

(19)日本国特許庁(JP)

## (12)特許公報(B2)

(11)特許番号  
特許第7230671号  
(P7230671)

(45)発行日 令和5年3月1日(2023.3.1)

(24)登録日 令和5年2月20日(2023.2.20)

(51)国際特許分類	F I
B 0 1 J 35/04 (2006.01)	B 0 1 J 35/04 3 0 1 C
F 0 1 N 3/022(2006.01)	B 0 1 J 35/04 3 0 1 E
F 0 1 N 3/035(2006.01)	F 0 1 N 3/022 C Z A B
F 0 1 N 3/24 (2006.01)	F 0 1 N 3/035 A
F 0 1 N 3/28 (2006.01)	F 0 1 N 3/24 E

請求項の数 5 (全22頁) 最終頁に続く

(21)出願番号	特願2019-86489(P2019-86489)	(73)特許権者	000004260
(22)出願日	平成31年4月26日(2019.4.26)		株式会社デンソー
(65)公開番号	特開2020-182887(P2020-182887)		愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地
	A)	(74)代理人	110000648
(43)公開日	令和2年11月12日(2020.11.12)		弁理士法人あいち国際特許事務所
審査請求日	令和3年7月15日(2021.7.15)	(72)発明者	嘉山 浩章 愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地 株式 会社デンソー内
		審査官	安齋 美佐子

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 排ガス浄化フィルタ

## (57)【特許請求の範囲】

## 【請求項1】

基材と、該基材に形成された、NO<sub>x</sub>浄化触媒を含む触媒層とを有する排ガス浄化フィルタ(1)であって、

上記基材は、多数の細孔121が形成された隔壁(12)と、該隔壁によって区画され、排ガス(G)の流路を形成する複数のセル(13)とを有するハニカム構造部(10)と、上記セルにおける上記排ガスの流入端面(14)又は流出端面(15)を互い違いに閉塞する目封止部(16)と、を備え、

上記隔壁は、ガス透過係数が0.35×10<sup>-12</sup>m<sup>2</sup>以上であり、細孔径9μm以下の細孔容積率が25%以下であり、平均細孔径が12μm以上であり、

上記触媒層は、上記基材の上記隔壁に担持されており、上記触媒層の担持量が30~150g/Lであり、上記触媒層の平均厚さが6μm以下である、排ガス浄化フィルタ。

## 【請求項2】

上記隔壁のガス透過係数が3.0×10<sup>-12</sup>m<sup>2</sup>以下である、請求項1に記載の排ガス浄化フィルタ。

## 【請求項3】

上記隔壁の細孔径9μm以下の細孔容積率が10%以上、請求項1又は2に記載の排ガス浄化フィルタ。

## 【請求項4】

上記隔壁の平均細孔径が25μm以下である、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。

【請求項 5】

上記隔壁の単位体積当たりの細孔壁面積が  $70000 \mu\text{m}^2 / \mu\text{m}^3$  以上である、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。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、NO<sub>x</sub>浄化触媒を担持して用いられる排ガス浄化フィルタに関する。

【背景技術】

【0002】

ディーゼルエンジン、ガソリンエンジン等の内燃機関、ボイラー等の熱機関から排出される排ガス中には、パティキュレートと呼ばれる粒子状物質が含まれる。パティキュレートのことを以下適宜「PM」という。排ガス中のPMを捕集するために排ガス浄化フィルタが用いられている。

【0003】

排ガス浄化フィルタは、一般に、多孔質の隔壁によって区画されて形成された複数のセルを有すると共に、セルの両端のうち一方を封止する目封止部とを有する。排ガス浄化フィルタには、圧力損失を低減しつつ、排ガス中に含まれるPMを隔壁の細孔内に捕集することが求められている。なお、圧力損失のことを以下適宜「圧損」という。

【0004】

例えば、特許文献 1 には、気孔率が 45 ~ 70 % であり、所定の平均細孔径差率が 35 % 以下であり、平均細孔径が 15 ~ 30  $\mu\text{m}$  であり、かつ、バブルポイント法で測定される最大細孔径が 150  $\mu\text{m}$  以下であるフィルタが開示されている。特許文献 1 によれば、上記構成を採用することにより、PM堆積時における圧損を低減できるとしている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【文献】特許第 4473693 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

近年、排ガス浄化フィルタに、NO<sub>x</sub>等の有害物質に対する浄化性能を付与する要求があり、例えばNO<sub>x</sub>浄化触媒が排ガス浄化フィルタに担持される。NO<sub>x</sub>は、触媒層での拡散速度が遅いため、触媒層が厚く形成されるよりも、同じ量の触媒層が薄く広く形成される方が効率的に浄化される。しかし、特許文献 1 に記載のような従来の排ガス浄化フィルタでは、触媒が担持される気孔に狭小部分が形成され、触媒スラリーの流路抵抗が高くなり、触媒の担持により触媒層が部分的に厚く形成されやすい。したがって、従来の排ガス浄化フィルタには、触媒層でのNO<sub>x</sub>の浄化性能に更なる改良の余地がある。

【0007】

本発明は、かかる課題に鑑みてなされたものであり、触媒の担持により優れたNO<sub>x</sub>の浄化性能を示す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】

【0008】

本発明の一態様は、基材と、該基材に形成された、NO<sub>x</sub>浄化触媒を含む触媒層とを有する排ガス浄化フィルタ(1) であって、

上記基材は、多数の細孔(12)が形成された隔壁(12)と、該隔壁によって区画され、排ガス(G)の流路を形成する複数のセル(13)とを有するハニカム構造部(10)と、上記セルにおける上記排ガスの流入端面(14)又は流出端面(15)を互い違いに閉塞する目封止部(16)と、を備え、

上記隔壁は、ガス透過係数が  $0.35 \times 10^{-12} \text{ m}^2$  以上であり、細孔径 9  $\mu\text{m}$  以下の細

10

20

30

40

50

孔容積率が 25 % 以下であり、平均細孔径が 12  $\mu\text{m}$  以上であり、  
上記触媒層は、上記基材の上記隔壁に担持されており、上記触媒層の担持量が 30 ~ 150 g / L であり、上記触媒層の平均厚さが 6  $\mu\text{m}$  以下である、排ガス浄化フィルタにある。

【発明の効果】

【0009】

上記排ガス浄化フィルタは、隔壁のガス透過係数、隔壁における細孔径 9  $\mu\text{m}$  以下の細孔容積率、及び隔壁の平均細孔径が上記のように調整されている。このような隔壁では、細孔の流路抵抗が小さいため、NO<sub>x</sub>浄化触媒の担持により触媒層が薄く広く形成される。その結果、拡散速度の遅いNO<sub>x</sub>が効率的に浄化される。したがって、排ガス浄化フィルタは、NO<sub>x</sub>浄化触媒の担持により、高いNO<sub>x</sub>浄化率を示す。

10

【0010】

以上のごとく、上記態様によれば、触媒の担持により優れたNO<sub>x</sub>の浄化性能を示すことができる排ガス浄化フィルタを提供することができる。

なお、特許請求の範囲及び課題を解決する手段に記載した括弧内の符号は、後述する実施形態に記載の具体的手段との対応関係を示すものであり、本発明の技術的範囲を限定するものではない。

【図面の簡単な説明】

【0011】

【図1】実施形態1における、排ガス浄化フィルタの斜視図である。

20

【図2】実施形態1における、排ガス浄化フィルタの軸方向での拡大断面図である。

【図3】実施形態1における、隔壁の拡大断面模式図である。

【図4】実施形態1における、NO<sub>x</sub>浄化触媒が担持された細孔壁の拡大断面模式図である。

【図5】実施形態1における、(a)隔壁断面を簡略化して示す模式図であり、(b)NO<sub>x</sub>浄化触媒が担持された隔壁断面を簡略化して示す模式図である。

【図6】実施形態1における、原料粒子の配置パターンを示す模式図である。

【図7】比較形態1における、(a)少量のHC浄化触媒が担持された隔壁断面を簡略化して示す模式図であり、(b)多量のHC浄化触媒が担持された隔壁断面を簡略化して示す模式図である。

【図8】実験例1における、(a)排ガス浄化フィルタの外形状を示す模式図であり、(b)排ガス浄化フィルタの径方向における測定サンプルの採取位置を示した模式図(具体的には図8(c)のVIIIb-VIIIb線矢視断面図)であり、(c)排ガス浄化フィルタの軸方向及び径方向における測定サンプルの採取位置を示した模式図である。

30

【図9】実験例1における、ガス流速と、圧損Pとの関係の一例を示すグラフである。

【図10】実験例1における、3Dモデル化における二値化処理の閾値を示す図である。

【図11】実験例1における、NO<sub>x</sub>浄化率の測定装置の構成を示す模式図である。

【図12】実験例1における、PM捕集率の測定装置の構成を示す模式図である。

【図13】実験例1における、ガス透過係数とNO<sub>x</sub>浄化率との関係を示すグラフである。

【図14】実験例1における、細孔径 9  $\mu\text{m}$  以下の細孔容積率とNO<sub>x</sub>浄化率との関係を示すグラフである。

40

【図15】実験例1における、平均細孔径とNO<sub>x</sub>浄化率との関係を示すグラフである。

【図16】実施形態2における、(a)排ガス浄化フィルタの配置構成の一例を示す模式図であり、(b)排ガス浄化フィルタの配置構成の他の例を示す模式図である。

【発明を実施するための形態】

【0012】

(実施形態1)

