

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5024562号
(P5024562)

(45) 発行日 平成24年9月12日 (2012. 9. 12)

(24) 登録日 平成24年6月29日 (2012. 6. 29)

(51) Int. Cl.

F I

B O 1 J 35/10 (2006. 01)
B O 1 J 23/66 (2006. 01)
B O 1 J 37/03 (2006. 01)
B O 1 J 37/04 (2006. 01)
B O 1 J 37/16 (2006. 01)

B O 1 J 35/10 3 O 1 F
 B O 1 J 23/66 Z A B A
 B O 1 J 37/03 B
 B O 1 J 37/04 1 O 2
 B O 1 J 37/16

請求項の数 27 (全 40 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2008-509762 (P2008-509762)
 (86) (22) 出願日 平成19年3月27日 (2007. 3. 27)
 (86) 国際出願番号 PCT/JP2007/056319
 (87) 国際公開番号 W02007/116715
 (87) 国際公開日 平成19年10月18日 (2007. 10. 18)
 審査請求日 平成20年12月1日 (2008. 12. 1)
 (31) 優先権主張番号 特願2006-101086 (P2006-101086)
 (32) 優先日 平成18年3月31日 (2006. 3. 31)
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(73) 特許権者 000003609
 株式会社豊田中央研究所
 愛知県長久手市横道4 1 番地の1
 (74) 代理人 110001047
 特許業務法人セントクレスト国際特許事務所
 (74) 代理人 100107191
 弁理士 長濱 範明
 (72) 発明者 香山 智之
 愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道4 1
 - 1 株式会社豊田中央研究所内
 (72) 発明者 坂野 幸次
 愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道4 1
 - 1 株式会社豊田中央研究所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 固体粒子高接触体、固体粒子高接触体基材、及びそれらの製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

金属及び／又は金属酸化物からなる一次粒子が一次凝集してなる凝集体が更に二次凝集してなる集合体を備える固体粒子高接触体であって、

前記一次粒子の平均一次粒径が1～1 0 0 n mであり、

前記凝集体の平均粒径が0 . 0 1～0 . 5 μ mであり、且つ、

前記凝集体により形成される空隙細孔において、前記空隙細孔の平均空隙細孔径±5 0 %の範囲内の細孔径を有する空隙細孔の容積が、前記空隙細孔の全容積の7 0 %以上である、固体粒子高接触体。

【請求項 2】

前記集合体における0 . 0 5～0 . 5 μ mの範囲内の細孔径を有する細孔の容積が、前記集合体の細孔の全容積の2 0～9 9 %である、請求項 1 に記載の固体粒子高接触体。

【請求項 3】

前記集合体における0 . 0 1～1 . 0 μ mの範囲内の細孔径を有する細孔の容積が、0 . 0 5～1 . 0 c c / gである、請求項 1 に記載の固体粒子高接触体。

【請求項 4】

前記凝集体の平均粒径が0 . 0 1～0 . 5 μ mであり、全凝集体のうちの6 0 容量%以上のものが前記平均粒径±5 0 %の範囲内の粒径を有している、請求項 1 に記載の固体粒子高接触体。

【請求項 5】

10

20

前記一次粒子が、L a、C e、P r、N d、P m、S m、E u、G d、T b、D y、H o、E r、T m、Y b、L u、Y、Z r、F e、T i、A l、M g、C o、N i、M n、C r、M o、W及びVの酸化物、これらの固溶体、並びにこれらの複合酸化物からなる群から選択される少なくとも一種を含有する、請求項1に記載の固体粒子高接触体。

【請求項6】

前記一次粒子の表面に担持されている金属超微粒子を更に備える、請求項5に記載の固体粒子高接触体。

【請求項7】

前記凝集体として、核となる第一の金属粒子と、前記第一の金属粒子の周囲を覆っている第二の金属酸化物微粒子とからなる凝集体を備える、請求項1に記載の固体粒子高接触体。

10

【請求項8】

前記第一の金属粒子を構成する第一の金属が、Z nのイオン化傾向以下のイオン化傾向を有するものであり、前記第二の金属酸化物微粒子を構成する第二の金属が、価数変動可能な金属である、請求項7に記載の固体粒子高接触体。

【請求項9】

前記第一の金属粒子が、含酸素物質の少なくとも酸素を遊離させ酸素活性種を生成する酸素遊離材からなる酸素遊離材粒子であり、前記第二の金属酸化物微粒子が、前記酸素遊離材により生成された酸素活性種を移動することが可能な酸素活性種移動材からなる酸素活性種移動材粒子である、請求項7に記載の固体粒子高接触体。

20

【請求項10】

前記酸素遊離材がA gを含有しており、前記酸素活性種移動材がC e O₂又はC eを含む複合酸化物である、請求項9に記載の固体粒子高接触体。

【請求項11】

前記固体粒子高接触体が酸化触媒である、請求項1に記載の固体粒子高接触体。

【請求項12】

第一の金属塩と第二の金属塩とを含有する溶液から、第一の金属塩に由来する第一の金属粒子が第二の金属塩に由来する第二の金属化合物微粒子により覆われている凝集体前駆体を生成せしめる工程と、

得られた凝集体前駆体を焼成することによって、核となる第一の金属粒子と、前記第一の金属粒子の周囲を覆っている第二の金属酸化物微粒子とからなる凝集体が更に二次凝集してなる集合体を備える固体粒子高接触体を得る工程と、
を含み、

30

前記第一の金属粒子及び前記第二の金属酸化物微粒子の平均一次粒径が1～100nmであり、

前記凝集体の平均粒径が0.01～0.5μmであり、且つ、

前記凝集体により形成される空隙細孔において、前記空隙細孔の平均空隙細孔径±50%の範囲内の細孔径を有する空隙細孔の容積が、前記空隙細孔の全容積の70%以上である、固体粒子高接触体の製造方法。

【請求項13】

40

前記凝集体前駆体を生成せしめる工程において、pH調整剤の存在下で前記第二の金属化合物微粒子を生成せしめ、前記第二の金属化合物微粒子の還元作用によって前記第一の金属粒子を析出させることによって前記凝集体前駆体を生成せしめる、請求項12に記載の固体粒子高接触体の製造方法。

【請求項14】

前記凝集体前駆体を生成せしめる工程において、錯化剤の存在下で前記第一の金属塩に由来する第一の金属化合物を生成せしめ、前記第二の金属化合物微粒子の還元作用によって前記第一の金属化合物を還元して前記第一の金属粒子を析出させる、請求項13に記載の固体粒子高接触体の製造方法。

【請求項15】

50

前記第一の金属塩が、Znのイオン化傾向以下のイオン化傾向を有する金属の塩であり、前記第二の金属塩が、価数変動可能な金属の塩である、請求項12に記載の固体粒子高接触体の製造方法。

【請求項16】

前記第一の金属粒子が、含酸素物質の少なくとも酸素を遊離させ酸素活性種を生成する酸素遊離材からなる酸素遊離材粒子であり、前記第二の金属酸化物微粒子が、前記酸素遊離材により生成された酸素活性種を移動することが可能な酸素活性種移動材からなる酸素活性種移動材粒子である、請求項12に記載の固体粒子高接触体の製造方法。

【請求項17】

前記酸素遊離材の原料となる前記第一の金属塩がAgを含有しており、前記酸素活性種移動材の原料となる前記第二の金属塩がCeの塩を含有している、請求項16に記載の固体粒子高接触体の製造方法。

10

【請求項18】

前記凝集体前駆体の平均粒径が0.01～0.5μmであり、全凝集体前駆体のうちの60容量%以上のものが前記平均粒径±50%の範囲内の粒径を有している、請求項12に記載の固体粒子高接触体の製造方法。

【請求項19】

前記固体粒子高接触体が酸化触媒である、請求項12に記載の固体粒子高接触体の製造方法。

【請求項20】

20

基材と、請求項1～11のうちのいずれか一項に記載の固体粒子高接触体とを備える、固体粒子高接触体基材。

【請求項21】

前記基材が1～300μmの細孔を有するものであり、前記細孔内に前記凝集体の平均粒径の0.5～50倍の平均厚さを有するコート層が前記固体粒子高接触体により形成されている、請求項20に記載の固体粒子高接触体基材。

【請求項22】

前記固体粒子高接触体基材が有する全細孔において、前記固体粒子高接触体中の前記空隙細孔が占める割合が1～50容量%である、請求項20に記載の固体粒子高接触体基材。

30

【請求項23】

排気浄化基材として用いる、請求項20に記載の固体粒子高接触体基材。

【請求項24】

請求項1～11のうちのいずれか一項に記載の凝集体と、分散媒とを含有している、固体粒子高接触体分散液。

【請求項25】

請求項12～19のうちのいずれか一項に記載の固体粒子高接触体の製造方法の過程で得られた凝集体前駆体と、分散媒とを含有している、固体粒子高接触体分散液。

【請求項26】

請求項24に記載の固体粒子高接触体分散液を基材に接触させた後に焼成することによって固体粒子高接触体基材を得る、固体粒子高接触体基材の製造方法。

40

【請求項27】

請求項25に記載の固体粒子高接触体分散液を基材に接触させた後に焼成することによって固体粒子高接触体基材を得る、固体粒子高接触体基材の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、固体粒子高接触体及びその製造方法、その固体粒子高接触体を用いた固体粒子高接触体基材、並びに固体粒子高接触体分散液及びそれを用いた固体粒子高接触体基材の製造方法に関する。

50

【背景技術】

【0002】

ガソリンエンジンについては、排気の厳しい規制とそれに対処できる技術の進歩により、排気中の有害成分は確実に減少している。しかし、ディーゼルエンジンについては、排気中にパティキュレート（粒子状物質：炭素微粒子からなるスート、可溶性有機成分（SOF）等、以下「PM」という）が含まれていることから、排気浄化のための技術的課題が多く残されている。

【0003】

そこで近年では、PM、なかでもスート成分を低温から酸化除去することのできる酸化触媒の開発が行われている。例えば、特開2004-42021号公報（文献1）においては、銀（Ag）及び／又はコバルト（Co）で安定化されたセリア（CeO₂）を有する触媒組成がDPFの再生中のすす酸化を促進することが開示されている。なお、文献1に記載されている触媒の製造方法は、セルロース材料（Whatman（登録商標）フィルタペーパー540）に硝酸塩前駆体を含浸させ、室温で一晩乾燥させた後に600℃、2時間の条件でセルロースを燃やすことにより、約70～200Å程度に集中した多孔性と14～150m²/gの高比表面積を有する触媒組成を得る方法である。しかしながら、このような文献1に記載の触媒組成、すなわち単純にAgと、CeO₂又はCo及びCeO₂とが存在するのみでは、スート等の炭素含有成分、HC、CO又はNO等の成分を低温で十分に酸化除去することはできなかった。

【0004】

また、近年、ディーゼルエンジンから排出されるPMのうち、粒径が2.5μm以下のPM2.5が問題となっており、中でも特に粒子径が小さいPMを除去する技術の開発も要請されている。例えば、特開2006-7148号公報（文献2）には、排ガスの流れる方向に沿って、複数個のフィルターを配置した排ガス浄化フィルターであって、ウォールスルータイプのフィルター、及び、排ガスと接触する壁面部分に針状物質あるいは繊維が形成されているフィルターを有する排ガス浄化フィルターが開示されている。しかしながら、文献2に記載のように2種類のフィルタを組み合わせたものは、構成が複雑であり、また、できれば使用を避けたい無機材料からなる針状物質を用いないといけないという問題があった。

【発明の開示】

【0005】

本発明は、上記従来技術の有する課題に鑑みてなされたものであり、スート等の炭素含有成分や粒子径が小さいPMを含む広範な固体粒子を効率良く捕捉することができ、酸化触媒等として非常に有用な固体粒子高接触体及びそれを用いた固体粒子高接触体基材、並びにそのような固体粒子高接触体及び固体粒子高接触体基材を効率良く且つ確実に得ることができる製造方法を提供することを目的とする。

【0006】

本発明者らは、上記目的を達成すべく鋭意研究を重ねた結果、金属及び／又は金属酸化物からなる一次粒子が一次凝集してなる凝集体が更に二次凝集してなる集合体において、前記一次粒子の平均一次粒径を所定の範囲とし、且つ、前記凝集体により形成される空隙細孔の細孔径の均一性を高めることにより、スート等の炭素含有成分や粒子径が小さいPMを含む広範な固体粒子との接触性が向上し、それらを効率良く捕捉することが可能な固体粒子高接触体となることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0007】

すなわち、本発明の固体粒子高接触体は、金属及び／又は金属酸化物からなる一次粒子が一次凝集してなる凝集体が更に二次凝集してなる集合体を備える固体粒子高接触体であって、

前記一次粒子の平均一次粒径が1～100nmであり、

前記凝集体の平均粒径が0.01～0.5μmであり、且つ、

前記凝集体により形成される空隙細孔において、前記空隙細孔の平均空隙細孔径±50

10

20

30

40

50

%の範囲内の細孔径を有する空隙細孔の容積が、前記空隙細孔の全容積の70%以上である、
ことを特徴とするものである。

【0008】

上記本発明の固体粒子高接触体においては、下記(i)～(iii)のうちの少なくとも一つの条件を満たすことが好ましく、少なくとも二つの条件を満たすことがより好ましく、全ての条件を満たすことが特に好ましい。

(i)前記集合体における $0.01 \sim 0.5 \mu\text{m}$ (より好ましくは $0.05 \sim 0.5 \mu\text{m}$)の範囲内の細孔径を有する細孔の容積が、前記集合体の細孔の全容積の20～99%であること。

(ii)前記集合体における $0.01 \sim 1.0 \mu\text{m}$ の範囲内の細孔径を有する細孔の容積が、 $0.05 \sim 1.0 \text{cc/g}$ であること。

(iii)前記凝集体の平均粒径が $0.01 \sim 0.5 \mu\text{m}$ (より好ましくは $0.05 \sim 0.5 \mu\text{m}$)であり、全凝集体のうちの60容量%以上のものが前記平均粒径 $\pm 50\%$ の範囲内の粒径を有していること。

【0009】

本発明の固体粒子高接触体においては、前記一次粒子として、La、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、Y、Zr、Fe、Ti、Al、Mg、Co、Ni、Mn、Cr、Mo、W及びVの酸化物、これらの固溶体、並びにこれらの複合酸化物からなる群から選択される少なくとも一種が含有されることが好ましい。この場合、前記一次粒子の表面に担持されている金属超微粒子を更に備えることが好ましい。

【0010】

また、本発明の固体粒子高接触体においては、前記凝集体として、核となる第一の金属粒子と、前記第一の金属粒子の周囲を覆っている第二の金属酸化物微粒子とからなる凝集体を備えることが好ましい。

【0011】

この場合、前記第一の金属粒子を構成する第一の金属がZnのイオン化傾向以下のイオン化傾向を有するものであり、前記第二の金属酸化物微粒子を構成する第二の金属が価数変動可能な金属であることがより好ましい。さらに、前記第一の金属粒子が、含酸素物質の少なくとも酸素を遊離させ酸素活性種を生成する酸素遊離材からなる酸素遊離材粒子であることが好ましく、中でも、前記酸素遊離材がAgを含有していることが特に好ましい。また、前記第二の金属酸化物微粒子が、前記酸素遊離材により生成された酸素活性種を移動することが可能な酸素活性種移動材からなる酸素活性種移動材粒子であることがより好ましく、中でも、前記酸素活性種移動材が CeO_2 又はCeを含む複合酸化物であることが特に好ましい。

【0012】

このような本発明の固体粒子高接触体は、酸化触媒等として非常に有用である。

【0013】

本発明の固体粒子高接触体の製造方法は、

第一の金属塩と第二の金属塩とを含有する溶液から、第一の金属塩に由来する第一の金属粒子が第二の金属塩に由来する第二の金属化合物微粒子により覆われている凝集体前駆体を生成せしめる工程と、

得られた凝集体前駆体を焼成することによって、核となる第一の金属粒子と、前記第一の金属粒子の周囲を覆っている第二の金属酸化物微粒子とからなる凝集体が更に二次凝集してなる集合体を備える固体粒子高接触体を得る工程と、

を含み、

前記第一の金属粒子及び前記第二の金属酸化物微粒子の平均一次粒径が $1 \sim 100 \text{nm}$ であり、

前記凝集体の平均粒径が $0.01 \sim 0.5 \mu\text{m}$ であり、且つ、

前記凝集体により形成される空隙細孔において、前記空隙細孔の平均空隙細孔径 $\pm 50\%$ の範囲内の細孔径を有する空隙細孔の容積が、前記空隙細孔の全容積の70%以上である、ことを特徴とする方法である。

【0014】

本発明の固体粒子高接触体の製造方法においては、前記凝集体前駆体を生成せしめる工程において、

(i) pH調整剤の存在下で前記第二の金属化合物微粒子を生成せしめ、前記第二の金属化合物微粒子の還元作用によって前記第一の金属粒子を析出させることによって前記凝集体前駆体を生成せしめることが好ましく、

(ii) 錯化剤の存在下で前記第一の金属塩に由来する第一の金属化合物を生成せしめ、前記第二の金属化合物微粒子の還元作用によって前記第一の金属化合物を還元して前記第一の金属粒子を析出させることがより好ましい。

【0015】

上記本発明にかかる前記第一の金属塩としてはZnのイオン化傾向以下のイオン化傾向を有する金属の塩が好ましく、また、前記第二の金属塩としては価数変動可能な金属の塩が好ましい。

【0016】

また、上記本発明にかかる前記第一の金属粒子が、含酸素物質の少なくとも酸素を遊離させ酸素活性種を生成する酸素遊離材からなる酸素遊離材粒子であることが好ましく、中でも、前記酸素遊離材の原料となる前記第一の金属塩がAgを含有していることが特に好ましい。また、上記本発明にかかる前記第二の金属酸化物微粒子が、前記酸素遊離材により生成された酸素活性種を移動することが可能な酸素活性種移動材からなる酸素活性種移動材粒子であることが好ましく、中でも、前記酸素活性種移動材の原料となる前記第二の金属塩がCeの塩を含有していることが特に好ましい。

