

(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 株式会社デンソー 愛知県刈谷市昭和町 1 丁目 1 番地
(22)出願日	平成31年4月26日(2019.4.26)	(74)代理人	110000648 弁理士法人あいち国際特許事務所
(65)公開番号	特開2020-182887(P2020-182887 A)	(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
(43)公開日	令和2年11月12日(2020.11.12)	審査官	安齋 美佐子
審査請求日	令和3年7月15日(2021.7.15)		
		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、NOx 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 1 2 1 が形成された隔壁 (1 2) 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 (1 3) とを有するハニカム構造部 (1 0) と、上記セルにおける上記排ガスの流入端面 (1 4) 又は流出端面 (1 5) を互い違いに閉塞する目封止部 (1 6) 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 $30 \sim 150 \text{g/L}$ 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。

【請求項 2】
上記隔壁のガス透過係数が $3.0 \times 10^{-12} \text{m}^2$ 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 $9 \mu\text{m}$ 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 $25 \mu\text{m}$ 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_x 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 μm 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 μm 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_x 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_x 浄化触媒が排ガス浄化フィルタに担持される。 NO_x 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_x 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_x 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_x 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 $0.35 \times 10^{-12} \text{m}^2$ 以上であり、細孔径9 μm 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 $30\sim150\text{g/L}$ 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_x 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_x 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_x 浄化触媒の担持により、高い NO_x 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_x 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。

【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。

20

【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_x 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_x 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_x 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_x 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_x 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_x 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、コーゼ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

【 0 0 1 3 】

図 1 及び図 2 に示されるように、外皮 1 1 は例えば筒状体である。外皮 1 1 の具体的な形状は、例えば、外皮 1 1 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 1 1 の軸方向 Y を排ガス浄化フィルタ 1 の軸方向 Y として説明する。排ガス浄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、排ガス浄化フィルタ 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。

【 0 0 1 4 】

隔壁 1 2 は、外皮 1 1 の内側を多数のセル 1 3 に区画する。隔壁 1 2 は、一般に、セル壁とも呼ばれる。隔壁 1 2 は、例えば格子状に設けられる。排ガス浄化フィルタ 1 は多孔体であり、図 3 に示されるように、隔壁 1 2 には多数の細孔 1 2 1 が形成されている。したがって、排ガス浄化フィルタ 1 は、隔壁 1 2 の表面や細孔 1 2 1 内に排ガス G 中に含まれる P M を堆積させて捕集することができる。細孔 1 2 1 は、一般に、気孔とも呼ばれる。P M 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 1 1 と隔壁 1 2 とは一体的に形成されている。

10

【 0 0 1 5 】

図 1 及び図 2 に示されるように、排ガス浄化フィルタ 1 は、多数のセル 1 3 を有する。セル 1 3 は、隔壁 1 2 に囲まれて排ガス G の流路を形成する。セル 1 3 の伸長方向は、通常、フィルタ軸方向 Y と一致する。

20

【 0 0 1 6 】

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。

【 0 0 1 7 】

排ガス浄化フィルタ 1 は、N O x 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浄化フィルタ 1 は、N O x 浄化触媒を担持するための基材となりうる。N O x 浄化触媒は、少なくとも隔壁 1 2 に担持される。排ガス浄化フィルタ 1 は、隔壁 1 2 に、N O x 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 1 2 5、細孔壁面 1 2 4 a である。流路面 1 2 5 は、隔壁 1 2 がセル 1 3 に面する部分である。細孔壁面 1 2 4 a は、細孔壁 1 2 4 が細孔 1 2 1 に面する部分である。N O x 浄化触媒は、触媒層 1 7 として隔壁 1 2 に担持される。

30

【 0 0 1 8 】

排ガス浄化フィルタ 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。排ガス浄化フィルタ 1 は、フィルタ軸方向 Y の両端に流入端面 1 4、流出端面 1 5 を有する。流入端面 1 4 は、排ガス浄化フィルタ 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 1 5 は、排ガス G が流出する側の端面である。排ガス浄化フィルタ 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 1 4 及び流出端面 1 5 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 1 4 である場合に、他方が流出端面 1 5 となる。例えば、流入端面 1 4 のことを第 1 端面、流出端面 1 5 のことを第 2 端面ということもできる。