排ガス浄化フィルタ1に係る実施形態について、図1～図6を参照して説明する。図1に示されるように、排ガス浄化フィルタ1は、ハニカム構造部10と目封止部16とを有する。ハニカム構造部10は、例えば、コーチェライトなどのセラミックスから構成され、外皮11、隔壁12、セル13を有する。

50

## 【0013】

図1及び図2に示されるように、外皮11は例えば筒状体である。外皮11の具体的な形状は、例えば、外皮11の軸方向Yと直交方向での断面形状が円形となる円筒状であるが、断面形状が四角形などの多角形となる多角筒状であってもよい。本実施形態では、この筒状の外皮11の軸方向Yを排ガス净化フィルタ1の軸方向Yとして説明する。排ガス净化フィルタの軸方向Yのことを適宜、フィルタ軸方向Yという。また、図2における矢印は、排ガス净化フィルタ1を排気管などの排ガスGの通り道に配置した際の排ガスGの流れを示す。

## 【0014】

隔壁12は、外皮11の内側を多数のセル13に区画する。隔壁12は、一般に、セル壁とも呼ばれる。隔壁12は、例えば格子状に設けられる。排ガス净化フィルタ1は多孔体であり、図3に示されるように、隔壁12には多数の細孔121が形成されている。したがって、排ガス净化フィルタ1は、隔壁12の表面や細孔121内に排ガスG中に含まれるPMを堆積させて捕集することができる。細孔121は、一般に、気孔とも呼ばれる。PMは、粒子状物質、パティキュレートマター、パティキュレートなどと呼ばれる微小粒子である。外皮11と隔壁12とは一体的に形成されている。

10

## 【0015】

図1及び図2に示されるように、排ガス净化フィルタ1は、多数のセル13を有する。セル13は、隔壁12に囲まれて排ガスGの流路を形成する。セル13の伸長方向は、通常、フィルタ軸方向Yと一致する。

20

## 【0016】

フィルタ軸方向Yと直交方向のフィルタ断面におけるセル形状は、例えば、四角形状であるが、これに限定されない。セル形状は、三角形状、四角形状、六角形状などの多角形や円形状などであってもよい。また、セル形状は、2種以上の異なる形状の組み合わせであってもよい。

## 【0017】

排ガス净化フィルタ1は、NOx浄化触媒を担持して用いられる。つまり、触媒担持前の排ガス净化フィルタ1は、NOx浄化触媒を担持するための基材となりうる。NOx浄化触媒は、少なくとも隔壁12に担持される。排ガス净化フィルタ1は、隔壁12に、NOx浄化触媒を担持するための担持面を有することができる。担持面は、例えば、図2～図5に示される流路面125、細孔壁面124aである。流路面125は、隔壁12がセル13に面する部分である。細孔壁面124aは、細孔壁124が細孔121に面する部分である。NOx浄化触媒は、触媒層17として隔壁12に担持される。

30

## 【0018】

排ガス净化フィルタ1は、例えば、円柱状等の柱状体であり、その寸法は適宜変更可能である。排ガス净化フィルタ1は、フィルタ軸方向Yの両端に流入端面14、流出端面15を有する。流入端面14は、排ガス净化フィルタ1が排ガスGの流れに配置された状態で排ガスGが流入する側の端面であり、流出端面15は、排ガスGが流出する側の端面である。排ガス净化フィルタ1が排ガスGの流れに配置されていない状態では、流入端面14及び流出端面15は、フィルタ軸方向Yでの相対的な面を意味する。つまり、いずれか一方の端面が流入端面14である場合に、他方が流出端面15となる。例えば、流入端面14のことを第1端面、流出端面15のことを第2端面といふこともできる。

40

## 【0019】

排ガス净化フィルタ1は、目封止部16を有する。目封止部16は、セル13の流入端面14又は流出端面15を例えば互い違いに閉塞する。目封止部16は、例えば、コージエライト等のセラミックスにより構成されるが、その他の材質であってもよい。図2では、プラグ状の目封止部16が形成されているが、目封止部16の形状は、流入端面14又は流出端面15を封止できれば特に限定されない。なお、構成の図示を省略するが、例えば流入端面14又は流出端面15において隔壁12の一部を変形させることにより、目封止部16を形成することも可能である。この場合には、隔壁12の一部によって目封止部

50

16が形成されるため、隔壁12と目封止部16とが一体的、連続的に形成される。

【0020】

セル13としては、例えば第1セル131と第2セル132とを有する。図2に示されるように、第1セル131は、例えば排ガスGの流入側となる流入端面14に開口し、流出端面15では目封止部16により閉塞されている。第2セル132は、例えば排ガスGの流出側となる流出端面15に開口し、流入端面14では目封止部16により閉塞されている。

【0021】

第1セル131と第2セル132とは、フィルタ軸方向Yに直交する横方向Xにおいても、フィルタ軸方向Yおよび横方向Xの双方に直交する縦方向Zにおいても、例えば、互いに隣り合うよう、交互に並んで形成される。つまり、フィルタ軸方向Yから排ガス浄化フィルタ1の流入端面14または流出端面15を見たとき、第1セル131と第2セル132とが、例えば、チェック模様状に配される。

【0022】

隔壁12は、図2に示されるように、互いに隣り合う第1セル131、第2セル132を隔てている。隔壁12内では、図3に示されるように、細孔壁124により多数の細孔121が形成されている。細孔121には、第1セル131と第2セル132との間を連通させる連通孔121cと、連通させない、図示を省略する非連通孔とが含まれる。連通孔121cは、例えば、隔壁断面の走査型電子顕微鏡などの電子顕微鏡観察にて確認できる。図3においては細孔121を二次元に簡略化して示してあるが、細孔121は三次元に交差するものが大半を占めると考えられる。細孔121は、隔壁12内での排ガスGの経路となる。排ガスGが細孔121内を通過することにより、排ガスG中のPMが細孔壁面124aに捕集される。また、細孔壁124にNOx浄化触媒を担持させることにより、細孔121内を通過する排ガスG中に含まれるNOx等の有害ガス成分が、NOx浄化触媒により浄化される。セル13も、細孔121と同様に排ガスGの経路となり、PMは隔壁12の流路面125でも捕集され、流路面125にNOx浄化触媒を担持することにより、NOxが流路面125でも浄化される。

【0023】

図4に示されるように、触媒層17は、例えば隔壁12の細孔壁面124aに形成される。触媒層17は連続的に形成されても、不連続的に形成されてもよい。触媒層17は、例えば、隔壁12の流路面125にも形成される。

【0024】

連通孔を適度に増やすことにより、圧力損失の低減とPM捕集率の向上との両立化がはかる。圧力損失のことを、以下適宜「圧損」という。連通孔の数、形状などは、気孔率、平均細孔径などを指標として調整することができる。連通孔を適度に増やすという観点、排ガス浄化フィルタ1の強度を維持するという観点から、気孔率は、50～70%であることが好ましく、55～65%であることがより好ましく、60～65%であることがさらに好ましい。気孔率は、実験例にて示すように水銀圧入法の原理に基づいて測定される。

【0025】

触媒層17は、NOx浄化触媒を含む。NOx浄化触媒としては、Pt、Rh、Pdなどの貴金属からなる三元触媒を用いることができる。この場合には、NOx浄化触媒が、NOxの他に、さらにCO、HCなどの有害ガス成分を浄化できる。触媒層17は、さらにアルミナ、助触媒などを含有していてよい。助触媒としては、セリア、ジルコニア、セリア-ジルコニア固溶体などが例示される。

【0026】

触媒層17の形成方法は、特に限定されるものではないが、例えば、貴金属などの触媒を含む流体を隔壁12に含浸させ、焼き付ける方法が一般的である。流体は例えば触媒スラリーなどの液体である。

【0027】

10

20

30

40

50

NO<sub>x</sub>は触媒層での拡散速度が遅いため、触媒層が厚いと触媒層でのNO<sub>x</sub>の拡散が不十分となる。触媒層17が細孔壁面124a等に薄く広く形成されることにより、NO<sub>x</sub>浄化率が向上する。これは、次のような理由からである。排ガス浄化フィルタ1に例えれば所定量の触媒層17を形成する場合、触媒層17が薄く形成されることにより、触媒層17が細孔壁124の広い範囲に形成されることとなる。そのため、排ガス浄化フィルタ1では、触媒層17とNO<sub>x</sub>との接触頻度が増加し、NO<sub>x</sub>が浄化されやすい。また、NO<sub>x</sub>は、触媒層17での拡散速度が遅いため、触媒層17の厚みが小さくても十分に浄化される。触媒層形成時には、細孔121が触媒スラリーなどの流体の流路を形成し、その流路抵抗を小さくすることにより、流体が流れ易くなり、触媒層17が薄く広く形成される。流路抵抗を小さくするためには、例えば、細孔121の狭小部127での細孔径を大きくしたり、平均細孔径を大きくしたり、細孔径の大きな細孔121を増やすことが有効である。狭小部127は、細孔径が周囲よりも小さくなる部分であり、例えば、壁厚方向での隔壁断面における細孔121のくびれ部分である。狭小部127を大きくすることにより、隔壁12のガス透過係数を大きくすることができる。また、細孔径の小さな細孔121を減らすことにより、細孔径の大きな細孔121を増やすことができる。

