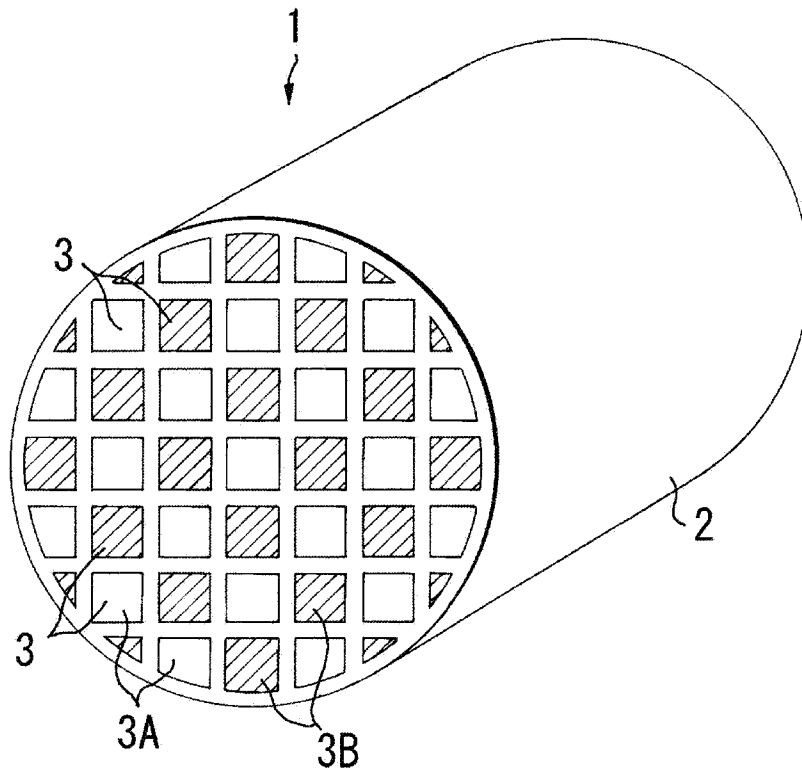
上記実施例及びこれまで発明者が行ってきた試験結果により、銀とパラジウムを質量比率で21：1～98：1の割合で含む触媒活性成分を用いて銀触媒層を形成する一方、ガス流入セルの開口部から、該ガス流入セルの長手方向全長の75～95%の長さだけ封鎖部側に至る領域の隔壁表面にのみ銀触媒層を形成し、その封鎖部側の隔壁表面には触媒層を形成しないことにより、PM燃焼速度を高めることができ、それでいてCSFの熱暴走を生じるのを防ぐことができることが分かった。

[0099] さらに、銀触媒層の平均被覆率(%)を、開口部側端部から封鎖部側に向かって小さくなるように形成し、その際、開口部側領域Aの平均被覆率(%)よりも封鎖部側領域Bの前記銀触媒層の平均被覆率(%)の方が小さくすることで、さらに封鎖部側の温度上昇を抑えることができ、より確実に熱暴走を防ぐことができることが分かった。