【0017】

また、本発明の固体粒子高接触体の製造方法においては、前記凝集体前駆体の平均粒径が $0.01 \sim 0.5 \mu\text{m}$ （より好ましくは $0.05 \sim 0.5 \mu\text{m}$ ）であり、全凝集体前駆体のうちの60容量%以上のものが前記平均粒径 $\pm 50\%$ の範囲内の粒径を有していることが好ましい。

【0018】

このような本発明の固体粒子高接触体の製造方法は、酸化触媒等の製造方法として非常に有用である。

【0019】

本発明の固体粒子高接触体基材は、基材と、上記本発明の固体粒子高接触体とを備えることを特徴とするものである。上記本発明の固体粒子高接触体基材においては、前記基材が $1 \sim 300 \mu\text{m}$ の細孔を有するものであり、前記細孔内に前記凝集体の平均粒径の $0.05 \sim 50$ 倍（より好ましくは $0.5 \sim 5$ 倍）の平均厚さを有するコート層が前記固体粒子高接触体により形成されていることが好ましい。また、前記固体粒子高接触体基材が有する全細孔において、前記固体粒子高接触体中の前記空隙細孔が占める割合が1～50容量%であることが好ましい。このような本発明の固体粒子高接触体基材は、排気浄化基材等として非常に有用である。

【0020】

本発明の第一の固体粒子高接触体分散液は、上記本発明にかかる凝集体と、分散媒とを含有していることを特徴とするものである。また、本発明の第二の固体粒子高接触体分散液は、上記本発明の固体粒子高接触体の製造方法の過程で得られた凝集体前駆体と、分散媒とを含有していることを特徴とするものである。

【0021】

本発明の固体粒子高接触体基材の製造方法は、上記本発明の第一の固体粒子高接触体分散液又は第二の固体粒子高接触体分散液を基材に接触させた後に焼成することによって固

10

20

30

40

50

体粒子高接触体基材を得ることを特徴とする方法である。

【0022】

なお、本発明の固体粒子高接触体においてスート等の炭素含有成分や粒子径が小さいPMを含む広範な固体粒子との接触性が向上するようになる理由は必ずしも定かではないが、本発明者らは以下のように推察する。すなわち、スート等の炭素含有成分や粒子径が小さいPMといった固体粒子との接触性を高めるためには、同様に粒子径が小さい触媒粒子を分散させて配置すればよいと一般的には考えられるが、PMのような固体粒子は実際には三次元的な広がりをもつ2次以上の凝集体として存在しているため、単に粒子径が小さい触媒粒子を分散させて配置しても接触性は向上しない。そこで、このような固体粒子と特に接触性の高い形態に着目して本発明者らが鋭意研究を重ねた結果、平均一次粒径が10～100nmという細かい一次粒子からなる凝集体を形成させ、さらにその凝集体を二次凝集させた構造（集合体）とすると、PM等の固体粒子の凝集体との接触点が増加して三次元的に良好に接触するようになり、さらに前記凝集体により形成される空隙細孔の細孔径の均一性を高めることによりその接触性が大幅に向上することを見出した。

10

【0023】

また、本発明の固体粒子高接触体の製造方法により本発明の固体粒子高接触体が得られるようになる理由も必ずしも定かではないが、本発明者らは以下のように推察する。すなわち、本発明の固体粒子高接触体の製造方法においては、反応溶液中に第二の金属塩に由来する第二の金属化合物微粒子（固体状の金属酸化物前駆体）が生成し、それが第一の金属塩に由来する第一の金属イオン又は金属化合物に対して還元剤として作用して、いわゆる銀鏡反応に類似した還元反応が進行する。このように還元法による無電解めっき反応において還元剤が固体である場合には、その固体の表面上で金属の析出反応が進行しながら、析出した金属が固体状の還元剤（第二の金属化合物微粒子）に覆われる形態となる。そのため、第二の金属化合物微粒子が核となる金属粒子を包み込む形で反応が進行し、金属粒子の周りに第二の金属化合物微粒子が凝集すると凝集体前駆体のゼータ電位が変化し、それによって凝集体前駆体同士に反発力が生じ、またこの状態が熱力学的に安定であることから、粒径の揃ったナノレベルの凝集体前駆体が生成するものと本発明者らは推察する。そして、このようにして得られた凝集体前駆体を焼成することによって、特定の粒径を有する第一の金属粒子が特定の粒径を有する第二の金属酸化物微粒子で覆われてなる凝集体が更に二次凝集して構成されており、しかもその凝集体により形成される空隙細孔の細孔径が揃っている固体粒子高接触体を得られるようになる。

20

30

【0024】

したがって、本発明によれば、有機溶媒等の取り扱いにくい材料やPVP等の分散安定剤を使用することなく、また、高温や不活性雰囲気等の条件を必要とせず、容易に且つ確実に前記本発明の固体粒子高接触体を得ることが可能となる。なお、後述する実施例において得られた凝集体におけるCeとAgのモル数が概ね1：1であることは、上記の反応メカニズムに関する推察が正しいことを支持するものである。

【0025】

また、本発明の固体粒子高接触体のうち、核となる第一の金属粒子と、前記第一の金属粒子の周囲を覆っている第二の金属酸化物微粒子とからなる凝集体を備えるものを酸化触媒として用いた場合に、スート等の炭素含有成分を含酸素物質が存在する雰囲気においてより低温で十分に酸化することが可能となる理由は必ずしも定かではないが、本発明者らは以下のように推察する。以下、第一の金属粒子として酸素遊離材粒子、第二の金属酸化物微粒子として酸素活性種移動材粒子、含酸素物質として酸素を用いて炭素含有成分を酸化する場合を例にして説明する。

40

【0026】

本発明の酸化触媒においては、図1に示すように、含酸素物質の少なくとも酸素を遊離させ酸素活性種を生成する材料からなる酸素遊離材粒子1が、生成された酸素活性種を移動することが可能な材料からなる酸素活性種移動材粒子2により覆われている。なお、図1においては酸素遊離材粒子1の周囲を覆っている酸素活性種移動材粒子2のうちの一つ

50

を除いて省略して示しているが、実際には酸素遊離材粒子1の周囲が酸素活性種移動材粒子2により覆われている。そのため、被処理物（酸化対象）であるスート等の炭素含有成分3は、酸素遊離材粒子1に直接接触するより酸素活性種移動材粒子2に接触する確率が高い。また、本発明においては固体粒子高接触体として機能していることから、炭素含有成分3と酸素活性種移動材粒子2との接触は極めて良好である。

【0027】

そして、酸素遊離材粒子1により比較的低温でも含酸素物質から酸素が遊離され（a）、遊離されて生成した活性酸素種（ O^* ：例えば酸素イオン）が酸素活性種移動材粒子2により炭素含有成分3の表面に移動され、そこで表面酸化物が形成される（b）。なお、このような表面酸化物のCとOの結合は、主にC=O、C=C及びC-Oに分類できることが知られている（Applied Catalysis B, 50, 185-194 (2004)）。次いで、このようにして形成された表面酸化物が気相酸素により、或いは酸素活性種移動材粒子2を介して移動してくる酸素活性種により酸化される（c）。このようにして、炭素含有成分3の周囲から酸化された部分3'が除去され（d）、炭素含有成分3は縮小していき（e）、最終的に完全に酸化されて炭素含有成分3は消失する（f）。

【0028】

このように、本発明の酸化触媒においては酸素遊離材粒子1の周囲が酸素活性種移動材粒子2により覆われており、さらに固体粒子との接触性が高められているため、炭素含有成分3と酸素活性種移動材粒子2との接触が十分に確保されると共に酸素遊離材粒子1と気相酸素との接触も十分に確保され、それによって酸素遊離材粒子1からの酸素活性種が炭素含有成分3に大量に供給されるようになり、スート等の炭素含有成分を低温で十分に酸化することが可能となると本発明者らは推察する。なお、本発明の酸化触媒を用いてスート等の炭素含有成分以外を酸化する場合においても、また、含酸素物質が酸素以外の場合でも、活性酸素種が生じて同様な機構により、スート等の炭素含有成分を酸化できる。

【0029】

なお、本発明において、このような含酸素物質としては、 O_2 の他に、 NO_x 、 SO_x 、 O_3 、過酸化物、カルボニル化合物、ニトロ化合物等の酸素原子を含有する化合物であって、スート等の炭素含有成分を酸化する雰囲気において気体となっているものを例示することができる。

【0030】

本発明によれば、スート等の炭素含有成分や粒子径が小さいPMを含む広範な固体粒子を効率良く捕捉することができ、酸化触媒等として非常に有用な固体粒子高接触体及びそれを用いた固体粒子高接触体基材、並びにそのような固体粒子高接触体及び固体粒子高接触体基材を効率良く且つ確実に得ることができる製造方法を提供することが可能となる。

【図面の簡単な説明】

【0031】

〔図1〕本発明の固体粒子高接触体を酸化触媒として用いた場合に炭素含有成分が酸化される作用機構を説明するための模式図である。

〔図2〕実施例1で得られた CeO_2-Ag 組成物の表面状態を示すSEM写真である。

〔図3〕実施例1で得られた CeO_2-Ag 組成物の粒度分布（累計）を示すグラフである。

〔図4〕実施例1で得られた CeO_2-Ag 組成物の細孔径分布を示すグラフである。

〔図5〕実施例1で得られた CeO_2-Ag 組成物の細孔径分布（累計）を示すグラフである。

〔図6〕実施例1で得られた CeO_2-Ag 組成物における CO_2 発生強度の評価結果を示すグラフである。

〔図7〕実施例2で得られた CeO_2-Ag 組成物の細孔径分布を示すグラフである。

〔図8〕実施例2で得られた CeO_2-Ag 組成物の細孔径分布（累計）を示すグラフである。

【図 9】実施例 2 で得られた $\text{CeO}_2 - \text{Ag}$ 組成物における CO_2 発生強度の評価結果を示すグラフである。

【図 10】実施例 3 で得られた CeAg - 添加成分組成物を示す TEM 写真である。

【図 11】実施例 3 で得られた固体粒子高接触体基材の断面を示す SEM 写真である。

【図 12】実施例 3 で得られた固体粒子高接触体基材の断面を拡大して示す SEM 写真である。

【図 13】実施例 3 で得られた固体粒子高接触体基材を用いたスート酸化性能試験 1 の結果を示すグラフである。

【図 14】実施例 3 で得られた固体粒子高接触体基材の細孔径分布を示すグラフである。

【図 15】実施例 3 で得られた固体粒子高接触体基材の細孔径分布（累計）を示すグラフである。

10

【図 16】実施例 3 で得られた固体粒子高接触体基材を用いたスート酸化性能試験 2 の結果を示すグラフである。

【図 17】実施例 4 で得られた $\text{CeO}_2 - \text{Ag}$ 担持物の表面状態を示す SEM 写真である。

。

【図 18】実施例 4 で得られた $\text{CeO}_2 - \text{Ag}$ 担持物の細孔径分布を示すグラフである。

【図 19】実施例 4 で得られた $\text{CeO}_2 - \text{Ag}$ 担持物の細孔径分布（累計）を示すグラフである。

【図 20】実施例 4 で得られた $\text{CeO}_2 - \text{Ag}$ 担持物における CO_2 発生強度の評価結果を示すグラフである。

20

【図 21】比較例 1 で得られた $\text{CeO}_2 - \text{Ag}$ 組成物の表面状態を示す SEM 写真である。

。

【図 22】比較例 1 で得られた $\text{CeO}_2 - \text{Ag}$ 組成物の細孔径分布を示すグラフである。

【図 23】比較例 1 で得られた $\text{CeO}_2 - \text{Ag}$ 組成物の細孔径分布（累計）を示すグラフである。

【図 24】比較例 1 で得られた $\text{CeO}_2 - \text{Ag}$ 組成物における CO_2 発生強度の評価結果を示すグラフである。

【図 25】比較例 2 で得られた $\text{CeO}_2 - \text{Ag}$ 担持物における CO_2 発生強度の評価結果を示すグラフである。

【図 26】比較例 3 で得られた $\text{CeO}_2 - \text{Ag}$ 担持物における CO_2 発生強度の評価結果を示すグラフである。

30

【図 27】比較例 4 で得られた $\text{CeO}_2 - \text{Ag}$ 担持物における CO_2 発生強度の評価結果を示すグラフである。

【図 28】比較例 5 で得られた $\text{CeO}_2 - \text{Ag}$ 担持物における CO_2 発生強度の評価結果を示すグラフである。

【図 29】実施例 5 で得られた CeAg - 添加成分組成物の細孔径分布を示すグラフである。

【図 30】実施例 5 で得られた CeAg - 添加成分組成物の細孔径分布（累計）を示すグラフである。

【図 31】実施例 5 で得られた CeAg - 添加成分組成物を示す TEM 写真である。

40

【図 32】実施例 5 で得られた CeAg - 添加成分組成物における CO_2 発生強度の評価結果を示すグラフである。

【図 33】実施例 6 で得られた CeAg - 添加成分組成物の細孔径分布を示すグラフである。

【図 34】実施例 6 で得られた CeAg - 添加成分組成物の細孔径分布（累計）を示すグラフである。

【図 35】実施例 6 で得られた CeAg - 添加成分組成物を示す TEM 写真である。

【図 36】実施例 6 で得られた CeAg - 添加成分組成物を示す TEM 写真である。

【図 37】実施例 6 で得られた CeAg - 添加成分組成物における CO_2 発生強度の評価結果を示すグラフである。

50

【図 3 8】実施例 7 で得られた C e A g - 添加成分組成物の細孔径分布を示すグラフである。

【図 3 9】実施例 7 で得られた C e A g - 添加成分組成物の細孔径分布（累計）を示すグラフである。

【図 4 0】実施例 7 で得られた C e A g - 添加成分組成物における C O ₂ 発生強度の評価結果を示すグラフである。

【図 4 1】実施例 8 で得られた C e A g - 添加成分組成物の細孔径分布を示すグラフである。

【図 4 2】実施例 8 で得られた C e A g - 添加成分組成物の細孔径分布（累計）を示すグラフである。

【図 4 3】実施例 8 で得られた C e A g - 添加成分組成物における C O ₂ 発生強度の評価結果を示すグラフである。

【発明を実施するための最良の形態】

【0032】

以下、本発明をその好適な実施形態に即して詳細に説明する。

【0033】

先ず、本発明の固体粒子高接触体について説明する。すなわち、本発明の固体粒子高接触体は、金属及び／又は金属酸化物からなる一次粒子が一次凝集してなる凝集体が更に二次凝集してなる集合体を備える固体粒子高接触体であって、

前記一次粒子の平均一次粒径が 1 ～ 1 0 0 n m であり、且つ、

前記凝集体により形成される空隙細孔において、前記空隙細孔の平均空隙細孔径 ± 5 0 % の範囲内の細孔径を有する空隙細孔の容積が、前記空隙細孔の全容積の 6 0 % 以上である、

ことを特徴とするものである。

【0034】

本発明においては、金属及び／又は金属酸化物からなる一次粒子の平均一次粒径が 1 ～ 1 0 0 n m であることが必要であり、8 ～ 7 5 n m であることがより好ましく、1 0 ～ 5 0 n m であることが特に好ましい。一次粒子の平均一次粒径が 1 n m 未満では、固体粒子を捕捉するのに適した空隙細孔を有する凝集体が得られにくくなり、他方、1 0 0 n m を超えると固体粒子との接触点が減少して十分な接触性が達成されない。

【0035】

また、本発明の固体粒子高接触体においては、上記の一次粒子が一次凝集して凝集体を構成しており、更にその凝集体が二次凝集して集合体を構成している。このように本発明の固体粒子高接触体は高次の凝集体（集合体）となっており、更にその凝集体により形成される空隙細孔の細孔径が揃っていることにより、前述のようにスート等の炭素含有成分や粒子径が小さい P M を含む広範な固体粒子との間に優れた接触性が達成される。

【0036】

したがって、本発明の固体粒子高接触体においては、前記凝集体により形成される空隙細孔において、前記空隙細孔の平均空隙細孔径 ± 5 0 % の範囲内の細孔径を有する空隙細孔の容積が、前記空隙細孔の全容積の 6 0 % 以上であることが必要であり、7 0 % 以上であることがより好ましい。前記空隙細孔の細孔径がこの条件を満たさないと、固体粒子との接触点が減少して十分な接触性が達成されない。

【0037】

また、本発明の固体粒子高接触体においては、前記集合体における 0 . 0 1 ～ 0 . 5 μ m （より好ましくは 0 . 0 5 ～ 0 . 5 μ m ）の範囲内の細孔径を有する細孔の容積が、前記集合体の細孔の全容積の 2 0 ～ 9 9 % であることが好ましく、5 0 ～ 9 8 % であることがより好ましい。前記範囲内の細孔径を有する細孔の容積の比率が上記下限未満では固体粒子との三次元的な接触点が減少して十分な接触性が達成されなくなる傾向にあり、他方、上記上限を超えても固体粒子高接触体の一次粒子と固体との接触点が減少して十分な接触性が達成されなくなる傾向にある。なお、前記集合体における細孔径が小さいほど、微

10

20

30

40

50

細な固体粒子との接触性が高まる傾向にあるため好ましい。

【0038】

さらに、本発明の固体粒子高接触体においては、前記集合体における $0.01 \sim 1.0 \mu\text{m}$ の範囲内の細孔径を有する細孔の容積が、 $0.05 \sim 1.0 \text{cc/g}$ であることが好ましく、 $0.1 \sim 0.5 \text{cc/g}$ であることがより好ましい。 $0.01 \sim 1.0 \mu\text{m}$ の範囲内の細孔径を有する細孔の容積が上記下限未満では固体粒子との接触点が減少して十分な接触性が達成されなくなる傾向にあり、他方、上記上限を超えると固体粒子がすり抜け易くなるため十分な接触性が達成されなくなる傾向にある。

【0039】

また、本発明の固体粒子高接触体においては、前記凝集体の平均粒径が $0.01 \sim 0.5 \mu\text{m}$ であることが好ましく、 $0.05 \sim 0.5 \mu\text{m}$ であることがより好ましく、 $0.07 \sim 0.2 \mu\text{m}$ であることが特に好ましい。前記凝集体の平均粒径が上記条件を満たさないと、三次元的な接触点が減少して十分な接触性が達成されなくなる傾向にある。なお、前記凝集体の平均粒径が小さいほど、微細な固体粒子との接触性が高まる傾向にあるため好ましい。