#### 【0028】

触媒層17を薄く広く形成させてNO<sub>x</sub>浄化率を十分向上させるためには、隔壁12のガス透過係数を所定値以上にまで高くし、平均細孔径を所定値以上にまで大きくし、細孔径の小さな細孔121を所定値以下にまで減らすことが有効である。具体的には、ガス透過係数 $0.35 \times 10^{-12} \text{ m}^2$ 以上、平均細孔径 $12 \mu\text{m}$ 以上、細孔径 $9 \mu\text{m}$ 以下の細孔容積率25%以下とすることにより、NO<sub>x</sub>浄化率を十分高くすることができる。また、流路抵抗を小さくすることで、同一のコート量であっても、触媒層17を広範囲に薄く形成することができるため、触媒層17のコート量を増やすことなくNO<sub>x</sub>浄化率を向上させることができるため、圧損上昇を抑制しつつ、NO<sub>x</sub>浄化率を高くすることができる。また、NO<sub>x</sub>浄化触媒の担体となる排ガス浄化フィルタ1の細孔制御により、触媒担持後のNO<sub>x</sub>浄化性能を向上させることができる。例えば、触媒スラリーを用いた上述の一般的な形成方法により、触媒層17が細孔壁面124aなどに薄く広く形成され、触媒担持後の排ガス浄化フィルタ1は、優れたNO<sub>x</sub>浄化性能を示す。ガス透過係数、平均細孔径、細孔容積率の測定、算出方法は、実験例にて示す。細孔容積率は、全細孔容積に対する所定細孔径の細孔121の容積が占める割合を意味し、実験例にて示すように水銀圧入法の原理に基づいて測定される細孔径分布から算出される。

#### 【0029】

PMの捕集率の悪化を抑制するという観点からは、ガス透過係数は、 $3.0 \times 10^{-12} \text{ m}^2$ 以下であることが好ましく、 $2.5 \times 10^{-12} \text{ m}^2$ 以下であることがより好ましく、 $2.0 \times 10^{-12} \text{ m}^2$ 以下であることがさらに好ましい。ガス透過係数が高くなりすぎると、隔壁12内で排ガスがすり抜けやすく、排ガスG中に含まれるPMのすり抜けも多くなるために捕集率が悪化すると考えられる。同様の観点から、平均細孔径は $25 \mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $23 \mu\text{m}$ 以下であることがより好ましく、 $20 \mu\text{m}$ 以下であることがさらに好ましい。平均細孔径が大きくなりすぎても、PMのすり抜けが起こり易くなるため、捕集率が悪化すると考えられる。

#### 【0030】

隔壁12の単位体積当たりの細孔壁面積は $70000 \mu\text{m}^2 / \mu\text{m}^3$ 以上であることが好ましい。この場合には、触媒層が形成される担持面となる細孔壁面124aの面積が十分に大きくなる。そのため、例えば同じ量の触媒を担持するとき、触媒層がより薄く、広く形成される。したがって、拡散速度の遅いNO<sub>x</sub>が触媒層にて効率的に浄化され、浄化率が向上する。NO<sub>x</sub>浄化率をより向上させるという観点から、隔壁12の単位体積当たりの細孔壁面積は $85000 \mu\text{m}^2 / \mu\text{m}^3$ 以上であることがより好ましく、 $90000 \mu\text{m}^2 / \mu\text{m}^3$ 以上であることがさらに好ましい。一方、NO<sub>x</sub>浄化率をさらに向上させるという観点からは、隔壁12の単位体積当たりの細孔壁面積は $200000 \mu\text{m}^2 / \mu\text{m}^3$ 以下であることが好ましく、 $190000 \mu\text{m}^2 / \mu\text{m}^3$ 以下であることがより好ましく、 $180$

10

20

30

40

50

0 0 0  $\mu\text{m}^2$  /  $\mu\text{m}^3$  以下であることがさらに好ましい。これは、NO<sub>x</sub>浄化率の向上には上記のごとく触媒層を薄く広く形成させることが有利であるが、NO<sub>x</sub>の拡散距離（具体的には、反応時間）を十分に維持するという観点から、ある程度の厚みを有している方が有利なためであると考えられる。細孔壁面積は、細孔壁面 124a の面積であり、細孔 121 を形成する細孔壁 124 が細孔 121 に面する部分の面積である。細孔壁面積は、例えば隔壁 12 内での幾何学表面積ということもできる。細孔壁面積のことを、以下適宜「GSA」という。GSA の測定方法は実験例にて示す。

#### 【0031】

排ガス浄化フィルタ 1 には、例えば触媒層 17 が形成される。触媒層 17 の担持量は 3 0 ~ 1 5 0 g / L であることが好ましい。この場合には、必要な浄化性能を確保しつつ、触媒層 17 による細孔 121 の閉塞が抑えられる。

10

#### 【0032】

触媒層 17 の平均厚さは 6  $\mu\text{m}$  以下であることが好ましい。この場合には、触媒層 17 にて NO<sub>x</sub> 浄化がより効率的に行われる。これは、例えば所定量の触媒層 17 が形成されている場合において、大きな厚みで触媒層 17 が形成されているよりも、例えば 6  $\mu\text{m}$  以下という小さな厚みで形成されている方が、細孔壁面 124a のより広い範囲に触媒層 17 が形成されるためである。拡散速度の遅い NO<sub>x</sub> の浄化には、触媒層 17 が、厚く狭く形成されているよりも薄く広く形成されている方が有利である。上記のごとく、触媒層 17 の平均厚さが 6  $\mu\text{m}$  以下であることにより、NO<sub>x</sub> 浄化が十分に効率的に行われるため、NO<sub>x</sub> 浄化性能がより向上する。NO<sub>x</sub> 浄化性能をさらに向上させる観点から、触媒層 17 の平均厚さは 5.5  $\mu\text{m}$  以下であることがより好ましい。また、触媒層 17 の厚さが薄すぎる場合には、NO<sub>x</sub> 浄化性能が低下するおそれがあるという観点からは、触媒層 17 の平均厚さは 2  $\mu\text{m}$  以上であることが好ましい。触媒層 7 の平均厚さは、例えば、触媒層 17 の形成時に使用する触媒スラリーの量により調整することができる。

20

#### 【0033】

本形態の排ガス浄化フィルタ 1 は、例えば、以下のようにして製造される。まず、コーデライト形成原料を含む坯土を作製する。坯土は、シリカ、タルク、水酸化アルミニウムなどをコーデライト組成となるように調整し、さらにメチルセルロースなどのバインダ、グラファイトなどの造孔材、潤滑油、水等を適宜加えて混合することにより作製される。コーデライト組成となるように、アルミナ、カオリンを配合してもよい。シリカとしては、多孔質シリカを用いることができる。コーデライト形成原料において、シリカ、タルクは、細孔形成原料 101 となりうる。細孔形成原料 101 は、細孔 121 を形成する材料である。細孔形成原料 101 は、焼成時に液相成分を生成し、これにより細孔 121 が形成される。一方、コーデライト形成原料において、水酸化アルミニウム、アルミナ、カオリンは、骨材原料 102 となりうる。骨材原料 102 は、細孔 121 以外のセラミックス部分を形成する材料である。

30

#### 【0034】

次いで、坯土を成形、乾燥、焼成する。これにより、ハニカム構造部 10 が形成される。ハニカム構造部 10 は、外皮 11 と隔壁 12 とセル 13 とから構成される部分である。目封止部 16 は、ハニカム構造部 10 の焼成後に形成されるか、又は焼成前に形成される。具体的には、例えば、目封止部形成用のスラリーを用いて、焼成後のハニカム構造部 10 あるいは焼成前のハニカム構造の成形体のセル 13 の端面を交互に封止し、焼成することにより目封止部 16 が形成される。

40

#### 【0035】

触媒層 17 は、目封止部 16 の形成前のハニカム構造部 10 、又は目封止部 16 の形成後のハニカム構造部 10 に対して形成される。触媒層 17 は、貴金属、アルミナ、助触媒などを含む触媒スラリーを隔壁 12 に含浸させ、スラリーの固形成分を、隔壁 12 に焼き付けることにより形成される。含浸時には、例えば吸引を行うことができる。本形態では、隔壁 12 のガス透過係数、平均細孔径、細孔径 9  $\mu\text{m}$  以下の細孔容積率が所定の範囲に調整されているため、触媒スラリーの流路抵抗が小さくなる。したがって、触媒量を変更

50

しなくとも、触媒層 1 7 が薄く広く形成される。これにより、拡散速度の遅い  $\text{NO}_x$  が効率的に浄化される。流路抵抗を小さくするためには、例えば以下のようにして狭小部 1 2 7 を大きくすればよい。

#### 【 0 0 3 6 】

焼成時における成形体では、細孔形成原料 1 0 1 と骨材原料 1 0 2 とが、例えば、図 6 の A ~ E に示されるパターンにて配置される部分があると考えられる。パターン A、パターン C は、粒径の大きな細孔形成原料 1 0 1 a が複数相互に近接している場合である。パターン B は、粒径の大きな細孔形成原料 1 0 1 a と、粒径の小さな細孔形成原料 1 0 1 b が接触している場合である。パターン D、パターン E は、細孔形成原料 1 0 1 同士は接触しておらず、細孔形成原料 1 0 1 の間に、骨材原料 1 0 2 が配置されている場合である。パターン D では、細孔形成原料 1 0 1 の間に粒径の大きな骨材原料 1 0 2 a が配置されている。パターン E では、細孔形成原料 1 0 1 の間に粒径の小さな骨材原料 1 0 2 b が配置されている。