40

【 0 0 1 9 】

排ガス浄化フィルタ 1 は、目封止部 1 6 を有する。目封止部 1 6 は、セル 1 3 の流入端面 1 4 又は流出端面 1 5 を例えば互い違いに閉塞する。目封止部 1 6 は、例えば、コーゼ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 1 6 が形成されているが、目封止部 1 6 の形状は、流入端面 1 4 又は流出端面 1 5 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 1 4 又は流出端面 1 5 において隔壁 1 2 の一部を変形させることにより、目封止部 1 6 を形成することも可能である。この場合には、隔壁 1 2 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れる。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もよい。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_x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_x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_x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_xとの接触頻度が増加し、NO_xが浄化されやすい。また、NO_x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_x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_x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_x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_x浄化率を高くすることができる。また、NO_x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_x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_x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_xが触媒層にて効率的に浄化され、浄化率が向上する。NO_x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_x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

$0.00 \mu\text{m}^2 / \mu\text{m}^3$ 以下であることがさらに好ましい。これは、 NO_x 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_x 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 124 a 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 $30 \sim 150 \text{ g/L}$ 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。

【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_x 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 124 a 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_x 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_x 浄化が十分に効率的に行われるため、 NO_x 浄化性能がより向上する。 NO_x 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_x 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 17 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。

【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、コーゼ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ゼ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。コーゼ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。コーゼ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、コーゼ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。

【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。

【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

10

20

30

40

50

しなくとも、触媒層 17 が薄く広く形成される。これにより、拡散速度の遅い NOx 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 127 を大きくすればよい。

【0036】

焼成時における成形体では、細孔形成原料 101 と骨材原料 102 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 101a 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 101a と、粒径の小さな細孔形成原料 101b 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 101 同士は接触しておらず、細孔形成原料 101 の間に、骨材原料 102 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 101 の間に粒径の大きな骨材原料 102a が配置されている。パターン E では、細孔形成原料 101 の間に粒径の小さな骨材原料 102b が配置されている。

10

【0037】

図 6 に例示される原料配置の各パターンにより、狭小部 127 が形成された場合を想定すると、狭小部 127 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 101 を相互に接触させることにより、狭小部 127 が拡大し、大きな狭小部 127 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 101 と骨材原料 102 とが接触すると、狭小部 127 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 127 が形成される。したがって、細孔形成原料 101 と骨材原料 102 との接触パターンを制御することにより、狭小部 127 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 101 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 101 が相互に接触しやすくなるため、狭小部 127 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 101 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 101 に電荷を付与してもよく、一部の細孔形成原料 101 に電荷を付与してもよい。

20

【0038】

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 101 と分散剤を混合する。細孔形成原料 101 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 101 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 101 と、マイナスに帯電した細孔形成原料 101 とを得る。予混練後に、分散剤が付着した細孔形成原料 101 と骨材原料 102 と、その他の原料をさらに混合する。

30

【0039】

予混練の時間を長くしすぎると、細孔 121 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 101 の周囲の骨材原料 102 の粒径が大きくなると、細孔 121 の連通性が損なわれるおそれがあるため、細孔形成原料 101 と骨材原料 102 との粒径比も適正に調整することが好ましい。

40

【0040】

ガス透過係数、平均細孔径、細孔径 9 μm 以下の細孔容積率は、細孔形成原料 101 と骨材原料 102 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。

【0041】

(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 92 を示す。図 7 (a) ~ (c) は、隔壁 92 の連通孔 (つまり、細孔 911、912、913) の形状を簡略化し、連

50

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 9 2 には、細孔径の異なる様々な細孔 9 1 1、9 1 2、9 1 3 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 9 1 7 を有するくびれ型の細孔 9 1 1 と、細孔径が中サイズの細孔 9 1 2 と、細孔径が小サイズの細孔 9 1 3 の 3 つに分類して説明する。