【0040】

さらに、本発明においては前記凝集体の分散性が高いことが好ましく、全凝集体のうちの60容量%以上（より好ましくは70容量%以上）のものが前記平均粒径 $\pm 50\%$ の範囲内の粒径を有していることが好ましい。前記凝集体がこの条件を満たさないと、かかる凝集体により形成される前記空隙細孔の細孔径の均一性が低下し、固体粒子との三次元的な接触点が減少して十分な接触性が達成されなくなる傾向にある。

【0041】

本発明にかかる一次粒子は、金属及び／又は金属酸化物からなるものであればよく、特に限定されないが、前記一次粒子として、La、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、Y、Zr、Fe、Ti、Al、Mg、Co、Ni、Mn、Cr、Mo、W及びVの酸化物、これらの固溶体、並びにこれらの複合酸化物からなる群から選択される少なくとも一種が含有されることが好ましい。この場合、後述する第三の金属超微粒子と同様の金属超微粒子が前記一次粒子の表面に担持されていることが好ましい。また、これらの金属酸化物は、以下に説明する酸素活性種移動材であることが特に好ましい。

【0042】

かかる酸素活性種移動材は、例えば、その材料自身の価数変化等を通じて酸素活性種（例えば酸素イオン）を移動することのできる材料であり、このような材料を用いることによって、酸素活性種が酸素活性種移動材を移動して炭素含有成分等の成分に到達することが可能となる。このような酸素活性種が移動する経路は、酸素活性種移動材のバルク内部を通る必要はなく、例えば、酸素活性種移動材の表面を移動できればよい。また、炭素含有成分を酸化する場合においては、酸素活性種の酸化力が強過ぎると、炭素含有成分と酸素活性種移動材との間の接触部分が優先的に酸化され、両者の間の接触状態が失われ、空隙が生じるため、炭素含有成分を完全に酸化することが困難となることから、酸素活性種は適度の酸化力、すなわち炭素含有成分と酸素活性種が直ちに反応せず、酸素活性種が炭素含有成分上を移動できる程度、を有することが好ましい。

【0043】

このような酸素活性種移動材としては、 CeO_2 、 Fe_2O_3 、 ZrO_2 、 Y_2O_3 、 TiO_2 、 Al_2O_3 、 MgO 、 Co_3O_4 、これらの固溶体、及びこれらの複合酸化物からなる群から選択される少なくとも一種であることがより好ましく、中でも CeO_2 及びCeを含む複合酸化物が特に好ましい。また、酸素活性種移動材においては、酸素活性種を移動させるためにある程度の欠陥を有するものが好ましい。酸素活性種移動材が CeO_2 及びCeを含む複合酸化物の場合には、酸素活性種の移動度を高めると共に CeO_2 粒子又はCeを含む複合酸化物粒子の粗大化をより確実に防止するために、La、Nd、Pr、Sm、Y、Ca、Ti、Fe、Zr及びAlからなる群から選択される少なくとも

一種（特に好ましくはL a及び／又はN d）を添加金属として更に含有していることがより好ましい。なお、このような添加成分を含有する場合、C eと添加成分の合計量に対して添加成分の含有量が1～30mol%程度が好ましく、5～20mol%程度がより好ましい。

【0044】

このような酸素活性種移動材からなる酸素活性種移動材粒子の粒径は、特に限定されないが、大気中500℃で5時間焼成した後の平均粒径が1～75nm（より好ましくは8～20nm、更に好ましくは8～15nm）であることが好ましく、また、酸素10容量%及び窒素90容量%からなる雰囲気中800℃で5時間焼成した後の平均粒径が8～100nm（より好ましくは8～60nm、更に好ましくは8～40nm）であることが好ましい。酸素活性種移動材粒子の上記平均粒径が上記下限未満では固体粒子を捕捉するのに適した空隙細孔を有する凝集体が得られにくくなる傾向にあり、他方、上記上限を超えると固体粒子との接触点が減少して十分な接触性が達成されなくなる傾向にある。

10

【0045】

本発明の固体粒子高接触体においては、後述する本発明の製造方法により得ることができ、凝集体及びそれによって形成される空隙細孔の均一性をより向上させることが可能となるという観点から、前記凝集体が、核となる第一の金属粒子と、前記第一の金属粒子の周囲を覆っている第二の金属酸化物微粒子とからなるものであることが好ましい。

【0046】

なお、このような第一の金属粒子及び第二の金属酸化物微粒子そのものは一次粒子であり、前者が後者により覆われてなる二次粒子を「凝集体（又は一次凝集体）」、さらにそのような凝集体が集合してなる三次粒子を「集合体（又は二次凝集体）」と称する。

20

【0047】

本発明にかかる第一の金属粒子を構成する第一の金属としては、前述の還元反応により金属が析出し易くなるという観点からイオン化傾向が小さいものが好ましく、Znのイオン化傾向以下のイオン化傾向を有するもの（例えば、Au, Pt, Pd, Rh, Ru, Ag, Hg, Bi, Sb, Ir, Os, Fe, Co, Ni, Pb, Sn, Cd, Cr, Zn）であることが好ましく、Hのイオン化傾向より小さいイオン化傾向を有するもの（例えば、Au, Pt, Pd, Rh, Ru, Ag, Hg, Bi, Sb, Ir, Os）であることがより好ましく、Agのイオン化傾向以下のイオン化傾向を有するもの（貴金属：例えば、Au, Ag, Pt, Pd, Rh, Ru, Ir, Os）であることが特に好ましい。

30

【0048】

なお、本発明にかかる前記第一の金属は、前述の金属を単独で用いたものであってもよいが、二種以上の金属からなる合金であってもよい。また、前記第一の金属は、その一部が、酸化物を形成していてもよく、他の元素との化合物を形成していてもよい。前記第一の金属の一部が酸化物や化合物を形成している場合、前述の金属の含有率が0.3質量%以上であることが好ましい。

【0049】

また、得られる固体粒子高接触体が酸化触媒としてより有効なものとなるという観点から、前記第一の金属粒子が、含酸素物質の少なくとも酸素を遊離させ酸素活性種を生成する酸素遊離材からなる酸素遊離材粒子であることが好ましい。

40

【0050】

本発明にかかる酸素遊離材は、酸素を遊離することができる材料であり、このような酸素遊離材によって酸素原子を効率的に図1に示すような反応系（炭素含有成分等を酸化する反応系）に取り込むことが可能となる。かかる酸素遊離材は、含酸素物質捕捉材として機能することもある。このような酸素遊離材は含酸素物質から酸素を遊離することが可能であればよく、特に限定されないが、遊離した酸素原子との結合が強すぎないものであることが好ましい。酸素原子との結合が強すぎると酸素活性種を酸素活性種移動材に供給することができず、触媒としての機能を果たせないからである。このような材料を採用すると、より低温から大量の酸素活性種を酸素活性種移動材を通じて炭素含有成分等の成分に

50

供給して酸化を促進することが可能となる傾向にある。

【0051】

このような酸素遊離材としては、Ag、Pt、Rh、Pd、Ru、Ir、Au、Cu、Pb、Mn、Srからなる群から選択される少なくとも一種であることが好ましい。このような酸素遊離材の中でも、周期表のⅠA族又はⅠB族に位置するAg、Pt、Au、Pdが、含酸素物質からの酸素の遊離と、酸素原子との結合性とのバランスがよいことから好適に用いることができる。

【0052】

また、このような酸素遊離材としては、Agを含有しているものであることが好ましい。また、本発明にかかる酸素遊離材がAg以外の成分を含有する場合、Agの含有率が0.3質量%以上であることが好ましい。

10

【0053】

このような酸素遊離材からなる酸素遊離材粒子の粒径は、特に限定されないが、大気中500℃で5時間焼成した後の平均粒径が10～100nm（より好ましくは10～50nm）であることが好ましく、また、酸素10容量%及び窒素90容量%からなる雰囲気中800℃で5時間焼成した後の平均粒径が10～100nm（より好ましくは10～80nm）であることが好ましい。酸素遊離材粒子の上記平均粒径が上記下限未満では酸素遊離材により生成された酸素活性種の酸素活性種移動材への受け渡しが阻害される傾向にあり、他方、上記上限を超えると酸素遊離材粒子が酸素活性種移動材粒子によって覆われにくくなる傾向にある。

20

【0054】

本発明にかかる第二の金属酸化物微粒子を構成する第二の金属としては、前述の還元反応により前記第一の金属又はその化合物に対して還元剤として作用し易くなるという観点から価数変動可能な金属（例えば、水溶液中で核となる前記第一の金属元素に対して還元剤として価数変動する金属）であることが好ましく、前記第二の金属酸化物微粒子を構成する第二の金属酸化物が、La、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、Y、Zr、Fe、Ti、Al、Mg、Co、Ni、Mn、Cr、Mo、W及びVの酸化物、これらの固溶体、並びにこれらの複合酸化物からなる群から選択される少なくとも一種であることがより好ましく、Fe、Ce、Mn、Mo、Cr及びVの酸化物、これらの固溶体、並びにこれらの複合酸化物からなる群から選

30

【0055】

また、得られる固体粒子高接触体が酸化触媒としてより有効なものとなるという観点から、前記第二の金属酸化物微粒子が、前記酸素遊離材により生成された酸素活性種を移動することが可能な、前述の酸素活性種移動材からなる酸素活性種移動材粒子であることが好ましい。

【0056】

なお、本発明にかかる凝集体が、前記の酸素遊離材粒子の周囲が上記の酸素活性種移動材粒子により覆われてなるものである場合、大気中500℃で5時間焼成した後、並びに、酸素10容量%及び窒素90容量%からなる雰囲気中800℃で5時間焼成した後のいずれにおいても、前記酸素遊離材粒子の平均粒径が前記酸素活性種移動材粒子の平均粒径の1.3倍以上であることが好ましく、2.0倍以上であることがより好ましい。酸素遊離材粒子及び酸素活性種移動材粒子の平均粒径が上記条件を満たさないと、酸素遊離材粒子の周囲が十分に酸素活性種移動材粒子により覆われず、炭素含有成分等の成分を酸化する能力が低下する傾向にある。

40

【0057】

また、本発明にかかる凝集体が、前記の第一の金属粒子の周囲が上記の第二の金属酸化物微粒子により覆われてなるものである場合、かかる第一の金属粒子と第二の金属酸化物

50

微粒子との比率は特に限定されないが、第一の金属粒子を構成する主たる金属と第二の金属酸化物微粒子を構成する主たる金属との比率（モル比）が4：1～1：9であることが好ましく、35：65～60：40であることがより好ましく、40：60～60：40であることが特に好ましい。第一の金属粒子の量が上記下限より少ないと、気相から遊離される活性酸素種の量が低下して炭素含有成分等の成分を酸化する能力が低下する傾向にあり、他方、第二の金属酸化物微粒子の量が上記下限より少ないと、炭素含有成分等の成分に移動できる活性酸素種の量が低下して炭素含有成分を酸化する能力が低下する傾向にある。そして、上記の比率が40：60～60：40であると、第一の金属粒子の周囲を第二の金属酸化物微粒子が覆い易く、且つ、それらの凝集体を形成しない両成分の割合が低下するため特に好ましい。

10

【0058】

さらに、本発明においては、前記の第一の金属粒子の周囲が上記の第二の金属酸化物微粒子により覆われてなる凝集体の表面に担持されている第三の金属超微粒子を更に備えていてもよい。かかる第三の金属超微粒子が存在すると、第二の金属酸化物微粒子が酸素活性種移動材料粒子である場合に酸素活性種を供給しやすくなる等の更なる効果を得やすくなる傾向にある。

【0059】

このような第三の金属超微粒子を構成する第三の金属としては、Hのイオン化傾向より小さいイオン化傾向を有するもの（例えば、Au, Pt, Pd, Rh, Ru, Ag, Hg, Bi, Sb, Ir, Os）であることが好ましく、Agのイオン化傾向以下のイオン化傾向を有するもの（貴金属：例えば、Au, Ag, Pt, Pd, Rh, Ru, Ir, Os）であることがより好ましく、前記第一の金属粒子を構成する第一の金属と同一のものであることが特に好ましい。また、第三の金属超微粒子が、1～1000個の原子からなることが好ましい。

20

【0060】

また、前記の第一の金属粒子の周囲が上記の第二の金属酸化物微粒子により覆われてなる凝集体においては、その凝集体の表面にクラックを生じた状態で凝集していてもよい。さらに、本発明にかかる凝集体の形状は特に限定されないが、前記凝集体が球状であることが好ましい。

【0061】

次に、本発明の固体粒子高接触体の製造方法について説明する。すなわち、本発明の固体粒子高接触体の製造方法は、

30

第一の金属塩と第二の金属塩とを含有する溶液から、第一の金属塩に由来する第一の金属粒子が第二の金属塩に由来する第二の金属化合物微粒子により覆われている凝集体前駆体を生成せしめる工程と、

得られた凝集体前駆体を焼成することによって、核となる第一の金属粒子と、前記第一の金属粒子の周囲を覆っている第二の金属酸化物微粒子とからなる凝集体が更に二次凝集してなる集合体を備える固体粒子高接触体を得る工程と、

を含み、得られる固体粒子高接触体が前記本発明の固体粒子高接触体であることを特徴とする方法である。

40

【0062】

上記本発明にかかる第一の金属塩としては、Znのイオン化傾向以下のイオン化傾向を有する金属の塩であることが好ましく、Ag, Pt, Rh, Pd, Ru, Ir, Os, Au及びCuからなる群から選択される少なくとも一種の金属の塩であることがより好ましい。

【0063】

また、上記本発明にかかる第一の金属塩は、その塩を構成する第一の金属が前述の酸素遊離材となる成分であることが好ましく、例えば、Ag, Pt, Rh, Pd, Ru, Ir, Au, Cu, Pb, Mn及びSrからなる群から選択される少なくとも一種の金属の塩を含有しているものでもよい。このような金属塩の中でも、Agを含有するものを用いる

50

ことが好ましい。また、このような第一の金属塩としては、上記金属の硝酸塩、酢酸塩、塩化物、硫酸塩、亜硫酸塩、無機錯塩等の水溶性の塩が挙げられ、中でも硝酸塩（例えば、硝酸銀）が好適に用いられる。

【0064】

また、本発明にかかる第二の金属塩としては、価数変動可能な金属の塩であることが好ましく、La、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、Y、Zr、Fe、Ti、Al、Mg、Co、Ni、Mn、Cr、Mo、W及びVからなる群から選択される少なくとも一種の金属の塩であることがより好ましい。

【0065】

また、上記本発明にかかる第二の金属塩は、その塩を構成する第二の金属又はその化合物が後述する焼成により前述の酸素活性種移動材となる成分であることが好ましく、Ce、Fe、Zr、Y、Ti、Al、Mg及びCoからなる群から選択される少なくとも一種の金属の塩であることがより好ましく、中でも、Ceの塩と、La、Nd、Pr、Sm、Y、Ca、Ti、Fe、Zr及びAlからなる群から選択される少なくとも一種の添加金属の塩とを含有することが特に好ましい。また、このような第二の金属塩としては、上記金属の硝酸塩、酢酸塩、塩化物、硫酸塩、亜硫酸塩、無機錯塩等の水溶性の塩が挙げられ、中でも硝酸塩（例えば、硝酸セリウム）が好適に用いられる。

【0066】

本発明の固体粒子高接触体の製造方法においては、このように添加金属の塩を含有させることによって、前記凝集体の粒径を制御することが可能となる。なお、その理由は必ずしも定かではないが、本発明者らは以下のように推察する。すなわち、例えばCeO₂-Ag系を例にすると、酸化還元反応に関与するのは還元される金属Agと還元剤として機能するCeである。したがって、更に添加された添加金属は酸化還元反応に関与しない。そのため、例えばLaを添加した場合でもCe：Agとのモル比は通常1：1程度となる。このような添加金属は、第二の金属塩が第二の金属化合物（金属酸化物前駆体）を生成するときに同時に金属酸化物前駆体となる。そのため、第二の金属化合物が酸化還元反応に関与するときに、添加金属は反応に関与しないものの、第二の金属化合物と混合していることから、凝集体の一部となる際に凝集体の粒径が添加金属によって制御されることになると本発明者らは推察する。なお、かかる添加金属は、前記第二の金属と原子番号が離れているものほど凝集体の粒径を変化させる効果が大きい傾向にある。

【0067】

さらに、第一の金属塩と第二の金属塩とを含有する溶液を調製するための溶媒としては、特に制限されず、水、アルコール（例えば、メタノール、エタノール、エチレングリコール等の単独又は混合系溶媒）等の各種溶媒が挙げられるが、水が特に好ましい。

【0068】

なお、第一の金属塩と第二の金属塩との配合量（仕込み量）は、得られる第一の金属粒子と第二の金属酸化物微粒子との比率と完全には一致しないが、得ようとする固体粒子高接触体における第一の金属粒子と第二の金属酸化物微粒子との組み合わせや比率の好適条件に応じて第一の金属塩と第二の金属塩との組み合わせや配合量の条件が適宜設定される。また、第二の金属塩に対して第一の金属塩が過剰に存在するようにすると、溶液中に生成する第二の金属酸化物微粒子を全て凝集体の一部とすることができ、凝集体以外の成分が溶液中に生成しないので好ましい。

【0069】

本発明の固体粒子高接触体の製造方法においては、前記凝集体前駆体を生成せしめる工程において、pH調整剤の存在下で前記第二の金属化合物微粒子を生成せしめ、前記第二の金属化合物微粒子の還元作用によって前記第一の金属粒子を析出させることによって前記凝集体前駆体を生成せしめることが好ましい。

【0070】

酸化還元反応が起きるための要件は用いる第一の金属と第二の金属との電位で説明する

ことができるが、電位はpH依存性がある。一般的に、pHが大きくなるほど電位は低下する。したがって、本発明の固体粒子高接触体の製造方法においては、適宜pH調整剤を添加して酸化還元反応を制御することが好ましい。また、pH調整剤を添加することによって、活性化エネルギーも変化することから、酸化還元反応を最適条件にすることが可能である。このようなpH調整剤としては、NaOH、KOH、NH₃、HNO₃、H₂SO₄が例示されるが、一般的な酸やアルカリを用いれば足りる。

