(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第4119989号
(P4119989)
(45)発行日　平成20年7月16日(2008.7.16)　(24)登録日　平成20年5月9日(2008.5.9)

(51)Int.Cl.		F I		
F01N 3/02	(2006.01)	F01N	3/02	301C
B01D 39/20	(2006.01)	F01N	3/02	341J
B01D 53/94	(2006.01)	B01D	39/20	D
C04B 38/00	(2006.01)	B01D	53/36	103C
		C04B	38/00	303Z

請求項の数 13　(全 10 頁)

(21)出願番号　特願2003-79915(P2003-79915)
(22)出願日　平成15年3月24日(2003.3.24)
(62)分割の表示　特願平5-229093の分割
原出願日　平成5年9月14日(1993.9.14)
(65)公開番号　特開2003-328725(P2003-328725A)
(43)公開日　平成15年11月19日(2003.11.19)
審査請求日　平成15年4月23日(2003.4.23)

前置審査

(73)特許権者　000000158
イビデン株式会社
岐阜県大垣市神田町２丁目１番地
(74)代理人　100080687
弁理士　小川　順三
(74)代理人　100077126
弁理士　中村　盛夫
(72)発明者　藤沢　充
岐阜県揖斐郡揖斐川町北方１の１　イビデン株式会社大垣北工場内

審査官　亀田　貴志

最終頁に続く

(54)【発明の名称】排気ガスフィルタ

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

軸線方向に、排気ガスの流入側または流出側のいずれかの一端が封止された連通孔を形成してなる多孔質セラミック焼結体の複数個を組み合わせて一つのフィルタとして構成した、内燃機関の排気ガスを浄化するための排気ガスフィルタにおいて、

前記多孔質セラミックス焼結体は、炭化珪素と、酸化物からなる添加剤との焼成複合材料によって構成され、かつこの焼成複合材料は、炭化珪素の結晶粒子どうしがネック部で結合するとともに、該ネック部に前記添加剤が存在していることを特徴とする排気ガスフィルタ。

【請求項２】

前記焼成複合材料は、固有抵抗値が10^{-2}Ω・cm～１Ω・cmであることを特徴とする請求項１に記載の排気ガスフィルタ。

【請求項３】

前記焼成複合材料は、密度が1.7g/cm^3～2.3g/cm^{3}であることを特徴とする請求項１または２に記載の排気ガスフィルタ。

【請求項４】

前記焼成複合材料は、平均気孔径が１μm～50μmであることを特徴とする請求項１～３のいずれか１項に記載の排気ガスフィルタ。

【請求項５】

前記焼成複合材料は、炭化珪素100重量部に対して、前記添加剤を５重量部～30重量部

混合して脱脂かつ焼成したものであることを特徴とする請求項１～４のいずれか１項に記載の排気ガスフィルタ。

【請求項６】

前記焼成複合材料は、前記脱脂により生成する残留カーボンを、炭化珪素100重量部に対して0.01重量部以上含むことを特徴とする請求項１～５のいずれか１項に記載の排気ガスフィルタ。

【請求項７】

前記添加剤は、液相を形成する物質、固溶体を形成する物質、あるいは固有抵抗値の低い物質であることを特徴とする請求項１～６のいずれか1項に記載の排気ガスフィルタ。

【請求項８】

前記添加剤は、撥水性のある有機樹脂によって被覆されていることを特徴とする請求項１～７のいずれか１項に記載の排気ガスフィルタ。

【請求項９】

前記撥水性のある有機樹脂は、パラフィン系アミン、パラフィン系アミド、オレフィン系アミドまたはナイロンであることを特徴とする請求項８に記載の排気ガスフィルタ。

【請求項１０】

前記添加剤の酸化物は、酸化アルミニウムまたは酸化珪素であることを特徴とする請求項１～９のいずれか１項に記載の排気ガスフィルタ。

【請求項１１】

前記フィルタには、金属元素が担持されていることを特徴とする請求項１～１０のいずれか１項に記載の排気ガスフィルタ。

【請求項１２】

前記フィルタには、金属酸化物が担持されていることを特徴とする請求項１～１１のいずれか１項に記載の排気ガスフィルタ。

【請求項１３】

前記フィルタの両端部に一対の自己発熱用電極が設けられていることを特徴とする請求項１～１２のいずれか１項に記載の排気ガスフィルタ。

【発明の詳細な説明】

【０００１】

【発明の属する技術分野】

本発明は、内燃機関から排出されるガス中に含まれる微粒子等を除去するための排気ガスフィルタに係り、特には自己発熱型フィルタに用いて好適な排気ガスフィルタに関するものである。

