

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2017-29916
(P2017-29916A)

(43) 公開日 平成29年2月9日(2017.2.9)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
BO1J 23/66 (2006.01)	BO1J 23/66 A	3G091
BO1J 35/04 (2006.01)	BO1J 35/04 301C	3G190
BO1J 37/02 (2006.01)	BO1J 37/02 101D	4D048
BO1D 53/94 (2006.01)	BO1J 37/02 301C	4D148
FO1N 3/02 (2006.01)	BO1D 53/94 241	4G169

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 15 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2015-151990 (P2015-151990)
(22) 出願日 平成27年7月31日 (2015.7.31)

(71) 出願人 000004260
株式会社デンソー
愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地
(74) 代理人 110000648
特許業務法人あいち国際特許事務所
(72) 発明者 前田 恵里子
愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地 株式会
社デンソー内
(72) 発明者 丹羽 悠登
愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地 株式会
社デンソー内
(72) 発明者 山村 周作
愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地 株式会
社デンソー内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 排ガス浄化フィルタ

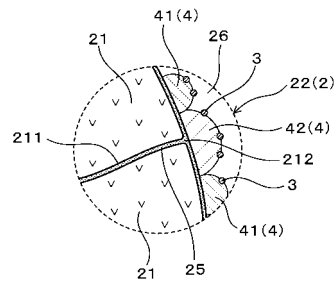
(57) 【要約】

【課題】 高温環境下において、PMに対する燃焼特性の低下を抑制することができる排ガス浄化フィルタを提供すること。

【解決手段】 内燃機関から排出される排ガス中に含まれる粒子状物質を捕集可能な多孔質フィルタ2と、これに担持されたAg含有触媒3とを有する排ガス浄化フィルタである。多孔質フィルタ2は、これを構成するセラミックス結晶粒21の粒界211における少なくとも表面開口部212を埋める耐熱セラミックス層25を有する。

【選択図】 図5

(図5)



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

内燃機関（５）から排出される排ガス中に含まれる粒子状物質を捕集可能な多孔質フィルタ（２）と、

該多孔質フィルタ（２）に担持された A g 含有触媒（３）と、を有し、

上記多孔質フィルタ（２）は、該多孔質フィルタ（２）を構成するセラミック結晶粒（２１）の粒界（２１１）における少なくとも表面開口部（２１２）を埋める耐熱セラミック層（２５）を有する、排ガス浄化フィルタ（１）。

【請求項 2】

上記耐熱セラミック層（２５）は、上記表面開口部（２１２）だけでなく、上記粒界（２１１）の内部及び／又は上記多孔質フィルタ（２）の表面にも形成されている、請求項 1 に記載の排ガス浄化フィルタ（１）。 10

【請求項 3】

上記耐熱セラミック層（２５）は、平均 1 次粒子径 100 nm 以下のセラミック微小粒子の焼結体からなる、請求項 1 又は 2 に記載の排ガス浄化フィルタ（１）。

【請求項 4】

上記耐熱セラミック層（２５）が、アルミナ、セリア、ジルコニア、及びセリア - ジルコニア固溶体から選ばれる少なくとも 1 種からなる、請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の排ガス浄化フィルタ（１）。

【請求項 5】

上記耐熱セラミック層（２５）が - アルミナからなる、請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の排ガス浄化フィルタ（１）。 20

【請求項 6】

上記 A g 含有触媒（３）は、アルミナ粒子、セリア粒子、ジルコニア粒子、及びセリア - ジルコニア固溶体粒子から選ばれる少なくとも 1 種の酸化物粒子（４）を介して上記多孔質フィルタ（２）に担持されている、請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の排ガス浄化フィルタ（１）。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、粒子状物質を捕集可能な多孔質フィルタと、これに担持された A g 含有触媒とを有する排ガス浄化フィルタに関する。 30

【背景技術】

【0002】

ディーゼルエンジンやガソリンエンジンからはカーボン微粒子等の粒子状物質（パーティキュレートマター：PM）が排出されることが知られている。近年、PM の排出量に対する規制がますます厳しくなる傾向にあり、ディーゼルエンジン車だけでなく、ガソリンエンジン車から排出される PM も問題視されている。PM の捕集には、例えばコーゼライト等からなるハニカム構造の多孔質フィルタと、これに担持された触媒とを有する排ガス浄化フィルタが用いられている。触媒は、排ガス浄化フィルタに捕集された PM の燃焼除去に利用される。このような触媒としては、例えば A g 等が用いられている（特許文献 1 参照）。 40

【先行技術文献】

【特許文献】

【0003】

【特許文献 1】特開 2007 - 296518 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

しかしながら、A g は、排ガス浄化フィルタの使用環境温度のような高温環境下におい 50

て拡散し易い。そして、多孔質フィルタを構成しているセラミックスの結晶粒界の内部に A g が拡散すると、触媒として機能する多孔質フィルタの表面に存在する A g 量が少なくなり、触媒性能が損なわれる。このように A g を含む触媒が担持された従来の排ガス浄化フィルタには、高温環境下において P M 燃焼性能が低下し易いという問題がある。

【 0 0 0 5 】

本発明は、かかる背景に鑑みてなされたものであり、高温環境下において、P M に対する燃焼特性の低下を抑制することができる排ガス浄化フィルタを提供しようとするものである。

【課題を解決するための手段】

【 0 0 0 6 】

本発明の一態様は、内燃機関から排出される排ガス中に含まれる粒子状物質を捕集可能な多孔質フィルタと、

該多孔質フィルタに担持された A g 含有触媒と、を有し、

上記多孔質フィルタは、該多孔質フィルタを構成するセラミックス結晶粒の粒界における少なくとも表面開口部を埋める耐熱セラミックス層を有する、排ガス浄化フィルタにある。

