

(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
2023年2月9日(09.02.2023)



(10) 国際公開番号

WO 2023/013207 A1

(51) 国際特許分類:

B01D 39/14 (2006.01) *B01J 35/08* (2006.01)
B01D 39/20 (2006.01) *C04B 38/00* (2006.01)
B01D 46/00 (2022.01) *F01N 3/022* (2006.01)
B01D 53/94 (2006.01) *F01N 3/035* (2006.01)
B01J 23/10 (2006.01) *F01N 3/10* (2006.01)
B01J 23/34 (2006.01) *F01N 3/28* (2006.01)
B01J 35/04 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2022/020938

(22) 国際出願日: 2022年5月20日(20.05.2022)

(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 2021-127462 2021年8月3日(03.08.2021) JP

(71) 出願人: 日本碍子株式会社(NGK INSULATORS, LTD.) [JP/JP]; 〒4678530 愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号 Aichi (JP).

(72) 発明者: 中島 拓哉 (NAKASHIMA, Takuya); 〒4678530 愛知県名古屋市瑞穂区須田町2

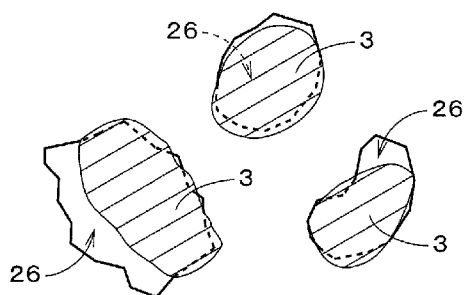
番56号 日本碍子株式会社内 Aichi (JP).
三浦 晃弘(MIURA, Akihiro); 〒4678530 愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号 日本碍子株式会社内 Aichi (JP).

(74) 代理人: 松阪 正弘, 外(MATSUSAKA, Masahiro et al.); 〒5420081 大阪府大阪市中央区南船場1丁目11番9号 長堀八千代ビル6階 松阪国際特許事務所 Osaka (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, 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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(54) Title: POROUS COMPOSITE

(54) 発明の名称: 多孔質複合体



(57) Abstract: This porous composite comprises a porous substrate and a porous trapping layer (3) that is provided to a trapping surface of the substrate. The trapping layer (3) includes particles that accumulate within pores of the trapping surface. When the trapping surface is seen in a planar view, the proportion of the area of a covered region that is covered by the trapping layer (3) accounts for 70% or less of the trapping surface, while the proportion of the area of a pore region (26) accounts for 15% or less of a non-covered region that is not covered by the trapping layer (3). With this configuration, it is possible to realize low pressure loss and high trapping efficiency.

(57) 要約: 多孔質複合体は、多孔質の基材と、基材の捕集面に設けられた多孔質の捕集層(3)とを備える。捕集層(3)が、捕集面の気孔内に堆積する粒子を含む。捕集面を平面視した場合に、捕集面のうち捕集層(3)により被覆されている被覆領域の面積の割合が70%以下であり、捕集層(3)により被覆されていない非被覆領域のうち気孔領域(26)の面積の割合が15%以下である。これにより、低い圧力損失、および、高い捕集効率を実現することができる。

(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))

明 細 書

発明の名称：多孔質複合体

技術分野

[0001] 本発明は、多孔質複合体に関する。

[関連出願の参照]

本願は、2021年8月3日に出願された日本国特許出願JP2021-127462からの優先権の利益を主張し、当該出願の全ての開示は、本願に組み込まれる。

背景技術

[0002] ディーゼルエンジンやガソリンエンジンを搭載している車両等では、排ガス中の粒子状物質を捕集するフィルタが設けられる。当該フィルタの1つとして、多孔質のハニカム基材の複数のセルにおいて、一部のセルの流出側の開口部、および、残余のセルの流入側の開口部に目封止部を設けたハニカムフィルタが用いられる。

[0003] 例えば、特許第5597153号公報（文献1）のハニカムフィルタでは、流出側の開口部に目封止部を設けたセル内の表面に多孔質の捕集層が設けられる。捕集層は、複数の粒子が互いに結合または絡み合っ構成され、当該複数の粒子として平板状の板状粒子を含む。また、捕集層の表面の開口率が、10%以上である。文献1のハニカムフィルタでは、初期圧力損失の増加、および、粒子状物質が堆積した際の圧力損失の上昇を抑制することが可能である。

[0004] また、国際公開第2020/194681号（文献2）のハニカムフィルタでは、所定のセルに設けられる捕集層において、表面の面粗さを示す算術平均高さが、0.1 μm 以上かつ12 μm 以下とされ、捕集層の平均膜厚が、10 μm 以上かつ40 μm 以下とされる。これにより、圧力損失を低減するとともに粒子状物質の捕集効率を向上することが実現される。

[0005] なお、特開2020-1032号公報（文献3）のハニカムフィルタでは

、捕集層が、 CeO_2 粒子の焼結体によって構成された部位を表層に含み、当該 CeO_2 粒子の平均粒子径が $1.1\ \mu\text{m}$ 以下とされる。これにより、捕集した粒子状物質をより低温で酸化燃焼させることが可能となる。また、特開2021-53537号公報（文献4）では、粒子状物質の酸化開始温度を低くすることが可能な複合酸化物触媒が開示されている。当該複合酸化物触媒は、含有金属として、第1金属であるセリウムと、第2金属であるランタンと、第3金属とを含む。第3金属は、遷移金属、または、セリウムおよびランタン以外の希土類金属である。含有金属におけるセリウムの含有率は5 mol %以上かつ95 mol %以下であり、ランタンの含有率は2 mol %以上かつ93 mol %以下であり、第3金属の含有率は2 mol %以上かつ93 mol %以下である。

[0006] ハニカムフィルタを構成する文献1の多孔質複合体では、上述のように、圧力損失の低減が実現されるが、近年、圧力損失の低減のみならず、粒子状物質等の捕集効率の向上も求められている。通常、両者はトレードオフの関係にあるため、低い圧力損失、および、高い捕集効率を実現することは容易ではない。文献2の多孔質複合体では、圧力損失の低減、および、捕集効率の向上が図られるが、捕集効率の向上が十分ではない場合がある。

発明の概要

[0007] 本発明は、多孔質複合体に向けられており、低い圧力損失、および、高い捕集効率を実現することを目的としている。

[0008] 本発明の好ましい一の形態に係る多孔質複合体は、多孔質の基材と、前記基材の捕集面に設けられた多孔質の捕集層とを備える。前記捕集層が、前記捕集面の気孔内に堆積する粒子を含む。前記捕集面を平面視した場合に、前記捕集面のうち前記捕集層により被覆されている被覆領域の面積の割合が70 %以下であり、前記捕集層により被覆されていない非被覆領域のうち気孔領域の面積の割合が15 %以下である。

[0009] 本発明によれば、低い圧力損失、および、高い捕集効率を実現することができる。

- [0010] 好ましくは、前記捕集面を平面視した場合に、前記捕集面のうち前記被覆領域の面積の割合が25%以上である。
- [0011] 好ましくは、前記粒子が内部に空洞を有する。
- [0012] 好ましくは、前記粒子の嵩密度が、 0.50 g/m^3 未満である。
- [0013] 好ましくは、前記粒子の累積粒度分布における d_{10} が $0.3\text{ }\mu\text{m}$ 以上であり、 d_{90} が $20\text{ }\mu\text{m}$ 以下である。
- [0014] 好ましくは、前記捕集層の気孔率が、70%以上かつ90%以下である。
- [0015] 好ましくは、前記粒子が、捕集物の酸化を促進する触媒粒子を含む。
- [0016] 好ましくは、前記触媒粒子は、 CeO_2 、ランタン-セリウム複合酸化物、ランタン-マンガン-セリウム複合酸化物、ランタン-コバルト-セリウム複合酸化物、ランタン-鉄-セリウム複合酸化物、または、ランタン-プラセオジウム-セリウム複合酸化物である。
- [0017] 好ましくは、前記基材は、内部が隔壁により複数のセルに仕切られたハニカム構造を有し、前記複数のセルのうち少なくとも一部のセルの内側面が前記捕集面である。
- [0018] 好ましくは、前記多孔質複合体は、ガソリンエンジンから排出される排ガス中の粒子状物質を捕集するガソリン・パティキュレート・フィルタである。
- [0019] 上述の目的および他の目的、特徴、態様および利点は、添付した図面を参照して以下に行うこの発明の詳細な説明により明らかにされる。

図面の簡単な説明

- [0020] [図1]多孔質複合体の平面図である。
- [図2]多孔質複合体の断面図である。
- [図3]捕集面を示す図である。
- [図4]捕集面を示すSEM画像である。
- [図5]乾式製膜装置の構成を示す図である。
- [図6]捕集層の形成を説明するための図である。

発明を実施するための形態

[0021] 図1は、本発明の一の実施の形態に係る多孔質複合体1を簡略化して示す平面図である。多孔質複合体1は、一方向に長い筒状部材であり、図1では、多孔質複合体1の長手方向における一方側の端面を示している。図2は、多孔質複合体1を示す断面図である。図2では、当該長手方向に沿う断面の一部を示している。多孔質複合体1は、例えば、自動車等のガソリンエンジンから排出される排ガス中のスス等の粒子状物質を捕集するガソリン・パティキュレート・フィルタ（GPF：Gasoline Particulate Filter）として用いられる。