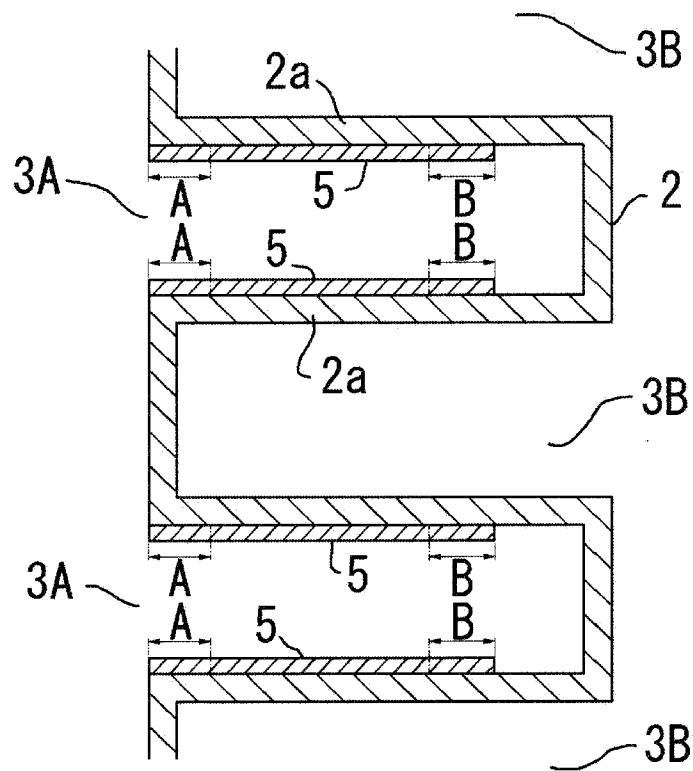
請求の範囲

- [請求項1] 排気ガスの流通方向における上流側を開口すると共に排気ガスの流通方向における下流側が封鎖されたガス流入セルと、前記上流側が封鎖されると共に前記下流側を開口してなるガス流出セルとが、隔壁を介して隣接して設けられたフィルタ基材を備えたパティキュレートフィルタであって、
- 前記ガス流入セル内の隔壁表面のうち、前記ガス流入セルの開口部から、該ガス流入セルの長手方向全長の75～95%の長さだけ封鎖部側に至る領域に、質量比率で銀とパラジウムを21：1～98：1の割合で含む銀触媒層が形成され、その封鎖部側の領域には触媒層が形成されないパティキュレートフィルタ。
- [請求項2] 前記ガス流入セルにおける前記銀触媒層が形成された領域において、前記銀触媒層の開口部側端部からガス流入セルの長手方向全長の20%の長さだけ封鎖部側に至る開口部側領域Aの銀触媒層の平均被覆率(%)は、前記銀触媒層の封鎖部側端部からガス流入セルの長手方向全長の20%の長さだけ開口部側に至る封鎖部側領域Bの銀触媒層の平均被覆率(%)より大きい請求項1に記載のパティキュレートフィルタ。
- [請求項3] 前記開口部側領域Aの銀触媒層の平均被覆率(%)は、65～95%である請求項2に記載のパティキュレートフィルタ。
- [請求項4] 前記開口部側領域Aの銀触媒層の平均被覆率(%)の値から前記封鎖部側領域Bの平均被覆率(%)の値を引いた値は、25～65%である請求項2又は3に記載のパティキュレートフィルタ。
- [請求項5] 前記触媒活性成分は、無機多孔質体に担持された状態で銀触媒層に含有されることを特徴とする請求項1～4の何れかに記載のパティキュレートフィルタ。

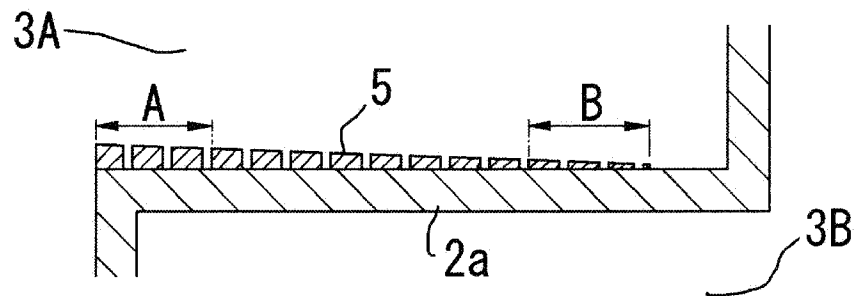
[図1]



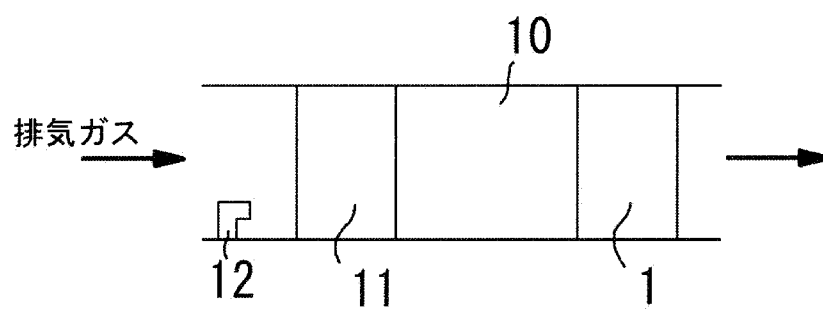
[図2]