【０００２】

【従来の技術】

ディーゼル車などの内燃機関から排出されるガス中には大気汚染を引き起こす原因となる微粒子が含まれており、それらの中には発癌性の高い物質等の存在も存在することが確認されている。このため、近年では、内燃機関の排気経路上に排気ガスフィルタを配置することによって微粒子を捕集し、更にその捕集された微粒子を着火して燃焼させるという処理技術が広く研究されている。

【０００３】

従来、上記のような排気ガスフィルタには、コージェライトや炭化珪素等といった多孔質セラミックス製の材料が用いられている。かかるセラミックス材料のなかでも、特に炭化珪素については耐熱温度が高くしかも固有抵抗値が低いという特性が注目されている。ゆえに、炭化珪素は、耐久性や再生効率等に優れたフィルタを形成するための材料として有望視されている。

【０００４】

例えば、特許文献１として示すものは、主成分を炭化珪素とするフィルターを提案している。

【０００５】

【特許文献１】
特開昭６１－４２３号公報
【０００６】
【発明が解決しようとする課題】
ところで、固有抵抗値が低い炭化珪素には、電圧を直接印加することによって加熱できるという性質がある。このため、多孔質炭化珪素を材料としてフィルタを作製すれば、いわゆる自己発熱型の排気ガスフィルタを得ることが可能であると一般的に考えられている。
【０００７】
前述のような自己発熱型の排気ガスフィルタとしては、例えば多孔質炭化珪素にシリコン金属を含浸してなるフォーム状構造体であって、約４００ボルトの電圧を印加することにより自己発熱するというタイプのものがある。
【０００８】
しかし、このタイプのフィルタの場合、どうしても固有抵抗値が高くなり、印加すべき電圧の値もそれに付随して高くなってしまう。このため、２０ボルト程度のバッテリーしか備えていない一般車両には搭載することができないという欠点が指摘されていた。
【０００９】
また、これと異なる自己発熱型の排気ガスフィルタとしては、次のようなタイプのものが考えられる。即ち、主成分である炭化珪素に窒化アルミニウム（またはアルミナ）と炭素とが含まれているセラミックス焼結体を材料として用いたフィルタである。このフィルタの場合、固有抵抗値が10^{-1}Ω・cm程度と極めて低い値となるため、一般車両用の小型バッテリーでも充分加熱することができるという利点がある。
【００１０】
ところが、前記フィルタは発熱性を最優先したものであるため、比較的密度が高く、しかも気孔の少ない緻密なものとなっている。このため、必ずしも微粒子の捕集に適しているとはいい難かった。
【００１１】
　また、本発明のもう１つの目的は、小さな電圧の印加によって充分に発熱させることができ、かつ細かい粒子の捕集に好適な気孔を有する排気ガスフィルタを提供することにある。
【００１２】
【課題を解決するための手段】
　上記の課題を解決するため、本発明では、軸線方向に、排気ガスの流入側または流出側のいずれかの一端が封止された連通孔を形成してなる多孔質セラミック焼結体の複数個を組み合わせて一つのフィルタとして構成した、内燃機関の排気ガスを浄化するための排気ガスフィルタにおいて、前記多孔質セラミックス焼結体は、炭化珪素と、酸化物からなる添加剤との焼成複合材料によって構成され、かつこの焼成複合材料は、炭化珪素の結晶粒子どうしがネック部で結合するとともに、該ネック部に前記添加剤が存在していることを特徴とする排気ガスフィルタを提案する。
【００１３】
　なお、本発明においては、前記焼成複合材料は、固有抵抗値が10^{-2}Ω・cm～１Ω・cmであること、前記焼成複合材料は、密度が1.7g/cm^3～2.3g/cm^{3}であること、前記焼成複合材料は、平均気孔径が１μｍ～50μｍであること、前記焼成複合材料は、炭化珪素100重量部に対して、前記添加剤を５重量部～30重量部混合して脱脂かつ焼成したものであること、前記焼成複合材料は、炭化珪素100重量部に対して0.01重量部以上の残留カーボンを含むこと、前記添加剤は、液相を形成する物質、固溶体を形成する物質、あるいは固有抵抗値の低い物質であること、前記添加剤は、撥水性のある有機樹脂によって被覆されていること、前記撥水性のある有機樹脂は、パラフィン系アミン、パラフィン系アミド、オレフィン系アミドまたはナイロンであること、前記酸化物は、酸化アルミニウムまたは酸化珪素であること、前記フィルタには、金属元素が担持されていること、前記フィルタには、金属酸化物が担持されていること、および前記フィルタの両端部に一対の自己発熱用電極

