

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号
特許第5612795号
(P5612795)

(45) 発行日 平成26年10月22日 (2014. 10. 22)

(24) 登録日 平成26年9月12日 (2014. 9. 12)

(51) Int. Cl.	F I
B O 1 J 23/04 (2006. 01)	B O 1 J 23/04 Z A B A
B O 1 D 53/94 (2006. 01)	B O 1 D 53/36 1 O 4 B
F O 1 N 3/023 (2006. 01)	F O 1 N 3/02 3 2 1 A
F O 1 N 3/035 (2006. 01)	F O 1 N 3/10 A
F O 1 N 3/10 (2006. 01)	B O 1 D 39/20 D
請求項の数 8 (全 14 頁) 最終頁に続く	

(21) 出願番号 特願2014-504776 (P2014-504776)	(73) 特許権者 000206901
(86) (22) 出願日 平成25年2月28日 (2013. 2. 28)	大塚化学株式会社
(86) 国際出願番号 PCT/JP2013/055279	大阪府大阪市中央区大手通 3 丁目 2 番 2 7 号
(87) 国際公開番号 W02013/136991	(74) 代理人 110001232
(87) 国際公開日 平成25年9月19日 (2013. 9. 19)	特許業務法人 宮▲崎▼・目次特許事務所
審査請求日 平成26年6月17日 (2014. 6. 17)	(72) 発明者 上谷 昌稔
(31) 優先権主張番号 特願2012-54182 (P2012-54182)	徳島県徳島市川内町加賀須野 4 6 3 大塚化学株式会社内
(32) 優先日 平成24年3月12日 (2012. 3. 12)	(72) 発明者 三島 隆寛
(33) 優先権主張国 日本国 (JP)	徳島県徳島市川内町加賀須野 4 6 3 大塚化学株式会社内
早期審査対象出願	審査官 佐藤 哲
最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 排ガス浄化触媒、排ガス浄化装置及びフィルタ、並びに該触媒の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

排ガス中に含まれる粒子状物質を燃焼させる排ガス浄化触媒であって、少なくとも 1 種のアルカリ金属と、S i と、Z r とを含む複合酸化物粒子であることを特徴とする排ガス浄化触媒。

【請求項 2】

イオン導電率が $0.5 \times 10^{-6} \text{ m S / c m}$ 以上であることを特徴とする請求項 1 に記載の排ガス浄化触媒。

【請求項 3】

複合酸化物中における酸素を除く各金属の含有割合が、アルカリ金属 30～60 モル%、S i 20～60 モル%、Z r 10～40 モル%である請求項 1 または 2 に記載の排ガス浄化触媒。

【請求項 4】

複合酸化物が、以下の一般式で表されることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の排ガス浄化触媒。

$A_{2 \times X} Z r_X S i_Y O_{3 \times X + 2 \times Y}$
(式中、A は少なくとも 1 種のアルカリ金属を示し、X は $1 \leq X \leq 2$ を満たす正の実数を示し、Y は $1 \leq Y \leq 6$ を満たす正の実数を示す。)

【請求項 5】

請求項 1～4 のいずれか 1 項に記載の排ガス浄化触媒を備えることを特徴とする排ガス

浄化装置。

【請求項 6】

担体と、前記担体に担持された請求項 1～4 のいずれか 1 項に記載の排ガス浄化触媒と、を有することを特徴とする排ガス浄化フィルタ。

【請求項 7】

前記担体が、ハニカムフィルタであることを特徴とする請求項 6 に記載の排ガス浄化フィルタ。

【請求項 8】

請求項 1～4 のいずれか 1 項に記載の排ガス浄化触媒を製造する方法であって、
少なくとも 1 種のアルカリ金属塩と、ケイ素源と、ジルコニウム源とを含む混合物を焼成して製造することを特徴とする排ガス浄化触媒の製造方法。 10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、排ガス中に含まれる粒子状物質（PM：particulate matter）を燃焼させる排ガス浄化触媒、排ガス浄化装置及びフィルタ、並びに該触媒の製造方法に関するものである。