【発明の効果】

【 0 0 0 7 】

上記排ガス浄化フィルタにおいては、上記多孔質フィルタを構成するセラミックス結晶粒の粒界の少なくとも表面開口部に耐熱セラミックス層が形成されている。すなわち、耐熱セラミックス層によって、粒界内への入り口となりうる表面開口部が塞がれている。そのため、粒界内への A g の拡散を物理的に遮断することができる。それ故、高温環境下における粒界内への A g の拡散が抑制され、多孔質フィルタの表面における A g 量の低下を抑制することができる。その結果、高温環境下においても、P M に対する燃焼特性の低下の抑制が可能になる。さらに、A g 含有触媒を多孔質フィルタに担持する際には加熱が行われるが、この加熱時における A g の粒界内への拡散も防止することができるため、製造後初期の P M に対する燃焼特性の向上が可能になる。

【図面の簡単な説明】

【 0 0 0 8 】

【図 1】実施形態 1 における、内燃機関の排ガス流路内に設置した排ガス浄化フィルタの概略図。

【図 2】実施形態 1 における、排ガス浄化フィルタの斜視図。

【図 3】実施形態 1 における、排ガス浄化フィルタの軸方向における拡大断面図。

【図 4】実施形態 1 における、多孔質フィルタの隔壁の拡大断面図。

【図 5】図 4 における領域 V の拡大図。

【図 6】実施形態 1 における、(a) 耐熱セラミックス層を形成する前の多孔質フィルタの表面における倍率 1 0 0 0 0 倍の走査型電子顕微鏡写真を示す図、(b) 耐熱セラミックス層を形成した後の多孔質フィルタの表面における倍率 1 0 0 0 0 倍の走査型電子顕微鏡写真を示す図。

【図 7】実施形態 1 における、(a) 耐熱セラミックス層を形成する前の多孔質フィルタの表面における倍率 2 0 0 0 0 倍の走査型電子顕微鏡写真を示す図、(b) 耐熱セラミックス層を形成した後の多孔質フィルタの表面における倍率 2 0 0 0 0 倍の走査型電子顕微鏡写真を示す図。

【図 8】実験例 1 における、排ガス浄化フィルタの実施例品と比較例品との表面の A g 濃度の変化を示す図。

【図 9】実験例 1 における、排ガス浄化フィルタの実施例品と比較例品との P M 燃焼速度の変化を示す図。

【図 1 0】実験例 1 における、排ガス浄化フィルタの比較例品のセラミックスの粒界付近の拡大断面図。

【図 1 1】実験例 1 における、(a) 樹脂に埋設した排ガス浄化フィルタの比較例品の走

10

20

30

40

50

査型電子顕微鏡の反射電子像を示す図、(b)樹脂に埋設した排ガス浄化フィルタの比較例品のEPMAMappingを示す図。

【図12】実験例2における、耐熱セラミックス層の焼成温度と、排ガス浄化フィルタの表面のAg濃度の変化との関係を示す図。

【図13】実験例2における、耐熱セラミックス層の焼成温度と、排ガス浄化フィルタのPM燃烧速度の変化との関係を示す図。

【発明を実施するための形態】

【0009】

(実施形態1)

次に、排ガス浄化フィルタにかかる実施形態について、図1~図7を参照しながら説明する。図1に示すごとく、本実施形態の排ガス浄化フィルタ1は、内燃機関5から排出される排ガス中に含まれる粒子状物質(すなわち、パーティキュレートマター:PM)を除去するために用いられ、排ガスの流路となる排ガス管51内に設置される。排ガス浄化フィルタ1は、例えばディーゼルエンジンに適用することもできるし、ガソリンエンジンに適用することもできる。

【0010】

図2及び図3に示すごとく、排ガス浄化フィルタ1は、PMを捕集可能な多孔質フィルタ2を備えている。多孔質フィルタ2としては、ハニカム構造体を用いることができる。具体的には、多孔質フィルタ2は、例えば円柱状であり、内部に、格子状に設けられた隔壁22と、隔壁22に囲まれて軸方向Xに伸びる多数のセル23とを有する。多孔質フィルタの形状は、本実施形態のように円柱状でもよいが、四角柱等の多角柱状であってもよい。また、隔壁22は、多孔質フィルタ2の径方向断面(すなわち、軸方向Xと垂直方向における断面)におけるセル23の形状が本実施形態のように四角形となるように形成することができる。また、隔壁22は、多孔質フィルタ2の径方向断面におけるセル23の形状が三角形、六角形、八角形等の多角形となるように形成されていてもよいし、さらに円形となるように形成されていてもよい。

【0011】

また、各セル23は、軸方向Xにおける両端のうちのいずれか一方の端部27、28が栓部29によって封止されている。具体的には、図3に示すごとく、多孔質フィルタ2における複数のセル23のうち、排ガスが流入する流入セル231の下流側の端部28と、排ガスを排出する排出セル232の上流側の端部27とが、栓部29により閉塞されている。そして、流入セル231の上流側の端部27と、排出セル232の下流側の端部28が開口している。なお、栓部29の形成パターンは、図2及び図3に示される本実施形態に限定されるものではなく、例えば上流側の端部27と下流側の端部28との両方が栓部29によって閉塞されたセル23を部分的に有していてもよく、上流側の端部27と下流側の端部28との両方が栓部29によって閉塞されていないセル23を部分的に有していてもよい。