[0022] 多孔質複合体1は、多孔質の基材2と、多孔質の捕集層3（図2参照）とを備える。図1および図2に示す例では、基材2は、ハニカム構造を有する部材である。基材2は、筒状外壁21と、隔壁22とを備える。筒状外壁21は、長手方向（すなわち、図2中の左右方向）に延びる筒状の部位である。長手方向に垂直な筒状外壁21の断面形状は、例えば略円形である。当該断面形状は、多角形等の他の形状であってもよい。

[0023] 隔壁22は、筒状外壁21の内部に設けられ、当該内部を複数のセルに仕切る格子状の部位である。後述するように、当該複数のセルは、複数の第1セル231と、複数の第2セル232とを含む。以下の説明では、第1セル231と、第2セル232とを区別しない場合に、第1セル231および第2セル232を単に「セル23」と呼ぶ。複数のセル23はそれぞれ、長手方向に延びる空間である。長手方向に垂直な各セル23の断面形状は、例えば略正方形である。当該断面形状は、多角形または円形等の他の形状であってもよい。複数のセル23は、原則として同じ断面形状を有する。複数のセル23には、異なる断面形状のセル23が含まれてもよい。基材2は、内部が隔壁22により複数のセル23に仕切られたセル構造体である。

[0024] 筒状外壁21および隔壁22はそれぞれ、多孔質の部位である。筒状外壁21および隔壁22は、例えば、コーゼライト等のセラミックスにより形成される。筒状外壁21および隔壁22の材料は、コーゼライト以外のセラミックスであってもよく、セラミックス以外の材料であってもよい。

- [0025] 筒状外壁 21 の長手方向の長さは、例えば、50 mm～300 mmである。筒状外壁 21 の外径は、例えば、50 mm～300 mmである。筒状外壁 21 の厚さは、例えば30 μ m以上であり、好ましくは50 μ m以上である。筒状外壁 21 の厚さは、例えば1000 μ m以下であり、好ましくは500 μ m以下であり、より好ましくは350 μ m以下である。隔壁 22 の長手方向の長さは、筒状外壁 21 と略同じである。隔壁 22 の厚さは、例えば30 μ m以上であり、好ましくは50 μ m以上である。隔壁 22 の厚さは、例えば1000 μ m以下であり、好ましくは500 μ m以下であり、より好ましくは350 μ m以下である。
- [0026] 筒状外壁 21 および隔壁 22 を含む基材 2 の気孔率は、例えば20%以上であり、好ましくは30%以上である。基材 2 の気孔率は、例えば80%以下であり、好ましくは70%以下である。基材 2 の開気孔率は、例えば40%以上であり、好ましくは55%以上である。基材 2 の開気孔率は、例えば65%以下である。基材 2 の気孔率および開気孔率は、アルキメデス法により測定可能である。
- [0027] 基材 2 の平均細孔径（気孔径）は、例えば5 μ m以上であり、好ましくは8 μ m以上である。基材 2 の平均細孔径は、例えば30 μ m以下であり、好ましくは25 μ m以下である。当該平均細孔径は、水銀ポロシメータにより測定可能である。基材 2 の表面開口率は、例えば20%以上であり、好ましくは25%以上である。基材 2 の表面開口率は、例えば60%以下であり、好ましくは50%以下である。当該表面開口率は、基材 2 の表面のうち気孔が開口する領域の面積の割合であり、当該表面のSEM（走査型電子顕微鏡）画像を画像解析することにより求めることができる。SEM画像は、例えば500倍で撮影される。当該画像解析は、例えば株式会社日本ローパー製の画像解析ソフト「Image-Pro ver. 9.3.2」を用いて行われる。
- [0028] 基材 2 のセル密度（すなわち、長手方向に垂直な断面における単位面積当たりのセル 23 の数）は、例えば10セル/cm²以上であり、好ましくは20セル/cm²以上であり、より好ましくは30セル/cm²以上である。セ

ル密度は、例えば200セル/cm²以下であり、好ましくは150セル/cm²以下である。図1では、セル23の大きさを実際よりも大きく、セル23の数を実際よりも少なく描いている。セル23の大きさおよび数等は、様々に変更されてよい。

[0029] 多孔質複合体1がGPFとして用いられる場合、長手方向における多孔質複合体1の一端側（すなわち、図2中の左側）を入口とし、他端側を出口として、多孔質複合体1の内部を排ガス等のガスが流れる。また、多孔質複合体1の複数のセル23のうち、一部の複数のセル23において、入口側の端部に目封止部24が設けられ、残りの複数のセル23において、出口側の端部に目封止部24が設けられる。

[0030] 図1では、多孔質複合体1の入口側を描いている。また、図1では、図の理解を容易にするために、入口側の目封止部24に平行斜線を付している。図1に示す例では、入口側に目封止部24が設けられたセル23と、入口側に目封止部24が設けられていないセル23（すなわち、出口側に目封止部24が設けられたセル23）とが、図1中の縦方向および横方向において交互に配列される。

[0031] 以下の説明では、出口側に目封止部24が設けられたセル23を「第1セル231」とも呼び、入口側に目封止部24が設けられたセル23を「第2セル232」とも呼ぶ。多孔質複合体1では、長手方向の一端が封止された複数の第1セル231と、長手方向の他端が封止された複数の第2セル232とが、交互に配列されている。

[0032] 捕集層3は、基材2上に形成される。図2に示す例では、捕集層3は、出口側に目封止部24が設けられた複数の第1セル231内に設けられ、当該複数の第1セル231の内側面（すなわち、隔壁22の表面）を被覆する。捕集層3は、第1セル231の内側面全体を被覆している訳ではなく、当該内側面を部分的に被覆している。図2では、捕集層3を太い破線にて示す。捕集層3は、当該複数の第1セル231内において、出口側の目封止部24の内面にも設けられてよい。一方、入口側に目封止部24が設けられた複数

の第2セル232内には、捕集層3は存在しない。換言すれば、複数の第2セル232の内側面は、捕集層3により被覆されておらず、露出している。

[0033] 図1および図2に示す多孔質複合体1では、図2中の矢印A1にて示すように、多孔質複合体1内に流入するガスは、入口側が封止されていない第1セル231の入口から当該第1セル231内に流入し、当該第1セル231から多孔質の捕集層3および隔壁22を通過して、出口側が封止されていない第2セル232へと移動する。このとき、捕集層3においてガス中の捕集物（ここでは、粒子状物質）が効率良く捕集される。また、捕集層3が後述の触媒粒子を含む場合、捕集された粒子状物質の燃焼（すなわち、酸化除去）が促進される。以下の説明では、捕集層3が設けられる複数の第1セル231の内側面を、「捕集面」とも呼ぶ。

[0034] 図3は、捕集層3が設けられた捕集面を示す図であり、図4は、捕集面の一例を示すSEM画像である。図3および図4では、捕集面に略垂直な方向から見た（すなわち、平面視した）捕集面および捕集層3を示している。図3では、太い実線および破線にて囲む領域が、捕集面に開口した気孔の領域26（以下、「気孔領域26」という。）であり、平行斜線を付す領域が捕集層3であり、残りの領域が基材2の表面である。後述するように、捕集層3は、粒子が堆積することにより形成されており、図4のSEM画像では、白い部分が捕集層3の粒子であり、黒い部分が気孔領域26のうち捕集層3に覆われていない部分であり、灰色の部分が基材2の表面である。捕集層3は、孤立した複数の部位を含んでおり、図3では、捕集層3の各部位に符号3を付している。

[0035] 図3および図4のように捕集面を平面視した場合に、捕集層3により被覆されている領域を「被覆領域」と呼ぶと、多孔質複合体1では、捕集面のうち被覆領域の面積の割合が70%以下である。換言すると、平面視した捕集面の任意領域に含まれる被覆領域の面積を、当該任意領域の面積で除して得た値が、70%以下である。以下の説明では、捕集面における被覆領域の面積の割合を、「捕集面の被覆割合」という。捕集面の被覆割合が過度に大き

いと、圧力損失が高くなる。捕集面の被覆割合は、好ましくは65%以下であり、より好ましくは60%以下である。

[0036] 捕集面の被覆割合は、例えば20%以上であり、好ましくは25%以上であり、より好ましくは30%以上である。捕集面の被覆割合が過度に小さいと、捕集物である粒子状物質の捕集効率が低くなる。後述するように、多孔質複合体1では、捕集層3が、捕集面上の気孔領域26に選択的または優先的に形成される。したがって、捕集面の被覆割合が、例えば基材2の表面開口率の3/4倍以上であれば、気孔領域26の大部分に捕集層3が存在する。また、捕集面の被覆割合が、基材2の表面開口率以上であれば、気孔領域26のさらに大部分に捕集層3が存在する。

[0037] また、捕集面において捕集層3により被覆されていない領域を「非被覆領域」と呼ぶと、非被覆領域のうち気孔領域26の面積の割合が15%以下である。換言すると、平面視した捕集面の任意領域において、非被覆領域に含まれる気孔領域の面積を、当該非被覆領域の面積で除して得た値が、15%以下である。以下の説明では、非被覆領域における気孔領域26の面積の割合を、「非被覆領域の気孔割合」という。非被覆領域の気孔割合が過度に大きいと、捕集層3を通過しないガスの量が増加するため、粒子状物質の捕集効率が低くなる。非被覆領域の気孔割合は、好ましくは13%以下であり、より好ましくは10%以下である。非被覆領域の気孔割合は、0%以上である。