【 0 0 4 2 】

例えば触媒スラリーを用いて、隔壁 9 2 に所定量の触媒層 9 7 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 9 1 7 では、周囲よりも部分的に厚い触媒層 9 7 が形成される。一方、細孔径が小さい細孔 9 1 3 では、流路抵抗が高くなるため、触媒スラリーが細孔 9 1 3 内に入り込みにくく、触媒層 9 7 が形成され難い。細孔径の小さい細孔 9 1 3 は P M の捕集に有利であるため、小サイズの細孔 9 1 3 を増やすことにより P M 捕集率は向上するが、触媒層 9 7 の担持後の N O x の浄化性能は低下する。

10

【 0 0 4 3 】

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 9 1 3 に触媒層 9 7 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 9 1 7 や中サイズの細孔 9 1 2 が触媒層 9 7 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。

【 0 0 4 4 】

(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 9 μ m 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 1 2 に、N O x 浄化触媒を含む触媒層 1 7 を形成し、N O x 浄化率、P M 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

【 0 0 4 5 】

排ガス浄化フィルタ 1 は、直径 1 1 8 mm、フィルタ軸方向 Y の長さ 1 2 0 mm の円柱状であり、コーゼライトを主成分とする。本例の排ガス浄化フィルタ 1 は、3 0 0 c p s i であり、隔壁 1 2 の厚みは、0 . 2 1 6 mm である。触媒層 1 7 の担持量は 6 5 g / L である。

30

【 0 0 4 6 】

まず、コーゼ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 1 0 1 であり、水酸化アルミニウムが骨材原料 1 0 2 である。

【 0 0 4 7 】

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 1 0 1 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 1 0 1 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 1 0 0 w t % に対して 2 ~ 1 5 w t % であり、水の添加量は、坏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「ノブコスパス 4 4 - 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 1 0 0 w t % に対して 2 ~ 1 5 w t % である。水の添加量は、坏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「ノブコスパス 0 9 2」を用いた。

40

【 0 0 4 8 】

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、坏土を作製した。分散剤としては、平均分子量が 4 5 5 0 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、コー

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。

【 0 0 4 9 】

坯土を押出成形し、1 4 1 0 で焼成した後、目封止部 1 6 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 1 7 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_{50} 粒子径を $5 \mu\text{m} \sim 35 \mu\text{m}$ 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ば $12 \mu\text{m}$ 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 $2 \sim 15 \text{wt}\%$ 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ば $0.35 \times 10^{-12} \text{m}^2$ 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 $9 \mu\text{m}$ 以下の細孔容積率を例えば 2.5 % 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。

【 0 0 5 0 】

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。

【 0 0 5 1 】

（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 1 a、流入端面 1 4 側の目封止部 1 6 の直ぐ内側部分 1 b、流出端面 1 5 側の目封止部 1 6 の直ぐ内側部分 1 c 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、 NO_x 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 $9 \mu\text{m}$ 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、 NO_x 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。

【 0 0 5 2 】

（気孔率、平均細孔径）

触媒層 1 7 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 1 2 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 1 cm、壁厚方向の長さが 1 cm、フィルタ軸方向と壁厚方向に直交する長さが 1 cm 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 IV 9500 を用いた。

【 0 0 5 3 】

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。

【 0 0 5 4 】

測定は、圧力 $0.5 \sim 20000 \text{psia}$ の範囲で行った。なお、 0.5psia は、 $0.35 \times 10^{-3} \text{kg/mm}^2$ に相当し、 20000psia は 14kg/mm^2 に相当する。この圧力範囲に相当する細孔径の範囲は $0.01 \sim 420 \mu\text{m}$ 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、コーゼライトの真比重は 2.52 である。

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

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。

【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 CEP-1100AXSHJ 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。

【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。

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

【0060】

また、 $P_{inlet/exit}$ と、セル 13 の開口面積 A_{open} (単位: m^2)、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^2)、セル 13 内のガス流速 $V_{channel}$ (単位: m/s)、空気密度 (単位: kg/m^3) とは、下記の式 (ii) の関係を満たす。

【0061】

【数 1】

10

20

30

40

50

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

10

【 0 0 6 2 】

また、 $P_{\text{channel}} + P_{\text{wall}}$ と、ガス透過係数 k (単位: 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: m) と、セル 1 3 の水力直径 a_1 (単位: m) と、隔壁 1 2 の厚み w (単位: m) と、セル 1 3 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 μ (単位: $\text{Pa} \cdot \text{s}$) と、セル 1 3 内のガス流速 V_{channel} (単位: m/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 \exp のことである。