#### 【 0 0 3 7 】

図 6 に例示される原料配置の各パターンにより、狭小部 1 2 7 が形成された場合を想定すると、狭小部 1 2 7 のサイズは次のようになる。パターン A ~ C のように、細孔形成原料 1 0 1 を相互に接触させることにより、狭小部 1 2 7 が拡大し、大きな狭小部 1 2 7 を形成することができる。一方、パターン D、E のように、細孔形成原料 1 0 1 と骨材原料 1 0 2 とが接触すると、狭小部 1 2 7 が小さくなる。例えば、パターン D では中サイズ、パターン E では小サイズの狭小部 1 2 7 が形成される。したがって、細孔形成原料 1 0 1 と骨材原料 1 0 2 との接触パターンを制御することにより、狭小部 1 2 7 のサイズを調整することができる。具体的には、プラスとマイナスとが相互に逆の電荷を有する少なくとも 2 種の細孔形成原料 1 0 1 を用いることにより、パターン A ~ C のように細孔形成原料 1 0 1 が相互に接触しやすくなるため、狭小部 1 2 7 を大きくすることができる。より具体的には、細孔形成原料 1 0 1 としては例えばシリカ、タルクがあり、シリカに + 電荷を付与し、タルクに - 電荷を付与すればよい。プラスとマイナスが相互に入れ替わってもよい。また、シリカとタルクとの混合物の一部に + 電荷を付与し、残りの一部又は全部に - 電荷を付与してもよい。排ガス浄化フィルタ 1 の製造に使用する全ての細孔形成原料 1 0 1 に電荷を付与してもよく、一部の細孔形成原料 1 0 1 に電荷を付与してもよい。

#### 【 0 0 3 8 】

電荷の付与には、例えば、アニオン性の分散剤、カチオン性の分散剤を用いることができる。具体的には、予め、細孔形成原料 1 0 1 と分散剤を混合する。細孔形成原料 1 0 1 と分散剤との混合を予混練という。予混練により、細孔形成原料 1 0 1 に分散剤を付着させて帯電させ、プラスに帯電した細孔形成原料 1 0 1 と、マイナスに帯電した細孔形成原料 1 0 1 とを得る。予混練後に、分散剤が付着した細孔形成原料 1 0 1 と骨材原料 1 0 2 と、その他の原料をさらに混合する。

#### 【 0 0 3 9 】

予混練の時間を長くしすぎると、細孔 1 2 1 の連通性が損なわれるおそれがあるため、予混練の時間を適正に調整することが好ましい。また、細孔形成原料 1 0 1 の周囲の骨材原料 1 0 2 の粒径が大きくなると、細孔 1 2 1 の連通性が損なわれるおそれがあるため、細孔形成原料 1 0 1 と骨材原料 1 0 2 との粒径比も適正に調整することが好ましい。

#### 【 0 0 4 0 】

ガス透過係数、平均細孔径、細孔径  $9 \mu\text{m}$  以下の細孔容積率は、細孔形成原料 1 0 1 と骨材原料 1 0 2 との粒径比、分散剤の種類、分散剤の添加量、予混練時間、押し出し時の回転数、粘土の乾燥時間などを調整することにより上述の所望の範囲に制御できる。

#### 【 0 0 4 1 】

##### ( 比較形態 1 )

次に、細孔径の小さな狭小部を有する排ガス浄化フィルタについて図 7 を参照しながら説明する。図 7 には、本形態の排ガス浄化フィルタの隔壁 9 2 を示す。図 7 ( a ) ~ ( c ) は、隔壁 9 2 の連通孔 ( つまり、細孔 9 1 1 、 9 1 2 、 9 1 3 ) の形状を簡略化し、連

通孔を模式的に示すものである。図7(a)に示されるように、排ガス浄化フィルタの隔壁92には、細孔径の異なる様々な細孔911、912、913が形成されている。本形態では、説明の便宜のため、細孔を、細孔径が大きく、細孔径の小さな狭小部917を有するくびれ型の細孔911と、細孔径が中サイズの細孔912と、細孔径が小サイズの細孔913の3つに分類して説明する。

#### 【0042】

例えば触媒スラリーを用いて、隔壁92に所定量の触媒層97を形成すると、図7(b)に示されるように、流路抵抗の高い狭小部917では、周囲よりも部分的に厚い触媒層97が形成される。一方、細孔径が小さい細孔913では、流路抵抗が高くなるため、触媒スラリーが細孔913内に入り込みにくく、触媒層97が形成され難い。細孔径の小さい細孔913はPMの捕集に有利であるため、小サイズの細孔913を増やすことによりPM捕集率は向上するが、触媒層97の担持後のNOxの浄化性能は低下する。

10

#### 【0043】

また、図7(c)に示されるように、触媒の担持量を増やすことにより、細孔径の小さい細孔913に触媒層97を形成させることも可能である。しかし、この場合には、触媒増加分だけ、製造コストが高くなる。さらに、この場合には、狭小部917や中サイズの細孔912が触媒層97により少なくとも部分的に閉塞するため、圧損が増加する。

#### 【0044】

##### (実験例1)

本例では、表1に示すように、平均細孔径、ガス透過係数、細孔径9μm以下の細孔容積率などが異なる、複数の排ガス浄化フィルタ1を製造する。そして、排ガス浄化フィルタ1の隔壁12に、NOx浄化触媒を含む触媒層17を形成し、NOx浄化率、PMの捕集率などを比較評価する。なお、実験例1以降において用いた符号のうち、既出の実施形態において用いた符号と同一のものは、特に示さない限り、既出の実施形態におけるものと同様の構成要素等を表す。

20

#### 【0045】

排ガス浄化フィルタ1は、直径118mm、フィルタ軸方向Yの長さ120mmの円柱状であり、コーチェライトを主成分とする。本例の排ガス浄化フィルタ1は、300cpsであり、隔壁12の厚みは、0.216mmである。触媒層17の担持量は65g/Lである。

30

#### 【0046】

まず、コーチェライト形成原料として、シリカ、タルク、水酸化アルミニウムを準備した。シリカ、タルクが細孔形成原料101であり、水酸化アルミニウムが骨材原料102である。

#### 【0047】

シリカとタルクとの混合粉を2分割し、一方にはアニオン性の分散剤と水を添加して混合し、もう一方には、カチオン性の分散剤と水を添加して混合した。このようにして、-電荷が付与された細孔形成原料101を含有するスラリー状の第1混合物と、+電荷が付与された細孔形成原料101を含有するスラリー状の第2混合物を得た。第1混合物におけるアニオン性の分散剤の添加量は、シリカとタルクとの合計量100wt%に対して2~15wt%であり、水の添加量は、坯土を作製するために必要な量の半量である。アニオン性の分散剤としては、三洋化成工業(株)製の「ノプロスパース44-C」を用いた。また、第2混合物におけるカチオン性の分散剤の添加量は、シリカとタルクとの合計量100wt%に対して2~15wt%である。水の添加量は、坯土を作製するために必要な量の半量である。カチオン性の分散剤としては、三洋化成工業(株)製の「ノプロスパース092」を用いた。

40

#### 【0048】

次に、第1混合物と第2混合物と水酸化アルミニウムと分散剤と潤滑油とを混合し、混練した。このようにして、坯土を作製した。分散剤としては、平均分子量が4550であるポリオキシエチレンポリオキシプロピレングリセルエーテルを用いた。本例では、コ-

50

ジェライト形成原料のシリカとして多孔質シリカを用いており、この多孔質シリカが造孔材として機能する。坯土の作製時に、造孔材として例えればグラファイトを添加してもよい。造孔材は、排ガス浄化フィルタ1の気孔率を向上させるという機能を有する。

#### 【0049】

坯土を押出成形し、1410で焼成した後、目封止部16を形成することにより、排ガス浄化フィルタ1を得た。また、実施形態1と同様の方法により排ガス浄化フィルタ1に触媒層17を形成した。シリカとタルクの混合物(つまり、細孔形成原料)のD<sub>50</sub>粒子径を5μm～35μmの範囲で変更することにより、排ガス浄化フィルタ1の平均細孔径を例えれば12μm以上という所望範囲に調整することができる。また、カチオン性及びアニオン性の分散材の添加量を2～15wt%の範囲で変更することにより、排ガス浄化フィルタ1のガス透過係数を例えれば0.35×10<sup>-12</sup>m<sup>2</sup>以上という所望の範囲に調整することができる。第1混合物及び第2混合物の攪拌時間及び坯土の混練時間をそれぞれ5分～150分の範囲で調整することにより、排ガス浄化フィルタの細孔径9μm以下の細孔容積率を例えば25%以下という所望の範囲に調整することができる。本例では、これらの調整の組み合わせにより、表1に示されるように10種類の排ガス浄化フィルタ1を得た。

#### 【0050】

次に、各排ガス浄化フィルタ1について、表1に示す各測定値を以下に示す方法により調べた。各測定値は、排ガス浄化フィルタ1から採取した測定サンプルについての値である。測定サンプルは、排ガス浄化フィルタ1の下記の採取位置から採取した。