[0038] 典型的な多孔質複合体1では、非被覆領域の気孔割合が、基材2の表面開口率よりも十分に低い。非被覆領域の気孔割合は、例えば、当該表面開口率の半分以下であり、好ましくは、当該表面開口率の2/3以下である。このような多孔質複合体1では、気孔領域26の大部分に捕集層3が存在するといえる。これにより、粒子状物質の捕集効率が高くなる。好ましくは、気孔領域26の70%以上に捕集層3が存在する。一方、捕集面における気孔領域26を除く領域（以下、「非気孔領域」とも呼ぶ。）には、捕集層3が形成されにくい。多孔質複合体1では、粒子状物質の捕集が行われる気孔領域

26 およびその周辺に捕集層3が多く存在し、非気孔領域に存在する捕集層3が少ないことにより、圧力損失の上昇を抑制しつつ捕集効率を高くすることが可能となる。

[0039] 捕集面の被覆割合、および、非被覆領域の気孔割合の測定では、例えば、第1セル231の縦断面（長手方向に沿う断面）が得られるように、多孔質複合体1に対して断面加工が行われる。続いて、当該第1セル231の内側面のSEM画像が、当該内側面に略垂直な方向から500倍の倍率にて撮影される。その後、上述の画像解析ソフト（株式会社日本ローパー製の画像解析ソフト「Image-Pro ver. 9.3.2」）を用いて、当該SEM画像を画像解析することにより、捕集面の被覆割合、および、非被覆領域の気孔割合が求められる。好ましくは、複数の第1セル231の縦断面から、捕集面の被覆割合を示す複数の値が得られ、当該複数の値の平均値が、多孔質複合体1における捕集面の被覆割合として扱われる。非被覆領域の気孔割合、および、後述の捕集層3の気孔率等についても同様である。

[0040] 捕集層3は、捕集面の気孔内に堆積する粒子を含む。典型的には、当該気孔内に堆積する粒子は互いに結合（または付着）し、多孔質の層を形成する。一部の粒子は、基材2にも結合する。捕集層3の粒子は、好ましくは、他の材料（結合材）を介することなく、互いに直接的に結合する。この場合、捕集層3は、結合材を含まず、実質的に当該粒子のみにより構成される。捕集層3の形成手法によっては、粒子が、結合材を介して互いに結合してもよい。互いに結合した粒子の集合を結合粒子群と呼ぶと、結合粒子群の全体が必ずしも気孔内に位置する必要はなく、結合粒子群の一部が、気孔の外部または非気孔領域上に存在してもよい。また、捕集層3が、非気孔領域上に孤立して存在する粒子および結合粒子群を含んでもよい。

[0041] 捕集面の気孔内における捕集層3の気孔率（結合粒子群の気孔率）は、例えば60%以上であり、好ましくは70%以上であり、より好ましくは75%以上である。捕集層3の気孔率が過度に小さいと、圧力損失が高くなる。捕集層3の気孔率は、好ましくは90%以下であり、より好ましくは85%

以下である。捕集層 3 の気孔率が過度に大きいと、粒子状物質の捕集効率が低くなる。

[0042] 捕集層 3 の気孔率の測定では、例えば、上述の断面加工が行われた多孔質複合体 1 において、捕集層 3 の断面を含む領域の SEM 画像が 2000 倍の倍率にて撮影される。その後、上述の画像解析ソフト（株式会社日本ローパー製の画像解析ソフト「Image-Pro ver. 9.3.2」）を用いて、当該 SEM 画像を画像解析することにより、捕集層 3 の気孔率が求められる。当該画像解析は、例えば、国際公開第 2020/194681 号（上記文献 2）と同様の手法により行われる。具体的には、当該 SEM 画像の捕集層 3 が存在する領域において、明部分（すなわち、捕集層 3 の粒子）がつながっている明領域の面積、および、暗部分（すなわち、捕集層 3 の気孔）がつながっている暗領域の面積が算出される。そして、暗領域の合計面積を、明領域の合計面積と暗領域の合計面積との和で除算することにより、捕集層 3 の気孔率が算出される。

[0043] 捕集層 3 の厚さは、例えば $2\text{ }\mu\text{m}$ よりも大きく、好ましくは $3\text{ }\mu\text{m}$ 以上である。捕集層 3 の厚さが過度に小さいと、粒子状物質の捕集効率が低くなる。捕集層 3 の厚さは、例えば $20\text{ }\mu\text{m}$ 未満であり、好ましくは $18\text{ }\mu\text{m}$ 以下である。捕集層 3 の厚さが過度に大きいと、圧力損失が高くなる。また、捕集層 3 の量も多くなるため、多孔質複合体 1 の製造コストが高くなる。

[0044] 捕集層 3 の厚さの測定は、例えば、3D 形状測定機を用いて、国際公開第 2020/194681 号（上記文献 2）と同様の手法により行われる。具体的には、多孔質複合体 1 の断面加工により、複数の第 1 セル 231 および複数の第 2 セル 232 の縦断面が得られる。当該縦断面に垂直な方向に関して、第 1 セル 231 における捕集層 3 の表面の平均位置、および、第 2 セル 232 における気孔領域 26 の表面（気孔の底面）の平均位置が、3D 形状測定機により測定される。そして、捕集層 3 の表面の平均位置と気孔領域 26 の表面の平均位置との差が、捕集層 3 の厚さとして算出される。

[0045] 捕集層 3 の粒子の累積粒度分布（体積基準）におけるメジアン径（ d_{50} ）

)は、例えば7.0 μm 以下であり、好ましくは6.5 μm 以下である。当該メジアン径は、例えば2.0 μm 以上であり、好ましくは2.5 μm 以上である。当該メジアン径が上記範囲内であることにより、捕集層3の気孔率を所望の範囲内とすることが容易に可能となる。当該累積粒度分布における d_{10} は、好ましくは0.3 μm 以上であり、より好ましくは0.5 μm 以上である。当該累積粒度分布における d_{90} は、好ましくは20 μm 以下であり、より好ましくは15 μm 以下である。後述する捕集層3の形成では、ガスの流れにより粒子が捕集面の気孔内へと搬送されるが、 d_{10} および d_{90} が上記範囲内であることにより、粒子を捕集面の気孔内に搬送することが容易に可能となる。 d_{10} は、例えば3.5 μm 以下であり、好ましくは3.0 μm 以下である。 d_{90} は、例えば5.0 μm 以上であり、好ましくは6.5 μm 以上である。

[0046] 粒子の累積粒度分布の測定では、多孔質複合体1を解体し、基材2の破片が含まれないように、捕集層3のみをスパチュラ等を用いて掻き取ることににより多孔質複合体1から捕集層3を構成する粒子が取り出される。捕集層3の粒子の取り出しでは、好ましくは、第2セル232の縦断面（長手方向に沿う断面）が得られるように、多孔質複合体1に対して断面加工が行われる。続いて、第2セル232と、当該第2セル232よりも奥側（断面の内側）に隣接する第1セル231とを仕切る隔壁22の部分（セル壁）を、ピンセットを用いてはがすことで、当該第1セル231の縦断面が露出する。そして、スパチュラを用いて当該第1セル231の捕集層3が掻き取られる。これにより、断面加工時に発生する基材2の破片が、取り出した粒子に混入することが防止される。その後、レーザー回折法により粒子の累積粒度分布が測定される。

[0047] 捕集層3の粒子は、好ましくは内部に空洞を有する。これにより、粒子の嵩密度が比較的小さくなり（すなわち、粒子が嵩高くなり）、捕集層3の形成において、ガスの流れにより粒子を捕集面の気孔内へと搬送することが容易に可能となる。捕集層3の粒子における空洞の有無は、例えば5000倍

のSEM画像において確認可能である。粒子の嵩密度は、好ましくは0.50 g/m^l未満である。当該嵩密度の下限は特に限定されないが、例えば0.10 g/m^l以上である。捕集層3の粒子の嵩密度の測定では、多孔質複合体1から取り出した捕集層3の粒子の質量が測定される。その後、当該粒子をメスシリンダに入れて体積が測定され、当該質量を当該体積で割ることにより、嵩密度が求められる。

[0048] 捕集層3の粒子の比表面積は、例えば10 m²/g以上であり、好ましくは15 m²/g以上である。当該比表面積の上限は特に限定されないが、例えば1000 m²/g以下である。捕集層3の粒子の比表面積は、多孔質複合体1から取り出した捕集層3の粒子を用いて、BET比表面積法により測定可能である。

[0049] 捕集層3の粒子は、捕集物の酸化を促進する触媒粒子を含むことが好ましい。既述のように、捕集層3は、捕集面上の気孔領域26に選択的または優先的に形成されるため、上記触媒粒子の大部分は、捕集面において、粒子状物質が堆積しやすい気孔内に配置される。これにより、触媒粒子と粒子状物質との接触面積を大きくし、より高い触媒能を実現することが可能となる。その結果、粒子状物質の酸化開始温度を低くすること（すなわち、粒子状物質の低温燃焼）がより確実に実現される。

[0050] 上記触媒粒子は、典型的には酸化物であり、好ましくは、CeO₂（セリア）、ランタン（La）－セリウム（Ce）複合酸化物、ランタン－マンガン（Mn）－セリウム複合酸化物、ランタン－コバルト（Co）－セリウム複合酸化物、ランタン－鉄（Fe）－セリウム複合酸化物、または、ランタン－プラセオジウム（Pr）－セリウム複合酸化物である。換言すれば、捕集層3の粒子は、CeO₂、ランタン－セリウム複合酸化物、ランタン－マンガン－セリウム複合酸化物、ランタン－コバルト－セリウム複合酸化物、ランタン－鉄－セリウム複合酸化物、および、ランタン－プラセオジウム－セリウム複合酸化物のうち、1種以上を含むことが好ましい。