【0012】

図4及び図5に示すごとく、多孔質フィルタ2は、セラミックス結晶粒21から構成された多孔体であり、内部に気孔26を有している。セラミックスとしては、コーゼライト、SiC、チタン酸アルミニウムなどを用いることができる。結晶粒21同士の間には、ナノメートルオーダー(例えば1nm~200nm)のクリアランスである粒界211が存在し、粒界211には、例えばアルミナ粒子の焼結体からなる耐熱セラミックス層25が形成されている。耐熱セラミックス層25は、少なくとも粒界211の表面開口部212を埋めるように形成されていればよく、図5に示すように、表面開口部212だけでなく、粒界211の内部を少なくとも部分的に埋めるように形成されていてもよいし、さらに多孔質フィルタ2の表面を覆うように形成されていてもよい。表面開口部212とは、結晶粒21の粒界211が多孔質フィルタ2内の気孔26やセル23内に連通する部分であり、粒界211がAg含有触媒3や酸化物粒子4の担持面に連通する部分であるともいえる。

10

20

30

40

50

【0013】

また、多孔質フィルタ2の隔壁22には、PMを燃焼除去するためのAg含有触媒3が担持されている。Ag含有触媒3としては、例えばAg、Ag合金、複数のアルミナシートの中にAg及び/又はAg合金が配置された触媒などを用いることができる。本実施形態におけるAg含有触媒3はAgからなり、セリア-ジルコニア粒子41、アルミナ粒子42等の酸化物粒子4を介して多孔質フィルタ2に担持されている。Ag含有触媒3は、隔壁22の表面(具体的には、隔壁22におけるセル23内に露出する面)、及び隔壁22の内部(具体的には、隔壁22内の気孔26に露出する面)に担持される。また、Ag含有触媒3は、酸化物粒子4を介して多孔質フィルタ2の隔壁22に担持される。図5に示すように、本実施形態における酸化物粒子4には、セリア-ジルコニア固溶体粒子41と、アルミナ粒子42とが存在している。すなわち、Ag含有触媒3がそれぞれ担持されたセリアジルコニア固溶体粒子41及びアルミナ粒子42が多孔質フィルタ2の隔壁22に担持されている。

10

【0014】

次に、本実施形態の排ガス浄化フィルタの製造方法について説明する。

まず、ハニカム構造の多孔質フィルタの原料となるコーゼライト原料を準備した。コーゼライト原料は、シリカ、タルク、カオリン、アルミナ、水酸化アルミニウム等を含み、気孔率を高めるための焼失材料としてカーボンを含み、そして、焼成後の最終的な組成が、 SiO_2 : 47~55質量%、 Al_2O_3 : 33~42質量%、 MgO : 12~18質量%となるように、原料組成の調整を行った。多孔質フィルタの気孔率はカーボン量を調整することにより制御することができる。コーゼライト原料は、水等の溶媒、増粘剤、分散剤等と共に混合されて粘土質に調整されている。粘土質のコーゼライト原料は、金型を用いて押出成形され、その後乾燥されることによりハニカム形状の成形体が得られた。

20

【0015】

次に、栓部形成用のコーゼライト原料(以下、「栓部形成材料」という)を準備し、この原料を水又は油等の溶媒中に、増粘剤や分散剤等と共に分散し、スラリーを調整した。このスラリーは、混合機を用いて攪拌を行うことにより得られる。

【0016】

次に、ハニカム形状の成形体の両端面にマスキングテープを貼り付けた。その後、ハニカム成形体における隣り合うセルが両端面において交互に開口するようにマスキングテープを部分的に除去した。これにより、栓詰めすべきセルの両端面に開口部を形成した。マスキングテープの除去は、例えばレーザ光の照射等により行うことができる。次いで、ハニカム成形体の両端面をそれぞれ上述の栓部形成材料のスラリーに浸漬した。これにより、開口部から栓詰めすべきセル内に適量の栓部形成材料を浸入させた。

30

【0017】

次いで、成形体を乾燥させた後、成形体の焼成を行った。これにより、成形体と栓部形成材料が焼結した。このようにして、図2及び図3に示すごとく、隣り合うセル23の開口部が交互に栓部29によって閉塞したハニカム構造の多孔質フィルタ2が得られた。多孔質フィルタ体2は、円柱状であり、隔壁22の厚みは例えば0.1mm~0.4mmの範囲で適宜変更することができる。また、多孔質フィルタ2の気孔率は、例えば40%~70%の範囲内で適宜変更することができる。

40

【0018】

次に、多孔質フィルタをアルミナゾル中に浸漬した。これにより、多孔質フィルタ内にアルミナゾルが吸い上げられる。その後、アルミナゾル中から多孔質フィルタを取り出し、余分なアルミナゾルをエアブローによって吹き飛ばした。次いで、多孔質フィルタを温度150で乾燥させた後、焼成炉にて800~1200で1~5時間焼成させた。これにより、図5に示すごとく、コーゼライトの結晶粒21の粒界211にアルミナからなる耐熱セラミック層25を形成した。なお、アルミナゾルとしては、日産化学工業株式会社製のアルミナゾル520を使用した。このアルミナゾルは、平均1次粒子径が10

50

～20nmであり、pHが3～5に調整されており、結晶形がベーマイトである。結晶粒21の粒界211のクリアランスよりも平均1次粒子径の小さなアルミナゾル等のセラミック微小粒子を用いることにより、粒界211の表面開口部212を塞ぐ耐熱セラミック層25をより確実に形成することができる。なお、平均1次粒子径は、レーザ回折・散乱法によって求めた粒度分布における体積積算値50%での粒径を意味する。