#### 【0051】

##### (測定サンプルの採取位置)

採取位置を図8(a)～(c)に示す。図8(a)～(c)に示されるように、採取位置は、排ガス浄化フィルタ1における直径の中心部を通るフィルタ軸方向Yの、中央部分1a、流入端面14側の目封止部16の直ぐ内側部分1b、流出端面15側の目封止部16の直ぐ内側部分1cの3か所である。図8(a)～(c)に示すように、フィルタ軸方向と直交方向(具体的には径方向)での排ガス浄化フィルタ1の中心から測定サンプルを採取している。これは、中心ではガス流速が速く、NOxの吹き抜けが起こりやすいため、少なくともこの中心において、ガス透過係数、平均細孔径、細孔径9μm以下の細孔容積率などを上述の所定の範囲に調整することにより、NOx浄化率の向上効果が十分に発現するからである。表1に示す各測定値は、上述の3か所での測定値の算術平均値である。

#### 【0052】

##### (気孔率、平均細孔径)

触媒層17が形成されていない状態、具体的には触媒層形成前の排ガス浄化フィルタ1について測定した。排ガス浄化フィルタ1の隔壁12から測定サンプルを採取し、その測定サンプルの気孔率および平均細孔径を、水銀圧入法の原理を用いた水銀ポロシメータにより測定した。測定サンプルは、フィルタ軸方向Yの長さが1cm、壁厚方向の長さが1cm、フィルタ軸方向と壁厚方向に直交する長さが1cmの略立方体である。平均細孔径は、平均気孔径とも呼ばれる。水銀ポロシメータとしては、島津製作所社製のオートポアIV9500を用いた。

#### 【0053】

具体的には、まず、測定サンプルを、水銀ポロシメータの測定セル内を収納し、測定セル内を減圧した。その後、測定セル内に水銀を導入して加圧し、加圧時の圧力と測定サンプルの細孔内に導入された水銀の体積より、細孔径と細孔容積とを測定した。

#### 【0054】

測定は、圧力0.5～20000psiの範囲で行った。なお、0.5psiは、0.35×10<sup>-3</sup>kg/mm<sup>2</sup>に相当し、20000psiは14kg/mm<sup>2</sup>に相当する。この圧力範囲に相当する細孔径の範囲は0.01～420μmである。圧力から細孔径を算出する際の常数として、接触角140°および表面張力480dyn/cmを使用した。平均細孔径は、細孔容積の積算値50%での細孔径のことである。気孔率は、次の

関係式より算出した。なお、コーデライトの真比重は 2.52 である。

気孔率(%) = 総細孔容積 / (総細孔容積 + 1 / コーデライトの真比重) × 100

#### 【0055】

(細孔径 9 μm 以下の細孔容積率)

触媒層 17 が形成されていない状態、具体的には触媒層形成前の排ガス浄化フィルタ 1 について測定した。水銀圧入法の原理を用いた水銀ポロシメータにより、各測定サンプルの細孔径分布を調べた。測定は、上述の気孔率、平均細孔径と同様の方法、条件で行った。細孔径分布から、細孔径が 9 μm 以下の細孔 121 の容積率を求めた。

#### 【0056】

(ガス透過係数)

10

ガス透過係数は、ガス流速と圧損との関係から求められる。ガス流速と圧損との関係は、例えば、排ガス浄化フィルタ 1 から測定サンプルを作製し、その測定サンプルに基づいて測定される。ガス透過係数の測定には、直径 30 mm、フィルタ軸方向 Y の長さ 25 mm の円柱形状であり、隔壁 12 の厚み 200 μm の測定サンプルを用いた。測定サンプルは、例えば車載用の実製品よりも外形寸法の小さな排ガス浄化フィルタ 1 であり、実製品から所望寸法のフィルタをくり抜くことによって得られる。測定サンプルの採取位置は、上述の 3 か所である。くり抜かれたフィルタの外皮は、例えばセメンティングにより形成することが可能である。

#### 【0057】

次いで、測定サンプルのフィルタ軸方向 Y における両端面にそれぞれポリエステルテープを貼り付け、ポリエステルテープによって、上述のように端面を互い違いに閉塞する目封止部 16 が形成されるように、例えば、半田ごてなどによってポリエステルテープを部分的に消失せる。つまり、ここでは、ポリエステルテープにより模擬した目封止部 16 を形成する。

20

#### 【0058】

次いで、測定サンプルにおける流入端面 14 から流出端面 15 に向けてガスを流し、パームポロメータにより、ガス流速と圧損との関係を測定する。パームポロメータとしては、例えば、Porous Material 社製の C E P - 1100 A X S H J を用いる。具体的には、パームポロメータによりガス流速を変更した際の圧損を測定する。そしてガス流速(X 軸)と圧損(Y 軸)との関係図を求める。図 9 に、セル 13 内のガス流速(X 軸)と圧損 P(Y 軸)との関係図の一例を示す。この関係図にはパームポロメータによる実測値(プロット点)と、以下の式(i)~(viii)により求めた計算値(例えば、破線)が示される。以下、式(i)~(viii)について説明する。

30

#### 【0059】

排ガス浄化フィルタ 1 の圧損 P(単位: Pa) と、セル 13 にガスが流入する際の縮合圧損  $P_{inlet}$  とセル 13 からガスが流出する際の拡大圧損  $P_{exit}$  との和  $P_{inlet/exit}$ (単位: Pa) と、セル 13 内のガス通過における圧損  $P_{channel}$ (単位: Pa) と、隔壁 12 のガス通過における圧損  $P_{wall}$ (単位: Pa) とは、下記の式(i)の関係を満たす。

$$P = P_{inlet/exit} + P_{channel} + P_{wall} \dots (i)$$

40

#### 【0060】

また、 $P_{inlet/exit}$  と、セル 13 の開口面積  $A_{open}$ (単位: m<sup>2</sup>)、排ガスの流入端面 14 におけるセル 13 の開口面積  $A_{in}$ (単位: m<sup>2</sup>)、セル 13 内のガス流速  $V_{channel}$ (単位: m/s)、空気密度(単位: kg/m<sup>3</sup>) とは、下記の式(ii)の関係を満たす。

#### 【0061】

【数 1】

50

$$\Delta P_{\text{inlet/exit}} = \left[ 1 - \frac{A_{\text{open}}}{A_{\text{in}}} \right]^2 \cdot \frac{1}{2} \rho V_{\text{channel}}^2 + \left[ 0.04 - \left( \frac{1}{0.582 + \frac{0.0418}{1.1 - \left[ \frac{A_{\text{open}}}{A_{\text{in}}} \right]^{-0.5}}} \right)^2 \right] \cdot \frac{1}{2} \rho V_{\text{channel}}^2$$

10

... (ii)

【0062】

また、 $P_{\text{channel}} + P_{\text{wall}}$ と、ガス透過係数  $k$  (単位:  $\text{m}^2$ ) と、排ガス浄化フィルタ1のフィルタ軸方向Yの長さ  $L$  (単位:  $\text{m}$ ) と、セル13の水力直径  $a^1$  (単位:  $\text{m}$ ) と、隔壁12の厚み  $w$  (単位:  $\text{m}$ ) と、セル13内の摩擦係数  $F$  (単位: 無次元) と、レイノルズ数 (単位: 無次元) と、ガス粘度  $\mu$  (単位:  $\text{Pa} \cdot \text{s}$ ) と、セル13内のガス流速  $V_{\text{channel}}$  (単位:  $\text{m} / \text{s}$ ) とは、下記の式(iii)~式(viii)の関係を満たす。なお、式(iii)において、 $e$  は指数関数  $e \times p$  のことである。

【0063】

20

【数2】

$$\Delta P_{\text{channel}} + \Delta P_{\text{wall}} = \left\{ \frac{(e^{g_1}+1)(e^{g_2}+1)(g_2-g_1)}{4(e^{g_2}-e^{g_1})} + \frac{A_2}{2} \right\} \cdot \frac{\mu V_{\text{channel}} a_1 w}{4 L k} \quad \dots (\text{iii})$$

【0064】

【数3】

$$g_1 = A_1 - \sqrt{A_1^2 + 2A_2} \quad \dots (\text{iv})$$

30

【0065】

【数4】

$$g_2 = A_1 + \sqrt{A_1^2 + 2A_2} \quad \dots (\text{v})$$

【0066】

【数5】

40

$$A_1 = \frac{k}{a_1 w} \frac{4L}{a_1} Re \quad \dots (\text{vi})$$

【0067】

【数6】

$$A_2 = \frac{4Fk}{a_1 w} \left( \frac{L}{a_1} \right)^2 \quad \dots (\text{vii})$$

50

【0068】

【数7】

$$Re = \frac{\rho V_{\text{channel}} a_1}{\mu} \quad \dots (\text{viii})$$

【0069】

上記式(i)～(viii)に基づいて、圧損値を算出する。図9に例示したガス流速(X軸)と圧損(Y軸)との関係図に示す計算値による破線は、計算によって求めた圧損値である。式(i)～(viii)から理解されるように、圧損値は、ガス透過係数kを除き、フィルタ長さL、セル13の開口面積A<sub>open</sub>、水力直径a<sup>1</sup>、隔壁12の厚みwを測定することにより算出され、ガス流速を変更してもこれらの値は変わらない。したがって、ガス透過係数に任意の値を入力することにより、ガス流速(X軸)と圧損(Y軸)との関係図における計算値を導出することができる。