[0051] ランタン－セリウム複合酸化物とは、LaおよびCeを含む酸化物であり

、「 $\text{La}-\text{Ce}-\text{O}$ 」とも表記される。ランタン－マンガン－セリウム複合酸化物とは、 La 、 Mn および Ce を含む酸化物であり、「 $\text{La}-\text{Mn}-\text{Ce}-\text{O}$ 」とも表記される。ランタン－コバルト－セリウム複合酸化物とは、 La 、 Co および Ce を含む酸化物であり、「 $\text{La}-\text{Co}-\text{Ce}-\text{O}$ 」とも表記される。ランタン－鉄－セリウム複合酸化物とは、 La 、 Fe および Ce を含む酸化物であり、「 $\text{La}-\text{Fe}-\text{Ce}-\text{O}$ 」とも表記される。ランタン－プラセオジウム－セリウム複合酸化物とは、 La 、 Pr および Ce を含む酸化物であり、「 $\text{La}-\text{Pr}-\text{Ce}-\text{O}$ 」とも表記される。

[0052] 上記複合酸化物の粒子は、特開2021-53537号公報（上記文献4）と同様の手法により製造可能であり、例えばクエン酸法が利用される。複合酸化物の粒子は、含浸担持法または錯体重合法等により製造されてもよい。触媒粒子を含む捕集層3は、実質的に当該触媒粒子のみにより構成されることが好ましいが、当該触媒粒子以外の物質を含んでいてもよい。捕集層3は、上記触媒粒子以外の触媒粒子（例えば、 Fe_2O_3 または MnO_2 等）により形成されてもよく、触媒粒子以外の粒子により形成されてもよい。触媒粒子以外の粒子として、 SiO_2 、 SiC および Al_2O_3 等の粒子が例示される。捕集層3では、金属酸化物、窒化物または炭化物等、様々な物質の粒子が利用可能である。

[0053] 次に、多孔質複合体1の製造の一例について説明する。基材2の製造方法については公知であるため、ここでは、基材2（捕集層3が設けられていない基材2）に対する捕集層3の形成について述べる。好ましい捕集層3の形成では、乾式製膜法により基材2の捕集面上への粒子の堆積が行われる。図5は、乾式製膜装置8の構成を示す図である。図6は、捕集層3の形成を説明するための図であり、長手方向に沿う基材2の断面の一部を模式的に示している。

[0054] 図5の乾式製膜装置8は、第1筒状部81と、第2筒状部82と、粒子供給部83とを備える。第1筒状部81および第2筒状部82は、共に筒状の部材であり、その中心軸に垂直な断面形状は、基材2の外側面（筒状外壁2

1の外側面)の断面形状と略同じである。既述のように基材2は、長手方向に延びる部材であり、長手方向における基材2の一方の端部が、第1筒状部81の端部に挿入され、基材2の他方の端部が、第2筒状部82の端部に挿入される。本実施の形態では、第1セル231(図6参照)が開口する基材2の端部(すなわち、第2セル232に目封止部24が設けられた端部)が、第1筒状部81に挿入され、第2セル232が開口する基材2の端部が、第2筒状部82に挿入される。基材2の外側面は、リング等を介して第1筒状部81または第2筒状部82に接触してもよい。基材2の外側面と第1筒状部81の内側面との間、および、基材2の外側面と第2筒状部83の内側面との間では、ガスおよび液体がほぼ通過不能である。

[0055] 第1筒状部81において、基材2とは反対側の端部には、粒子供給部83が接続される。粒子供給部83は、捕集層3となる粒子がガス中に分散したエアロゾルを第1筒状部81内に供給する。エアロゾルの分散媒は、例えば空気である。エアロゾルの分散媒は、空気以外のガスであってもよい。第2筒状部82において、基材2とは反対側の端部には、図示省略の減圧機構が接続されており、第2筒状部82内が減圧される。これにより、第1筒状部81内に供給されたエアロゾルが、基材2内に流入する。

[0056] 図6中の矢印A2にて示すように、エアロゾルは、第1セル231内に流入する。エアロゾルに含まれるガスは、第1セル231の内側面(捕集面)に開口する気孔から隔壁22内に入り込み、当該第1セル231に隣接する第2セル232へと移動する。第2セル232へと移動したガスは、第2セル232の開口から基材2外に排出される。このとき、エアロゾルに含まれる大部分の粒子は、当該ガスと共に捕集面の気孔内に入り込み、当該気孔内に堆積する。一部の粒子が、捕集面における非気孔領域(基材2の表面)に付着してもよい。好ましい粒子では、内部に空洞が設けられる、または／および、嵩密度が 0.50 g/m^3 未満であるため、当該粒子は当該ガスと共に捕集面の気孔内に入り込みやすくなる。より多くの粒子を捕集面の気孔内に入り込ませるという観点では、粒子の累積粒度分布における d_{90} が、基

材 2 の平均細孔径以下であることが好ましい。

[0057] 上記処理により、基材 2 に堆積する大部分の粒子が捕集面の気孔内に存在する。すなわち、捕集面を平面視した場合に、捕集層 3 が気孔領域 2 6（図 3 参照）に選択的または優先的に形成される。乾式製膜装置 8 を用いて捕集面（気孔内を含む。）上に粒子を堆積させる条件は、捕集面の被覆割合、非被覆領域の気孔割合、捕集層 3 の気孔率、捕集層 3 の厚さ等に応じて、適宜決定されてよい。一例では、エアロゾル中の粒子の密度が $1 \sim 10 \text{ mg/cc}$ であり、エアロゾルの吸引速度は $0.1 \sim 5 \text{ m/s}$ である。

[0058] 多孔質複合体 1 の製造では、乾式製膜装置 8 から取り出された多孔質複合体 1 に対して焼き付け処理がさらに行われる。焼き付け処理時の加熱温度は、例えば 500°C 以上であり、 1300°C 以下である。焼き付け処理時の加熱時間は、例えば 0.5 時間以上であり、2 時間以下である。焼き付け処理時の加熱温度および加熱時間は、捕集層 3 の粒子の種類等に応じて適宜決定されてよい。基材 2 に対する粒子の付着強度が十分に確保される場合には、焼き付け処理が省略されてもよい。

[0059] 次に、表 1～表 3 を参照しつつ本発明に係る多孔質複合体の実施例 1～11、および、当該多孔質複合体と比較するための比較例 1～6 について説明する。

[0060]

[表1]

	基材					捕集層の製法		
	材質	形状	開気孔率 %	表面 開口率 %	平均 細孔径 μm	製膜方法	焼付温度 $^{\circ}\text{C}$	製膜重量 g
実施例 1	コージェ ライト	ハニカム フィルタ	55	30	18	乾式	800	2
実施例 2	コージェ ライト	ハニカム フィルタ	55	30	18	乾式	800	3
実施例 3	コージェ ライト	ハニカム フィルタ	55	30	18	乾式	600	3
実施例 4	コージェ ライト	ハニカム フィルタ	55	30	18	乾式	800	5
実施例 5	コージェ ライト	ハニカム フィルタ	55	30	18	乾式	800	10
実施例 6	コージェ ライト	ハニカム フィルタ	55	30	18	乾式	800	3
実施例 7	コージェ ライト	ハニカム フィルタ	55	30	18	乾式	800	10
実施例 8	コージェ ライト	ハニカム フィルタ	55	30	18	乾式	800	5
実施例 9	コージェ ライト	ハニカム フィルタ	55	30	18	乾式	800	10
実施例 10	コージェ ライト	ハニカム フィルタ	55	30	18	乾式	1200	2
実施例 11	コージェ ライト	ハニカム フィルタ	55	30	18	乾式	1200	4
比較例 1	コージェ ライト	ハニカム フィルタ	55	30	18	乾式	800	1
比較例 2	コージェ ライト	ハニカム フィルタ	55	30	18	乾式	800	14
比較例 3	コージェ ライト	ハニカム フィルタ	55	30	18	乾式	1200	10
比較例 4	コージェ ライト	ハニカム フィルタ	55	30	18	湿式	800	12
比較例 5	コージェ ライト	ハニカム フィルタ	55	30	18	湿式	800	24
比較例 6	コージェ ライト	ハニカム フィルタ	55	30	18	乾式	1200	12
参考例	コージェ ライト	ハニカム フィルタ	55	30	18	-	-	-

[0061]

[表2]

	被覆領域				捕集層の粒子					
	捕集面の 被覆割合 %	非被覆領域 の気孔割合 %	膜厚 μm	気孔率 %	材質	粒径 (d50) μm	粒径 (d10) μm	粒径 (d90) μm	比表面積 m^2/g	嵩密度
実施例 1	25	9	3	79	La-Mn-Ce-O	4.5	1.1	10	30	小さい
実施例 2	30	6	4	78	La-Mn-Ce-O	4.5	1.1	10	30	小さい
実施例 3	34	1	5	81	La-Mn-Ce-O	4.5	1.1	10	70	小さい
実施例 4	48	2	7	79	La-Mn-Ce-O	4.5	1.1	10	30	小さい
実施例 5	60	0	13	80	La-Mn-Ce-O	4.5	1.1	10	30	小さい
実施例 6	33	9	4	76	La-Mn-Ce-O	2.8	0.5	7.6	35	小さい
実施例 7	55	1	15	82	La-Mn-Ce-O	6.3	2.8	12	25	小さい
実施例 8	43	3	6	78	CeO_2	3.7	1.0	9.2	20	小さい
実施例 9	59	0	12	78	CeO_2	3.7	1.0	9.2	20	小さい
実施例 10	34	4	4	81	SiO_2	4.0	2.6	7.0	720	小さい
実施例 11	56	0	8	80	SiO_2	4.0	2.6	7.0	720	小さい
比較例 1	16	19	2	80	La-Mn-Ce-O	4.5	1.1	10	30	小さい
比較例 2	95	0	20	79	La-Mn-Ce-O	4.5	1.1	10	30	小さい
比較例 3	60	29	6	60	La-Mn-Ce-O	5.0	3.0	11	1	大きい
比較例 4	62	33	13	55	La-Mn-Ce-O	4.5	1.1	10	30	小さい
比較例 5	98	0	21	52	La-Mn-Ce-O	4.5	1.1	10	30	小さい
比較例 6	82	3	11	75	SiC	2.7	1.2	5.5	2	大きい
参考例	0	0	-	-	-	-	-	-	-	-