が設けられていることが好ましい。

【００１４】

【発明の実施の形態】

本発明のフィルタの場合、複合材料である多孔質セラミックスの固有抵抗値が１０$^{-2}$Ω・cm～１Ω・cm、その密度が１．７g/cm^3 ～２．３g/cm^3 、かつその平均気孔径が１μm～５０μmの範囲内とする。固有抵抗値が１０$^{-2}$Ω・cm未満であると、発熱量が得られないからである。一方、固有抵抗値が１Ω・cmを越えると、所定の温度に上げるために大きな印加電圧が必要になり、自己発熱させるうえで不利になってしまうからである。

【００１５】

密度が１．７g/cm^3 未満であると、フィルタ中に空隙が多くなり過ぎてしまい、強度的に弱くなる。また、気孔率が高くなることにより、微粒子の捕集効率が低下してしまう。一方、密度が２．３g/cm^3 を越えると、フィルタが緻密になり過ぎてしまい、内部に排気ガスを流通させることができなくなり、微粒子の捕集が不可能になってしまう。

【００１６】

平均気孔径が１μm未満であると、微粒子の堆積によるフィルタの目詰まりが著しくなる。一方、平均気孔径が５０μmを越えると、細かい微粒子を捕集することができなくなるため、捕集効率が低下してしまう。

【００１７】

従って、優れた排気ガスフィルタ、特に自己発熱型の排気ガスフィルタであるためには、好ましくは、上記の諸物性値を全て満たしていることが有効である。

【００１８】

また、本発明のフィルタは、炭化珪素１００重量部に対して、酸化物からなる添加剤を５重量部～３０重量部混合してなることが望ましい。添加剤の分量が５重量部より少ないと、固有抵抗値を充分に低くすることができなくなる。一方、添加剤の分量が３０重量部を超えると、炭化珪素本来の物性が損なわれてしまうおそれがある。

【００１９】

次に、本発明の排気ガスフィルタを製造する方法を工程順に説明する。工程ａ：この工程では、撥水性のある有機樹脂によって、酸化物からなる添加剤粉末の表面が被覆される。本発明では、添加剤に使用される酸化物として酸化アルミニウムまたは酸化珪素を選択することが望ましい。

【００２０】

ここで炭化珪素に「添加剤」を加える理由について説明する。炭化珪素は固相焼結によって焼結し、その際には珪素原子と炭素原子とが炭化珪素結晶粒子の結合部分（ネック部）を介して拡散することが知られている。そして、現状における焼結体の固有抵抗値の加減は、１Ω・cm程度となっている。そこで、より低い固有抵抗値を実現するための方法としては、例えば次のような方法が考えられる。即ち、