【0071】

なお、例えば、第一の金属がAgの場合には、酸性側では電位が高いため、反応が早く進行し過ぎるため、粗大なAgが析出し易くなる傾向があることから、塩基の存在下でアルカリ性とすることが好ましい。その際、pH調整剤としてNaOHを用いると沈殿が生じてしまうことから、アンモニアでアルカリ性とすることが好ましい。この場合には、アンモニアは後述する錯化剤としても機能している。また、このような塩基の濃度は特に限定されないが、塩基としてアンモニアを用いる場合には一般的には1～50%程度のアンモニア濃度を有する溶液を用いることが好ましい。さらに、この場合における第二の金属化合物微粒子は、第二の金属の水酸化物であると考えられる。

10

【0072】

また、本発明の固体粒子高接触体の製造方法においては、前記凝集体前駆体を生成せしめる工程において、錯化剤の存在下で前記第一の金属塩に由来する第一の金属化合物を生成せしめ、前記第二の金属化合物微粒子の還元作用によって前記第一の金属化合物を還元して前記第一の金属粒子を析出させることがより好ましい。

20

【0073】

酸化還元反応を最適な条件にするためには、上記のようにpH調整剤を添加することが好ましいが、その場合、特に金属塩はpHによっては沈殿物を生じることがある。そこで、錯化剤を用いない場合に沈殿物が生成する条件であっても、錯化剤を添加することにより、金属塩の状態とすることができる。このようにすることにより、電位や活性化エネルギーも変化するため、適宜条件を合わせることが可能となる。例えば、CeO₂-Ag系の場合には、Agを[Ag(NH₃)₂]⁺とすることが好ましい。このような錯化剤としては、アンモニア、有機酸（グリコール酸、クエン酸、酒石酸等）のアルカリ塩、チオグリコール酸、ヒドラジン、トリエタノールアミン、エチレンジアミン、グリシン、ピリジン、シアン化物が例示される。

30

【0074】

さらに、本発明の固体粒子高接触体の製造方法においては、前記凝集体前駆体を生成せしめる工程において、温度調整することが好ましい。反応溶液の温度条件は、酸化還元反応を支配する重要な因子である。溶媒が液体として機能している範囲で溶液の温度を適宜調整することが好ましい。例えば、CeO₂-Ag系の場合には、30℃以上とすることが好ましく、60℃以上とすることがより好ましい。後述する実施例のように、1～3気圧、100～150℃程度の条件とすると確実に反応を起こすことができる傾向にあり、また反応時間を短縮できることから産業への応用上も好ましい。

【0075】

なお、前記凝集体前駆体を生成せしめる工程において、上記の金属塩溶液にpH調整剤含有溶液（例えば塩基性溶液）を添加・混合するいわゆる「沈殿法」であっても、pH調整剤含有溶液（例えば塩基性溶液）に上記の金属塩溶液を添加・混合するいわゆる「逆沈殿法」であってもよい。この場合において、第一の金属塩、第二の金属塩の順、又はその逆の順序で逐次添加・混合してもよい。また、反応時間は特に限定されないが、好ましくは0.1～24時間程度、より好ましくは0.1～3時間程度かけて凝集させることが好ましい。

40

【0076】

また、このような前記凝集体前駆体を生成せしめる工程における反応溶液中の固形分濃度は特に制限されないが、1質量%～50質量%であることが好ましく、10質量%～40質量%であることがより好ましく、15～30質量%であることが更に好ましい。固形

50

分濃度が前記下限未満では、凝集処理の促進効果が低下する傾向にあり、他方、上記上限を超えると第一の金属粒子を核とした凝集体を得ることが困難となる傾向にある。

【0077】

このように本発明においては凝集処理を行うことで、前述のように第一の金属粒子が第二の金属化合物微粒子により覆われている凝集体前駆体が効率良く且つ確実に得られるようになる。

【0078】

本発明においては、かかる凝集体前駆体の平均粒径は特に制限されないが、 $0.05 \sim 0.5 \mu\text{m}$ であることが好ましく、 $0.07 \sim 0.2 \mu\text{m}$ であることがより好ましい。また、かかる凝集体前駆体の分散性が高いことが好ましく、全凝集体前駆体のうちの60容量%以上のものが前記平均粒径 $\pm 50\%$ の範囲内の粒径を有していることが好ましい。凝集体前駆体の分散性がこのように高いと、得られる本発明の固体粒子高接触体の分散性が高くなり、DPF等の担体により均一に担持させることが可能となる傾向にある。

【0079】

そして、本発明においては、このような凝集処理によって得られた凝集体前駆体を、必要に応じて洗浄した後に、焼成することによって、前述の本発明の固体粒子高接触体を得ることができる。かかる焼成の際の条件は特に限定されないが、一般的には酸化雰囲気（例えば、空気）中において $300 \sim 600^\circ\text{C}$ で1～5時間程度かけて焼成することが好ましい。

【0080】

なお、本発明の固体粒子高接触体の製造方法は、前記で得られた集合体の中から第一の金属粒子を除去する工程を更に含んでもよい。かかる金属粒子を除去する方法としては、特に限定されないが、例えば、酸や熱により金属粒子を溶解する方法、振動により金属粒子を取り出す方法が例示される。

【0081】

次に、本発明の固体粒子高接触体基材について説明する。すなわち、本発明の固体粒子高接触体基材は、基材と、前記本発明の固体粒子高接触体とを備えることを特徴とするものである。

【0082】

ここで用いられる基材は特に制限されず、得られる固体粒子高接触体基材の用途等に応じて適宜選択されるが、DPF基材、モノリス状基材、ペレット状基材、プレート状基材、発泡状セラミック基材等が好適に採用される。また、このような基材の材質も特に制限されないが、コージエライト、炭化ケイ素、ムライト等のセラミックスからなる基材や、クロム及びアルミニウムを含むステンレススチール等の金属からなる基材が好適に採用される。

【0083】

本発明の固体粒子高接触体基材において基材に付与する固体粒子高接触体の量は特に制限されず、得られる固体粒子高接触体基材の用途等に応じて適宜調整されるが、基材体積1リットルに対して固体粒子高接触体の量が $10 \sim 300 \text{ g}$ 程度となる量が好ましい。なお、本発明の固体粒子高接触体自身をペレット化する等して用いることもできる。また、上記本発明の固体粒子高接触体基材においては、前記基材が $1 \sim 300 \mu\text{m}$ の細孔を有するものであり、前記細孔内に前記凝集体の平均粒径の $0.05 \sim 50$ 倍（より好ましくは $0.5 \sim 5$ 倍）の平均厚さを有するコート層が前記固体粒子高接触体により形成されていることが好ましい。

【0084】

また、前記固体粒子高接触体基材が有する全細孔において、前記固体粒子高接触体中の前記空隙細孔が占める割合が $1 \sim 50$ 容量%であることが好ましい。この割合が1容量%未満では固体粒子高接触体自体の減少により接触性が低下する傾向にあり、他方、50容量%を超えると固体粒子が基材の細孔を閉塞して接触性が低下する傾向にある。なお、固体粒子が基材の細孔を閉塞しない限りにおいて、前記空隙細孔の容積が大きいほど固体粒

子との接触性が高まる傾向にある。また、固体粒子が基材の細孔を閉塞した場合には、公知の固体粒子の除去方法を用いて固体粒子を除去することにより再び高接触体としての機能を回復することができる。このような除去方法としては、例えば排ガス中のPM除去触媒として用いる場合には、いわゆる強制再生処理が挙げられる。この場合においても、本発明の固体粒子高接触体を用いることにより、低温及び／又は短時間での再生処理が可能となる。

【0085】

このように本発明の固体粒子高接触体を備えた基材とすることにより、基材の細孔で大きな固体粒子や固体粒子の高次凝集体を捕捉し、固体粒子の一次粒子や二次粒子等の低次凝集体は本発明の固体粒子高接触体に接触させて捕捉することができ、それによってより確実に固体粒子を除去することが可能となる。このような本発明の固体粒子高接触体基材は、排気浄化基材等として非常に有用である。

【0086】

次に、本発明の固体粒子高接触体分散液の製造方法について説明する。すなわち、本発明の第一の固体粒子高接触体分散液は、上記本発明にかかる凝集体と、分散媒とを含有していることを特徴とするものである。かかる第一の固体粒子高接触体分散液は、バインダーを更に含有していることが好ましい。ここで用いるバインダーは特に制限されず、例えばセリアゾル等が好適に用いられる。また、凝集体とバインダーとの混合比率も特に制限されず、凝集体とバインダーとの混合比率が重量比で99：1～80：20程度であることが好ましい。例えば、 CeO_2 -Ag系の場合には、バインダーを用いた場合であっても、超音波処理により容易に分散性の高い分散液（スラリー）を得ることができる。

【0087】

また、本発明の第二の固体粒子高接触体分散液は、上記本発明の固体粒子高接触体の製造方法の過程で得られた凝集体前駆体と、分散媒とを含有していることを特徴とするものである。かかる第二の固体粒子高接触体分散液においては、上記本発明の固体粒子高接触体の製造方法の過程で得られた凝集体前駆体を含有する溶液から、系中の残存イオンを50～99.9%分離して得られた凝集体前駆体を含有していることが好ましい。凝集する段階では塩や錯化剤に起因する残存イオンが存在するため分散性はそれほどよくないが、このような残存イオンを除去することにより非常に分散性の高い分散液を得ることができるようになる。

【0088】

次に、本発明の固体粒子高接触体基材の製造方法について説明する。すなわち、本発明の固体粒子高接触体基材の第一の製造方法は、上記本発明の第一の固体粒子高接触体分散液を基材に接触させた後に焼成することによって固体粒子高接触体基材を得ることを特徴とする方法である。また、本発明の固体粒子高接触体基材の第二の製造方法は、上記本発明の第二の固体粒子高接触体分散液を基材に接触させた後に焼成することによって固体粒子高接触体基材を得ることを特徴とする方法である。

【0089】

ここで、前記固体粒子高接触体分散液を基材に接触させる方法は特に制限されないが、例えばDPF等のフィルタ基材の細孔内に入り込ませる際には超音波をかけながら接触させることが好ましい。また、この場合の焼成条件は、前述の焼成条件と同様の条件が好ましい。

【0090】

また、本発明の固体粒子高接触体基材の第二の製造方法によれば、スート等の炭素含有成分を酸化できる成分が凝集体自身であるゆえ、それ自身がバインダーの役割を果たすことから、より効果的な固体粒子高接触体基材を提供できる。なお、上記の第二の固体粒子高接触体分散液を基材に接触させた後に焼成して基材を得る方法は、上記の固体粒子高接触体を得る過程において得られた凝集体に限定されず、それ以外の基材を得る場合にも適用することができる。すなわち、凝集体自身がバインダーの役割を果たすものであれば、同一種同士の粒子の凝集体であってもよい。この場合において、均一なコート層を得るた

めには凝集体の分散性が高いことが好ましい。また、薄層コートを行うためには粒子径が小さいことが好ましい。

【実施例】

【0091】

以下、実施例及び比較例に基づいて本発明をより具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

【0092】

なお、Ce原料としては硝酸セリウム6水和物、Ag原料としては硝酸銀、La原料としては硝酸ランタン6水和物をそれぞれ用いた。

【0093】

なお、硝酸塩溶液調製段階の(Ce+Ag)に対するAgのmol%を用いて得られた組成物を表現した。例えば、Agが60mol%となるように硝酸塩溶液を調製して得られた組成物を「CeO₂-Ag60」（又は「Ce-Ag60」）と表現した。また、沈殿法により作製した場合を「沈殿」、逆沈殿法により作製した場合を「逆沈殿」と示した。

【0094】

（実施例1）

CeとAgの合計量に対するAgの含有率（mol%）が60mol%となるようにCe及びAgを含有する硝酸塩溶液を調製した。すなわち、50.49gのCe(NO₃)₃・6H₂Oと29.63gのAgNO₃とを120mLの水で溶解せしめた溶液を調製した。次に、それらの硝酸塩を沈殿させるのに必要なNH₃量を含むアンモニア水（25%アンモニア水35.6gを水100gで希釈したアンモニア水）を調製した。そして、上記アンモニア水を攪拌しながら上記硝酸塩溶液を混合し（逆沈殿）、10分間攪拌を継続した後、水の存在下、閉鎖系において2気圧の条件下にて120℃に加熱して2時間の凝集処理を行った。その後、得られた沈殿物（凝集体前駆体）を大気中にて500℃で5時間焼成を行うことにより、AgとセリアからなるCeO₂-Ag組成物「CeO₂-Ag60」（固体粒子高接触体）を得た。

【0095】

＜Ag含有率の評価＞

得られたCeO₂-Ag60におけるAgの含有率をICP発光分析法により分析したところ、50.2mol%であった。

【0096】

＜CeO₂粒子径及びAg粒子径の評価＞

得られたCeO₂-Ag60におけるCeO₂粒子径（平均一次粒径）及びAg粒子径（平均一次粒径）をXRDにより求めたところ、CeO₂粒子径は11nm、Ag粒子径は29nmであった。

【0097】

また、そのCeO₂-Ag60を酸素10容量%及び窒素90容量%からなる雰囲気中800℃で5時間焼成した後のものについても同様の測定を行ったところ、CeO₂粒子径は41nm、Ag粒子径は52nmであった。

【0098】

＜SEM観察＞

得られたCeO₂-Ag60の表面状態をSEM（走査型電子顕微鏡）により観察した。得られた結果を図2に示す。図2に示した結果と、XRDより求めた粒子径と、TEMによりCeO₂が凝集した形態であると確認されたことを考慮すると、約100nmオーダーで観察される凝集体はCeO₂粒子及びAg粒子が一次凝集したものであり、その凝集体は更に二次凝集して集合体（高次凝集体）を形成していることが確認された。

【0099】

＜粒度分布の測定＞

得られたCeO₂-Ag60について、レーザ回折／散乱式粒度分布測定装置（日機装

10

20

30

40

50

社製、MT3300EX)を用いて粒度分布を測定した。得られた粒度分布の測定結果を、縦軸を累計(体積%)にして図3に示す。図3に示した結果から明らかなとおり、得られた $\text{CeO}_2\text{-Ag60}$ における凝集体の平均粒径は約 $0.1\mu\text{m}$ であり、 $0.1\mu\text{m}\pm 50\%$ 以内である $0.05\sim 0.15\mu\text{m}$ に約80%の粒子が入ることが確認された。

【0100】

＜細孔容積及び細孔径分布の評価＞

得られた $\text{CeO}_2\text{-Ag60}$ における細孔容積及び細孔径分布を水銀ポロシメータにより測定した。得られた結果を図4及び図5(図5は累積容積分布)に示す。その結果、全細孔の容積は 0.21cc/g 、 $0.01\sim 1.0\mu\text{m}$ の細孔径を有する細孔の容積は 0.19cc/g であった。

10

【0101】

また、凝集体により形成される空隙細孔の範囲は $0.06\sim 0.18\mu\text{m}$ であり、その平均空隙細孔径は $0.1\mu\text{m}$ であった。したがって、図5に示した結果から、平均空隙細孔径 $\pm 50\%$ の範囲である $0.05\sim 0.15\mu\text{m}$ の細孔径を有する空隙細孔の容積が、前記空隙細孔の全容積の80%を占めていることが確認された。さらに、 $0.05\sim 0.5\mu\text{m}$ の細孔径を有する細孔の容積が、全細孔の容積の85%を占めていることも確認された。

【0102】

＜ CO_2 発生強度による接着性の評価＞

得られた $\text{CeO}_2\text{-Ag60}$ を、以下の2種類の混合方法でスート(カーボン組成99.9%以上)と混合して試料1及び試料2を作製した。なお、 $\text{CeO}_2\text{-Ag60}$ とスートとの混合比は、重量比(g)で2:0.1とした。

20

(試料1)スターラー(アズワン社製、MMP S-M1)とマグネット乳鉢(アズワン社製、MP-02)を用い、スピード目盛り「3」の電動混合にて3分間混合し、「緩い混合法」により混合した均一混合物を得た。

(試料2)試料1の均一混合物を更にめのう乳鉢により混合し、混合によりそれ以上のスート酸化活性の向上がみられなくなるまでその混合を繰り返すことにより、「強力な混合法」により混合した均一混合物を得た。本明細書に添付する図面では、試料2に相当するものを「tight」と表記した。

【0103】

30

なお、DPFを用いて細孔内で触媒とスートを接触させる場合には、排気圧により押し付けられ、またDPF細孔内での多重衝突により、単に触媒とスートを混合したようないわゆる「loose-contact」と呼ばれる混合状態より接触性が良好となる。試料1は、DPFを用いて細孔内で触媒とスートを接触させた混合状態に相当すると考えられる。

【0104】

一方、乳鉢により極限まで混合したいいわゆる「強力な混合法」と呼ばれる混合状態では、接触性は最良となるものの、形態因子の影響が排除されて化学的性質のみに着目した評価となってしまう。試料2は、「強力な混合法」と呼ばれる混合状態に相当するものである。

【0105】

40

次に、試料1及び試料2について、TG-mass法により昇温時の CO_2 発生強度をそれぞれ測定した。熱重量分析計は「TG8120」(理学電機社製)を用いた。熱重量分析計には「GC-MS5972A」(Hewlett Packard社製)が接続され、熱重量分析計で発生したガス成分のマスペクトルを測定した。測定条件は、 $\text{O}_2 10\%/\text{He}$ バランス雰囲気において、 20K/分 の昇温速度で 800°C まで昇温し、 $\text{m/e}=44$ 成分をスート酸化によって生じる CO_2 成分として測定した。得られた結果を図6に示す。なお、図中、試料1の結果は「1」、試料2の結果は「2」と示す。

【0106】

図6に示した結果から明らかなとおり、本実施例の $\text{CeO}_2\text{-Ag60}$ によれば、「緩い混合法」であるにも拘らず試料1は、「強力な混合法」である試料2と同等の酸化性能

50

を達成していることから、試料 1 においても試料 2 と同等の高い接触性が達成されていることが確認された。すなわち、試料 1 と試料 2 の化学的性質は完全に同一であることから、本発明にかかる形態（条件）を満たすものが固体粒子高接触体として優れていることが証明された。