[0062]

[表3]

	評価			
	初期圧力損失	捕集効率	スス酸化開始温度	総合評価
	判定	判定	判定	判定
実施例 1	◎	○	○	B
実施例 2	◎	◎	◎	A
実施例 3	◎	◎	◎	A
実施例 4	○	◎	◎	B
実施例 5	○	◎	◎	B
実施例 6	○	◎	◎	B
実施例 7	◎	◎	◎	A
実施例 8	◎	◎	○	B
実施例 9	○	◎	◎	B
実施例 10	◎	◎	△	C
実施例 11	○	◎	△	C
比較例 1	◎	×	△	F
比較例 2	×	◎	◎	F
比較例 3	×	△	△	F
比較例 4	○	×	◎	F
比較例 5	×	○	◎	F
比較例 6	◎	△	△	F
参考例	◎	×	△	F

[0063] 実施例 1 ～ 11 では、コージェライトにより形成され、かつ、ハニカムフ

フィルタの形状（ハニカム構造）を有する基材を用いた。基材の開気孔率は55%であり、表面開口率は30%であり、平均細孔径は $18\mu\text{m}$ であった。開気孔率は、純水を媒体としてアルキメデス法により測定した。表面開口率は、基材の表面のSEM画像（倍率：500倍）を、上述の画像解析ソフトを用いて画像解析することにより求めた。平均細孔径は、水銀ポロシメータにより測定した。

[0064] 実施例1～11では、図5の乾式製膜装置8を用いて乾式製膜法により捕集層を形成した。エアロゾル中の粒子の密度は 5mg/cc とした。エアロゾルの吸引速度は 1m/s とした。実施例1～7では、 La-Mn-Ce-O 粒子を用いた。実施例1～7のうち、実施例1, 2, 4, 5では、製膜時間等を調整することにより、捕集層の製膜重量を互いに変更した。実施例3では、焼き付け処理時の加熱温度（焼付温度）を低くした。実施例6では、粒径が小さい粒子を用い、実施例7では、粒径が大きい粒子を用いた。実施例8, 9では、 CeO_2 粒子を用い、捕集層の製膜重量を互いに変更した。実施例10, 11では、 SiO_2 粒子を用い、捕集層の製膜重量を互いに変更した。また、焼付温度も高くした。

[0065] 実施例1～11では、捕集面のうち被覆領域の面積の割合（捕集面の被覆割合）は、25%～60%であり、いずれも70%以下であった。非被覆領域のうち気孔領域の面積の割合（非被覆領域の気孔割合）は、0%～9%であり、いずれも15%以下であった。捕集面の被覆割合および非被覆領域の気孔割合は、捕集面のSEM画像（倍率：500倍）を、上述の画像解析ソフトを用いて画像解析することにより求めた。表2における捕集面の被覆割合および非被覆領域の気孔割合のそれぞれは、捕集面の異なる領域を撮影した5個のSEM画像から得た値の平均値である。

[0066] 実施例1～11では、捕集層の厚さ（膜厚）は、 $3\mu\text{m}$ ～ $15\mu\text{m}$ であった。捕集層の厚さは、上述のように、3D形状測定機にて測定した捕集層の表面の平均位置と気孔領域の表面の平均位置との差として求めた。また、実施例1～11では、捕集面の気孔内における捕集層の気孔率は、76%～8

2%であり、いずれも70%以上かつ90%以下であった。当該気孔率は、捕集層3の断面のSEM画像（倍率：2000倍）を、上述の画像解析ソフトを用いて画像解析することにより求めた。

[0067] 実施例1～11では、粒子の累積粒度分布（体積基準）におけるメジアン径（ d_{50} ）は、 $2.8\mu\text{m}$ ～ $6.3\mu\text{m}$ であった。また、 d_{10} は、 $0.5\sim 2.8\mu\text{m}$ であり、いずれも $0.3\mu\text{m}$ 以上であった。 d_{90} は、 $7.0\sim 12\mu\text{m}$ であり、いずれも $20\mu\text{m}$ 以下であった。累積粒度分布は、多孔質複合体から捕集層の粒子のみを取り出し、当該粒子をレーザー回折法によって測定することにより取得した。

[0068] La-Mn-Ce-O 粒子または CeO_2 粒子を用いた実施例1～9では、粒子の比表面積は、 $20\text{m}^2/\text{g}\sim 70\text{m}^2/\text{g}$ であり、 SiO_2 粒子を用いた実施例10, 11では、粒子の比表面積は、 $720\text{m}^2/\text{g}$ であった。粒子の比表面積は、多孔質複合体から取り出した粒子をBET比表面積法によって測定することにより取得した。実施例1～11では、いずれも嵩密度が $0.50\text{g}/\text{ml}$ 未満であった。表2では、嵩密度が $0.50\text{g}/\text{ml}$ 未満である場合に「小さい」と記し、 $0.50\text{g}/\text{ml}$ 以上である場合に「大きい」と記している。粒子の嵩密度は、多孔質複合体から取り出した粒子の質量を測定し、続いて、メスシリンダに入れて体積を測定し、当該質量を当該体積で割ることにより取得した。表には記載していないが、 La-Mn-Ce-O 粒子を5000倍のSEM画像にて確認したところ、内部に空洞を有していた。 CeO_2 粒子および SiO_2 粒子についても同様であった。

[0069] 比較例1～6では、実施例1～11と同様の基材を用いた。比較例1～5では、 La-Mn-Ce-O 粒子を用い、比較例6では、 SiC 粒子を用いた。比較例1, 2, 3, 6では、実施例1～11と同様に、乾式製膜法により捕集層を形成した。このとき、比較例1では、捕集層の製膜重量を過度に小さくし、比較例2では、捕集層の製膜重量を過度に大きくした。その結果、比較例1では、捕集面の被覆割合が大幅に小さくなり、また、非被覆領域の気孔割合が15%よりも大きくなった。比較例2では、捕集面の被覆割合

が70%よりも大幅に大きくなった。

[0070] 比較例3, 6では、焼付温度を高くした。その結果、La-Mn-Ce-O粒子を用いた比較例3では、非被覆領域の気孔割合が15%よりも大幅に大きくなった。また、SiC粒子を用いた比較例6では、捕集面の被覆割合が70%よりも大幅に大きくなった。比較例3, 6では、いずれも粒子の嵩密度が、0.50g/ml以上となった。

[0071] 比較例4, 5では、湿式製膜法により捕集層を形成した。具体的には、La-Mn-Ce-O粒子を水等の液体と混合してスラリーを生成し、当該スラリーを第1セル内に供給した。水等の液体は、隔壁を透過して第2セルから基材の外部へと流出し、La-Mn-Ce-O粒子は、隔壁を通過することなく、第1セルの内側面に付着した。その後、焼き付け処理を行った。比較例4, 5では、捕集層の製膜重量を互いに変更した。製膜重量が比較的小さい比較例4では、非被覆領域の気孔割合が15%よりも大幅に大きくなった。製膜重量が比較的大きい比較例5では、捕集面の被覆割合が70%よりも大幅に大きくなった。比較例4, 5では、いずれも捕集層の気孔率が、70%未満となった。

[0072] 実施例1～11および比較例1～6の多孔質複合体の性能評価では、初期圧力損失（すなわち、粒子状物質等の捕集前における圧力損失）、捕集効率、および、ススの酸化開始温度について比較し、総合的な性能を評価した。また、捕集層を形成していない基材についても参考例として、同様の性能評価を行った。

[0073] 多孔質複合体の初期圧力損失の評価では、まず、室温の空気を10Nm³/minの流量で多孔質複合体に供給し、多孔質複合体の前後の圧力差（すなわち、空気の流入側と流出側とにおける差圧）を測定した。そして、基材のみの場合の当該圧力差を基準圧力差として、当該基準圧力差に対する多孔質複合体の上記圧力差の増加率を初期圧力損失の増加率とした。当該初期圧力損失の増加率（%）は、多孔質複合体の上記圧力差をAとし、基材の基準圧力差をBとすると、 $(A - B) / B \times 100$ として求められる。初期圧力損失

の評価では、初期圧力損失の増加率が20%以下である場合を評価「◎」とした。また、当該圧力損失増加率が20%より大きく、かつ、40%以下である場合を評価「○」とし、当該圧力損失増加率が40%より大きい場合を評価「×」とした。