【背景技術】

【0002】

従来、ディーゼルエンジン等の内燃機関から排出される排ガス中に含まれる PM を除去する方法として、排気系にシリコンカーバイド、チタン酸アルミニウム、コーデュエライト等の耐熱セラミックからなるハニカムフィルタを配置し、このハニカムフィルタに PM を捕集して排ガス中から除去した後、PM が所定量堆積したところで、ハニカムフィルタを加熱して PM を燃焼分解する方法がある。しかし、PM の燃焼温度は 550～650℃ と高いことから、排ガスを浄化する装置全体として大がかりになり、また加熱するためのエネルギーコストが高くなるという問題がある。 20

【0003】

そこで、PM を燃焼させる触媒を表面に担持したハニカムフィルタが用いられている。この方法によれば、触媒作用によって PM の燃焼温度を低下させることが可能となり、ハニカムフィルタを加熱するエネルギーを低減することができる。 30

【0004】

このような触媒としては白金等の貴金属が知られているが、生産量が極めて少なく、需給バランスや価格が大きく変動するリスクがある。また、特許文献 1 において、排ガス触媒としてアルカリ金属のケイ酸塩、アルミン酸塩、ジルコン酸塩が提案されている。しかし、これらの触媒は排ガス浄化フィルタ担体と反応して触媒活性が失われたり、排ガス浄化フィルタ担体を劣化させるという問題がある。

【0005】

一方、自動車の排ガス触媒は、自動車の走行条件次第では、1000℃もの高温気体に曝露される場合があることから、高い耐熱性が求められている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献 1】特開平 10－118490 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本発明の目的は、PM を低温で燃焼できる高い触媒活性を有し、かつ耐熱性の優れた排ガス浄化触媒、及び PM の燃焼効率が高く、かつ耐久性に優れた排ガス浄化装置及びフィルタ並びに該触媒の製造方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意検討を重ねた結果、複合酸化物粒子を含む排ガス浄化触媒が、PMを低温で燃焼できる高い触媒活性を有し、かつ耐熱性が優れていることを見出した。かかる知見に基づき、さらに研究を重ねることにより本発明を完成するに至った。

【0009】

即ち、本発明は、以下の排ガス浄化触媒、排ガス浄化装置及びフィルタ並びに該触媒の製造方法を提供する。

【0010】

項1 少なくとも1種のアルカリ金属と、Siと、Zrとを含む複合酸化物粒子である 10
ことを特徴とする排ガス浄化触媒。

【0011】

項2 イオン導電率が $0.5 \times 10^{-6} \text{ mS/cm}$ 以上であることを特徴とする項1に記載の排ガス浄化触媒。

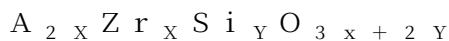
【0012】

項3 複合酸化物物における酸素を除く各金属の含有割合が、アルカリ金属30～60モル%、Si20～60モル%、Zr10～40モル%である項1または2に記載の排ガス浄化触媒。

【0013】

項4 複合酸化物が、以下の一般式で表されることを特徴とする項1または2に記載の 20
排ガス浄化触媒。

【0014】



(式中、Aは少なくとも1種のアルカリ金属を示し、Xは $1 \leq X \leq 2$ を満たす正の実数
を示し、Yは $1 \leq Y \leq 6$ を満たす正の実数を示す。)

【0015】

項5 項1～4のいずれか1項に記載の排ガス浄化触媒を備えることを特徴とする排ガス浄化装置。

【0016】

項6 担体と、前記担体に担持された項1～4のいずれか1項に記載の排ガス浄化触媒 30
と、を有することを特徴とする排ガス浄化フィルタ。

【0017】

項7 前記担体が、ハニカムフィルタであることを特徴とする項6に記載の排ガス浄化フィルタ。

【0018】

項8 項1～4のいずれか1項に記載の排ガス浄化触媒を製造する方法であって、少なくとも1種のアルカリ金属塩と、ケイ素源と、ジルコニウム源とを含む混合物を焼成して製造することを特徴とする排ガス浄化触媒の製造方法。