【0019】

次に、ハニカム構造体に、PM燃焼触媒として機能するAg含有触媒を担持させる。まず、以下のようにして酸化物粒子に担持されたAg含有触媒を作製した。具体的には、AlとAgとのモル比が10:1となるようにアルミナと酸化銀とを秤量し、これらを水熱合成用の密閉容器内に入れた。次いで、密閉容器内の固形分量が5質量%以下となるように密閉用器内に純水を加え、さらに硝酸をAlと同モル量注入した。この溶液中に、セリア-ジルコニア固溶体粒子を添加して混合を行った。密閉用器内の内容物を攪拌した後、密閉用器内を大気雰囲気のまま密閉し、温度175、10気圧の条件で24時間保持した。これにより、Agが担持されたアルミナ粒子を含むゾルを得た。このようにして触媒ゾルを得た。

10

【0020】

次に、触媒ゾル中に、多孔質フィルタを浸漬した。その後、触媒ゾル中から多孔質フィルタを取り出し、エアブローにより多孔質フィルタに付着した余分なゾルを吹き飛ばした。次いで、多孔質フィルタを温度150で乾燥させた後、焼成炉中で温度400～1000で1～5時間焼成した。これにより、多孔質フィルタ2に、セリア-ジルコニア粒子41とアルミナ粒子とからなる酸化物粒子4を介してAg含有触媒3を担持させた。このようにして、図2～図5に示す排ガス浄化フィルタ1を得た。

20

【0021】

次に、本実施形態の作用効果を説明する。

排ガス浄化フィルタ1においては、図2～図5に示すごとく、多孔質フィルタ2を構成するコーゼライトからなる結晶粒21の粒界211の少なくとも表面開口部212に耐熱セラミック層25が形成されている。すなわち、耐熱セラミック層25によって、粒界211内への入り口となりうる表面開口部212が塞がれている。したがって、粒界211内へのAgの拡散が物理的に遮断されるため、高温環境下における粒界211内へのAgの拡散が抑制され、多孔質フィルタ1の表面におけるAg量の低下が抑制される。その結果、排ガス浄化フィルタ1は、高温環境下においても、PMに対する燃焼特性の低下が抑制される。さらに、Ag含有触媒3を担持する際の加熱におけるAgの粒界211内への拡散も防止することができるため、製造後初期のPMに対する燃焼特性の向上が可能になる。

30

【0022】

図6及び図7に、耐熱セラミック層の形成前後における多孔質フィルタの表面の走査型電子顕微鏡(SEM)写真を示す。具体的には、各多孔質フィルタを軸方向Xに切断することにより隔壁を露出させ、隔壁の表面をSEMによって観察した。図6(a)及び図7(a)に示すごとく、耐熱セラミック層の形成前の多孔質フィルタにおいては、結晶粒の粒界にクリアランスが存在しているが、図6(b)及び図7(b)に示すごとく、耐熱セラミック層の形成後には粒界のクリアランスが耐熱セラミック層によって埋められており、粒界の表面開口部が塞がれている。

40

【0023】

また、本実施形態のように、耐熱セラミック層25は、表面開口部212だけでなく、粒界211の内部及び/又は多孔質フィルタ2の表面にも形成されていることが好ましい(図5参照)。この場合には、Ag含有触媒3からの粒界211内へのAgの拡散をより一層防止することができる。また、この場合には、耐熱セラミック層25の形成が容易になる。すなわち、例えば上述のアルミナゾル等のように、耐熱セラミック層を形成するための材料を含むスラリー中に多孔質フィルタを浸漬し、エアブローの後、加熱することにより、粒界211の表面開口部212及び内部、多孔質フィルタ2の表面に耐熱セ

50

ラミックス層 25 が形成された多孔質フィルタを容易に得ることができる。また、耐熱セラミックス層 25 は、粒界の内部の全てを埋めていてもよいが、粒界の内部に耐熱セラミックス層によって埋められていない領域を有していてもよい。

【0024】

耐熱セラミックス層 25 は、上述のアルミナゾル等のように、多孔質フィルタ 2 を構成するセラミックス結晶粒 21 の粒界 211 の幅よりも小さな平均粒子径を有するセラミックス微小粒子を用いて形成することができる。このようなセラミックス微小粒子を含むスラリーやゾル中に多孔質フィルタ 2 を浸漬することにより、結晶粒の粒界に平均粒子径の小さなセラミックス微小粒子を侵入させることができる。そして、セラミックス微小粒子を焼結させることにより、上述のように、粒界 211 内や表面に耐熱セラミックス層 25 を形成することができる。一方、セラミックス微小粒子を含むスラリーやゾル中に多孔質フィルタを浸漬すると、多孔質フィルタ 2 の結晶粒 21 の粒界 211 だけでなく、多孔質フィルタ 2 内に存在するミクロンオーダ（例えば $0.2 \mu\text{m} \sim 500 \mu\text{m}$ ）の気孔 26 中にも、セラミックス微小粒子を含むスラリーやゾルが侵入する。しかし、気孔 26 内のスラリーやゾルは、エアブローにより容易に除去されるため、気孔 26 内がセラミックス微小粒子の焼結体によって埋められることを防止できる。そのため、圧力損失の増大は抑制される。

10

【0025】

耐熱セラミックス層 25 は、平均 1 次粒子径 100 nm 以下のセラミックス微小粒子の焼結体からなることが好ましい。この場合には、耐熱セラミックス層 25 の形成時に、多孔質フィルタ 2 を構成するセラミックス結晶粒 21 の粒界 211 内にセラミックス微小粒子をより確実に侵入させることができる。耐熱セラミックス層 25 は、より好ましくは平均 1 次粒子径 50 nm 以下のセラミックス微小粒子の焼結体からなることがよく、さらに好ましくは平均 1 次粒子径 30 nm 以下のセラミックス微小粒子の焼結体からなることがよい。なお、耐熱セラミックス層におけるセラミックス微小粒子の平均 1 次粒子径は、画像解析ソフト（例えば三谷商事（株）の W I N R O O F）を用いた SEM 写真の分析によって求めることができる。