【0107】

（実施例 2）

Ce と Ag の合計量に対する Ag の含有率（mol %）を 20 mol % となるようにしたこと以外は実施例 1 と同様にして Ag とセリアからなる $\text{CeO}_2 - \text{Ag}$ 組成物「 $\text{CeO}_2 - \text{Ag}_2\text{O}$ 」（固体粒子高接触体）を得た。

【0108】

得られた $\text{CeO}_2 - \text{Ag}_2\text{O}$ について実施例 1 と同様に Ag 含有率を評価したところ、20 mol % であった。また、得られた $\text{CeO}_2 - \text{Ag}_2\text{O}$ における CeO_2 粒子径は 14 nm、Ag 粒子径は 24 nm であった。

【0109】

また、得られた $\text{CeO}_2 - \text{Ag}_2\text{O}$ について実施例 1 と同様に細孔容積及び細孔径分布を測定した。得られた結果を図 7 及び図 8（図 8 は累積容積分布）に示す。その結果、全細孔の容積は 0.26 cc/g、0.01 ~ 1.0 μm の細孔径を有する細孔の容積は 0.23 cc/g であった。また、凝集体により形成される空隙細孔の範囲は 0.05 ~ 0.32 μm であり、その平均空隙細孔径は 0.2 μm であった。したがって、図 8 に示した結果から、平均空隙細孔径 $\pm 50\%$ の範囲である 0.1 ~ 0.3 μm の細孔径を有する空隙細孔の容積が、前記空隙細孔の全容積の 80 % を占めていることが確認された。さらに、0.05 ~ 0.5 μm の細孔径を有する細孔の容積が、全細孔の容積の 85 % を占めていることも確認された。

【0110】

さらに、得られた $\text{CeO}_2 - \text{Ag}_2\text{O}$ を用いて実施例 1 と同様にして試料 1 及び試料 2 を作製し、それらについて昇温時の CO_2 発生強度をそれぞれ測定した。得られた結果を図 9 に示す。なお、図中、試料 1 の結果は「1」、試料 2 の結果は「2」と示す。図 9 に示した結果から明らかなとおり、本実施例の $\text{CeO}_2 - \text{Ag}_2\text{O}$ によれば、「緩い混合法」であるにも拘らず試料 1 は、「強力な混合法」である試料 2 と同等の酸化性能を達成していることから、試料 1 においても試料 2 と同等の高い接触性が達成されていることが確認された。すなわち、試料 1 と試料 2 の化学的性質は完全に同一であることから、本発明にかかる形態（条件）を満たすものが固体粒子高接触体として優れていることが証明された。

【0111】

（実施例 3）

Ce と添加成分の合計量に対する添加成分（La）の含有率（mol %）が La 10 mol % となるように Ce、Ag 及び添加成分を含有する硝酸塩溶液を調製するようにして、以下のようにして Ag、セリア及び添加成分からなる $\text{CeO}_2 - \text{Ag}$ - 添加成分組成物「 $\text{CeAg} - \text{La}_{10}$ 」（固体粒子高接触体）を得た。すなわち、まず、50.46 g の $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ と 5.59 g の $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ と 29.62 g の AgNO_3 とを 120 mL の水で溶解せしめた溶液を調製し、次に、25 % アンモニア水 38.21 g を水 100 g に希釈したアンモニア水を調製した。そして、上記アンモニア水を攪拌しているところに前述のようにして調製した溶液を投入し（逆沈殿）、10 分間攪拌を継続した後、水の存在下、閉鎖系において 2 気圧の条件下にて 120 $^{\circ}\text{C}$ に加熱して 2 時間の凝集処理を行った。その後、得られた沈殿物（凝集体前駆体）を大気中にて 500 $^{\circ}\text{C}$ で 5 時間焼成を行うことにより「 $\text{CeAg} - \text{La}_{10}$ 」（固体粒子高接触体）を得た。

【0112】

得られた $\text{CeAg} - \text{La}_{10}$ について実施例 1 と同様に Ag 含有率を評価したところ、 $\text{Ce} + \text{Ag} + \text{La}$ 基準で 47.82 mol %、 $\text{Ce} + \text{Ag}$ 基準で 49.96 mol % であった。また、得られた $\text{CeAg} - \text{La}_{10}$ における CeO_2 粒子径は 12 nm、Ag 粒子

径は28nmであった。

【0113】

また、得られたCeAg-La10をTEMにより観察した。得られた結果を図10に示す。図10に示す測定点(1~4)においてエネルギー分散型X線分光法によりスペクトルを求め、含有される成分(Ce及びAg)についてのカウント数を求めて各測定点における元素組成を算出した。Agの含有量は、1:79.05mol%、2:12.69mol%、3:9.92mol%、4:4.95%であった。TEMによってCeO₂部分にAg粒子を確認できないにもかかわらず、その部分にもAgが含まれていたことから、CeO₂上にAg微粒子が存在することが確認された。これは、Ce(OH)₃により[Ag(NH₃)₂]⁺が還元される際に、超微粒子として担持されたものと本発明者らは推察する。

10

【0114】

また、得られたCeAg-La10について実施例1と同様に細孔容積及び細孔径分布を測定したところ、全細孔の容積は0.17cc/g、0.01~1.0μmの細孔径を有する細孔の容積は0.16cc/gであった。また、凝集体により形成される空隙細孔の範囲は0.05~0.15μmであり、その平均空隙細孔径は0.1μmであった。したがって、平均空隙細孔径±50%の範囲である0.05~0.15μmの細孔径を有する空隙細孔の容積が、前記空隙細孔の全容積の80%を占めていることが確認された。さらに、0.05~0.5μmの細孔径を有する細孔の容積が、全細孔の容積の85%を占めていることも確認された。

20

【0115】

さらに、得られたCeAg-La10を用いて実施例1と同様にして試料1及び試料2を作製し、それらについて昇温時のCO₂発生強度をそれぞれ測定した。その結果、本実施例のCeAg-La10によれば、「緩い混合法」であるにも拘らず試料1は、「強力な混合法」である試料2と同等の酸化性能を達成しており、試料1においても試料2と同等の高い接触性が達成されていることが確認された。すなわち、試料1と試料2の化学的性質は完全に同一であることから、本発明にかかる形態(条件)を満たすものが固体粒子高接触体として優れていることが証明された。

【0116】

<耐熱性試験>

30

実施例3で得られたCeAg-La10を、O₂10%/N₂バランス雰囲気において800℃で5時間維持した。このような800℃耐久試験後においても、CeAg-La10における空隙細孔の分布が維持されており、固体粒子高接触体としての機能が維持されていることが確認された。

【0117】

<DPFを用いた試験1>

(i)テストピースの調製

テストピースサイズ(35ml)のDPF(コージェライト製、気孔率65%、平均細孔径30μm)に、実施例3で得られたCeAg-La10を、以下のコート方法でDPFに被覆せしめた。

40

【0118】

すなわち、逆沈殿、凝集処理後の沈殿(凝集体)を遠心分離により回収し、水を加えることによって15質量%濃度のスラリーを得た。次いで、そのスラリーをDPFの細孔内に入り込むように接触させた。その状態で吸引したのち大気中500℃で1時間の焼成を施しながら、担持量(被覆量)が130g/Lとなるまで繰り返して、CeAg-La10をDPFに被覆した固体粒子高接触体基材(テストピース)を得た。この方法のメリットは、焼成時に沈殿自身が焼結してバインダーの役割を果たすため、スート酸化に有効な成分のみからなる被覆を形成することができる。なお、このコート方法では超音波をかけずに接触させたが、超音波をかけながら行ってもよい。

【0119】

50

(ii) 固体粒子高接触体基材の断面評価

得られた固体粒子高接触体基材を樹脂に埋め込み、断面を切り出した後にSEMにより断面観察を行った。得られた結果を図11に示す。図11に示した結果から明らかなとおり、得られた基材において細孔の閉塞はなく、基材の細孔内も含めて全体にわたり均一に固体粒子高接触体によりコートされていることが確認された。なお、図中、白く見える部分がCeAg-La触媒であり、グレーに見える部分がコージェライト基材である。

【0120】

さらに、上記のSEM写真をさらに拡大した写真を図12に示す。図12に示した結果から明らかなとおり、粒径が約 $0.1\mu\text{m}$ の凝集体が基材上に分布しており、そして基材の細孔内部全体にわたって、凝集体が二次凝集してさらに高次凝集体（集合体）を形成した構造を形成していることが確認された。また、図12に示す個々の丸い粒子を拡大すると、図10に示したTEM写真のように、一次粒子が凝集したものであることが確認できた。さらに、コート部分の細孔径分布を測定したところ、基材由来の細孔を除くと上記のCeAg-La10における結果と同様の結果であることが確認された。

【0121】

(iii) 固体粒子高接触体基材の酸化性能及び接触性評価

テストピースを用いて、ディーゼルエンジンの排気中において 200°C で約 2g/L のPMを堆積させ、その後 500°C 、 N_2 雰囲気を用いて15分間保持することにより未燃炭化水素成分を除去するようにした。そして、そのテストピースを用いて、流量 30L/min 、 $\text{O}_2\ 10\%$ 雰囲気において、昇温速度 20°C/分 で昇温させた。このときの CO_2 ピークによりスート酸化性能を比較した。得られた結果を図13に示す。また、前記 800°C 耐久試験後のCeAg-La10についても同様に評価した。さらに、比較のため、CeAg-La10を被覆していないDPFのみについても同様に評価した。

【0122】

図13に示した結果から明らかなとおり、触媒のない「DPF」では 700°C 付近にピークがあるのに対して、本発明の固体粒子高接触体を被覆したDPFにおいては大幅に酸化温度を低減できることが確認された。この結果は、固体粒子との良好な接触が触媒効果を発現する前提となることから、本発明の固体粒子高接触体によれば高接触性が実現できたことを示すものである。また、このような高接触性は 800°C 耐久試験後においても維持されていることが確認された。

【0123】

<DPFを用いた試験2>

気孔率 60% のDPFを用いた以外は上記のDPFを用いた試験1と同様にして、実施例3で得られたCeAg-La10を担持量（被覆量）がそれぞれ 42g/L 、 76g/L 、 104g/L 、 134g/L となるようにDPFに被覆せしめた。

【0124】

得られた固体粒子高接触体基材について実施例1と同様に細孔容積及び細孔径分布を測定した。得られた結果を図14及び図15（図15は累積容積分布）に示す。図14において、 $0.1\sim 0.3\mu\text{m}$ 付近のピークは固体粒子高接触体の空隙細孔に相当し、 $10\sim 30\mu\text{m}$ 付近のピークは基材の細孔に相当する。図14及び図15に示した結果から、固体粒子高接触体基材が有する全細孔において固体粒子高接触体中の空隙細孔が占める割合が $1\sim 50$ 容量%の範囲内となっており、被覆量が多いほどその割合が大きいことが確認された（ 42g/L で 6.9% 、 76g/L で 10.3% 、 104g/L で 16.6% 、 134g/L で 19.73% ）。

【0125】

また、ディーゼルエンジンの排気中において 200°C で約 1g/L のPMを堆積させるようにした以外は上記のDPFを用いた試験1と同様にして、得られた固体粒子高接触体基材の酸化性能及び接触性を評価した。得られた結果を図16に示す。図16に示した結果から明らかなとおり、被覆量が多いほど 600°C 付近のピークが減少して 300°C 付近のピークが増大していることから、固体粒子高接触体中の空隙細孔が占める割合が大きい

ほど接触性が高くなっていることが確認された。

【0126】

(実施例4)

高比表面積 CeO_2 に、以下の方法により Ag を担持させて、 Ce と Ag の合計量に対する Ag の含有率 (mol %) が 15 mol % となっている $\text{CeO}_2 - \text{Ag}$ 担持物「 $\text{Ag} (15) / \text{CeO}_2 - 1$ 」(固体粒子高接触体)を得た。

【0127】

< Ag の担持方法 >

AgNO_3 と高比表面積 CeO_2 とのモル比が 15 : 85 となるように秤量し、両者の混合物に水を加えて AgNO_3 を溶解させた。次いで、得られた分散液をスターラーで加熱攪拌し、蒸発乾固させ、さらに大気中 500℃ で 5 時間焼成して $\text{CeO}_2 - \text{Ag}$ 担持物を得た。

【0128】

得られた $\text{Ag} (15) / \text{CeO}_2 - 1$ について表面状態を SEM により観察した。得られた結果を図 17 に示す。図 17 に示した結果から明らかとなり、 Ag が担持されているが粗大な Ag 粒子はごくわずかであるため観察されず、反射電子像の撮影を行うと Ag がごく薄く CeO_2 表面に均一に担持されていることが確認された。この結果から、 Ag が薄く担持された CeO_2 微粒子が凝集体を形成しており、その凝集体がさらに高次凝集体(集合体)を形成していることが確認された。

【0129】

また、得られた $\text{Ag} (15) / \text{CeO}_2 - 1$ について実施例 1 と同様に細孔容積及び細孔径分布を測定した。得られた結果を図 18 及び図 19 (図 19 は累積容積分布)に示す。その結果、全細孔の容積は 0.16 cc/g、0.01 ~ 1.0 μm の細孔径を有する細孔の容積は 0.11 cc/g であった。また、凝集体により形成される空隙細孔の範囲は 0.02 ~ 0.2 μm であり、その平均空隙細孔径は 0.1 μm であった。したがって、図 19 に示した結果から、平均空隙細孔径 $\pm 50\%$ の範囲である 0.05 ~ 0.15 μm の細孔径を有する空隙細孔の容積が、前記空隙細孔の全容積の 71% を占めていることが確認された。さらに、0.05 ~ 0.5 μm の細孔径を有する細孔の容積が、全細孔の容積の 38% を占めていることも確認された。なお、XRD により測定した一次粒子径は CeO_2 12 nm であり、したがって水銀ポロシメータ測定で 0.01 μm 付近にみられた空隙細孔は一次粒子によるものであることが確認された。

【0130】

さらに、得られた $\text{Ag} (15) / \text{CeO}_2 - 1$ を用いて実施例 1 と同様に試料 1 及び試料 2 を作製し、それらについて昇温時の CO_2 発生強度をそれぞれ測定した。得られた結果を図 20 に示す。なお、図中、試料 1 の結果は「1」、試料 2 の結果は「2」と示す。図 20 に示した結果から明らかとなり、本実施例の $\text{CeO}_2 - \text{Ag} 20$ によれば、「緩い混合法」であるにも拘らず試料 1 は、「強力な混合法」である試料 2 と同等の酸化性能を達成していることから、試料 1 においても試料 2 と同等の高い接触性が達成されていることが確認された。すなわち、試料 1 と試料 2 の化学的性質は完全に同一であることから、本発明にかかる形態(条件)を満たすものが固体粒子高接触体として優れていることが証明された。

【0131】

(比較例1)

本比較例においては、特開 2004-42021 号公報に開示されている調製法に従って $\text{CeO}_2 - \text{Ag}$ 組成物「 $\text{CeO}_2 - \text{Ag} 75 \text{ filter}$ 」を調製した。すなわち、 $\text{Ce} : \text{Ag} = 25 : 75$ のモル比となるように 0.1 M 溶液を調製し、セルロース材料(Whatman (登録商標) フィルタペーパー 540)に含浸した後、600℃ で 2 時間かけてセルロース材料を燃焼除去した。

【0132】

得られた $\text{CeO}_2 - \text{Ag} 75 \text{ filter}$ における CeO_2 粒子径は 20 nm、 Ag 粒子径は

70 nmであった。

【0133】

また、得られた $\text{CeO}_2\text{-Ag 75 filter}$ の表面状態をSEMにより観察した。得られた結果を図21に示す。図21に示した結果から明らかとなり、 $\text{CeO}_2\text{-Ag 75 filter}$ においては凝集体の制御がなされておらず、それに伴い空隙細孔の大きさも制御されていないことが確認された。

【0134】

また、得られた $\text{CeO}_2\text{-Ag 75 filter}$ について実施例1と同様に細孔容積及び細孔径分布を測定した。得られた結果を図22及び図23（図23は累積容積分布）に示す。その結果、全細孔の容積は 0.05 cc/g 、 $0.01\sim 1.0\text{ }\mu\text{m}$ の細孔径を有する細孔の容積は 0.00 cc/g であった。そして、水銀ポロシメータによる測定において、 CeO_2 の一次粒子に対応する細孔はみられたものの、凝集体の凝集によるとみられる空隙細孔は有していないことから、 $\text{CeO}_2\text{-Ag 75 filter}$ が明らかに本発明の固体粒子高接触体に該当しないことが確認された。

【0135】

さらに、得られた $\text{CeO}_2\text{-Ag 75 filter}$ を用いて実施例1と同様にして試料1及び試料2を作製し、それらについて昇温時の CO_2 発生強度をそれぞれ測定した。得られた結果を図24に示す。なお、図中、試料1の結果は「1」、試料2の結果は「2」と示す。図24に示した結果から明らかとなり、凝集制御がなされていない本比較例の $\text{CeO}_2\text{-Ag 75 filter}$ によれば、化学的性質は完全に同一であるにも拘らず、「緩い混合法」である試料1と「強力な混合法」である試料2とでは酸化性能に大きな違いがあり、したがって試料1の接触性は試料2の接触性より大きく劣ることが確認された。

【0136】

（比較例2～5）

本比較例においては、高比表面積 CeO_2 に代えて以下の $\text{CeO}_2\text{-2}\sim\text{CeO}_2\text{-5}$ を用いたこと以外は実施例4と同様にしてAgを担持させて、CeとAgの合計量に対するAgの含有率（mol%）が20mol%（比較例2）又は15mol%（比較例3～5）となっている $\text{CeO}_2\text{-Ag}$ 担持物「 $\text{Ag (20) / CeO}_2\text{-2}$ （比較例2）」、「 $\text{Ag (15) / CeO}_2\text{-3}$ （比較例3）」、「 $\text{Ag (15) / CeO}_2\text{-4}$ （比較例4）」、「 $\text{Ag (15) / CeO}_2\text{-5}$ （比較例5）」を得た。

< $\text{CeO}_2\text{-2}$ >

以下のようにして沈殿法により得た CeO_2 である。すなわち、 NH_3 水に硝酸セリウム溶液を滴下し、得られた沈殿を遠心分離により回収し、大気中500℃で5時間焼成して CeO_2 を得た。