【 0 0 6 3 】

20

【数 2】

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

【 0 0 6 4 】

【数 3】

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

30

【 0 0 6 5 】

【数 4】

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

【 0 0 6 6 】

【数 5】

40

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

【 0 0 6 7 】

【数 6】

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

50

【 0 0 6 8 】

【 数 7 】

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

【 0 0 6 9 】

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 1 3 の開口面積 A_{open} 、水力直径 a^1 、隔壁 1 2 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

【 0 0 7 0 】

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

【 0 0 7 1 】

(G S A)

触媒層 1 7 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 1 2 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、X r a d i a 社製の X 線 C T 装置「 V e r s a X R M - 5 0 0 」を用いた。撮像条件は、電圧 : 8 0 k V、ステップ : 0 . 1 °、分解能 : 0 . 6 8 4 7 8 7 μ m / p i x e l である。連続断層画像は、例えば T I F 形式である。連続断層画像断面を、M a t h 2 M a r k e t 社製のミクロ構造シミュレーションソフト「 G e o D i c t 」のインターフェースの 1 つである i m p o r t G e o - V o l 機能を用いて、0 . 6 8 7 4 7 8 7 μ m / v o x e l 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ス部分) と空間部を分離すべく、図 1 0 に例示するようなグレイ値 (g r a y v a l u e 図における 2 つの山に分離した際の交差部を閾値として、隔壁 1 2 を 3 D 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、9 0 0 v o x e l x 6 0 0 v o x e l x 隔壁厚さ v o x e l) となるように不要部分を除去した。隔壁 1 2 中の幾何学表面積は G e o D i c t のモジュールの一つである、P o r o d i c t 機能の内、E s i t i m a t e S u r f a c e A r e a を用い、その解析詳細は J . O h s e r a n d F . M u c k l i c h , S t a t i s t i c a l A n a l y s i s M i c r o s t r u c t u r e s i n M a t e r i a l s S c i e n c e , W i l e y a n d S o n s , 2 0 0 0 , p . 1 1 5 に記載されている、「 E s i t i m a t e o f r e a l s u r f a c e a r e a 」から導入した。なお、上述の「 F . M u c k l i c h 」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 G S A として表 1 に示す。

30

40

【 0 0 7 2 】

(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

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。

【 0 0 7 3 】

(NOx 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 2.0 L、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 10 g/s、エンジン E の回転数 1500 rpm という条件にて、ガス濃度計 7 により排ガス G 中の NOx 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 NOx 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 NOx 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 50 g/s、エンジン回転数 3500 rpm 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 以上という高温領域になる。NOx 浄化率は、第 1 ガス濃度計 71 にて測定される入り側の NOx 濃度と、第 2 ガス濃度計 72 にて測定される出側の NOx 濃度とから、下記の式に基づいて算出される。

NOx 浄化率 = 100 × (入り側の NOx 濃度 - 出側の NOx 濃度) / 入り側の NOx 濃度

【 0 0 7 4 】

(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、NOx 浄化率の測定と同様に、排ガス浄化フィルタ 1 を排気量 2.0 L、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 11.0 m³/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 1 PM センサ 61 により測定され、出側の PM 濃度は、第 2 PM 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。

PM 捕集率 = 100 × (入り側の PM 濃度 - 出側の PM 濃度) / 入り側の PM 濃度

【 0 0 7 5 】

10

20

30

40

【表 1】

(表 1)

実施例、 比較例No.	気孔率 (%)	平均細孔径 (μm)	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 (μm)	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

10

20

30

40

50

過係数は $0.35 \times 10^{-12} \text{m}^2$ 以上であるが、 NO_x 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_x 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_x 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_x 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_x 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。

【0080】

20

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_x 浄化率がより向上する。 NO_x 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_x 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、コーゼ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とを同じケース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った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