（I）ネック部に液相を形成する物質を存在させておくこと、

(II)ネック部に固溶体を形成する物質を存在させておくこと、及び

(III)ネック部に固有抵抗値の低い物質を存在させておくこと

の３つである。つまり、（I）の方法は、ネック部に液相を形成することにより、結晶粒子同士が接触する面積を確保し、もって固有抵抗値を下げるというものである。（II）の方法も、ネック部に固溶体を形成することにより、結晶粒子同士が接触する面積を確保し、もって固有抵抗値を下げるというものである。（III）の方法は、ネック部の電気抵抗を下げてやることにより、焼結体全体の固有抵抗値を下げるというものである。そして、上記（I）の範疇に属する物質としては、例えば先に述べた酸化アルミニウム及び酸化珪素等がある。（II）の範疇に属する物質としては、例えば炭化タングステン、窒化チタン及び二ホウ化チタンがある。（III）の範疇に属する物質としては、例えば窒化ホウ素及び窒化アルミニウム等がある。そして、これらの方法によれば、現状における焼結体の固有抵抗値の下限よりも１～２オーダー低い値を実現することが可能である。

【００２１】

本発明の場合、添加剤は、撥水性のある有機樹脂によって被覆されることが好ましい。その理由は、炭化珪素粉末と添加剤とからなる混合物を混練するときに、添加剤が水と反応してしまうことを回避するためである。

【００２２】

なお、撥水性のある有機樹脂として、分子内に疎水基と窒素とを含有する樹脂を用いても良い。このような樹脂を具体的に挙げると、パラフィン系アミン、パラフィン系アミド、オレフィン系アミド、ナイロン等がある。かかる有機樹脂は、添加剤に対して５重量部～３０重量部ほど配合されることが良い。

【００２３】

次に、工程ｂ：この工程では、炭化珪素と前記添加剤とが乾式混合される。得られた混合物には有機バインダと水とが加えられ、更に良く混練される。この場合、必要に応じて、α型炭化珪素粉末、β型炭化珪素粉末またはそれらの混合粉末を使用することが可能である。なお、この工程では炭化珪素１００重量部に対して添加剤が５重量部～３０重量部混合される。

【００２４】

工程ｃ：この工程では、前記工程ｂにて得られた混練物は、多孔質形状に成形または保持された後に乾燥される。このときの乾燥温度は５０℃～１００℃であることが良い。

【００２５】

工程ｄ：この工程では、前記工程ｃにて得られた乾燥体は、脱脂されかつ不活性雰囲気下にて焼成される。このときの脱脂温度は４００℃～８００℃であることが良く、焼成温度は１８００℃～２２００℃であることが良い。なお、前記脱脂工程によって、乾燥体中に含まれている炭素分、即ち撥水性樹脂及び有機バインダの大部分が熱分解される。そして、以上のような工程を経ることによって、固有抵抗値、密度及び平均気孔径の値が上記の所定条件を満たした多孔質セラミックス焼結体が得られる。

【００２６】

【実施例】

以下に、本発明をディーゼルエンジン用の排気ガス浄化装置に具体化した実施例を図１～図４に基づき詳しく説明する。

【００２７】

図４に示されるように、排気ガス浄化装置１は、金属パイプ製のケーシング２を備えている。ケーシング２の通路２ａは、内燃機関としてのディーゼルエンジンＥの排気管路Ｅａに接続されている。ケーシング２内には、ディーゼルエンジンＥから排出されるガス中の微粒子を除去するために、ハニカム構造を有する排気ガスフィルタ３が配設されている。

【００２８】

図１～図３に示されるように、排気ガスフィルタ３は角柱状（３３㎜×３３㎜×１５０㎜）を呈している。フィルタ３には、断面略正方形状の連通孔３ａがフィルタ３の軸線方向に沿って規則的に形成されている。各連通孔３ａは、厚さ０．３㎜の内壁３ｂによって互いに隔てられている。各連通孔３ａの排気ガス流入側または流出側のいずれかの一端は、多孔質焼結体製の封止片３ｃによって市松模様状に封止されている。その結果、フィルタ３の流入側または流出側のいずれか一方のみに開口するセルＣ1 ，Ｃ2 が形成された状態となっている。セルＣ1，Ｃ2 の内壁３ｂには、図示しないシリカ膜が形成されている。そして、そのシリカ膜には、白金族元素やその他の金属元素及びその酸化物等からなる酸化触媒が担持されている。