【発明の効果】

【0019】

本発明によれば、PMを低温で燃焼できる高い触媒活性を有し、かつ耐熱性の優れた排ガス浄化触媒を与えることができ、PMの燃焼効率が高く、かつ耐久性に優れた排ガス浄化装置及びフィルタを与えることができる。

【図面の簡単な説明】

【0020】

【図1】図1は、実施例4で得られた触媒のX線回折チャートを示す図である。

【図2】図2は、実施例4の触媒とチタン酸アルミニウムの混合物の焼成後のX線回折チャートを示す図である。

【図3】図3は、比較例5で得られた触媒のX線回折チャートを示す図である。

【図4】図4は、比較例5の触媒とチタン酸アルミニウムの混合物の焼成後のX線回折 50

ャートを示す図である。

【図5】図5は、本発明に従う一実施形態の排ガス浄化装置を示す模式図である。

【図6】図6は、硬度計を示す模式図である。

【図7】図7は、本発明に従う実施例において製造したハニカム構造体を示す模式的斜視図である。

【発明を実施するための形態】

【0021】

以下、本発明を実施した好ましい形態の一例について説明する。但し、下記の実施形態は単なる例示である。本発明は、下記の実施形態に何ら限定されない。

【0022】

本発明の排ガス浄化触媒は、複合酸化物粒子であり、該複合酸化物粒子は少なくとも1種のアルカリ金属と、Siと、Zrとを含むことを特徴とする。

【0023】

本発明の排ガス浄化触媒は、イオン導電率が $0.5 \times 10^{-6} \text{ mS/cm}$ 以上であることが好ましく、 $0.5 \times 10^{-6} \sim 10.0 \times 10^{-6} \text{ mS/cm}$ であることがさらに好ましい。イオン導電率が $0.5 \times 10^{-6} \text{ mS/cm}$ 以上とすることで、触媒活性が高くなり、PMの燃焼効率を向上することができる。

【0024】

本発明の排ガス浄化触媒は、アルカリ金属30～60モル%、Zr10～40モル%、Si20～60モル%を含む複合酸化物粒子であることが好ましく、アルカリ金属33～50モル%、Zr16～25モル%、Si25～51モル%を含む複合酸化物粒子であることが更に好ましい。なお、これらのモル%の値は、複合酸化物中の酸素を除く金属の含有割合であり、全ての金属の含有割合を100モル%としたときの値である。

【0025】

好ましい実施形態の複合酸化物粒子は、より具体的には、 $A_{2X}Zr_xSi_yO_{3X+2Y}$ の一般式で表すことが出来る。式中、Aは少なくとも1種以上のアルカリ金属を示す。Xは $1 \leq X \leq 2$ を満たす正の実数を示し、Yは $1 \leq Y \leq 6$ を満たす正の実数を示す。より好ましくは、Yは $1 \leq Y \leq 3$ を満たす正の実数であることがよい。

【0026】

アルカリ金属としては、Li、Na、K、Rb、Cs、Frがあり、このなかで、経済的に有利な点からLi、Na、K、Csが好ましい。

【0027】

本発明の排ガス浄化触媒は、例えば、 Li_2ZrSiO_5 、 Na_2ZrSiO_5 、 $Na_4Zr_2Si_3O_{12}$ 、 $Na_2ZrSi_2O_7$ 、 $Na_2ZrSi_3O_9$ 、 K_2ZrSiO_5 、 $K_2ZrSi_2O_7$ 、 $K_2ZrSi_3O_9$ 、 $Cs_4Zr_2Si_3O_{12}$ 、 $Cs_2ZrSi_2O_7$ 、 $Cs_2ZrSi_3O_9$ 等を例示することができる。

【0028】

本発明の排ガス浄化触媒は、その優れた特性を損なわない範囲で他の元素を含むことができる。例えばFe、Nb、Ti、Al、Ce、Ca、Mg、Sr、Ba、Y、Mn、P等を例示することができる。他の元素の含有割合は0.1～30.0モル%の範囲が好ましい。