[0074] 多孔質複合体の捕集効率は、以下のように求めた。まず、排気量2リットルの直噴式ガソリンエンジンを持つ乗用車両の排気系に、多孔質複合体をGPFとして搭載し、シャシダイナモによる車両試験を行った。当該車両試験では、欧州規制運転モード(RTS95)にて運転した際における排ガス中の粒子状物質の排出個数を、PMP(欧州規制のパティキュレート計測プロトコル)に沿った計測方法で計測した。また、上記排気系にGPFを搭載することなく同様の車両試験を行い、排ガス中の粒子状物質の排出個数を同様の計測方法で計測した。GPF無しの場合の粒子状物質の排出個数を「基準排出個数」として、多孔質複合体を搭載して計測された粒子状物質の排出個数と基準排出個数との差を、基準排出個数により除算した値(%)を、「捕集効率(%)」とした。捕集効率の評価では、捕集効率が98%以上の場合を評価「◎」とし、捕集効率が98%未満、かつ、95%以上である場合を評価「○」とした。また、捕集効率が95%未満、かつ、90%以上である場合を評価「△」とし、捕集効率が90%未満の場合を評価「×」とした。

[0075] 捕集面の被覆割合が70%以下であり、かつ、非被覆領域の気孔割合が15%以下である実施例1～11では、初期圧力損失および捕集効率のいずれも、評価が「◎」または「○」であった。これに対し、捕集面の被覆割合が70%よりも大きい、または、非被覆領域の気孔割合が15%よりも大きい比較例1～6では、初期圧力損失の評価が「×」である、または、捕集効率の評価が「×」または「△」であった。なお、参考例では、初期圧力損失の評価が「◎」であり、捕集効率の評価が「×」であった。

[0076] 多孔質複合体におけるススの酸化開始温度は、以下のように求めた。まず、多孔質複合体から、直径118.4mm、長さ127mmの試験片を切り出し、当該試験片に対してストージェネレータでススを0.5g/L堆積さ

せて測定試料を得た。続いて、窒素 (N_2) 80%および酸素 (O_2) 20%を含むバランスガス(混合ガス)をSV40000 (1/h r) にて上記測定試料に流しつつ昇温した。そして、加熱に伴って測定試料から発生するCOガスおよびCO₂ガスを、ND-IR(非分散赤外吸収法)により検出した。CO₂ガスの累積生成量が、O₂ガスの全量の10%に達した温度をススの酸化開始温度とした。酸化開始温度が低い程、捕集層の粒子の触媒能は高い。

[0077] ススの酸化開始温度の評価では、酸化開始温度が410℃以下の場合を評価「◎」とし、酸化開始温度が410℃よりも高く、かつ、460℃以下である場合を評価「○」とした。また、酸化開始温度が460℃よりも高い場合を評価「△」とした。

[0078] ススの酸化開始温度について、La-Mn-Ce-O粒子またはCeO₂粒子を用いた実施例1～9では、いずれも評価が「◎」または「○」であった。SiO₂粒子を用いた実施例10, 11では、評価が「△」であった。La-Mn-Ce-O粒子を用いた比較例1～5のうち、捕集層の製膜重量が過度に小さい比較例1、および、焼付温度が過度に高い比較例3を除く比較例2, 4, 5では、評価が「◎」であった。一方、比較例1, 3、SiC粒子を用いた比較例6、並びに、捕集層を設けない参考例では、評価が「△」であった。

[0079] 実施例1～11、比較例1～6および参考例の総合評価では、初期圧力損失、捕集効率およびススの酸化開始温度について、全てが評価「◎」である場合、総合評価「A」とした。評価「○」が1つ以上あり、かつ、評価「△」および「×」が無い場合、総合評価「B」とした。評価「△」が1つのみであり、かつ、評価「×」が無い場合、総合評価「C」とした。評価「×」が1つでもある、または、評価「△」が2つ以上ある場合、総合評価「F」とした。総合評価では、「A」が最も評価が高く、「B」、「C」、「F」の順に評価が低くなる。

[0080] 実施例2, 3, 7の総合評価は「A」であり、実施例1, 4～6, 8, 9

の総合評価は「B」であり、実施例10, 11の総合評価は「C」であった。また、比較例1～6および参考例の総合評価はいずれも「F」であった。

[0081] 以上に説明したように、多孔質複合体1は、多孔質の基材2と、基材2の捕集面（例えば、第1セル231の内側面）に設けられた多孔質の捕集層3とを備える。捕集層3が、捕集面の気孔内に堆積する粒子を含む。捕集面を平面視した場合に、捕集面のうち捕集層3により被覆されている被覆領域の面積の割合（捕集面の被覆割合）が70%以下であり、捕集層3により被覆されていない非被覆領域のうち気孔領域26の面積の割合（非被覆領域の気孔割合）が15%以下である。これにより、実施例1～11のように、低い圧力損失、および、高い捕集効率を実現することができる。

[0082] 好ましい多孔質複合体1では、捕集面を平面視した場合に、捕集面のうち被覆領域の面積の割合が25%以上である。これにより、捕集効率をより確実に高くすることができる。

[0083] 好ましい多孔質複合体1では、捕集層3の粒子が内部に空洞を有する、または／および、当該粒子の嵩密度が、 0.50 g/m^3 未満である。これにより、捕集層3の形成において、粒子を捕集面に開口した気孔内へとガスの流れにより搬送することが容易に可能となり、多孔質複合体1を容易に製造することができる。

[0084] 好ましい多孔質複合体1では、捕集層3の粒子の累積粒度分布における d_{10} が $0.3\text{ }\mu\text{m}$ 以上であり、 d_{90} が $20\text{ }\mu\text{m}$ 以下である。このように、捕集層3の粒子が狭い粒度分布を有することにより、大部分の粒子の粒径を基材2の平均細孔径以下として、粒子を捕集面の気孔内に堆積させることがより容易に可能となる。

[0085] 好ましい多孔質複合体1では、捕集層3の粒子が、捕集物の酸化を促進する触媒粒子を含む。これにより、捕集された粒子状物質の酸化を促進することができ、当該粒子状物質の酸化開始温度を低くすることができる。また、大部分の触媒粒子が気孔内に配置されることにより、触媒粒子と粒子状物質との接触面積を大きくして、より高い触媒能（すなわち、より低い酸化開始

温度)を実現することができる。

[0086] 好ましい触媒粒子は、 CeO_2 、ランタン-セリウム複合酸化物、ランタン-マンガン-セリウム複合酸化物、ランタン-コバルト-セリウム複合酸化物、ランタン-鉄-セリウム複合酸化物、または、ランタン-プラセオジウム-セリウム複合酸化物である。これにより、粒子状物質の酸化開始温度をより確実に低くすることができる。

[0087] 好ましい多孔質複合体1では、捕集層3の気孔率が、70%以上かつ90%以下である。当該気孔率を70%以上とすることにより、多孔質複合体1において低い圧力損失を容易に実現することができる。また、当該気孔率を90%以下とすることにより、高い捕集効率を容易に実現することができる。

[0088] 好ましい多孔質複合体1では、基材2は、内部が隔壁22により複数のセル23に仕切られたハニカム構造を有し、複数のセル23のうち少なくとも一部のセル23（例えば、第1セル231）の内側面が上記捕集面である。これにより、低い圧力損失、および、高い捕集効率を実現するハニカムフィルタを提供することができる。

[0089] 上述のように、多孔質複合体1では、低い圧力損失、および、高い捕集効率を実現することができる。したがって、多孔質複合体1は、ガソリンエンジンから排出される排ガス中の粒子状物質を捕集するGPFに特に適している。

[0090] 上述の多孔質複合体1では、様々な変更が可能である。

[0091] 高い捕集効率を実現されるのであるならば、捕集面の被覆割合は、25%未満であってもよい。

[0092] 捕集面上の気孔領域26に捕集層3が選択的または優先的に形成されるのであるならば、捕集層3の粒子の嵩密度が、 0.50 g/m^3 以上であってもよい。同様に、当該粒子の累積粒度分布における d_{10} が $0.3\text{ }\mu\text{m}$ 未満であってもよく、 d_{90} が $20\text{ }\mu\text{m}$ より大きくてもよい。

[0093] 捕集層3の気孔率は、70%未満であってもよく、90%よりも大きくて

もよい。

[0094] 多孔質複合体 1 は、上述の G P F には限定されず、例えば、ディーゼルエンジンから排出される排ガス中の粒子状物質を捕集するディーゼル・パティキュレート・フィルタ（D P F : Diesel Particulate Filter）であってもよい。多孔質複合体 1 は、上述のように、低い圧力損失、および、高い捕集効率を実現することができるため、G P F のみならず、D P F にも特に適している。なお、多孔質複合体 1 は、G P F および D P F 以外の様々なフィルタとして用いられてもよい。あるいは、多孔質複合体 1 は、フィルタ以外の用途に用いられてもよい。

[0095] 多孔質複合体 1 の構造は、様々に変更されてよい。例えば、基材 2 から目封止部 2 4 が省略されてもよい。また、全てのセル 2 3 の内側面が捕集面とされ、捕集層 3 が設けられてもよい。さらには、基材 2 は、必ずしもハニカム構造を有する必要はなく、内部が隔壁により仕切られていない単なる筒状や平板状等、他の形状であってもよい。

[0096] 上記実施の形態および各変形例における構成は、相互に矛盾しない限り適宜組み合わせられてよい。

[0097] 発明を詳細に描写して説明したが、既述の説明は例示的であって限定的なものではない。したがって、本発明の範囲を逸脱しない限り、多数の変形や態様が可能であるといえる。

産業上の利用可能性

[0098] 本発明は、粒子状物質を捕集するフィルタ、例えば、ガソリンエンジンから排出される排ガス中の粒子状物質を捕集するガソリン・パティキュレート・フィルタに利用可能である。また、他のフィルタ、または、フィルタ以外の用途に利用可能である。