10

【0070】

例えば、ガス透過係数の大きい値を入力すれば、実測値よりも圧損値が低くなり、計算値が実測値を下回る。一方、ガス透過係数の小さい値を入力すれば、計算値が実測値を上回る。そこで、計算値が実測値に最も近くなるように近似させるために、最小二乗法にて計算値と実測値の差が最小となるガス透過係数kを算出する。この算出値がガス透過係数kとなる。つまり、ガス透過係数kは、パームポロメータにて測定した圧損の実測値から、式(i)～(viii)よりガス透過係数を逆算した値である。

20

【0071】

(GSA)

触媒層17が形成されていない状態、具体的には触媒層形成前の排ガス浄化フィルタ1について測定した。排ガス浄化フィルタ1から採取した測定サンプルの隔壁12の連続断層画像を取得した。測定サンプルの採取位置は上述の3か所である。連続断層画像の撮影には、Xradia社製のX線CT装置「Versa XRM-500」を用いた。撮像条件は、電圧：80kV、ステップ：0.1°、分解能：0.684787μm/pixelである。連続断層画像は、例えばTIF形式である。連続断層画像断面を、Math2Market社製のミクロ構造シミュレーションソフト「GeoDict」のインターフェースの1つであるimport Geo-Vol機能を用いて、0.6874787μm/voxelの条件で読み込んだ。そして、読み込み画像の骨部(具体的にはセラミック部分)と空間部を分離すべく、図10に例示するようなグレー値(gray value)における2つの山に分離した際の交差部を閾値として、隔壁12を3Dモデル化した。その後、ノイズを除去し、所望サイズ(実際には、900voxel×600voxel×隔壁厚さvoxel)となるよう不要部分を除去した。隔壁12中の幾何学表面積はGeoDictのモジュールの一つである、Porodict機能の内、Estimate Surface Areaを用い、その解析詳細はJ.Ohser and F.Mücklich, Statistical Analysis Microstructures in Materials Science, Wiley and Sons, 2000, p.115に記載されている、「Estimate of real surface area」から導入した。なお、上述の「F.Mücklich」は、正しくは「u」の上にウムラウト記号が付されて表記されるべきであるが、本明細書では、ウムラウト記号を付けずに表記する。上述の3か所での測定値の平均値をGSAとして表1に示す。

30

【0072】

(触媒層の平均厚さ)

触媒層の平均厚さは、触媒担持前後の排ガス浄化フィルタの平均細孔径から算出される。具体的には、触媒層の平均厚さ = (触媒担持前の排ガス浄化フィルタの平均細孔径 - 触

40

50

媒担持後の排ガス浄化フィルタの平均細孔径)÷2という式から算出される。各平均細孔径は10個の排ガス浄化フィルタの平均値を採用しており、各排ガス浄化フィルタからの測定サンプルの採取位置は、図8に示す通りの3か所である。その結果を表1に示す。

【0073】

(NO<sub>x</sub>浄化率)

触媒層17が形成された状態、具体的には触媒層形成後の排ガス浄化フィルタ1について測定した。図11に示されるように、排ガス浄化フィルタ1を排気量2.0L、自然吸気、4気筒のガソリン直噴エンジンEの排気管P内に取り付けた。具体的には、排ガス浄化フィルタ1に図示しないセラミックマットを巻き付けて、フィルタケースC内に挿入した。次いで、エンジンEの排気管PにフィッティングコーンFを介してフィルタケースCを連結し、排ガス浄化フィルタ1にエンジンEからの排ガスGを流した。次いで、A/Fセンサ8によりA/F(つまり空燃比:空気/燃料)をモニタしながらその値を14.4にコントロールし、吸入空気量10g/s、エンジンEの回転数1500rpmという条件にて、ガス濃度計7により排ガスG中のNO<sub>x</sub>濃度を測定した。ガス濃度計7としては、排ガス浄化フィルタ1に流入する前の入り側のNO<sub>x</sub>濃度を測定するための第1ガス濃度計71と、排ガス浄化フィルタ1から流出する出側のNO<sub>x</sub>濃度を測定するための第2ガス濃度計72を用いた。第1ガス濃度計71、第2ガス濃度計72は、いずれも(株)堀場製作所製の「MEXA-7500」である。また、A/Fセンサ8としては、排ガス浄化フィルタ1に流入する前の入り側のA/F濃度を測定するための第1のA/Fセンサ81と、排ガス浄化フィルタ1から流出する出側のA/F濃度を測定するための第2のA/Fセンサ82を用いた。A/F:14.4は、WLTC(Worldwide harmonized Light vehicles Test Cycle)モード走行で最頻出するA/F値である。吸入空気量50g/s、エンジン回転数3500rpmという条件は、高負荷走行時の運転条件を模擬したものであり、排ガス温度が例えば750以上という高温度領域になる。NO<sub>x</sub>浄化率は、第1ガス濃度計71にて測定される入り側のNO<sub>x</sub>濃度と、第2ガス濃度計72にて測定される出側のNO<sub>x</sub>濃度とから、下記の式に基づいて算出される。

$$\text{NO}_x\text{浄化率} = 100 \times (\text{入り側のNO}_x\text{濃度} - \text{出側のNO}_x\text{濃度}) / \text{入り側のNO}_x\text{濃度}$$

【0074】

(PM捕集率)

触媒層17が形成された状態、具体的には触媒層形成後の排ガス浄化フィルタ1について測定した。図12に示されるように、NO<sub>x</sub>浄化率の測定と同様に、排ガス浄化フィルタ1を排気量2.0L、自然吸気、4気筒のガソリン直噴エンジンEの排気管P内に取り付けた。そして、エンジンEからの排ガスGを排ガス浄化フィルタ1に流した。PMセンサ6により排ガス浄化フィルタ1に流入する前の入り側のPM濃度と、排ガス浄化フィルタ1から流出する出側のPM濃度とを測定した。測定条件は、温度720、排ガス流量11.0m<sup>3</sup>/minとした。いずれの測定も、排ガス浄化フィルタ1内にPMが堆積していない初期状態について行った。入り側のPM濃度は、第1PMセンサ61により測定され、出側のPM濃度は、第2PMセンサ62により測定される。PMの捕集率は、入り側のPM濃度と出側のPM濃度から下記の式に基づいて算出される。

$$\text{PM捕集率} = 100 \times (\text{入り側のPM濃度} - \text{出側のPM濃度}) / \text{入り側のPM濃度}$$

【0075】

10

20

30

40

50

【表1】

実施例、 比較例No.	気孔率 (%)	平均細孔径 ( $\mu\text{m}$ )	ガス透過係数 ( $\times 10^{-12} \text{m}^2$ )	細孔径9 $\mu\text{m}$ 以下の 細孔容積率 (%)	GSA ( $\mu\text{m}^2/\mu\text{m}^3$ )	触媒層の 平均厚さ ( $\mu\text{m}$ )	NOx浄化率 (%)	捕集率 (%)
実施例1	64	21.4	1.73	13	108056	5.0	96.2	73.0
実施例2	64	27.0	3.50	12	95962	5.2	97.6	65.0
実施例3	64	18.4	3.20	14	130945	5.2	97.4	69.2
実施例4	64	26.0	2.02	20	93016	5.1	97.2	67.2
実施例5	64	18.0	1.20	4	98132	5.4	86.0	73.0
実施例6	64	18.0	0.80	12	88245	5.0	95.6	75.2
実施例7	64	18.0	0.41	16	86849	3.9	90.8	81.6
実施例8	64	12.2	0.35	17	85437	5.8	81.2	76.8
実施例9	64	14.6	0.37	19	71004	4.4	85.3	77.4
実施例10	64	18.0	0.35	17	70563	5.7	81.4	74.5
実施例11	64	18.0	0.37	24	86784	5.4	82.4	78.9
実施例12	64	18.7	1.74	13	130785	2.2	86.8	73.4
比較例1	64	11.5	0.32	27	80945	8.2	50.3	76.5
比較例2	64	11.0	0.22	21	77851	7.6	58.4	78.6
比較例3	64	12.5	0.31	26	71004	7.2	63.2	77.4
比較例4	64	11.6	0.38	28	68759	6.2	76.4	77.4
比較例5	64	16.5	1.56	27	55647	6.5	74.1	77.4
比較例6	64	11.2	0.48	24	94578	6.6	78.6	77.4
比較例7	64	12.4	0.24	21	57843	6.3	73.3	77.4

## 【0076】

表1、図13、図14より知られるように、実施例の排ガス浄化フィルタ1は、ガス透過係数が $0.35 \times 10^{-12} \text{m}^2$ 以上であり、細孔径9  $\mu\text{m}$ 以下の細孔容積率が25%以下であり、平均細孔径が12  $\mu\text{m}$ 以上である。そのため、実施例ではNOx浄化率が高い。一般的な直噴エンジンにおける、U/F触媒コンバータとして必要な浄化率を満たすという観点から、NOx浄化率は80%以上であることが好ましい。U/F触媒コンバータは、床下触媒とも呼ばれ、U/F触媒コンバータについては実施形態2にて説明する。