【００２９】

また、図１～図３に示されるように、フィルタ３の両端部４の外壁面には、自己発熱用の電極として一対の白金製の電極５が設けられている。図４に示されるように、これらの電極５は、各々配線６を介してバッテリー（１２Ｖ－２．５ｋＷ）７に接続されている。

【００３０】

ここで、フィルタ３を所定の位置に配置し、ディーゼルエンジンＥを始動させたときの排気ガスの流れについて説明する。図２にて矢印Ａ1 で示されるように、排気ガスはまずフ

ィルタ３の流入側に開口するセルＣ1 内に導入される。次いで、排気ガスは内壁３ｂを通過し、隣接するセルＣ2 、即ち流出側に開口するＣ2 内に導入される。このとき、排気ガス中に含まれる微粒子の移動が内壁３ｂによって阻止される。よって、微粒子のみが内壁３ｂにトラップされる。そして、浄化された排気ガスは、流出側に開口するセルＣ2 内を抜けて、最終的にフィルタ３から排出されることになる。

【００３１】

この排気ガス浄化装置１の場合、フィルタ３に所定量の微粒子が捕集されたことが検知されると、自動的にフィルタ３の再生処理が行われるようになっている。再生処理においては、図示しない検知手段からの信号に基づき、バッテリー７からフィルタ３への通電が開始される。すると、フィルタ３の自己発熱によってフィルタ３の温度が上昇し、やがて微粒子が着火する。その後、フィルタ３は８００℃～１０００℃程度まで加熱され、微粒子が燃焼・消失してしまうまでその温度に維持される。その結果、フィルタ３は、微粒子を捕集する前の元の状態に再生される。

【００３２】

次に、排気ガスフィルタ３の特性評価試験について説明する。この特性評価試験では、表１に示されるように実施例のサンプル（１～２）と比較例のサンプル（３，４）とをそれぞれ作製した。

【００３３】

【表１】

	原料組成（重量部）					
	αSiC	βSiC	添加剤	撥水性樹脂	Binder	水
①	0	100	Al_2O_3：15	ｂ 4.0	10	25
②	0	100	SiO_2：15	ｂ 4.0	10	25
③	0	100	AlN：0.4	ａ 0.1	9	22
④	0	100	AlN：35	ａ 6.0	13	30

表中、①、②は本発明の範囲内（実施例）であり、③、④はその範囲外（比較例）である。また、ａはパラフィン系アミンを、ｂはオレフィン系アミドを示す。

【００３４】

例えば、サンプル１では添加剤として酸化アルミニウム粉末を選択し、その粉末の表面を撥水性のある有機樹脂（オレフィン系アミド）によって被覆した。次いで、β型炭化珪素粉末１００重量部と酸化アルミニウム１５重量部とを乾式混合した。更に、その混合物に有機バインダ（メチルセルロース）と水とを所定分量づつ加えて混練した。そして、この混練物を押出成形することにより、ハニカム状の成形体を得た。次いで、成形体の連通孔３ａを多孔質焼結体製の封止片３ｃ形成用のペーストによって封止した後、その両端部４に電極５の形成用の白金ペーストを含浸させた。その後、乾燥機を用いて成形体、封止片３ｃ用ペースト及び電極５用ペーストを乾燥させた。そして、乾燥体を６００℃で脱脂した後、更にそれをアルゴン雰囲気下にて２２００℃で焼成した。その後、焼結体の両電極５に配線６をろう付けることにより、最終的にサンプル１のフィルタ３とした。

【００３５】

また、上記の手順に準じてサンプル２～４を作製した。その際、原料組成のみを表１に示されるように変更した。得られたサンプル１～４における焼結体部分の組成（ＳｉＣ、添加剤、残留Ｃ）を分析した結果を表２に示す。また、サンプル１～４の平均気孔径（μｍ）、固有抵抗値（Ω・cm）、密度（g/cm^3 ）を調査した結果を表３に示す。