< $\text{CeO}_2\text{-3}$ >

以下のようにして特開平6-72711号公報に記載されている方法に準拠した加水分解法により得た CeO_2 である。すなわち、水を加熱還流させているところに硝酸アンモニウムセリウム溶液を滴下し、得られた沈殿をろ過により回収し、エタノールで洗浄したものを大気中500℃で5時間焼成して CeO_2 を得た。

< $\text{CeO}_2\text{-4}$ >

和光純薬社製、商品名：034-01885特級。

< $\text{CeO}_2\text{-5}$ >

高純度化学社製、商品名：3N CEO 03PP。

【0137】

これらの $\text{CeO}_2\text{-Ag}$ 担持物についてSEM観察を実施したところ、いずれの $\text{CeO}_2\text{-Ag}$ 担持物においても凝集体の制御がなされておらず、それに伴い空隙細孔の大きさも制御されていないことが確認された。また、これらの $\text{CeO}_2\text{-Ag}$ 担持物について実施例1と同様に細孔容積及び細孔径分布を測定した結果、いずれの $\text{CeO}_2\text{-Ag}$ 担持物も明らかに本発明の固体粒子高接触体に該当しないことが確認された。

【0138】

さらに、これらの $\text{CeO}_2\text{-Ag}$ 担持物を用いて実施例1と同様にして試料1及び試料2を作製し、それらについて昇温時の CO_2 発生強度をそれぞれ測定した。得られた結果を図25～図28に示す。なお、図中、試料1の結果は「1」、試料2の結果は「2」と示す。図25～図28に示した結果から明らかとなり、凝集制御がなされていない本比較例の $\text{CeO}_2\text{-Ag}$ 担持物によれば、化学的性質は完全に同一であるにも拘らず、「緩い混合法」である試料1と「強力な混合法」である試料2とでは酸化性能に大きな違いがあり、したがって試料1の接触性は試料2の接触性より大きく劣ることが確認された。

[0139]

(実施例5)

Ceと添加成分の合計量に対する添加成分(La)の含有率(mol%)がLa10mol%となるようにCe、Ag及び添加成分を含有する硝酸塩溶液を調製するようにして、以下のようにして $\text{CeO}_2\text{-Ag-La}$ 凝集体前駆体を得た。すなわち、先ず、50.46gの $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ と5.59gの $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ と29.62gの AgNO_3 とを120mLの水で溶解せしめた溶液を調製し、次に、25%アンモニア水38.21gを水100gに希釈したアンモニア水を調製した。そして、上記アンモニア水を攪拌しているところに前述のようにして調製した溶液を投入し(逆沈殿)、10分間攪拌を継続した後、水の存在下、閉鎖系において2気圧の条件下にて120℃に加熱して2時間の凝集処理を行った。

[0140]

次に、得られた沈殿物(凝集体前駆体)を遠心分離により分離した後、凝集体前駆体を水150mLで分散させた後、攪拌しながら硝酸(和光純薬社製、比重:1.40、品番:147-01346)14mLを加え、15℃で30分間攪拌を継続することによりAgの溶出処理(酸処理)を行った。なお、本実施例におけるAgの溶出処理の停止操作は、溶出したAgが完全にアンミン錯体となるまで濃度25%の NH_3 水を $\text{pH}=11$ となるまで加えることにより行った。

[0141]

このようにして酸処理を施した凝集体前駆体を再び遠心分離により分離した後、大気中500℃で5時間焼成を行うことにより、 $\text{CeO}_2\text{-Ag}$ -添加成分組成物「 CeAg-La10 」(固体粒子高接触体)を得た。

【0142】

得られた CeAg-La10 について実施例1と同様にAg含有率を評価したところ、 Ce+Ag 基準で38mol%であった。また、得られた CeAg-La10 における CeO_2 粒子径は13nm、Ag粒子径は40nmであった。

【0143】

また、得られた CeAg-La10 について実施例1と同様に細孔容積及び細孔径分布を測定した。得られた結果を図29及び図30(図30は累積容積分布)に示す。その結果、全細孔の容積は0.09cc/g、0.01~1.0μmの細孔径を有する細孔の容積は0.075cc/gであった。また、凝集体により形成される空隙細孔の範囲は0.01~0.035μmであり、その平均空隙細孔径は0.028μmであった。したがって、図30に示した結果から、平均空隙細孔径±50%の範囲である0.014~0.042μmの細孔径を有する空隙細孔の容積が、前記空隙細孔の全容積の81%を占めていることが確認された。さらに、0.01~0.5μmの細孔径を有する細孔の容積が、全細孔の容積の83%を占めていることも確認された。

【0144】

さらに、得られた CeAg-La10 をTEMにより観察した。得られた結果を図31に示す。図31において、矢印1で示すような大きな粒子はAgの周囲を CeO_2 が覆った凝集体であり、矢印2で示すような小さな粒子は CeO_2 凝集体(粒子径:約30nm)に対応する。空隙細孔径は小さな粒子の大きさに対応することから、空隙細孔は主に CeO_2 粒子の凝集体同士により形成されている。XRDにより測定した CeO_2 の平均粒子径は13nmであることから、空隙細孔は2次粒子(凝集体)によるものであることが

確認された。

【0145】

さらに、得られたCeAg-La10を用いて実施例1と同様にして試料1及び試料2を作製し、それらについて昇温時のCO₂発生強度をそれぞれ測定した。得られた結果を図32に示す。なお、図中、試料1の結果は「1」、試料2の結果は「2」と示す。図32に示した結果から明らかなとおり、本実施例のCeAg-La10においても、「緩い混合法」である試料1は「強力な混合法」である試料2と同等の酸化性能を達成していることから、試料1においても試料2と同等の高い接触性が達成されていることが確認された。

【0146】

10

(実施例6)

酸処理における硝酸の添加量を30mlとし、攪拌条件を15℃で12時間とした以外は実施例5と同様にして、CeO₂-Ag-添加成分組成物「CeAg-La10」（固体粒子高接触体）を得た。

【0147】

得られたCeAg-La10について実施例1と同様にAg含有率を評価したところ、Ce+Ag基準で16mol%であった。また、得られたCeAg-La10におけるCeO₂粒子径は12nm、Ag粒子径は28nmであった。

【0148】

また、得られたCeAg-La10について実施例1と同様に細孔容積及び細孔径分布を測定した。得られた結果を図33及び図34（図34は累積容積分布）に示す。その結果、全細孔の容積は0.12cc/g、0.01~1.0μmの細孔径を有する細孔の容積は0.10cc/gであった。また、凝集体により形成される空隙細孔の範囲は0.01~0.04μmであり、その平均空隙細孔径は0.035μmであった。したがって、図34に示した結果から、平均空隙細孔径±50%の範囲である0.018~0.053μmの細孔径を有する空隙細孔の容積が、前記空隙細孔の全容積の80%を占めていることが確認された。さらに、0.01~0.5μmの細孔径を有する細孔の容積が、全細孔の容積の85%を占めていることも確認された。

20

【0149】

さらに、得られたCeAg-La10を高分解能でTEMにより観察した。得られた結果を図35及び図36に示す。図35に示す測定点（1~7）においてエネルギー分散型X線分光法によりスペクトルを求め、含有される成分（Ce及びAg）についてのカウント数を求めて各測定点における元素組成を算出した。Agの含有量は、1:14.15mol%、2:16.52mol%、3:7.93mol%、4:11.73mol%、5:14.51mol%、6:13.58mol%、7:13.04mol%であった。TEMによってCeO₂部分にAg粒子を確認できないにもかかわらず、その部分にもAgが含まれていたことから、CeO₂上にAg超微粒子が存在することが確認された。また、図36において丸で囲ったような小さな粒子は、空隙細孔を形成するCeO₂凝集体（粒子径：約30nm）に対応する。

30

【0150】

40

さらに、得られたCeAg-La10を用いて実施例1と同様にして試料1及び試料2を作製し、それらについて昇温時のCO₂発生強度をそれぞれ測定した。得られた結果を図37に示す。なお、図中、試料1の結果は「1」、試料2の結果は「2」と示す。図37に示した結果から明らかなとおり、本実施例のCeAg-La10においても、「緩い混合法」である試料1は「強力な混合法」である試料2と同等の酸化性能を達成していることから、試料1においても試料2と同等の高い接触性が達成されていることが確認された。

【0151】

(実施例7)

50.46gのCe(NO₃)₃・6H₂Oと5.59gのLa(NO₃)₃と29.

50

62 gの AgNO_3 とを1500 mLの水で溶解せしめた溶液と、25%アンモニア水38.21 gを水1500 gに希釈したアンモニア水とを用いた以外は実施例3と同様にして、 CeO_2 -Ag-添加成分組成物「CeAg-La10」（固体粒子高接触体）を得た。

【0152】

得られたCeAg-La10について実施例1と同様にAg含有率を評価したところ、Ce+Ag基準で48.2mol%であった。また、得られたCeAg-La10における CeO_2 粒子径は11 nm、Ag粒子径は25 nmであった。

【0153】

また、得られたCeAg-La10について実施例1と同様に細孔容積及び細孔径分布を測定した。得られた結果を図38及び図39（図39は累積容積分布）に示す。その結果、全細孔の容積は0.15 cc/g、0.01~1.0 μm の細孔径を有する細孔の容積は0.14 cc/gであった。また、凝集体により形成される空隙細孔の範囲は0.01~0.05 μm であり、その平均空隙細孔径は0.037 μm であった。したがって、図39に示した結果から、平均空隙細孔径 $\pm 50\%$ の範囲である0.019~0.056 μm の細孔径を有する空隙細孔の容積が、前記空隙細孔の全容積の88%を占めていることが確認された。さらに、0.01~0.5 μm の細孔径を有する細孔の容積が、全細孔の容積の93%を占めていることも確認された。

【0154】

さらに、得られたCeAg-La10を用いて実施例1と同様に試料1及び試料2を作製し、それらについて昇温時の CO_2 発生強度をそれぞれ測定した。得られた結果を図40に示す。なお、図中、試料1の結果は「1」、試料2の結果は「2」と示す。図40に示した結果から明らかとなり、本実施例のCeAg-La10においても、「緩い混合法」である試料1は「強力な混合法」である試料2と同等の酸化性能を達成していることから、試料1においても試料2と同等の高い接触性が達成されていることが確認された。

【0155】

（実施例8）

50.49 gの $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ と12.59 gの $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ と8.47 gの AgNO_3 とを120 mLの水で溶解せしめた溶液と、25%アンモニア水12.0 gを水100 gに希釈したアンモニア水とを用い、混合後の攪拌時間を1分間、凝集処理時間を30分間とした以外は実施例3と同様にして、 CeO_2 -Ag-添加成分組成物「CeAg-La20」（固体粒子高接触体）を得た。

【0156】

得られたCeAg-La20について実施例1と同様にAg含有率を評価したところ、Ce+Ag基準で48.2mol%であった。また、得られたCeAg-La20における CeO_2 粒子径は13 nm、Ag粒子径は25 nmであった。

【0157】

また、得られたCeAg-La20について実施例1と同様に細孔容積及び細孔径分布を測定した。得られた結果を図41及び図42（図42は累積容積分布）に示す。その結果、全細孔の容積は0.12 cc/g、0.01~1.0 μm の細孔径を有する細孔の容積は0.11 cc/gであった。また、凝集体により形成される空隙細孔の範囲は0.01~0.05 μm であり、その平均空隙細孔径は0.034 μm であった。したがって、図42に示した結果から、平均空隙細孔径 $\pm 50\%$ の範囲である0.017~0.051 μm の細孔径を有する空隙細孔の容積が、前記空隙細孔の全容積の88%を占めていることが確認された。さらに、0.01~0.5 μm の細孔径を有する細孔の容積が、全細孔の容積の90%を占めていることも確認された。

【0158】

さらに、得られたCeAg-La20を用いて実施例1と同様に試料1及び試料2を作製し、それらについて昇温時の CO_2 発生強度をそれぞれ測定した。得られた結果を

図43に示す。なお、図中、試料1の結果は「1」、試料2の結果は「2」と示す。図43に示した結果から明らかなとおり、本実施例のCeAg-La2O3においても、「緩い混合法」である試料1は「強力な混合法」である試料2と同等の酸化性能を達成していることから、試料1においても試料2と同等の高い接触性が達成されていることが確認された。

【産業上の利用可能性】

【0159】

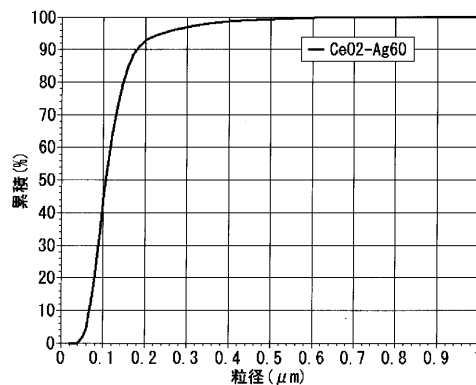
以上説明したように、本発明によれば、スート等の炭素含有成分や粒子径が小さいPMを含む広範な固体粒子を効率良く捕捉することができ、酸化触媒等として非常に有用な固体粒子高接触体及びそれを用いた固体粒子高接触体基材を提供することが可能となる。さらに、本発明によれば、そのような固体粒子高接触体、並びにその固体粒子高接触体を用いた固体粒子高接触体基材を効率良く且つ確実に得ることが可能となる。

【0160】

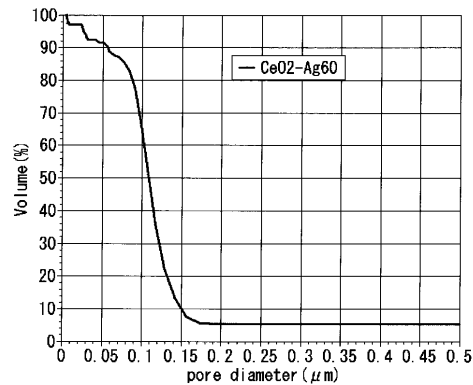
したがって、本発明は、排気ガス中のPM成分の除去手段、碍子等における炭素分付着による絶縁破壊の防止手段、改質触媒におけるコーキングの防止手段、エチレンからエチレンエポキシへの部分酸化といった炭化水素の部分酸化、等に応用できる酸化触媒等として有用な固体粒子高接触体に関する技術として非常に有用である。