## 【0077】

表1、図13より知られるように、NOx浄化率を向上させるという観点から、ガス透

過係数は  $0.35 \times 10^{-12} \text{m}^2$  以上であるが、NO<sub>x</sub>浄化率をさらに向上させるという観点から、ガス透過係数は、 $0.40 \times 10^{-12} \text{m}^2$  以上であることが好ましく、 $0.80 \times 10^{-12} \text{m}^2$  以上であることがより好ましい。また、表1、図15より知られるように、NO<sub>x</sub>浄化率を向上させるという観点から、平均細孔径は  $12 \mu\text{m}$  以上であるが、NO<sub>x</sub>浄化率をさらに向上させるという観点から、平均細孔径は  $14 \mu\text{m}$  以上であることがより好ましい。

#### 【0078】

また、表1、図14より知られるように、NO<sub>x</sub>浄化率を向上させるという観点から、細孔径  $9 \mu\text{m}$  以下の細孔容積率は、25%以下であるが、NO<sub>x</sub>浄化率をさらに向上させるという観点から、細孔径  $9 \mu\text{m}$  以下の細孔容積率は、20%以下であることがより好ましく、15%以下であることがさらに好ましい。これは、細孔径  $9 \mu\text{m}$  以下の細孔容積率を小さくすると、細孔径  $9 \mu\text{m}$  を超える細孔121が増え、触媒担持により、触媒層17が薄く広く形成されるためであると考えられる。

10

#### 【0079】

また、表1より知られるように、PMの捕集率の悪化を抑制するという観点から、細孔径  $9 \mu\text{m}$  以下の細孔容積率は、3%以上であることが好ましく、10%以上であることがより好ましく、15%以上であることがさらに好ましい。細孔径  $9 \mu\text{m}$  以下の細孔121は、PMの捕集率の向上に対する寄与が大きい。したがって、細孔径  $9 \mu\text{m}$  以下の細孔121が少なくなりすぎると、PM捕集性能が低下するおそれがある。

20

#### 【0080】

表1より知られるように、隔壁12の単位体積当たりの細孔壁面積（つまり、GSA）が  $70000 \mu\text{m}^2 / \mu\text{m}^3$  以上では、NO<sub>x</sub>浄化率がより向上する。NO<sub>x</sub>浄化率がさらに向上するという観点から、GSAは、 $85000 \mu\text{m}^2 / \mu\text{m}^3$  以上であることがより好ましく、 $90000 \mu\text{m}^2 / \mu\text{m}^3$  以上であることがさらに好ましい。

#### 【0081】

これに対し、比較例では、ガス透過率  $0.35 \times 10^{-12} \text{m}^2$  以上、細孔径  $9 \mu\text{m}$  以下の細孔容積率25%以下、平均細孔径  $12 \mu\text{m}$  以上という条件のうちのいずれかを満足していない。そのため、比較例では、NO<sub>x</sub>浄化率が低い。

#### 【0082】

##### （実施形態2）

30

次に、排ガス浄化フィルタ1の配置例について説明する。本形態では、排ガス浄化フィルタ1が車両に搭載される場合の配置例を示す。図15（a）に示されるように、排気管P内には、エンジンEから排出される排ガスGの流れ方向における上流側に、S/C触媒1A（すなわち、start catalyst触媒）が配置される。

#### 【0083】

S/C触媒1Aは、例えば、コーデュライトから形成されたハニカム構造体である。S/C触媒1Aの構成の図示は省略するが、S/C触媒1Aは、実施形態1におけるハニカム構造部10と同様の形状である。具体的には、S/C触媒1Aは、外皮11、隔壁12、及びセル13を有し、目封止部を有していない。S/C触媒1Aに用いられるハニカム構造体は、モノリス担体とも呼ばれ、隔壁12には三元触媒が担持されている。なお、S/C触媒として、ハニカム構造部10と目封止部16とを有する排ガス浄化フィルタ1を用いることも可能である。

40

#### 【0084】

図15（a）に示されるように、S/C触媒1Aの下流の車両の床下となるU/F位置（すなわち、under floor位置）には、U/F触媒コンバータ1B（すなわち、under floor触媒コンバータ）が配置される。U/F触媒コンバータ1Bとして、例えば、実施形態1の排ガス浄化フィルタ1を用いることができる。U/F触媒コンバータ1Bは、一般にセカンドコンバータとも呼ばれる。

#### 【0085】

S/C触媒1Aと、U/F触媒コンバータ1Bとは、それぞれが異なるケースC1、C

50

2に挿入されており、ケースC1、C2が排気管Pに連結されている。排気管Pの経路において、S/C触媒1AとU/F触媒コンバータ1Bとは、所定の距離を空けて配置されている。

#### 【0086】

また、排ガス浄化フィルタ1を用いて、タンデム型触媒ユニットを構成してもよい。具体的には、図15(b)に示されるように、S/C触媒1Aと、リア触媒1Cと同じケースC3内に挿入し、このケースC3を排気管Pに連結する。リア触媒1Cとして、例えば、実施形態1の排ガス浄化フィルタ1を用いることができる。

#### 【0087】

排ガス浄化フィルタ1は、U/F触媒コンバータ1B、タンデム型触媒ユニットのリア触媒1C等として用いられ、三元触媒が担持されたS/C触媒1Aの下流側で用いられる。上流側に配置されたS/C触媒1Aでは、三元触媒により、CO、HC、NOxなどの有害ガス成分が浄化される。S/C触媒1Aでは、排ガス温度が高いため、CO、HCが十分に浄化される。一方、S/C触媒1Aの下流に配置されるU/F触媒コンバータ1B、タンデム型触媒ユニットのリア触媒1Cでは、S/C触媒1Aで十分に浄化しきれなかつたNOxが主に浄化される。実施形態1の排ガス浄化フィルタ1は、NOxの浄化性能に優れるため、S/C触媒1Aの下流側に配置される、U/F触媒コンバータ1B、タンデム型触媒ユニットのリア触媒1Cに好適である。

#### 【0088】

本発明は上記各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実施形態に適用することが可能である。例えば、排ガス浄化フィルタ1は、ディーゼルエンジン、ガソリンエンジン等の内燃機関の排ガスGの浄化に用いられるが、ガソリンエンジンから排出される用途に好適である。つまり、排ガス浄化フィルタ1は、ガソリンパーティキュレートフィルタであることが好ましい。ガソリンパーティキュレートフィルタは、GPFと呼ばれる。GPFでは、PMの浄化性能だけでなく、NOx等の有害ガス成分に対する浄化触媒がコートされ、有害ガス成分の浄化も求められる。