【0029】

本発明で使用する複合酸化物粒子の製造方法は特に限定されるものではないが、例えば、少なくとも1種のアルカリ金属塩と、ケイ素源と、ジルコニウム源を含む混合物を焼成して製造することができる。

【0030】

アルカリ金属塩、ジルコニウム源及びケイ素源の混合割合は、目的とする複合酸化物粒子の組成により適宜選択することができるが、アルカリ金属塩20～50モル%、ジルコニウム源10～50モル%、ケイ素源20～70モル%とするのが好ましく、アルカリ金属塩20～35モル%、ジルコニウム源20～35モル%、ケイ素源30～60モル%と

10

20

30

40

50

するのがさらに好ましい。

【0031】

アルカリ金属塩としては、アルカリ金属の炭酸塩、炭酸水素塩、水酸化物、酢酸塩等の有機酸塩、硫酸塩、硝酸塩などがあるが、炭酸塩が好ましい。

【0032】

ケイ素源としては、ケイ素元素を含有し焼成による本発明の複合酸化物粒子の生成を阻害しない原材料であれば特に限定されないが、例えば空気中で焼成することにより酸化ケイ素に導かれる化合物などがある。かかる化合物としては、例えば酸化ケイ素、ケイ素などが挙げられ、酸化ケイ素が好ましい。

【0033】

ジルコニウム源としては、ジルコニウム元素を含有し焼成による本発明の複合酸化物粒子の生成を阻害しない原材料であれば特に限定されないが、例えば空気中で焼成することにより酸化ジルコニウムに導かれる化合物などがある。かかる化合物としては、例えば酸化ジルコニウム、炭酸ジルコニウム水和物、硫酸ジルコニウム水和物などが挙げられ、酸化ジルコニウムが好ましい。

【0034】

混合物を焼成する温度は、目的とする複合酸化物粒子の組成により適宜選択することができるが、900～1300℃の範囲であることが好ましい。

【0035】

混合物を焼成する時間は、目的とする複合酸化物粒子の組成により適宜選択することができるが、4～24時間であることが好ましい。

【0036】

本発明の排ガス浄化触媒は、アルカリ金属の高い触媒活性により、内燃機関等から排出される排ガス中に含まれるPMを低温で燃焼することが可能となるとともに、イオン導電率が高いことでさらにPMの燃焼効率が向上する。結晶構造内にSiとZrを含むことで、耐熱性を向上させることができる。さらに、結晶構造内のSiとZrにより、アルカリ金属の溶出を抑え、担体の劣化を防ぐことができるものと考えられる。

【0037】

本発明の排ガス浄化装置は、上記本発明の排ガス浄化触媒を備えているので、PMを低温で燃焼することができ、PMの燃焼効率を向上させることができるとともに、高い耐熱性を有している。

【0038】

図5は、本発明に従う一実施形態の排ガス浄化装置を示す模式図である。排ガス浄化装置1は、排ガス発生源2と、パイプ3を介して接続されており、排ガス発生源2から排出されたガスはパイプ3を通り、排ガス浄化装置1に送られる。排ガス浄化装置1で排ガスが浄化された後、浄化されたガスはパイプ4を通り排出される。排ガス発生源2としては、例えば、ディーゼルエンジンやガソリンエンジン等の内燃機関が挙げられる。

【0039】

本発明の排ガス浄化装置としては、本発明の排ガス浄化フィルタを備えたものが挙げられる。

【0040】

排ガス浄化フィルタの担体としては、濾過機能を有すれば特に限定されず、従来公知の担体を用いることができ、例えばハニカムフィルタがある。具体的にはセラミック製のウォールフロー型ハニカムフィルタが好ましく用いられる。材質としては、シリコンカーバイド、コーデュエライト、ムライト、アルミナ、チタン酸アルミニウム等が好ましく用いられる。ウォールフロー型であれば、そのセル数、壁厚は特に限定されない。また、セル壁面は多孔質壁であれば特に制限されないが、長径が1μm～50μm程度の細孔を有することが好ましい。