10

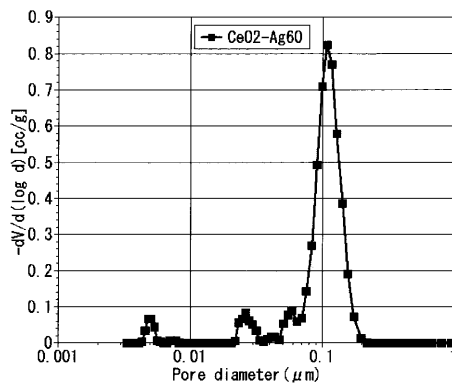
【図3】



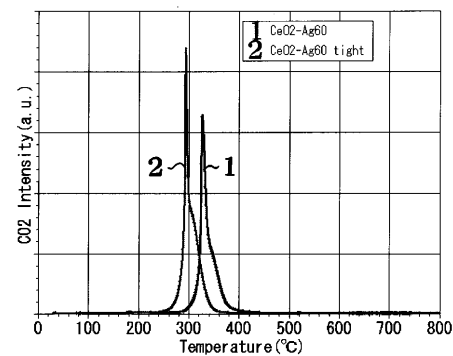
【図5】



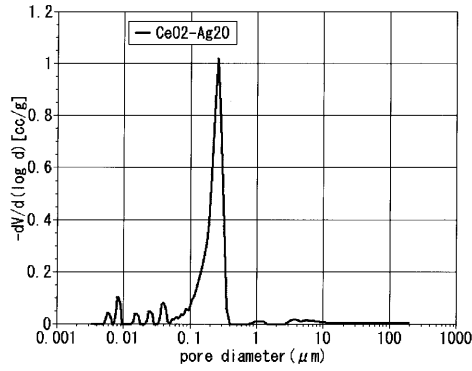
【図4】



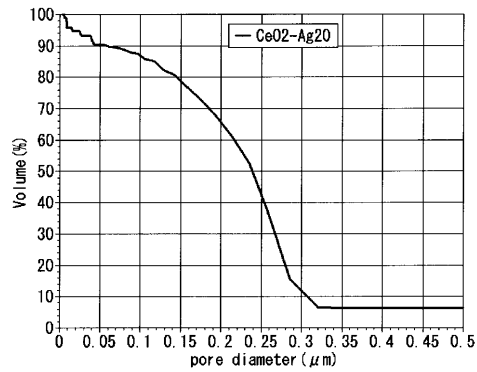
【図6】



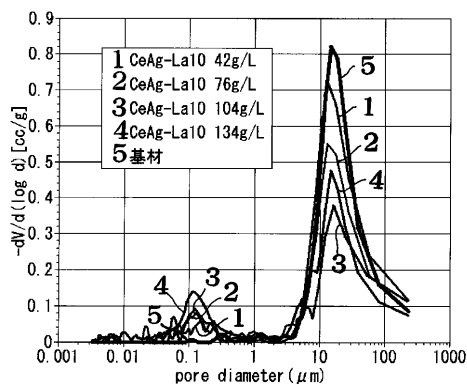
【図 7】



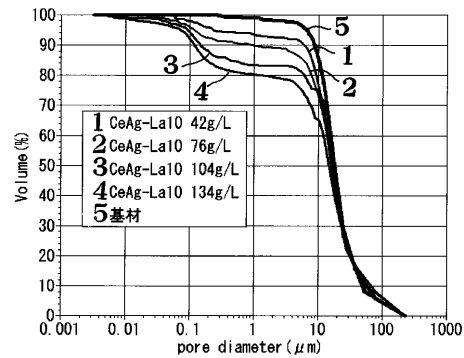
【図 8】



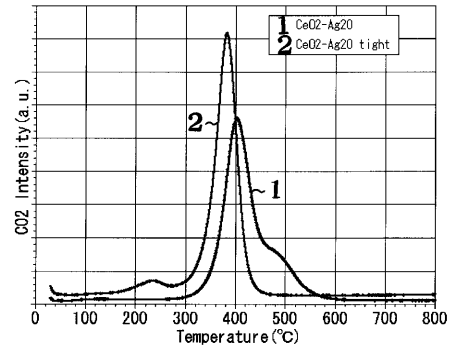
【図 14】



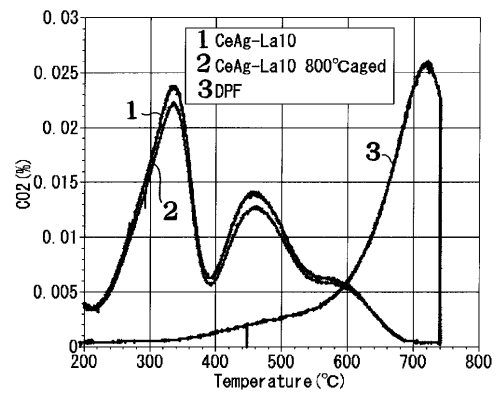
【図 15】



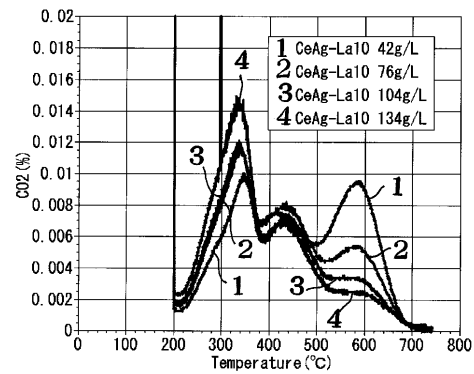
【図 9】



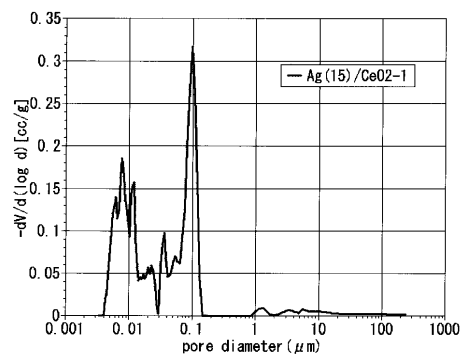
【図 13】



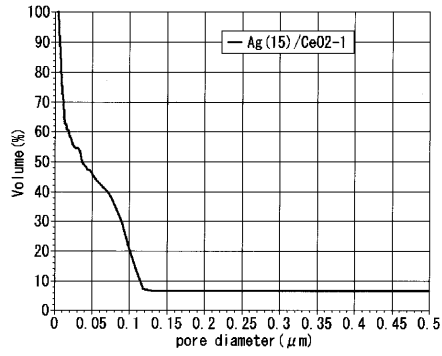
【図 16】



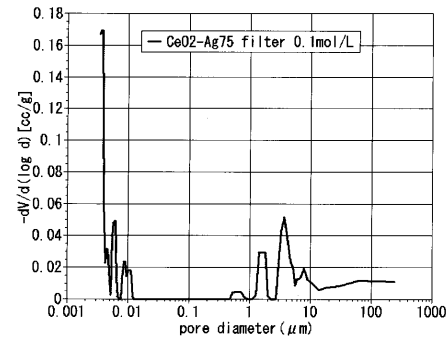
【図 18】



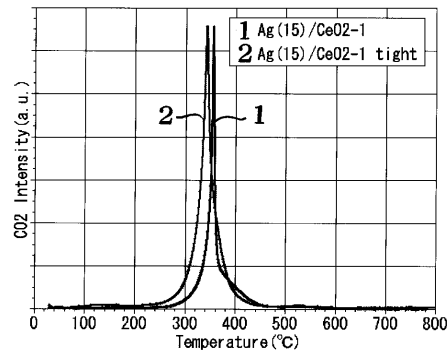
【図 19】



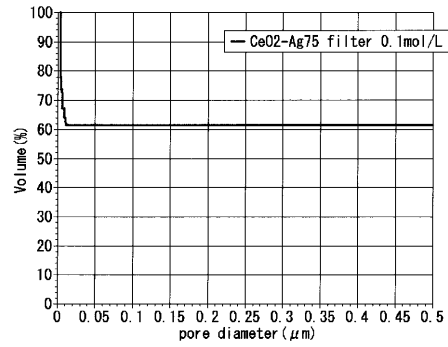
【図 22】



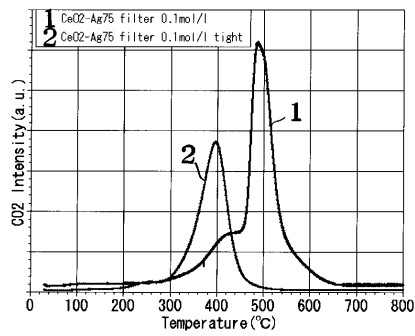
【図 20】



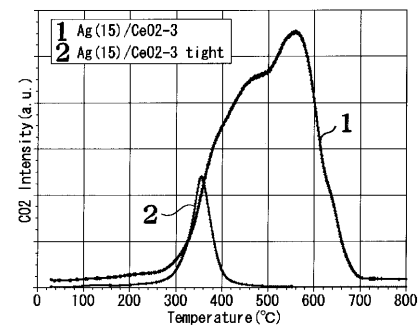
【図 23】



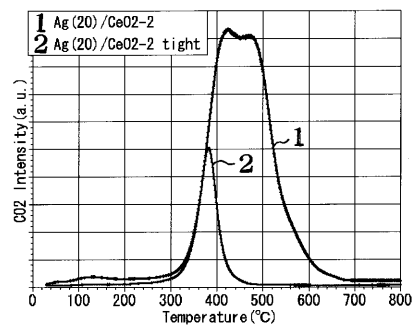
【図 24】



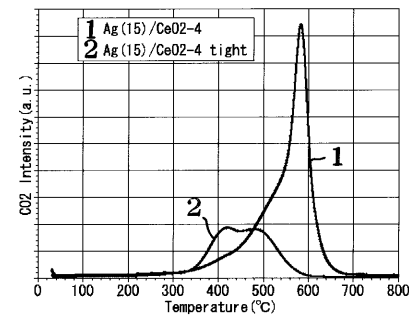
【図 26】



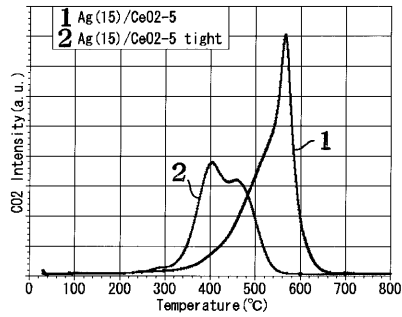
【図 25】



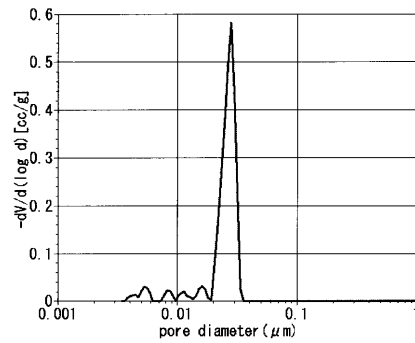
【図 27】



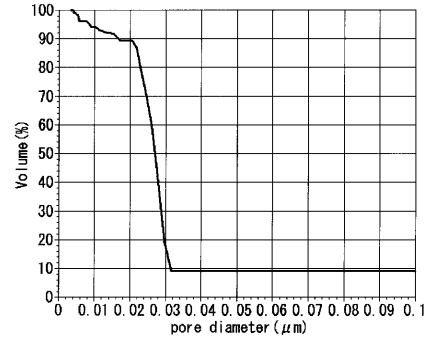
【図 28】



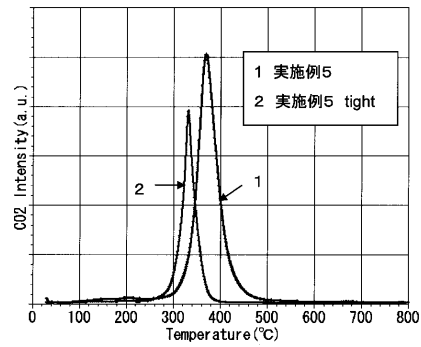
【図 29】



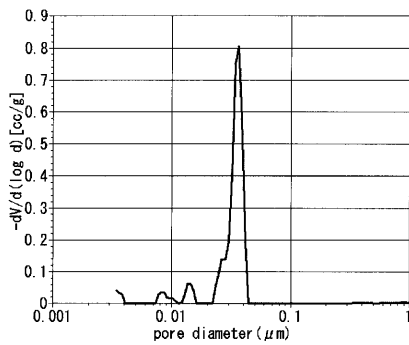
【図 30】



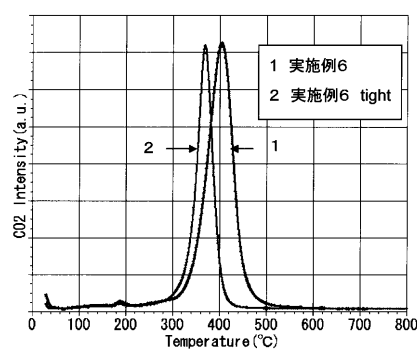
【図 32】



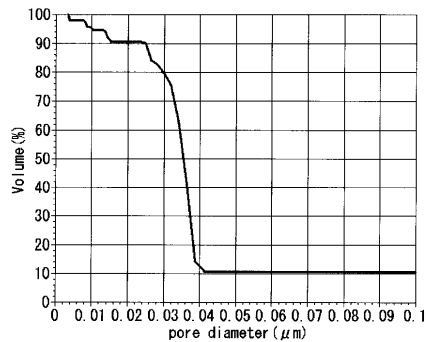
【図 33】



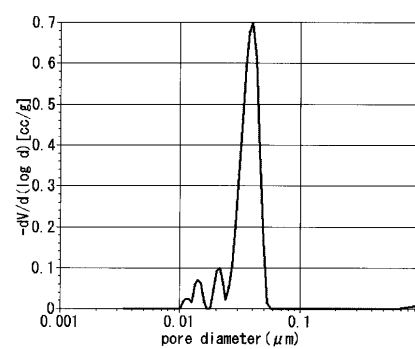