符号の説明

- [0099] 1 多孔質複合体
 2 基材
 3 捕集層

2 2 隔壁

2 6 気孔領域

2 3 1 第 1 セル

2 3 2 第 2 セル

請求の範囲

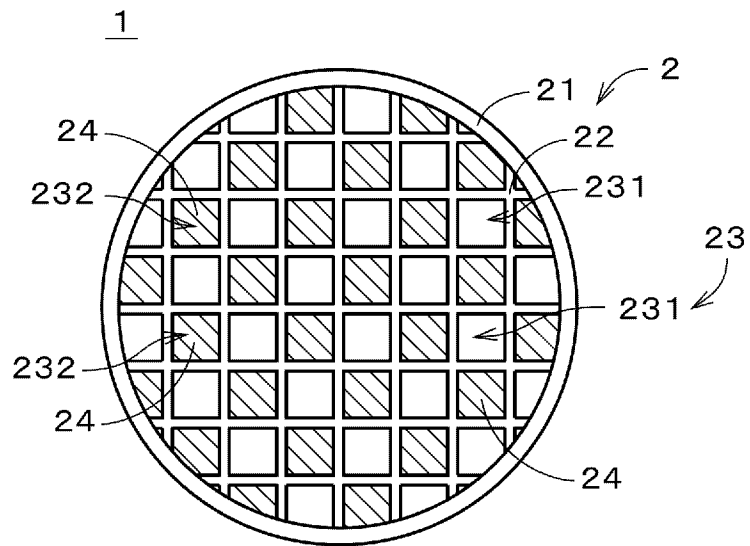
- [請求項1] 多孔質複合体であって、
多孔質の基材と、
前記基材の捕集面に設けられた多孔質の捕集層と、
を備え、
前記捕集層が、前記捕集面の気孔内に堆積する粒子を含み、
前記捕集面を平面視した場合に、前記捕集面のうち前記捕集層により被覆されている被覆領域の面積の割合が70%以下であり、前記捕集層により被覆されていない非被覆領域のうち気孔領域の面積の割合が15%以下である。
- [請求項2] 請求項1に記載の多孔質複合体であって、
前記捕集面を平面視した場合に、前記捕集面のうち前記被覆領域の面積の割合が25%以上である。
- [請求項3] 請求項1または2に記載の多孔質複合体であって、
前記粒子が内部に空洞を有する。
- [請求項4] 請求項1ないし3のいずれか1つに記載の多孔質複合体であって、
前記粒子の嵩密度が、 0.50 g/ml 未満である。
- [請求項5] 請求項1ないし4のいずれか1つに記載の多孔質複合体であって、
前記粒子の累積粒度分布における d_{10} が $0.3\text{ }\mu\text{m}$ 以上であり、 d_{90} が $20\text{ }\mu\text{m}$ 以下である。
- [請求項6] 請求項1ないし5のいずれか1つに記載の多孔質複合体であって、
前記捕集層の気孔率が、70%以上かつ90%以下である。
- [請求項7] 請求項1ないし6のいずれか1つに記載の多孔質複合体であって、
前記粒子が、捕集物の酸化を促進する触媒粒子を含む。
- [請求項8] 請求項7に記載の多孔質複合体であって、
前記触媒粒子は、 CeO_2 、ランタン-セリウム複合酸化物、ランタン-マンガン-セリウム複合酸化物、ランタン-コバルト-セリウム複合酸化物、ランタン-鉄-セリウム複合酸化物、または、ランタ

ン－プラセオジウム－セリウム複合酸化物である。

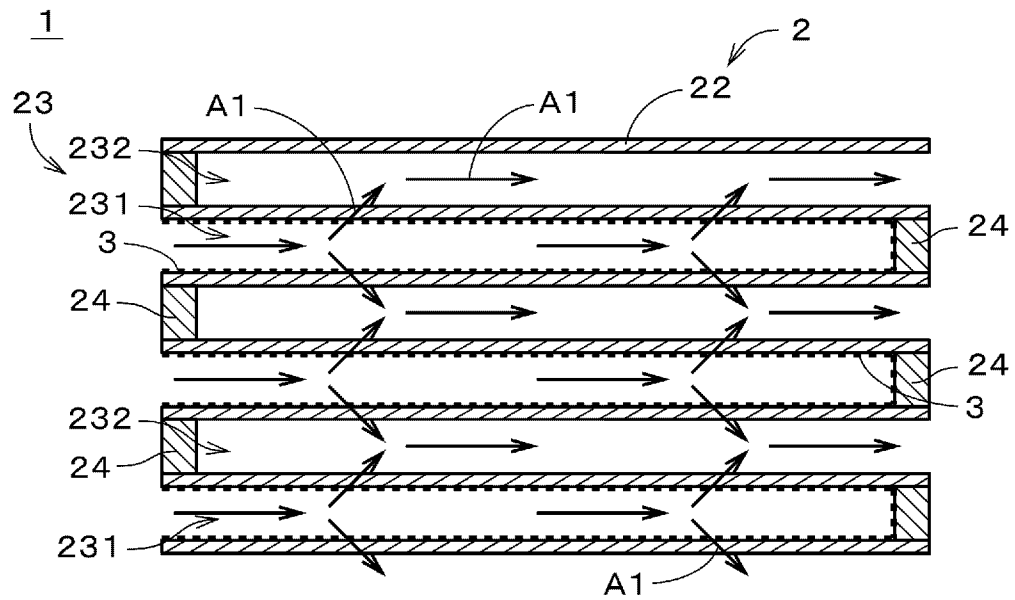
- [請求項9] 請求項1ないし8のいずれか1つに記載の多孔質複合体であって、
前記基材は、内部が隔壁により複数のセルに仕切られたハニカム構造を有し、
前記複数のセルのうち少なくとも一部のセルの内側面が前記捕集面である。

- [請求項10] 請求項9に記載の多孔質複合体であって、
ガソリンエンジンから排出される排ガス中の粒子状物質を捕集する
ガソリン・パティキュレート・フィルタである。

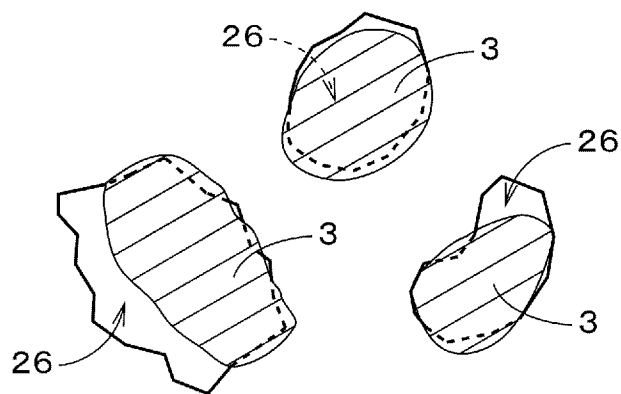
[図1]



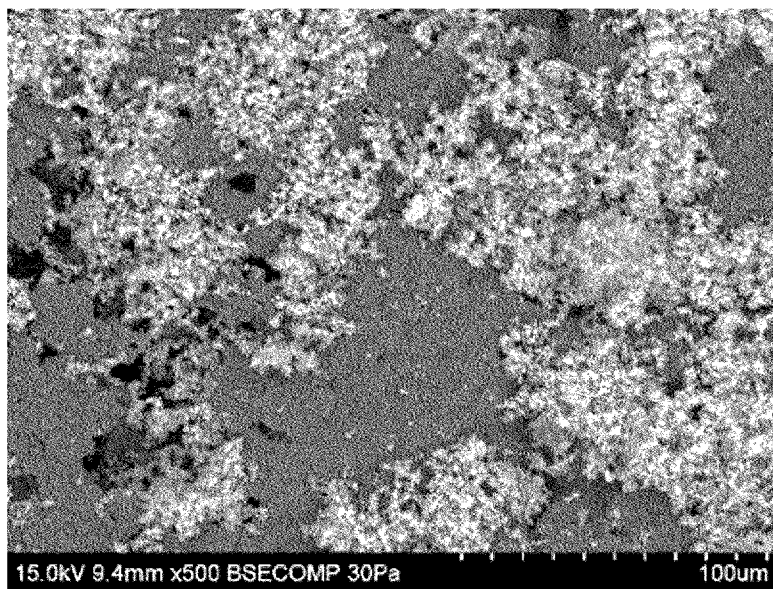
[図2]



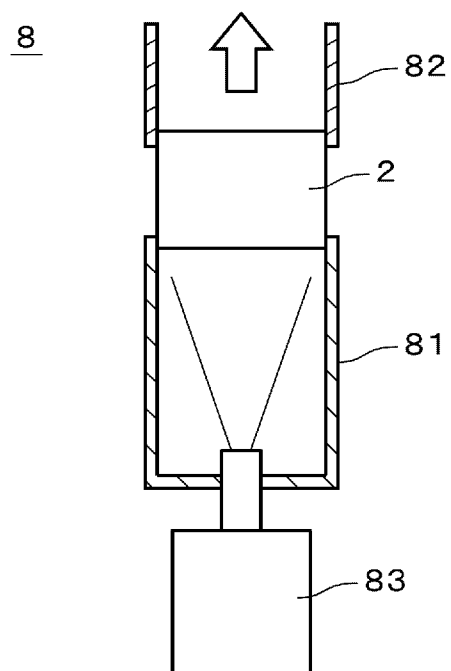
[図3]