20

【0026】

本実施形態においては、
- アルミナからなる耐熱セラミックス層 25 を形成した。この場合には、緻密性の高い耐熱セラミックス層 25 が形成されるため、A g の粒界 211 内への拡散をより一層抑制することができる。また、耐熱セラミックス層 25 は、上述の
- アルミナの他にも、排ガス浄化フィルタ 1 の使用温度（例えば温度 $100 \sim 950$ ）や製造時の高温環境（例えば温度 $300 \sim 1000$ ）において、安定なセラミクス材料によって形成することができる。具体的には、アルミナ、セリア、ジルコニア、チタニア、シリカ、イットリア、酸化ランタン、酸化ネオジム、マグネシア、酸化鉄、及びセリア - ジルコニア固溶体から選ばれる少なくとも 1 種からなる耐熱セラミックス層 25 を形成することができる。セリア、ジルコニア、チタニア、シリカ、イットリア、酸化ランタン、酸化ネオジム、マグネシア、酸化鉄、及びセリア - ジルコニア固溶体から選ばれる少なくとも 1 種により、耐熱セラミックス層 25 を形成する場合には、耐熱セラミックス層 25 が助触媒性能を発揮することができる。これにより、A g 含有触媒 3 による PM 燃焼の促進が可能になる。また、耐熱セラミックス層 25 は、
- アルミナ以外のアルミナ（例えば
- アルミナ、
- アルミナ、
- アルミナ）によって形成することもできるが、緻密性に優れた耐熱セラミックス層 25 を形成できるという観点からは
- アルミナが好ましい。なお、
- アルミナ、
- アルミナ、
- アルミナ、
- アルミナ等の各アルミナの結晶構造は、アルミナゾル中に浸漬した後の加熱温度等によって制御することが可能であり、例えば加熱温度を $600 \sim 1200$ 、加熱時間を $1 \sim 5$ 時間の間で調整することにより所望の結晶構造のアルミナからなる耐熱セラミックス層 25 を形成することができる。

30

40

【0027】

また、A g 含有触媒 3 は、セリア - ジルコニア固溶体粒子 41 及びアルミナ粒子 42 か

50

らなる酸化物粒子4を介して多孔質フィルタ2に担持されている(図5参照)。この場合には、セリア-ジルコニア固溶体粒子41によるAg含有触媒3に対する助触媒機能、及びアルミナ粒子42による比表面積の増大効果によって、PM燃焼活性をより向上させることができる。また、この場合には、Ag同士の凝集の抑制が可能になるという観点からも、PM燃焼活性をより向上させることができる。Ag含有触媒3を担持させる酸化物粒子4としては、上述のアルミナ粒子、セリア-ジルコニア粒子の他にも、セリア粒子、ジルコニア粒子、チタニア粒子、シリカ粒子、イットリア粒子、酸化ランタン粒子、酸化ネオジウム粒子、マグネシア粒子、酸化鉄粒子等を用いることもでき、これらを複数混合して用いることも可能である。

【0028】

(実験例1)

本例は、実施形態1において作製した排ガス浄化フィルタ(実施例品)について、各種分析評価を行う例である。実施例品は、コーゼライトからなる八ニカム構造の多孔質フィルタ2と、これに担持されたAgからなるAg含有触媒3とを有する(図2~図5参照)。そして、多孔質フィルタ2を構成するコーゼライトの結晶粒21の粒界211の少なくとも表面開口部212が-Alミナからなる耐熱セラミックス層25によって埋められている。また、本実験例においては、比較用として、耐熱セラミックス層が形成されていない排ガス浄化フィルタ(比較例品)についても分析評価を行った。この比較例品は、多孔質フィルタをアルミナゾル中に浸漬することなく作製した点を除いては、実施例品と同様にして得られた排ガス浄化フィルタである。なお、実験例1及び後述の実験例2において、既出の実施形態1において用いた符号と同一のものは、特に示されない限り、実施形態1におけるものと同様の構成要素等を表す。

【0029】

「表面Ag濃度の変化」

エンジン耐久試験前後における各排ガス浄化フィルタ(実施例品及び比較例品)の表面のAg濃度の変化を調べた。エンジン耐久試験は、ガソリンエンジンの配管内に各排ガス浄化フィルタを設置し、空燃比(すなわちA/F比)13の雰囲気と大気雰囲気とを交互に変化させながら温度850の条件で5時間保持することにより行った。そして、エンジン耐久試験前後の各排ガス浄化フィルタを切断することにより隔壁を露出させ、隔壁表面の任意の10点における各元素濃度(少なくともAgとAlの元素濃度)を、電子線マイクロアナライザ(EPM A)分析により測定した。EPM A分析装置としては、(株)島津製作所製のEPM A-1720を用い、各元素濃度を印加電圧15kV、ビームサイズ1μmという分析条件で測定を行った。担持されたAg含有触媒のばらつきの影響をなくすために、アルミナ濃度に対するAgの相対濃度を用いて評価を行った。Agの相対濃度(%)は下記の式(1)により算出される。また、Ag濃度の変化(%)を下記の式(2)により算出した。その結果を図8に示す。

$$\text{相対Ag濃度} = 100 \times \text{Ag濃度} / \text{Al濃度} \quad \dots (1)$$

$$\text{Ag濃度の変化} = 100 \times (\text{耐久試験後の相対Ag濃度} - \text{耐久試験前の相対Ag濃度}) / \text{耐久試験前の相対Ag濃度} \quad \dots (2)$$

【0030】

(PM燃焼速度の変化)