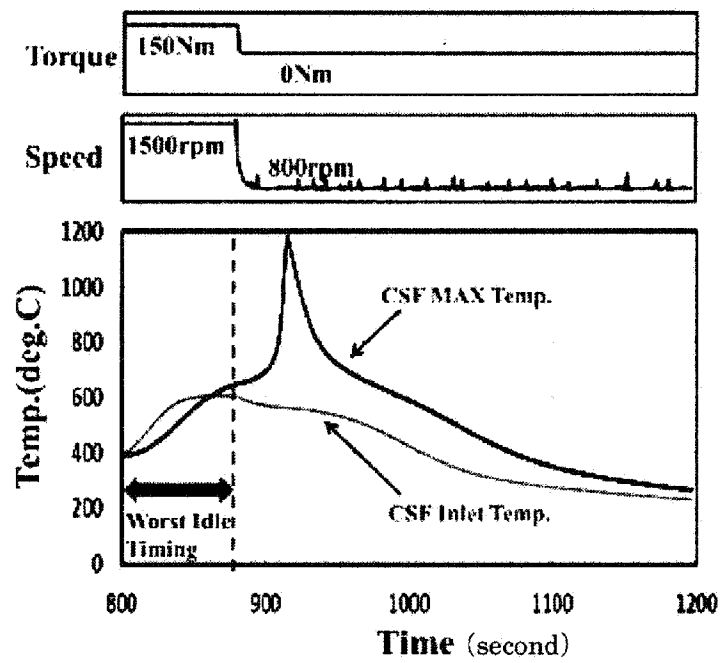
[図3]



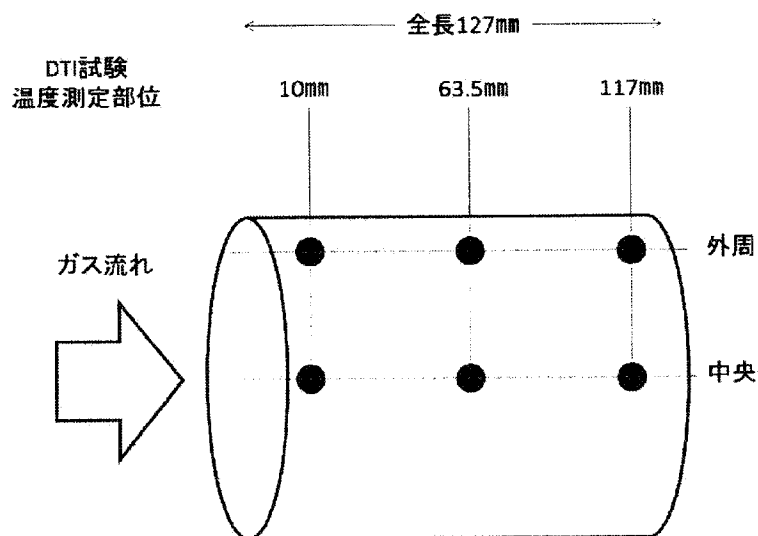
[図4]



[図5]



[図6]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/035710

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. B01J35/04 (2006.01) i, B01D53/94 (2006.01) i, B01J23/66 (2006.01) i,
F01N3/022 (2006.01) i, F01N3/035 (2006.01) i, F01N3/10 (2006.01) i,
F01N3/28 (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)

Int.Cl. B01J35/04, B01D53/94, B01J23/66, F01N3/022, F01N3/035, F01N3/10,
F01N3/28

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

Published examined utility model applications of Japan	1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2018
Registered utility model specifications of Japan	1996-2018
Published registered utility model applications of Japan	1994-2018

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2014/002772 A1 (MITSUI MINING & SMELTING CO., LTD.) 03 January 2014, claims, paragraphs [0070]-[0072], tables 1, 2, fig. 1 & EP 2873817 A1: claims, paragraphs [0105]-[0109], tables 1-2, fig. 1 & CN 104411930 A & JP 6016916 B2	1-5



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
10 December 2018 (10.12.2018)

Date of mailing of the international search report
18 December 2018 (18.12.2018)