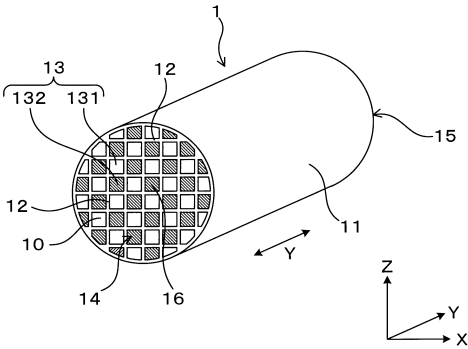
40

50

【図面】

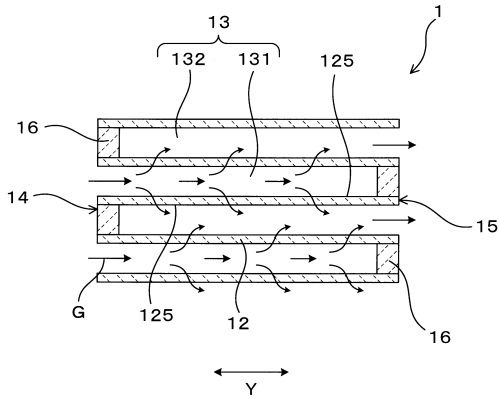
【図 1】

(図 1)



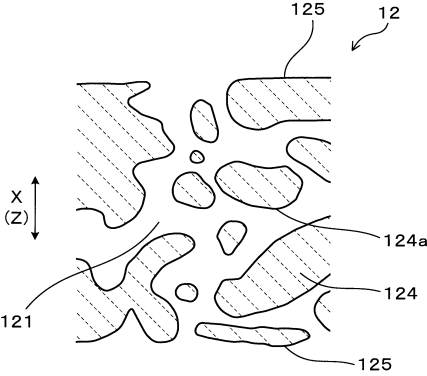
【図 2】

(図 2)



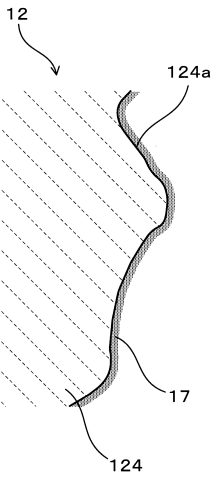
【図 3】

(図 3)



【図 4】

(図 4)



10

20

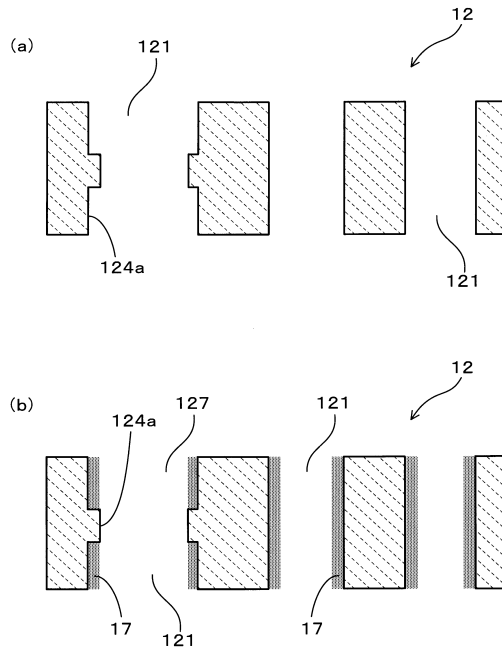
30

40

50

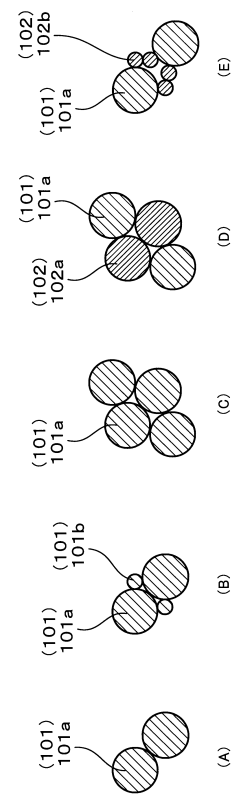
【 図 5 】

(図 5)



【 図 6 】

(圖 6)