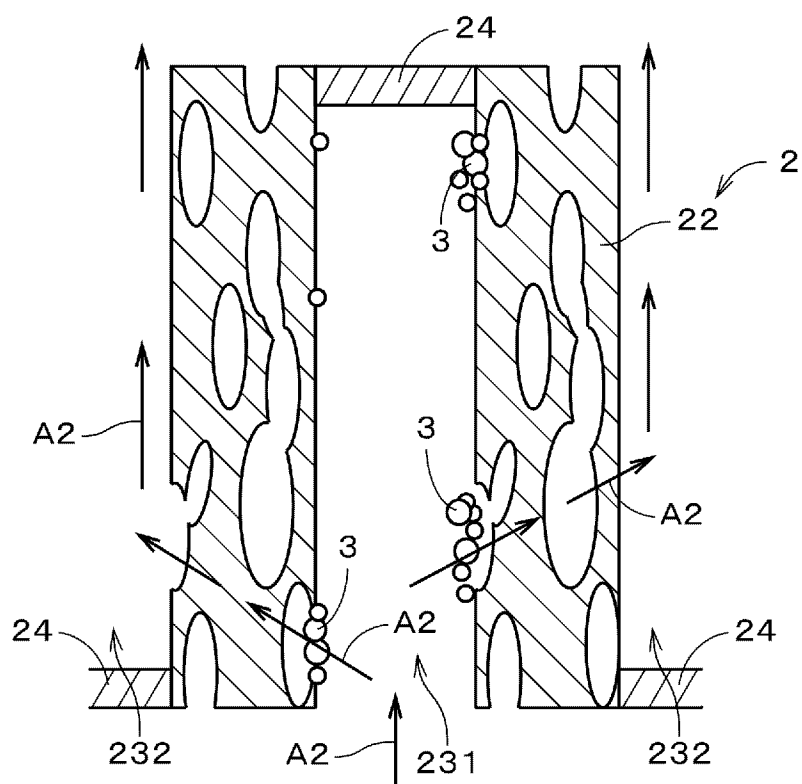
[図4]



[図5]



[図6]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2022/020938

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B01D 39/14(2006.01)i; **B01D 39/20**(2006.01)i; **B01D 46/00**(2022.01)i; **B01D 53/94**(2006.01)i; **B01J 23/10**(2006.01)i; **B01J 23/34**(2006.01)i; **B01J 35/04**(2006.01)i; **B01J 35/08**(2006.01)i; **C04B 38/00**(2006.01)i; **F01N 3/022**(2006.01)i; **F01N 3/035**(2006.01)i; **F01N 3/10**(2006.01)i; **F01N 3/28**(2006.01)i

FI: B01D39/14 B; C04B38/00 303Z; F01N3/035 A; F01N3/28 301P; F01N3/10 A; B01D53/94 241; F01N3/022 C; B01J35/04 301L; B01J35/08 A; B01J23/34 A; B01J23/10 A; B01D53/94 ZAB; B01J35/04 301E; B01D39/20 D; B01D46/00 302

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)

B01D39/00-39/20; B01D46/00-46/90; B01D53/73;53/86-53/90;53/94-53/94;53/96; B01J23/00-23/96; B01J35/00-35/12; C04B38/00; F01N3/00-3/38

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 1971-2022
Registered utility model specifications of Japan 1996-2022
Published registered utility model applications of Japan 1994-2022

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.
P, X	WO 2021/157479 A1 (NGK INSULATORS LTD.) 12 August 2021 (2021-08-12) paragraphs [0022], [0034], [0035], [0039]-[0091], tables 1-3 (examples 9, 10), fig. 1-6	1-10
A	WO 2016/056573 A1 (CATALER CORP.) 14 April 2016 (2016-04-14) entire text, all drawings	1-10
A	JP 2011-147931 A (NGK INSULATORS LTD.) 04 August 2011 (2011-08-04) entire text, all drawings	1-10
A	JP 2010-094628 A (MAZDA MOTOR CORP.) 30 April 2010 (2010-04-30) entire text, all drawings	1-10
P, A	JP 2021-155277 A (NGK INSULATORS LTD.) 07 October 2021 (2021-10-07) entire text, all drawings	1-10

☐ 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

27 July 2022

Date of mailing of the international search report

09 August 2022

Name and mailing address of the ISA/JP

**Japan Patent Office (ISA/JP)
3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915
Japan**

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2022/020938

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
WO	2021/157479	A1	12 August 2021	(Family: none)	
WO	2016/056573	A1	14 April 2016	US 2017/0296969	A1
				entire text, all drawings	
				EP 3205388	A1
				CN 106794421	A
JP	2011-147931	A	04 August 2011	US 2011/0212831	A1
				entire text, all drawings	
				EP 2339135	A1
JP	2010-094628	A	30 April 2010	(Family: none)	
JP	2021-155277	A	07 October 2021	US 2021/0299640	A1
				entire text, all drawings	
				DE 102021203078	A1
				CN 113441149	A

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） B01D 39/14(2006.01)i; B01D 39/20(2006.01)i; B01D 46/00(2022.01)i; B01D 53/94(2006.01)i; B01J 23/10(2006.01)i; B01J 23/34(2006.01)i; B01J 35/04(2006.01)i; B01J 35/08(2006.01)i; C04B 38/00(2006.01)i; F01N 3/022(2006.01)i; F01N 3/035(2006.01)i; F01N 3/10(2006.01)i; F01N 3/28(2006.01)i FI: B01D39/14 B; C04B38/00 303Z; F01N3/035 A; F01N3/28 301P; F01N3/10 A; B01D53/94 241; F01N3/022 C; B01J35/04 301L; B01J35/08 A; B01J23/34 A; B01J23/10 A; B01D53/94 ZAB; B01J35/04 301E; B01D39/20 D; B01D46/00 302																				
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）） B01D39/00-39/20; B01D46/00-46/90; B01D53/73; 53/86-53/90; 53/94-53/94; 53/96; B01J23/00-23/96; B01J35/00-35/12; C04B38/00; F01N3/00-3/38 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 <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2022年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2022年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2022年</td> </tr> </table> 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）			日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2022年	日本国実用新案登録公報	1996-2022年	日本国登録実用新案公報	1994-2022年										
日本国実用新案公報	1922-1996年																			
日本国公開実用新案公報	1971-2022年																			
日本国実用新案登録公報	1996-2022年																			
日本国登録実用新案公報	1994-2022年																			
C. 関連すると認められる文献 <table border="1"> <thead> <tr> <th>引用文献の カテゴリー*</th> <th>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</th> <th>関連する 請求項の番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>P, X</td> <td>WO 2021/157479 A1（日本碍子株式会社）12.08.2021（2021-08-12） 段落0022, 0034-0035, 0039-0091, 表1-3(実施例9-10), 図1-6</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>WO 2016/056573 A1（株式会社キャタラー）14.04.2016（2016-04-14） 全文, 全図</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 2011-147931 A（日本碍子株式会社）04.08.2011（2011-08-04） 全文, 全図</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 2010-094628 A（マツダ株式会社）30.04.2010（2010-04-30） 全文, 全図</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>P, A</td> <td>JP 2021-155277 A（日本碍子株式会社）07.10.2021（2021-10-07） 全文, 全図</td> <td>1-10</td> </tr> </tbody> </table>			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	P, X	WO 2021/157479 A1（日本碍子株式会社）12.08.2021（2021-08-12） 段落0022, 0034-0035, 0039-0091, 表1-3(実施例9-10), 図1-6	1-10	A	WO 2016/056573 A1（株式会社キャタラー）14.04.2016（2016-04-14） 全文, 全図	1-10	A	JP 2011-147931 A（日本碍子株式会社）04.08.2011（2011-08-04） 全文, 全図	1-10	A	JP 2010-094628 A（マツダ株式会社）30.04.2010（2010-04-30） 全文, 全図	1-10	P, A	JP 2021-155277 A（日本碍子株式会社）07.10.2021（2021-10-07） 全文, 全図	1-10
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																		
P, X	WO 2021/157479 A1（日本碍子株式会社）12.08.2021（2021-08-12） 段落0022, 0034-0035, 0039-0091, 表1-3(実施例9-10), 図1-6	1-10																		
A	WO 2016/056573 A1（株式会社キャタラー）14.04.2016（2016-04-14） 全文, 全図	1-10																		
A	JP 2011-147931 A（日本碍子株式会社）04.08.2011（2011-08-04） 全文, 全図	1-10																		
A	JP 2010-094628 A（マツダ株式会社）30.04.2010（2010-04-30） 全文, 全図	1-10																		
P, A	JP 2021-155277 A（日本碍子株式会社）07.10.2021（2021-10-07） 全文, 全図	1-10																		
☐ 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、一般的な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抵触するものではなく、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 27.07.2022		国際調査報告の発送日 09.08.2022																		
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		権限のある職員（特許庁審査官） 瀧 恭子 4Q 3559 電話番号 03-3581-1101 内線 3468																		

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2022/020938

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
WO	2021/157479	A1	12.08.2021	(ファミリーなし)	
WO	2016/056573	A1	14.04.2016	US 2017/0296969	A1
				全文, 全図	
				EP 3205388	A1
				CN 106794421	A
JP	2011-147931	A	04.08.2011	US 2011/0212831	A1
				全文, 全図	
				EP 2339135	A1
JP	2010-094628	A	30.04.2010	(ファミリーなし)	
JP	2021-155277	A	07.10.2021	US 2021/0299640	A1
				全文, 全図	
				DE 102021203078	A1
				CN 113441149	A