10

20

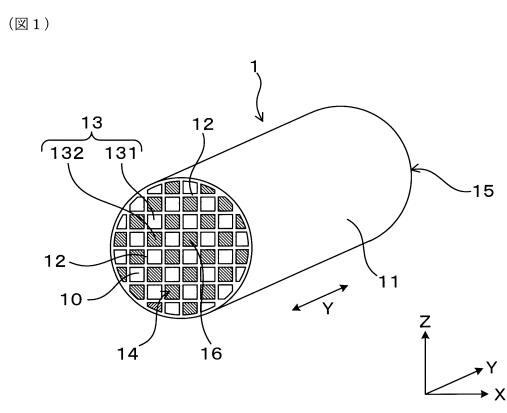
30

40

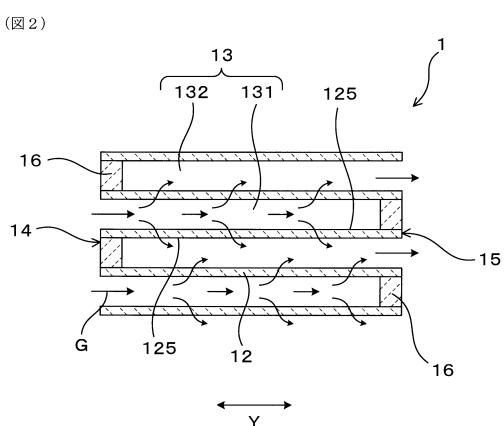
50

## 【図面】

## 【図1】

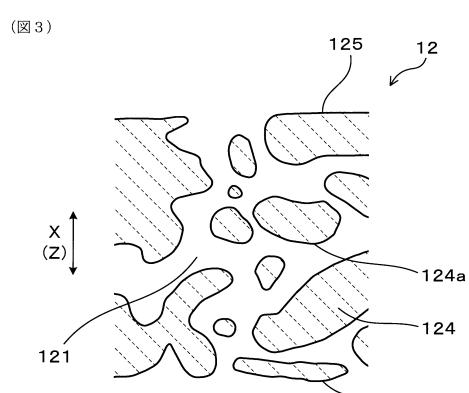


## 【図2】

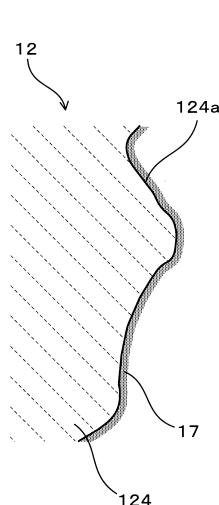


10

## 【図3】



## 【図4】



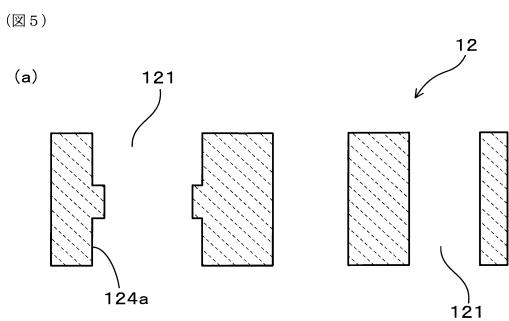
20

30

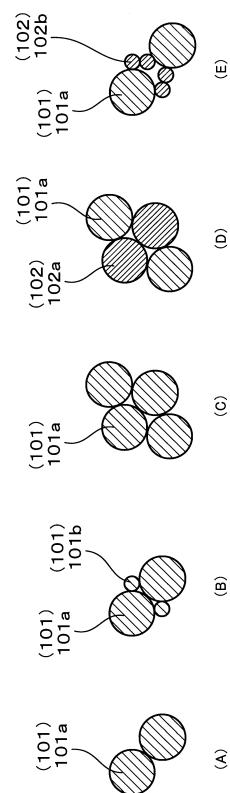
40

50

【図5】



【図6】



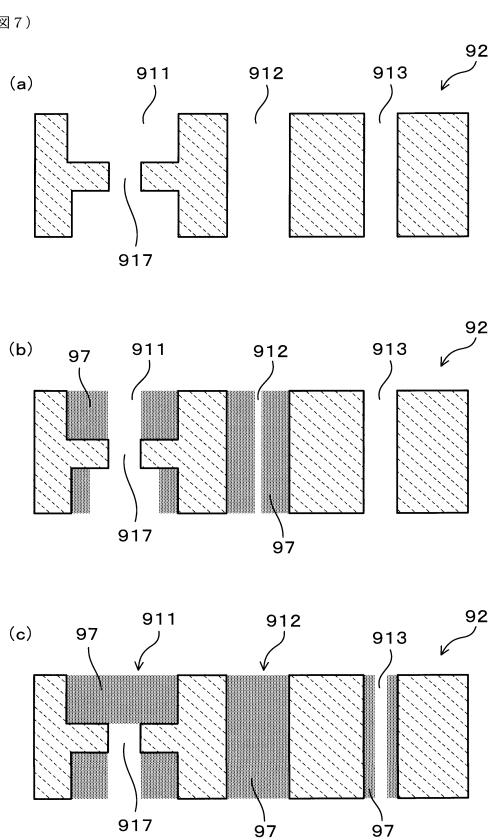
10

20

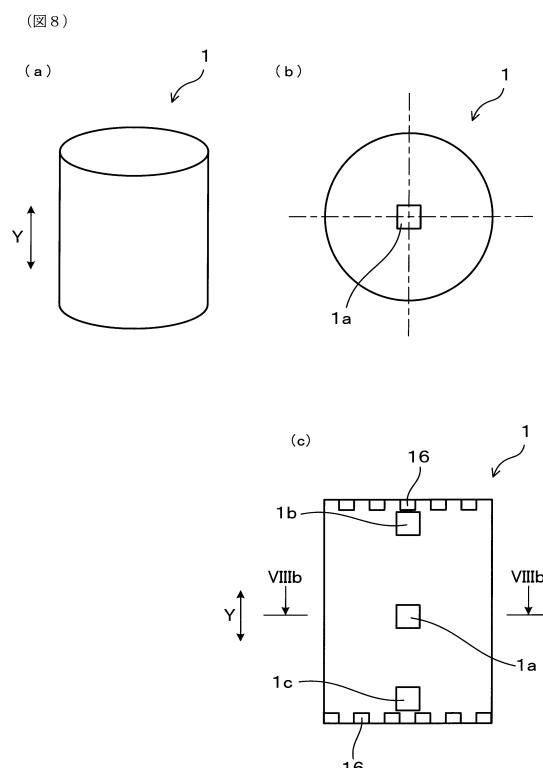
30

40

【図7】



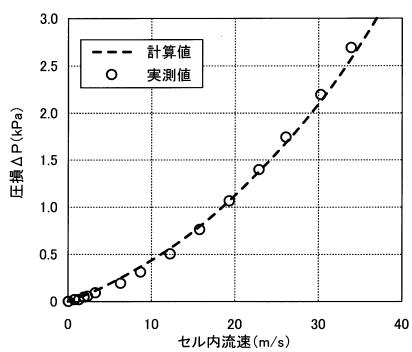
【図8】



50

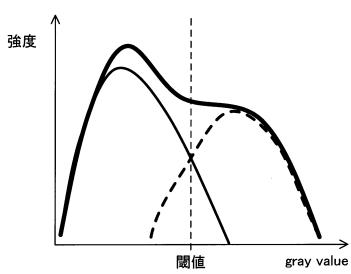
【図 9】

(図 9)



【図 10】

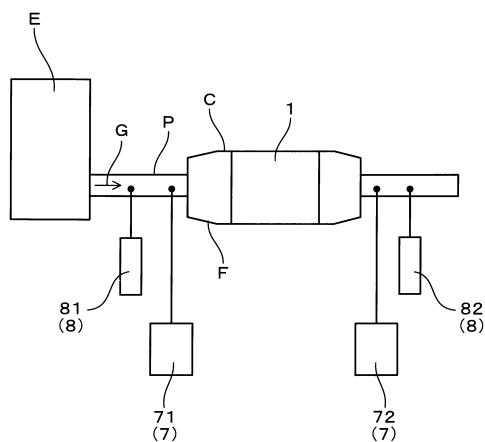
(図 10)



10

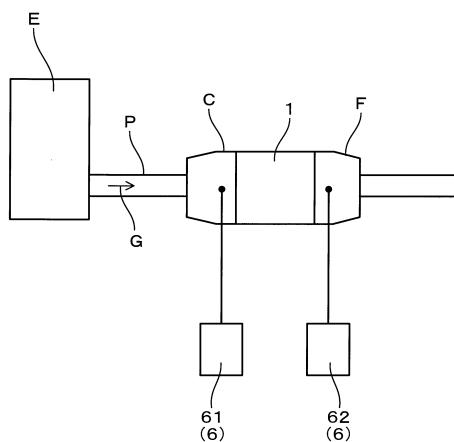
【図 11】

(図 11)



【図 12】

(図 12)



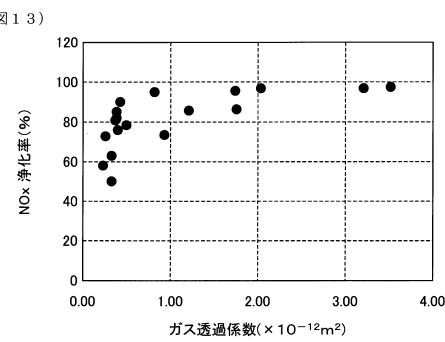
20

30

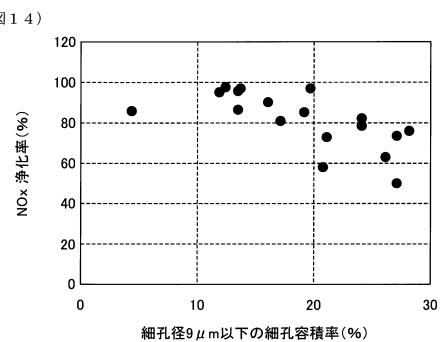
40

50

【図 1 3】

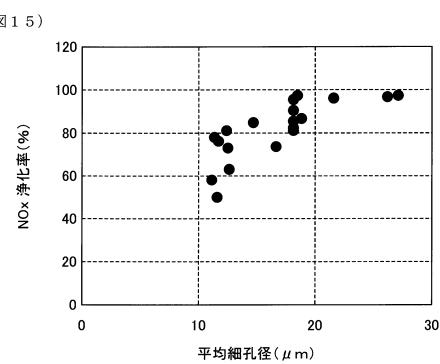


【図 1 4】

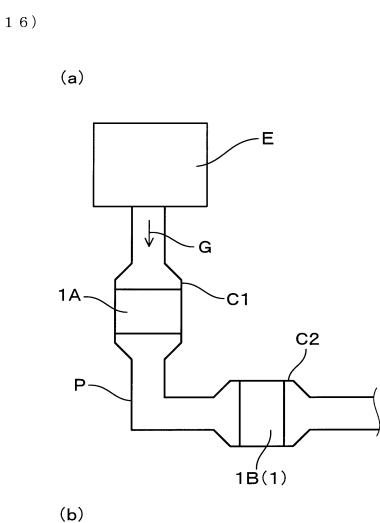


10

【図 1 5】



【図 1 6】



20

30

40

50

## フロントページの続き

## (51)国際特許分類

<i>B 0 1 D</i>	<i>53/94</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>F I</i>		
<i>B 0 1 J</i>	<i>35/10</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>F 0 1 N</i>	<i>3/28</i>	<i>3 0 1 P</i>
			<i>B 0 1 D</i>	<i>53/94</i>	<i>2 2 2</i>
			<i>B 0 1 J</i>	<i>35/10</i>	<i>3 0 1 F</i>

## (56)参考文献

特開2018-149510 (JP, A)  
国際公開第2007/097056 (WO, A1)  
特開2010-221154 (JP, A)  
特許第5673665 (JP, B2)  
特開2002-219319 (JP, A)  
特開2019-002298 (JP, A)

## (58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)

*B 0 1 J*   *2 1 / 0 0 - 3 8 / 7 4*  
*B 0 1 D*   *5 3 / 8 6 - 5 3 / 9 0 , 5 3 / 9 4 - 5 3 / 9 6*  
*F 0 1 N*   *3 / 0 2 2 , 3 / 0 3 5 , 3 / 2 4 , 3 / 2 8*