【図 37】



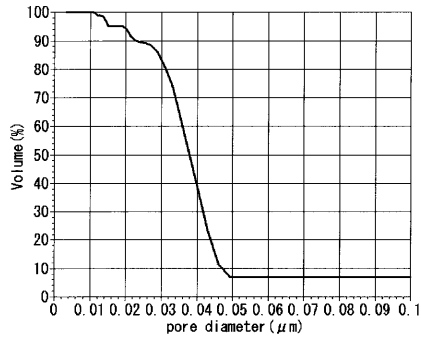
【図 34】



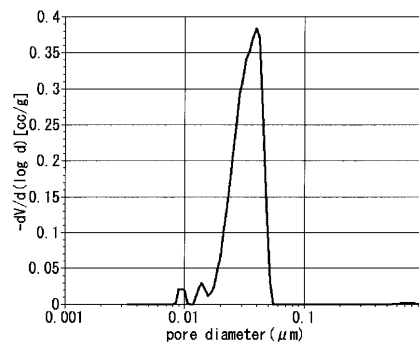
【図 38】



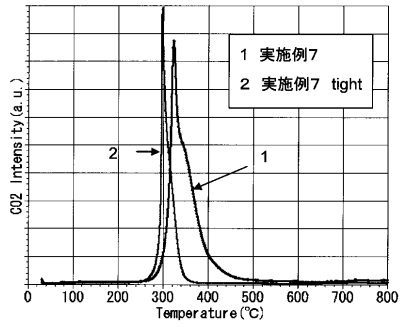
【図 3 9】



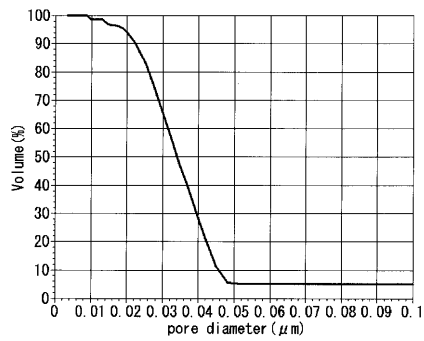
【図 4 1】



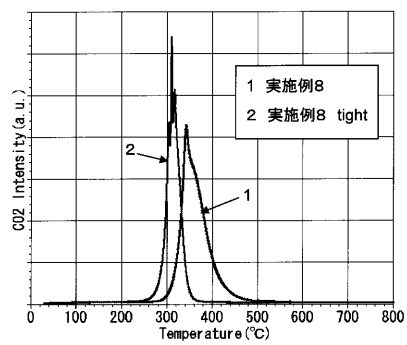
【図 4 0】



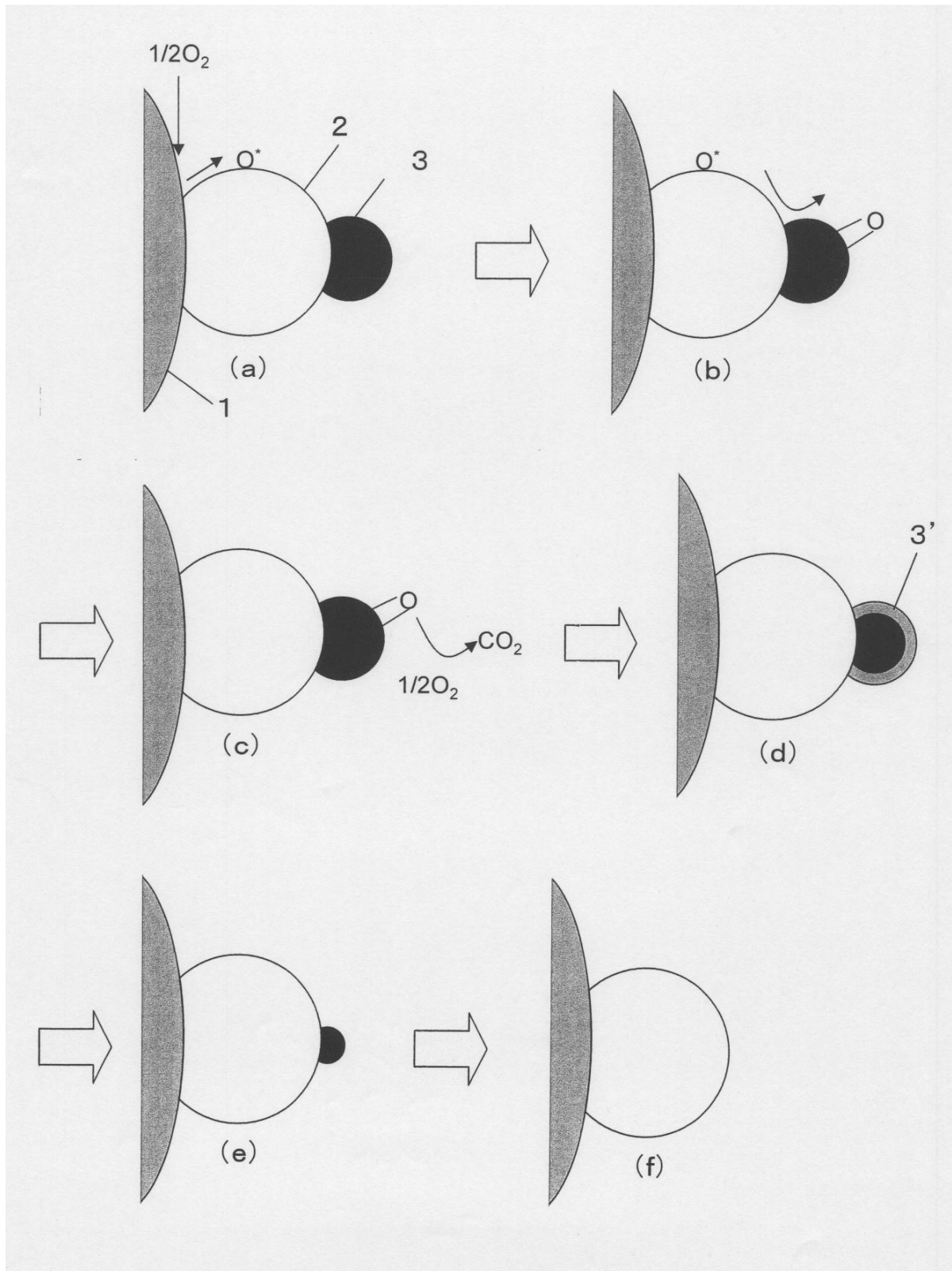
【図 4 2】



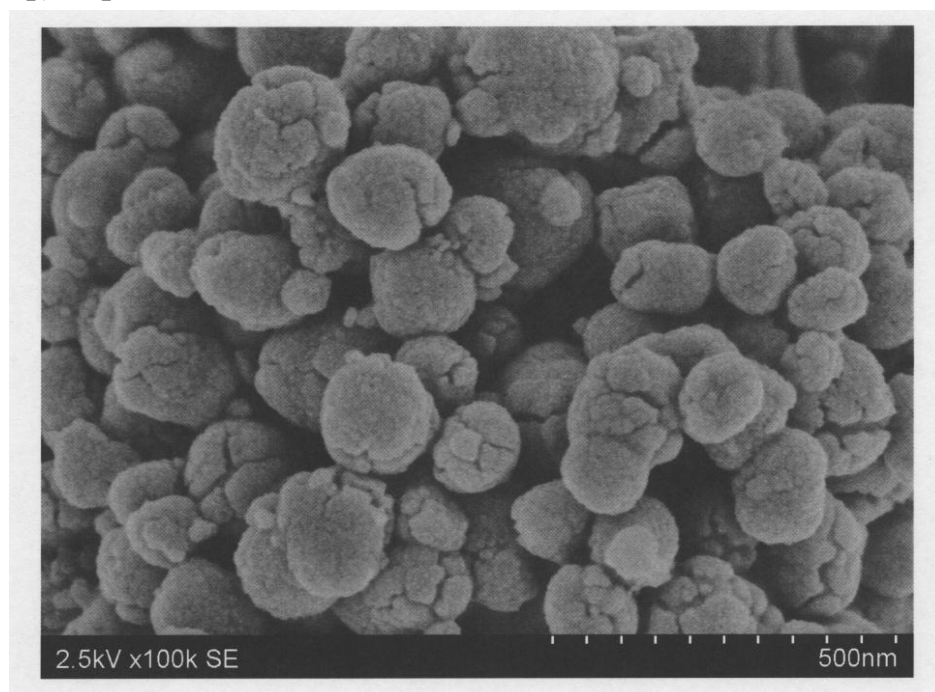
【図 4 3】



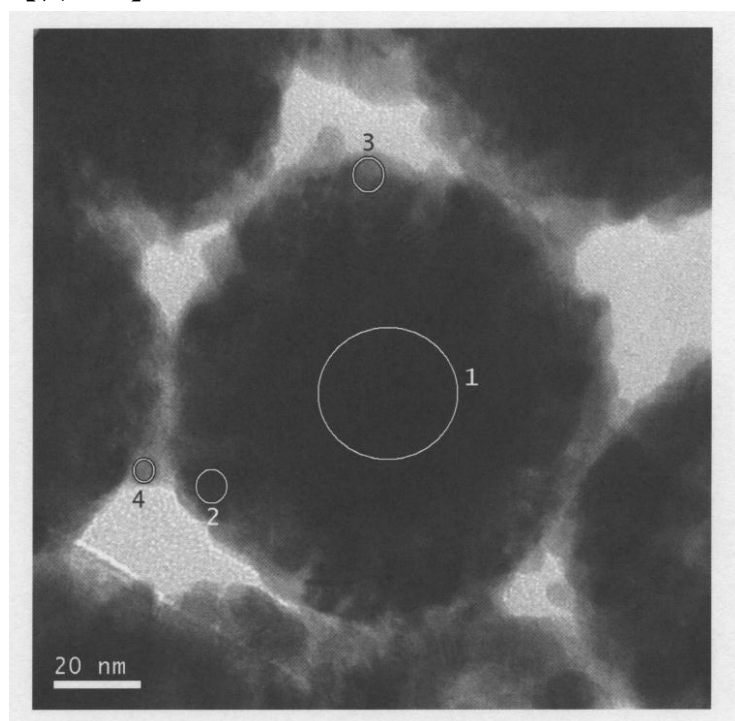
【図 1】



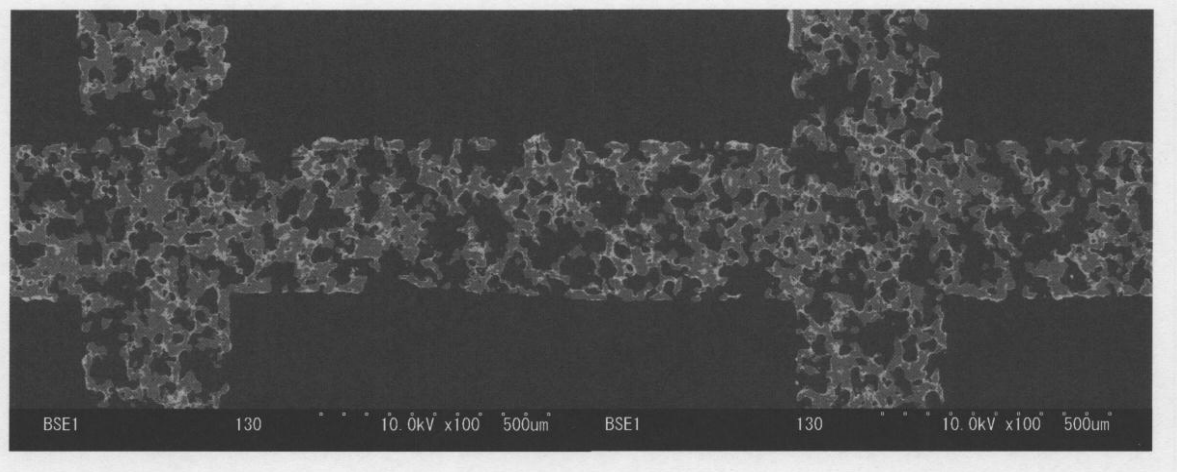
【図 2】



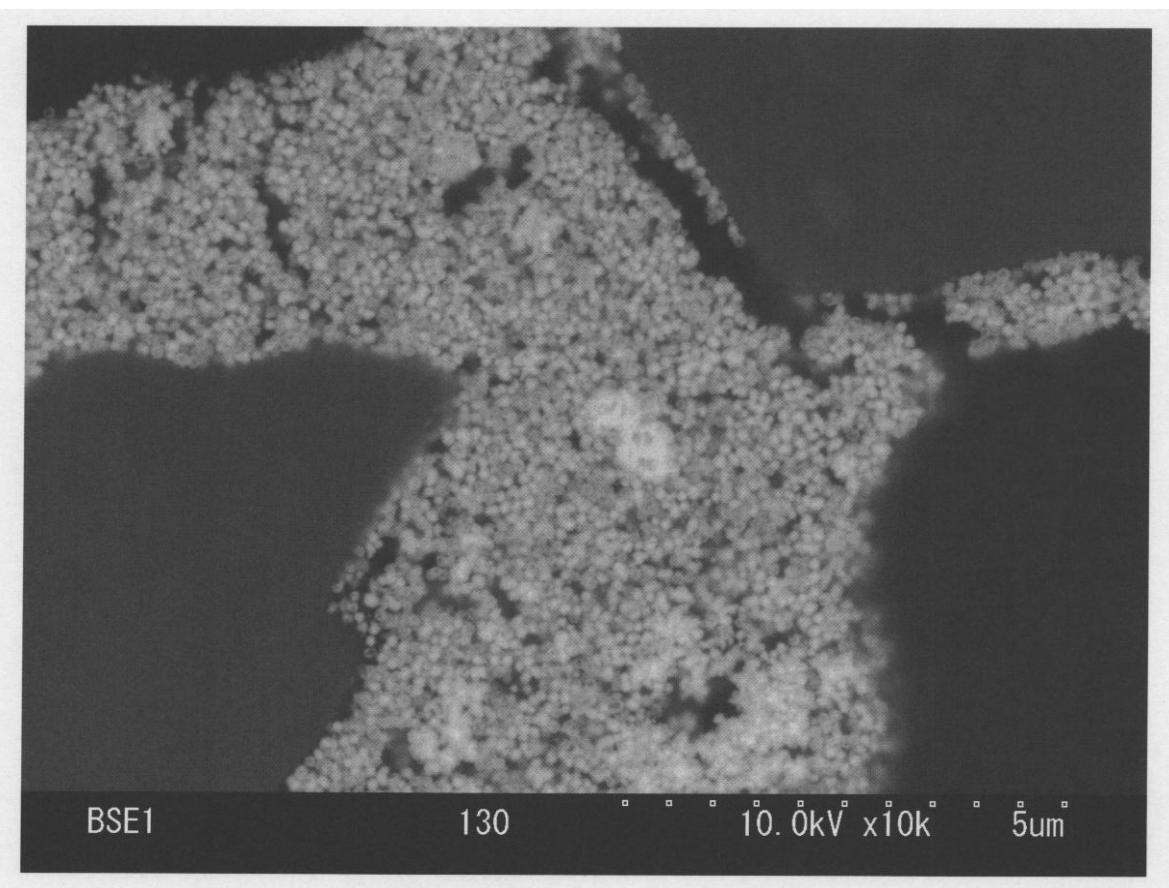
【図 10】



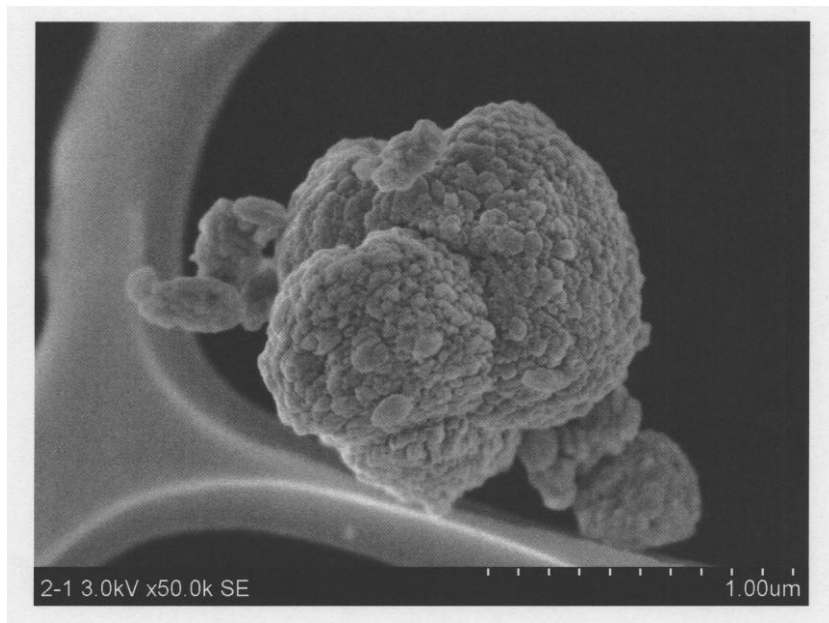
【図 1 1】



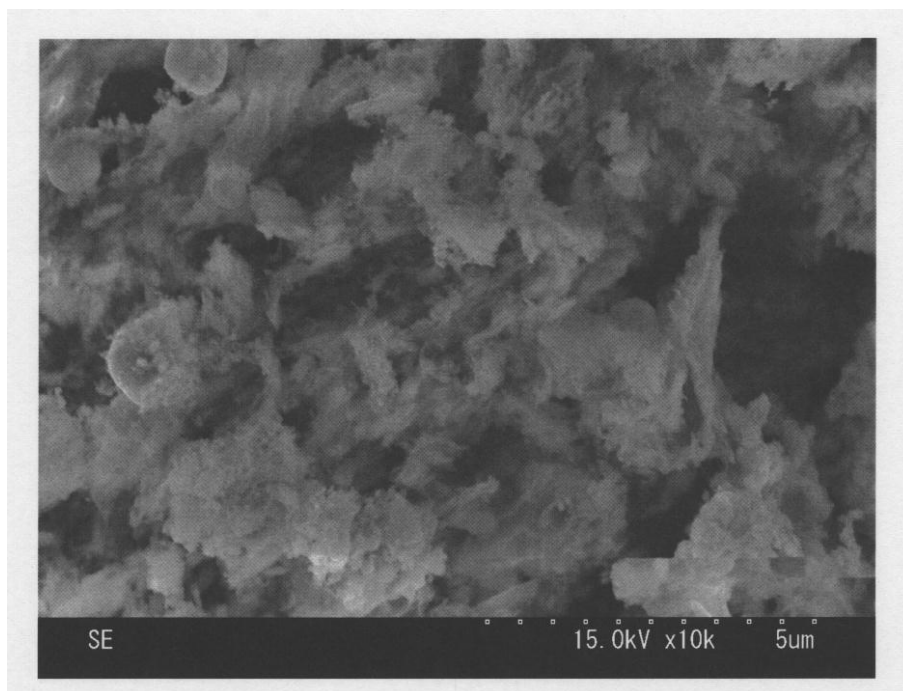
【図 1 2】



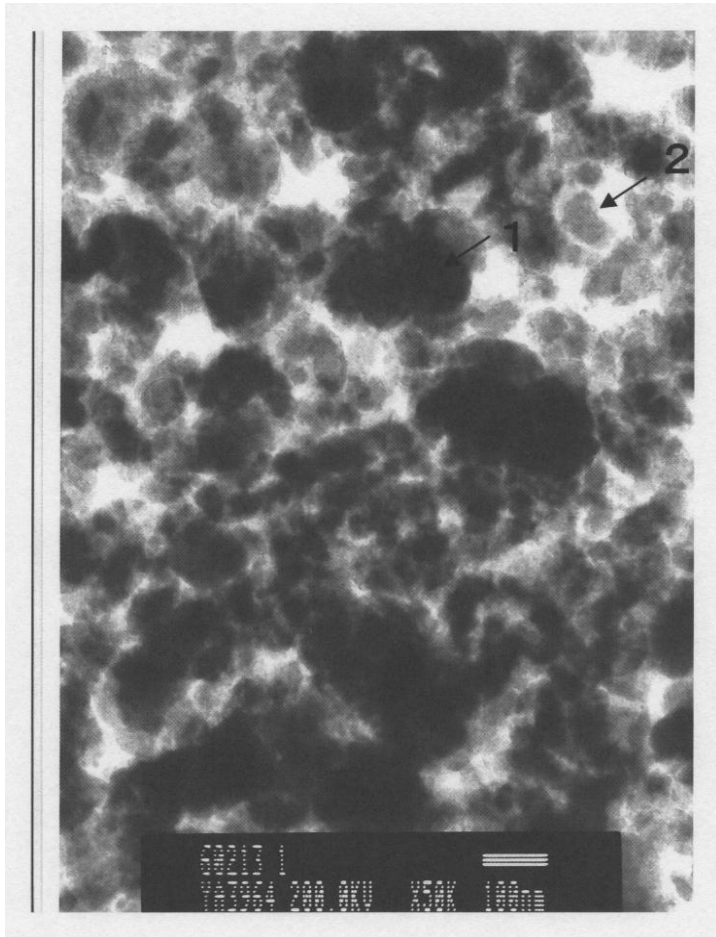
【図 17】



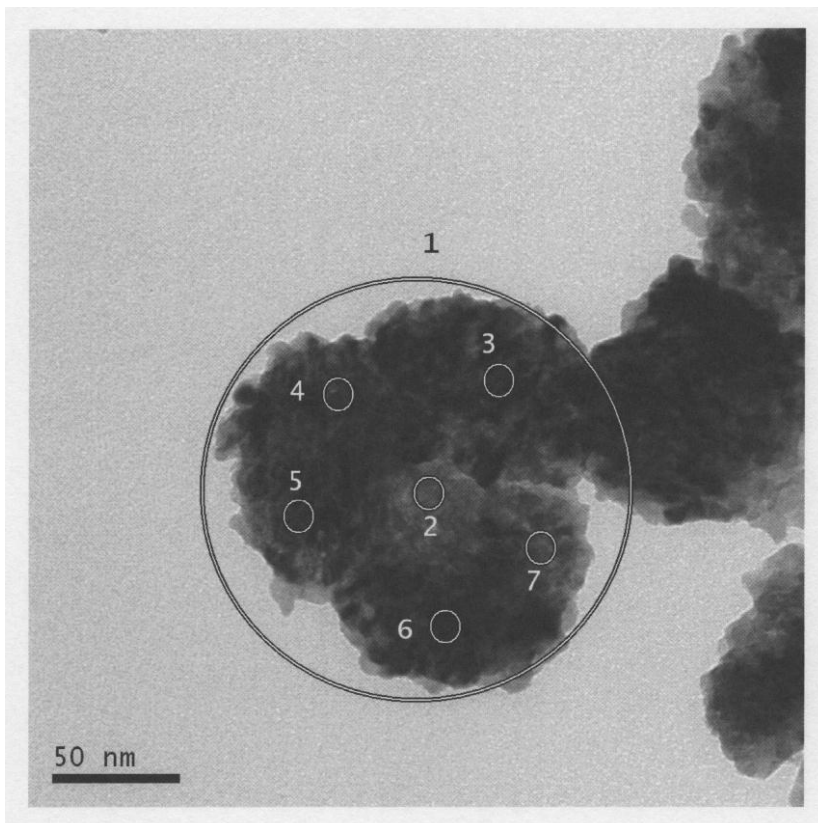
【図 21】



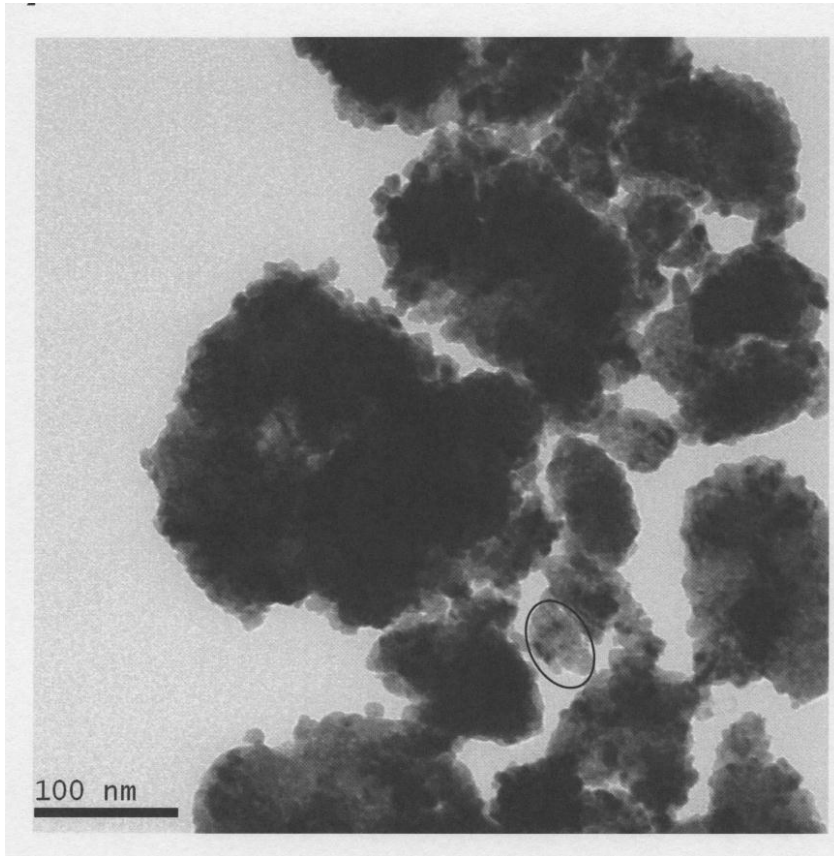
【図 3 1】



【図 3 5】



【図 36】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
B 0 1 D 53/94 (2006.01) B 0 1 D 53/36 1 0 4 B
F 0 1 N 3/023 (2006.01) F 0 1 N 3/02 3 2 1 A
F 0 1 N 3/035 (2006.01)

審査官 田澤 俊樹

(56)参考文献 特開 2 0 0 4－3 4 5 8 9 0 (J P, A)
特開平 1 0－2 0 2 1 0 2 (J P, A)
特開 2 0 0 4－0 8 2 0 9 1 (J P, A)
特開 2 0 0 5－1 2 5 2 8 2 (J P, A)
特開 2 0 0 4－0 4 2 0 2 1 (J P, A)
特開 2 0 0 6－0 0 7 1 4 8 (J P, A)
特開平 0 6－0 7 2 7 1 1 (J P, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., D B名)
B01J 21/00-38/74
B01D 53/86,53/94
F01N 3/00-3/38