【００３６】

更に、前記各サンプル１～４を用いて排気ガス浄化装置１を構成し、排気ガスの浄化を行うことにより、捕集効率及び再生状態の良否を調査した。その結果も表３に共に示す。なお、捕集効率の良否は、非再生時にフィルタ３から流出する排気ガス中の微粒子の量を測定することによって判断した。また、再生状態の良否は、微粒子が所定量捕集された後

の通電によって微粒子が完全に燃焼除去されるまでに要した時間を測定することによって判断した。

【００３７】

【表２】

	原料組成（重量部）		
	SiC	添加剤	残量C
①	100	Al_2O_3：15	0.02
②	100	SiO_2：15	0.02
③	100	AlN：0.4	0.001
④	100	AlN：35	0.03

【００３８】

【表３】

	平均気孔径（μm）	固有抵抗値（Ω・cm）	密度（g／cm^3）	捕集効率及び再生状態
①	13	1×10^{-1}	2.0	共に良好
②	15	1	1.8	共に良好
③	5	1×10^{4}	1.8	再生が困難
④	5	1×10^{2}	1.9	再生が困難

【００４０】

まず、酸化物からなる添加剤粉末の表面を、撥水性のある有機樹脂によって被覆する。次に、α型炭化珪素粉末、β型炭化珪素粉末またはそれらの混合粉末と前記添加剤とを乾式混合した後、その混合物に有機バインダと水とを加えて混練する。更に、前工程にて得られた混練物をウレタンフォーム等の発泡樹脂に含浸させることにより、その混練物を一時的に所定の多孔質形状に保持する。そして、この状態で乾燥を行い、混練物中の水分をある程度蒸発させる。前工程にて得られた乾燥体を脱脂した後、更にそれをアルゴン等の不活性雰囲気下にて焼成する。すると、炭化珪素等の焼結が進行する一方で発泡樹脂が燃焼消失するため、結果としてフォーム状構造を持つフィルタ１０が得られることとなる。なお、フォーム状構造を有するフィルタ１０の製造方法の利点としては、作製困難な大型のものでも押出成形等によって比較的容易に得ることができる。

【００４３】

図５に示されるように、例えば８個の断面略正方形状のフィルタ３と、４個の断面略二等辺三角形状のフィルタ１２とからなる排気ガスフィルタ１１とを組み合わせることにより、１つのフィルタ１１を構成してもよい。このような構成であると、あまり大きくないフィルタ３、１２を用いて、全体として大型のフィルタ１１を得ることができる。

【００４４】

なお、フィルタ３、１２の組み合わせは図５に示したもののみに限られず、使用するフィルタ３、１２の数なども勿論変更することが可能である。

【００４５】

本発明のフィルタ３、１０、１２は、必ずしも自己発熱方として使用しなくてもよい。つまり、バーナーやヒータ等のような外部の発熱手段によって加熱される被加熱型のものとして使用しても勿論よい。

【００４６】

自己発熱用の電極５を金属メタライズやスパッタリング等の方法によって作製することができる。また、その際に使用される金属として、白金以外の高融点金属を選択しても勿

論よい。

【００４７】

【発明の効果】

以上詳述したように、本発明の排気ガスフィルタによれば、排気ガス中に含まれる微粒子の捕集に好適な気孔を有し、しかも小さな電圧を印加することによって充分に自己発熱させることができるという優れた効果を奏する。