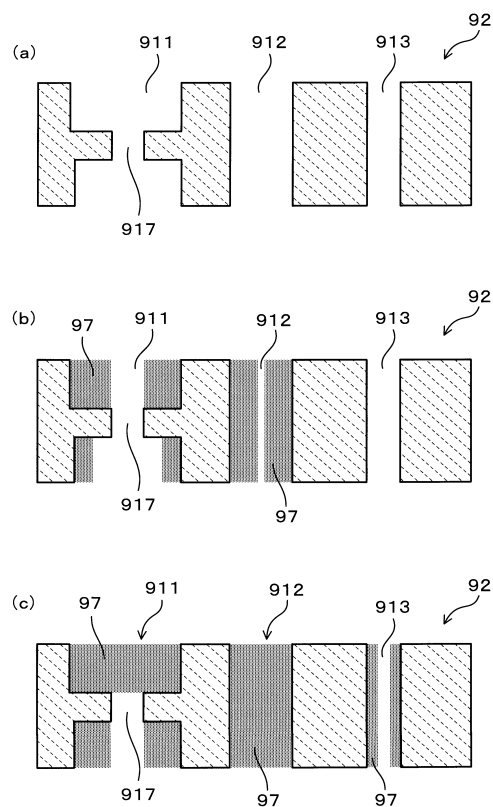


10

20

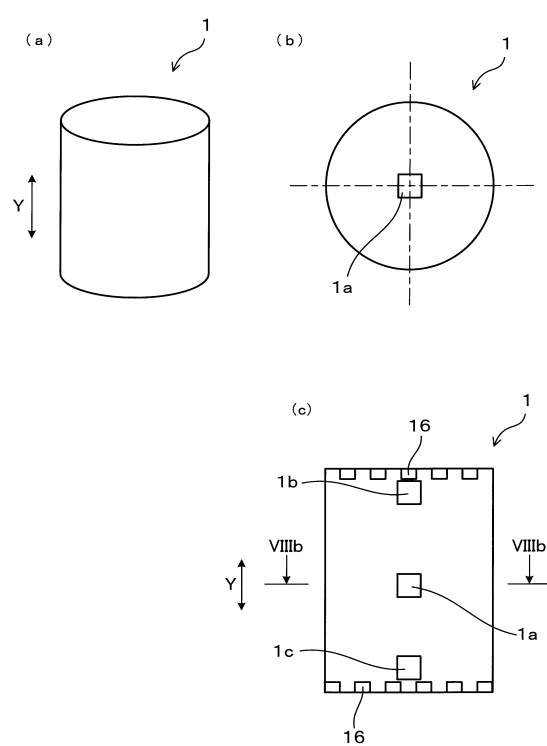
【圖 7】

(圖 7)



【 図 8 】

(図 8)

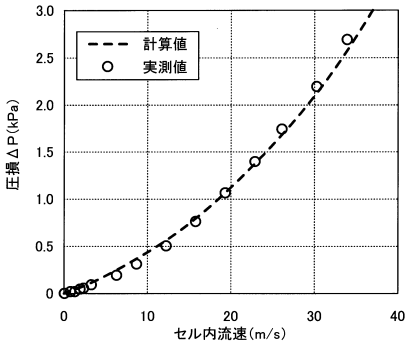


30

40

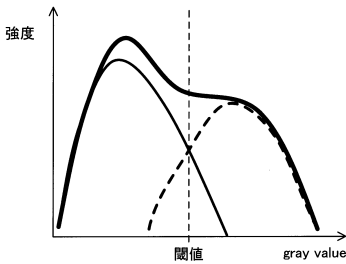
【図 9】

(図 9)



【図 10】

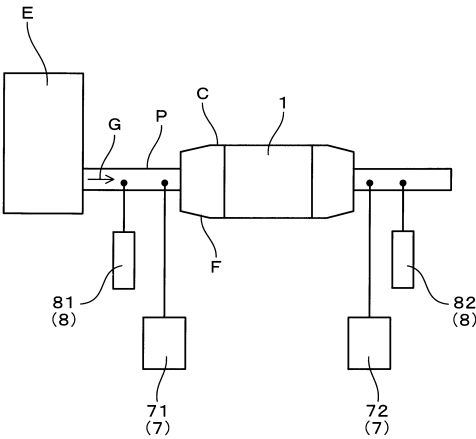
(図 10)