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/JP2018/035710

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2017/001829 A1 (JOHNSON MATTHEY PUBLIC LIMITED COMPANY) 05 January 2017, claims, fig. 3A-3C, column 8, lines 1-13, column 8, lines 26-33, column 10, lines 12-14, column 12, line 4 to column 13, line 6, column 18, line 15 to column 19, line 30 & US 2016/0375429 A1 & GB 2542654 A & EP 3313553 A1 & DE 102016111766 A1 & CN 107921367 A & KR 10-2018-0036706 A & BR 112017027957 A2 & JP 2018-528062 A	1-5
Y	WO 2007/043442 A1 (MITSUI MINING & SMELTING CO., LTD.) 19 April 2007, claims, examples 15, 17, 18, table 2 & US 2009/0232714 A1: claims, examples 15, 17, 18, table 2 & EP 1932590 A1 & JP 4144898 B2	1-5
A	WO 2014/189115 A1 (MITSUI MINING & SMELTING CO., LTD.) 27 November 2014, claims, examples & US 2016/115835 A1: claims, examples & EP 3001000 A1 & CN 105143620 A & JP 5993009 B2	1-5
A	JP 2013-511379 A (BASF SE) 04 April 2013, claims, paragraphs [0012], [0014], [0015] & US 2011/0123421 A1: claims, paragraphs [0012], [0013] & WO 2011/061321 A1 & EP 2501464 A1 & CN 102711960 A & KR 10-2012-0095995 A	1-5
A	JP 2009-22953 A (IBIDEN CO., LTD.) 05 February 2009, claims, paragraph [0108], fig. 5 & JP 2003-154223 A	1-5
A	WO 2013/145266 A1 (TOYOTA MOTOR CORP.) 03 October 2013, claims, fig. 1 & US 2015/0059321 A1: claims, fig. 1 & EP 2832962 A1 & CN 104204433 A & KR 2014/0131964 A & AU 2012374854 11 & JP 5787031 B2	1-5
A	JP 2005-7360 A (TOKYO YOGYO CO., LTD.) 13 January 2005, claims, paragraph [0029] (Family: none)	1-5

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. B01J35/04(2006.01)i, B01D53/94(2006.01)i, B01J23/66(2006.01)i, F01N3/022(2006.01)i, F01N3/035(2006.01)i, F01N3/10(2006.01)i, F01N3/28(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. B01J35/04, B01D53/94, B01J23/66, F01N3/022, F01N3/035, F01N3/10, F01N3/28

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	1971-2018年
日本国実用新案登録公報	1996-2018年
日本国登録実用新案公報	1994-2018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）

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	WO 2014/002772 A1 (三井金属鉱業株式会社) 2014.01.03, 請求の範囲, [0070]-[0072], [表 1], [表 2], [図 1] & EP 2873817 A1: Claims, [0105]-[0109], Tables 1-2, FIG. 1 & CN 104411930 A & JP 6016916 B2	1-5

☑ 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

10.12.2018

国際調査報告の発送日

18.12.2018

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）

壺内 信吾

4G

3773

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	WO 2017/001829 A1 (JOHNSON MATTHEY PUBLIC LIMITED COMPANY) 2017.01.05, Claims, Figures 3A-3C, 第 8 欄第 1 行-第 13 行, 第 8 欄第 26 行-第 33 行, 第 10 欄第 12 行-第 14 行, 第 12 欄第 4 行-第 13 欄第 6 行, 第 18 欄第 15 行-第 19 欄第 30 行 & US 2016/0375429 A1 & GB 2542654 A & EP 3313553 A1 & DE 102016111766 A1 & CN 107921367 A & KR 10-2018-0036706 A & BR 112017027957 A2 & JP 2018-528062 A	1-5
Y	WO 2007/043442 A1 (三井金属鉱業株式会社) 2007.04.19, 請求の範囲, 実施例 15, 17, 18, [表 2] & US 2009/0232714 A1: Claims, Examples 15, 17, 18, TABLE 2 & EP 1932590 A1 & JP 4144898 B2	1-5
A	WO 2014/189115 A1 (三井金属鉱業株式会社) 2014.11.27, 請求の範囲, 実施例 & US 2016/115835 A1: Claims, Examples & EP 3001000 A1 & CN 105143620 A & JP 5993009 B2	1-5
A	JP 2013-511379 A (ビーエーエスエフ ソシエタス・ヨーロピア) 2013.04.04, 特許請求の範囲, [0012], [0014], [0015] & US 2011/0123421 A1: Claims, [0012], [0013] & WO 2011/061321 A1 & EP 2501464 A1 & CN 102711960 A & KR 10-2012-0095995 A	1-5
A	JP 2009-22953 A (イビデン株式会社) 2009.02.05, 特許請求の範囲, [0108], [図 5] & JP 2003-154223 A	1-5
A	WO 2013/145266 A1 (トヨタ自動車株式会社) 2013.10.03, 請求の範囲, [図 1] & US 2015/0059321 A1: Claims, FIG. 1 & EP 2832962 A1 & CN 104204433 A & KR 2014/0131964 A & AU 2012374854 A1 & JP 5787031 B2	1-5
A	JP 2005-7360 A (東京窯業株式会社) 2005.01.13, 特許請求の範囲, [0029] (ファミリーなし)	1-5