【図面の簡単な説明】

【図１】排気ガスフィルタを示す斜視図である。

【図２】図１のＡ－Ａ線における一部破断拡大断面図である。

【図３】図２のＢ－Ｂ線における拡大断面図である。

【図４】排気ガス浄化装置を示す概略断面図である。

【図５】複数のフィルタによって構成される排気ガスフィルタを示す斜視図である。

【符号の説明】

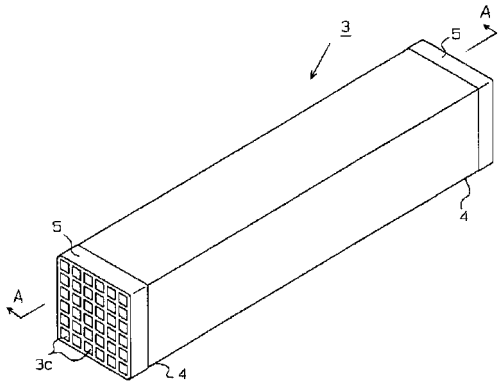
Ｅ…内燃機関としてのディーゼルエンジン、

３，１０，１２…フィルタ、

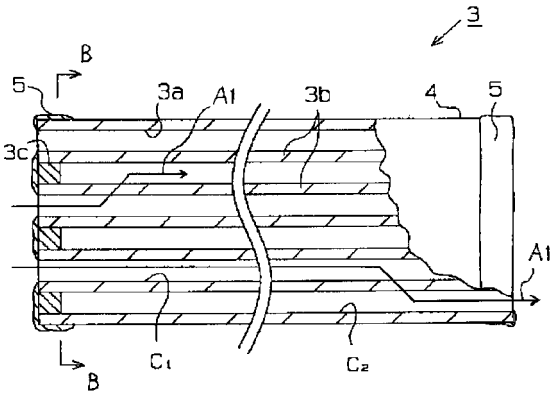
４…両端部、

５…（自己発熱用）電極。

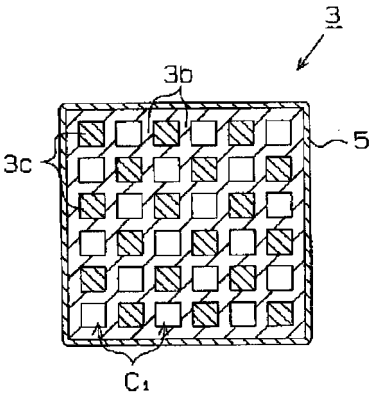
【図１】



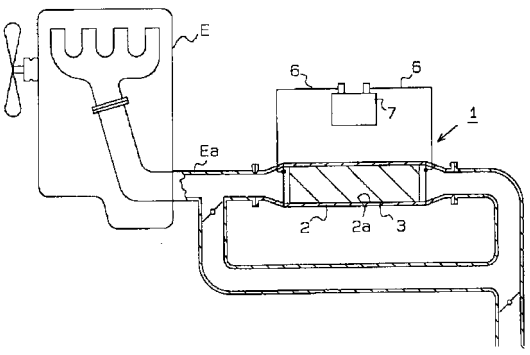
【図２】



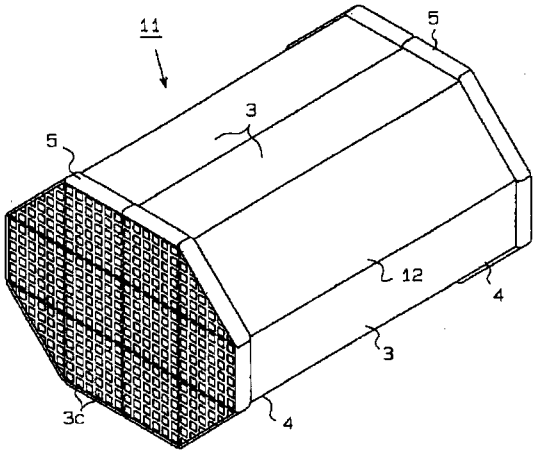
【図３】



【図４】



【図５】



フロントページの続き

(56)参考文献　特開平０３－１２１２１３（ＪＰ，Ａ）
特開昭６２－２５２３８０（ＪＰ，Ａ）
特開平０１－０９６０７６（ＪＰ，Ａ）
特開平０４－１６４８７３（ＪＰ，Ａ）
特開昭６３－０６４９６７（ＪＰ，Ａ）
国際公開第９３／００６０５９（WO，Ａ１）
特開昭５８－１３７４２４（ＪＰ，Ａ）
特開昭５８－１７４２１７（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
F01N　3/02
B01D　39/20
B01D　53/94
C04B　38/00