10

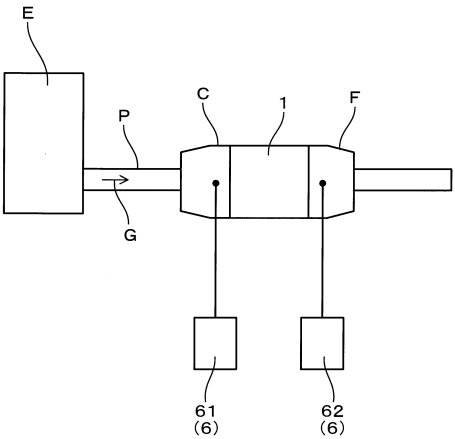
【図 11】

(図 11)



【図 12】

(図 12)



20

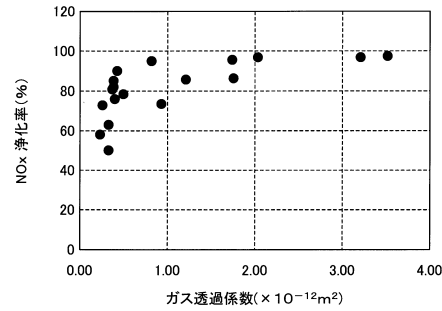
30

40

50

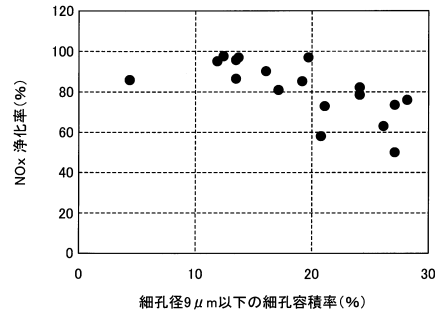
【図 1 3】

(図 1 3)



【図 1 4】

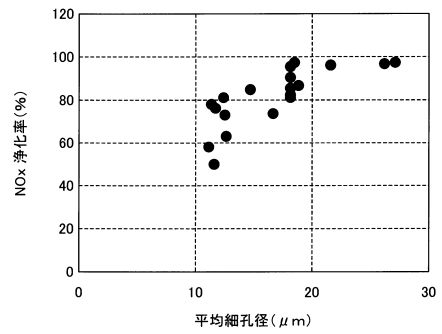
(図 1 4)



10

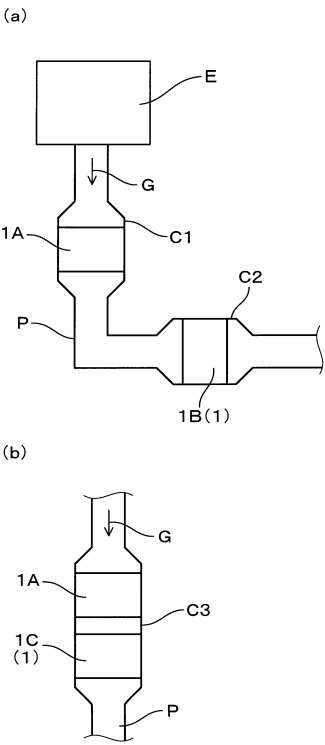
【図 1 5】

(図 1 5)



【図 1 6】

(図 1 6)



20

30

40

50

フロントページの続き

(51)国際特許分類

F I

B 0 1 D 53/94 (2006.01)

F 0 1 N 3/28 3 0 1 P

B 0 1 J 35/10 (2006.01)

B 0 1 D 53/94 2 2 2

B 0 1 J 35/10 3 0 1 F

(56)参考文献

特開 2 0 1 8 - 1 4 9 5 1 0 (J P , A)

国際公開第 2 0 0 7 / 0 9 7 0 5 6 (W O , A 1)

特開 2 0 1 0 - 2 2 1 1 5 4 (J P , A)

特許第 5 6 7 3 6 6 5 (J P , B 2)

特開 2 0 0 2 - 2 1 9 3 1 9 (J P , A)

特開 2 0 1 9 - 0 0 2 2 9 8 (J P , A)

(58)調査した分野 (Int.Cl., D B 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