エンジン耐久試験前後における各排ガス浄化フィルタ(実施例品及び比較例品)のPM燃焼速度の変化を調べた。耐久試験は、上述の表面Ag濃度の変化と同様にして行った。そして、エンジン耐久試験前後の各排ガス浄化フィルタにPMを堆積させた。次いで、排ガス浄化フィルタに流速20L/分で窒素ガスを流通させながら昇温速度50/分で排ガス浄化フィルタを温度500まで加熱し、この温度500で5分間保持した。その後、酸素を10体積%含む窒素ガスを流速20L/分で排ガス浄化フィルタに流通させることにより、排ガス浄化フィルタに堆積したPMを燃焼させた。そして、PMの燃焼により発生するCO₂とCOの量を8分間測定することにより、この所定時間に燃焼したPM量を求めた。そして、この所定時間におけるPM燃焼量に基づいて、酸素導入後から5秒

10

20

30

40

50

間の平均PM燃焼速度(mg/秒)を算出した。なお、CO₂とCOの量は、(株)堀場製作所製のガス分析計「MEXA-1600D」を用いて測定した。そして、エンジン耐久試験前後におけるPM燃焼速度の変化を下記の式(3)により算出した。その結果を図9に示す。

PM燃焼速度の変化 = 100 × (耐久試験後のPM燃焼速度 - 耐久試験前のPM燃焼速度) / 耐久試験前のPM燃焼速度 …… (3)

【0031】

図8より知られるように、実施例品の排ガス浄化フィルタは、耐久試験後に表面のAg濃度はほとんど変化していない。これは、実施例品においては、多孔質フィルタ2を構成するセラミックス(具体的にはコーゼライト)の結晶粒21の粒界211の少なくとも表面開口部212に耐熱セラミックス層25が形成されているためである(図4及び図5参照)。すなわち、この耐熱セラミックス層25が少なくとも表面開口部212に存在することにより、多孔質フィルタ2の表面に担持されたAg含有触媒3(具体的にはAg)が粒界内へ拡散することを抑制することができ、上述のように表面のAg濃度の低下が抑制されている。その結果、図9より知られるごとく、耐久試験後においてもPM燃焼速度の低下が抑制されている。

【0032】

これに対し、図8より知られるように、比較例品の排ガス浄化フィルタは、耐久試験後に表面のAg濃度が大きく低下している。これは、比較例品においては、多孔質フィルタ9を構成するコーゼライトの結晶粒21の粒界211に、実施例品のような耐熱セラミックス層が形成されていないためである(図10参照)。すなわち、粒界211の表面開口部212にAg含有触媒3の拡散を妨げるものが存在していないため、多孔質フィルタ9の表面に担持されたAg含有触媒3が粒界211の内部へ拡散し易い。そのため、上述のように表面のAg濃度が低下する。その結果、図9より知られるごとく、耐久試験後において、PM燃焼速度が大幅に低下している。なお、図10は、比較例品について、上述の実施形態1の図5と同様の領域を示す図である。

【0033】

また、比較例品の断面についてEPMAによるマッピング分析を行った。具体的には、比較例品の断面を樹脂で埋めたサンプルを調整し、このサンプルのSEM写真(但し、反射電子像)を取得し、このSEM写真と同じ領域についてEPMAマッピング分析を行った。その結果を図11に示す。図11(a)に示すSEM写真においては、領域Aの薄い灰色の領域がコーゼライトを示し、領域Bの比較的濃い灰色の領域がサンプル調整に用いた樹脂を示し、領域Cの黒色の領域が空気相を示す。また、コーゼライトからなる領域A中に存在する白色の領域がAgを示す。図11(a)においては、主要なAgの存在領域を楕円で囲って示している。また、図11(b)においては、コーゼライト、樹脂、空気相が黒色で示されており、Agの存在領域が白色で示されている。図11(b)においても、主要なAgの存在領域を楕円で囲って示している。図11(a)及び図11(b)より知られるように、比較例品においては、上述のように粒界の表面開口部が塞がれていないため、実際に粒界中にAgが拡散していることがわかる。なお、EPMAは、上述と同様の装置及び条件によるマッピング分析によって行った。

【0034】

このように、耐熱セラミックス層によって粒界の表面開口部が塞がれた多孔質フィルタを有する実施例品は、表面開口部が塞がれていない比較例品に比べて、Agの粒界内への拡散が抑制される。そのため、実施例品の排ガス浄化フィルタにおいては、高温環境下におけるPMに対する燃焼特性の低下が抑制される。

【0035】

(実験例2)

本例においては、耐熱セラミックス層の形成時の加熱温度を変更することにより、結晶構造の異なるアルミナからなる耐熱セラミックス層を形成させる、耐熱セラミックス層の結晶構造がAg拡散の抑制効果へ与える影響を検討する例である。

10

20

30

40

50

【0036】

具体的には、まず、上述の実施形態1と同様にして、隣り合うセルの開口部が交互に閉塞した、コーゼライトからなるハニカム構造の多孔質フィルタを得た。さらに、実施形態1と同様に、多孔質フィルタをアルミナゾル中に浸漬した後、アルミナゾル中から多孔質フィルタを取り出し、余分なアルミナゾルをエアブローによって吹き飛ばした。

【0037】

次いで、多孔質フィルタを温度150 で乾燥させた後、焼成炉にて600、800、又は1000 で5時間それぞれ焼成させた。これにより、コーゼライトの結晶粒の粒界にアルミナからなる耐熱セラミックス層を形成した。なお、アルミナゾルとしては、上述の実施形態1と同様のものを用いた。その後、実施形態1と同様に、PM燃焼触媒として機能するAg含有触媒を担持させることにより、排ガス浄化フィルタを得た。

10

【0038】

各焼成温度(600、800、1000)で形成した耐熱セラミックス層を有する排ガス浄化フィルタについて、上述の実験例1と同様にしてAg濃度の変化及びPM燃焼速度の変化を測定した。その結果を図12及び図13に示す。

【0039】

図12より知られるように、温度1000でアルミナゾルを焼成して形成された耐熱セラミックス層を有する排ガス浄化フィルタは、耐久試験後に表面のAg濃度はほとんど変化していない。これは、1000という高温での焼成によって緻密な-Alミナからなる耐熱セラミックス層が形成されているためである。すなわち、緻密な耐熱セラミックス層により、Agの粒界内への拡散が十分に抑制される。その結果、図13より知られるように、耐久試験後においてもPM燃焼速度の低下が抑制されている。

20

【0040】

これに対し、温度600及び800でアルミナゾルを焼成して形成された耐熱セラミックス層を有する排ガス浄化フィルタは、温度1000で焼成を行った場合に比べると、耐久試験後の表面のAg濃度が低下していた。これは、温度600での焼成では-Alミナを主成分とする耐熱セラミックス層が形成され、温度800での焼成では-Alミナ及び/又は-Alミナを主成分とする耐熱セラミックス層が形成されており、これらのアルミナは-Alミナよりも緻密性が低いためである。-アルミナ、-アルミナ、-アルミナからなる耐熱セラミックス層によっても、耐熱セラミックス層が存在しない場合(具体的には、上述の比較例品)に比べて、Agの拡散は抑制されるものの、-アルミナに比べるとAgの拡散抑制効果は低下する。その結果、図13より知られるように、温度1000で焼成を行った場合に比べて、耐久試験後におけるPM燃焼速度の低下幅は大きくなる。したがって、耐熱セラミックス層は、-アルミナからなることが好ましい。

30

【0041】

以上のごとく、本発明の実施形態について説明したが、本発明は、上述の実施形態に限定されるものではなく、その要旨を逸脱しない範囲において種々の変形が可能である。

【符号の説明】

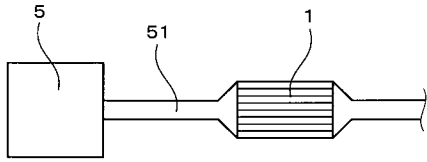
【0042】

- 1 排ガス浄化フィルタ
- 2 多孔質フィルタ
- 21 結晶粒
- 211 粒界
- 25 耐熱セラミックス層
- 3 Ag含有触媒

40

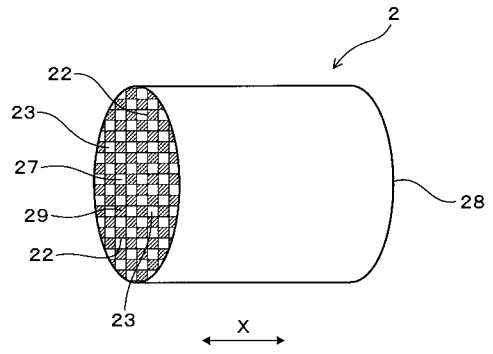
【 図 1 】

(図1)



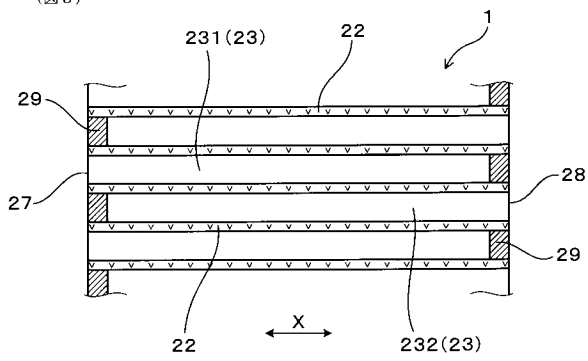
【 図 2 】

(図2)



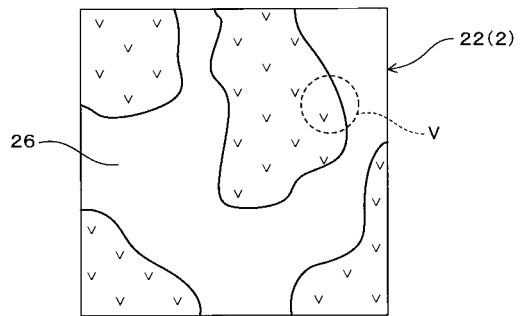
【 図 3 】

(図3)



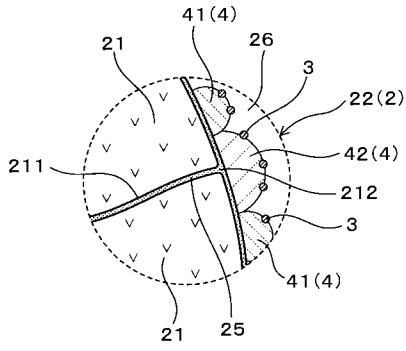
【 図 4 】

(図4)



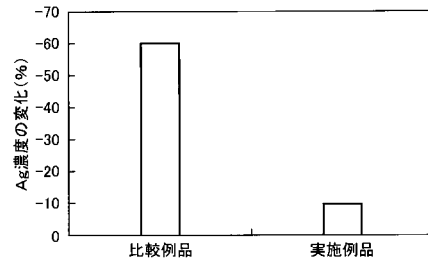
【図5】

(図5)



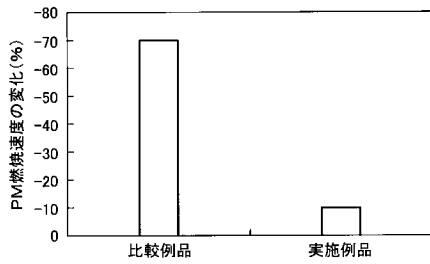
【図8】

(図8)



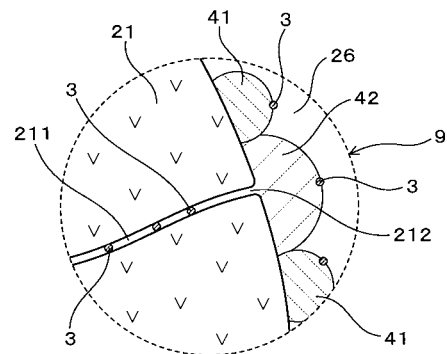
【図9】

(図9)



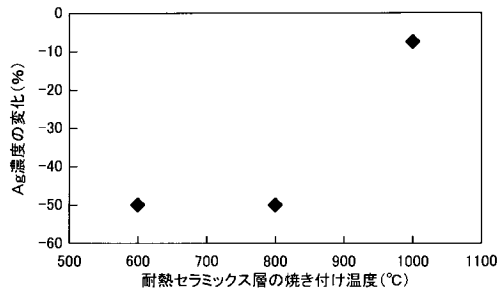
【図10】

(図10)



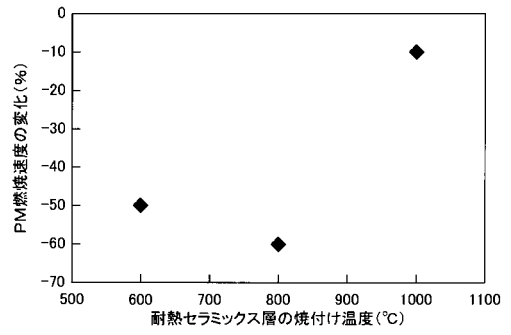
【 図 1 2 】

(図 1 2)



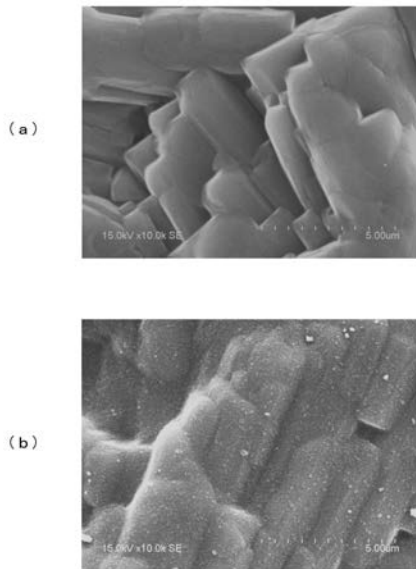
【 図 1 3 】

(図 1 3)



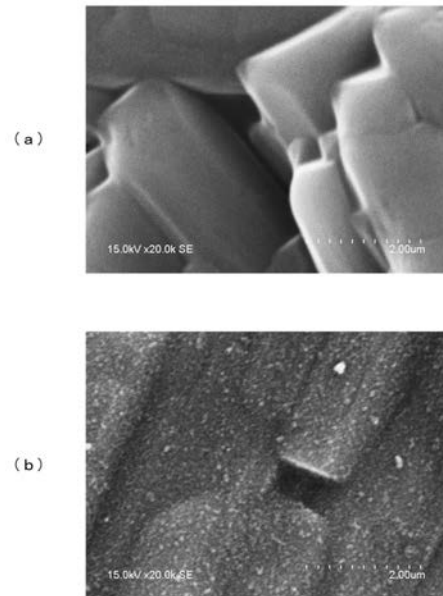
【 図 6 】

(図 6)



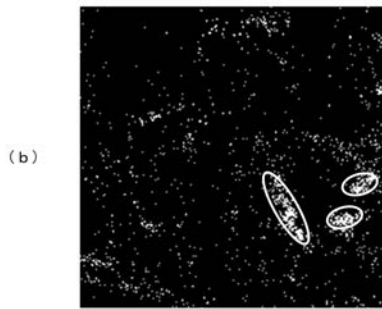
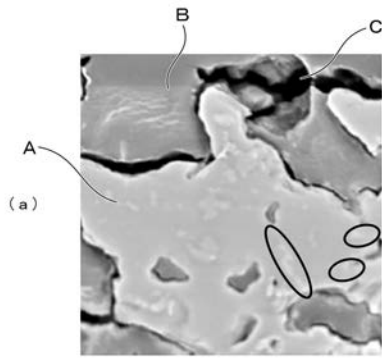
【 図 7 】

(図 7)



【 図 1 1 】

(図 1 1)



フロントページの続き

(51) Int.Cl.	F I			テーマコード(参考)
F 0 1 N 3/10 (2006.01)	F 0 1 N	3/02	3 0 1 E	
F 0 1 N 3/28 (2006.01)	F 0 1 N	3/10	A	
	F 0 1 N	3/28	Q	

Fターム(参考) 3G091 AA17 AA18 AB02 AB13 BA07 BA39 GA06 GB05W GB17X
 3G190 AA12 AA13 BA21 BA43 CA03 CA13 CB13 CB23
 4D048 AA14 AB01 BA03X BA08X BA10X BA19X BA34X BB02 BB14 BB17
 4D148 AA14 AB01 BA03X BA08X BA10X BA19X BA34X BB02 BB14 BB17
 4G169 AA03 AA08 BA01A BA01B BA05A BA05B BA13B BB04A BB04B BB06A
 BB06B BC32A BC32B BC43A BC43B CA02 CA03 CA18 EA18 EA27
 EB18X EB18Y EC22X EC22Y ED06 FA02 FA03 FB15 FB19 FB30
 FB67