【0041】

本発明の排ガス浄化フィルタは、担体と、該担体に担持された排ガス浄化触媒とを有す

10

20

30

40

50

ること特徴とし、排ガス浄化触媒を、担体の表面、セル壁面、細孔等に担持して用いることができる。

【0042】

担体に排ガス浄化触媒を担持させる方法としては、浸漬法、噴霧法等が挙げられる。例えば浸漬法は、排ガス浄化触媒を、バインダーや分散剤等とともにスラリーを調製し、調製した触媒スラリーに担体を浸漬し、引き上げて乾燥後に有機分を300℃～800℃で焼成除去することにより、触媒を担体に担持することができる。また、本発明の排ガス浄化触媒は、耐熱性が高く、担体への攻撃性が低いことから、担体原料であるセラミック粒子と、本発明の排ガス浄化触媒と、造孔剤等とを混合し担体の形状に混合物を成形した後、焼成することで担体に担持することも可能である。

10

【0043】

本発明の排ガス浄化触媒は、耐熱性が高く、担体への攻撃性が低いことから、目的のフィルタ性能により適宜担持量を選択することができる。例えば、担体100質量部に対して、本発明の排ガス浄化触媒1～100質量部、好ましくは1～50質量部、より好ましくは1～30質量部の範囲で用いることができる。

【0044】

本発明の排ガス浄化触媒は、PMを低温で燃焼することが可能であり、耐熱性が高く、担体への攻撃性が低い。このことから、本発明の排ガス触媒を担持した排ガス浄化フィルタは、PMの燃焼効率が高く、異常燃焼時の高温による触媒劣化を抑制することができる。さらには耐久性に優れた信頼性の高い排ガス浄化フィルタを得ることができる。本発明の排ガス浄化フィルタは、その優れた機能から、内燃機関から排出される排ガス中に含まれるPMを除去するためのディーゼルエンジン用フィルタ(DPF)やガソリンエンジン用フィルタ等に好適に用いることができる。

20

【実施例】

【0045】

以下、本発明について、具体的な実施例に基づいて、さらに詳細を説明する。本発明は、以下の実施例に何ら限定されるものではなく、その要旨を変更しない範囲において適宜変更して実施することが可能である。

【0046】

<排ガス浄化触媒の合成>

30

(実施例1)

炭酸ナトリウム36.6質量部、酸化ジルコニウム42.6質量部、及び酸化ケイ素20.8質量部を混合し、1200℃で4時間焼成した。得られた粒子状固体が、X線回折により $\text{Na}_2\text{ZrSiO}_5$ の単相であることを確認した。

【0047】

(実施例2)

炭酸ナトリウム30.3質量部、酸化ジルコニウム35.3質量部、及び酸化ケイ素4.4質量部を混合し、1200℃で4時間焼成した。得られた粒子状固体が、X線回折により $\text{Na}_2\text{ZrSi}_2\text{O}_7$ の単相であることを確認した。

【0048】

(実施例3)

炭酸ナトリウム25.9質量部、酸化ジルコニウム30.1質量部、及び酸化ケイ素44.0質量部を混合し、1200℃で4時間焼成した。得られた粒子状固体が、X線回折により $\text{Na}_2\text{ZrSi}_3\text{O}_9$ の単相であることを確認した。

40

【0049】

(実施例4)

炭酸ナトリウム33.2質量部、酸化ジルコニウム38.6質量部、及び酸化ケイ素28.2質量部を混合し、1200℃で4時間焼成した。得られた粒子状固体が、X線回折により $\text{Na}_4\text{Zr}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ の単相であることを確認した。

【0050】

50

(実施例5)

炭酸カリウム43.0質量部、酸化ジルコニウム38.3質量部、及び酸化ケイ素18.7質量部を混合し、1200℃で4時間焼成した。得られた粒子状固体が、X線回折により K_2ZrSiO_5 の単相であることを確認した。

【0051】

(実施例6)

炭酸カリウム36.2質量部、酸化ジルコニウム32.3質量部、及び酸化ケイ素31.5質量部を混合し、1200℃で4時間焼成した。得られた粒子状固体が、X線回折により $K_2ZrSi_2O_7$ の単相であることを確認した。

【0052】

10

(実施例7)

炭酸カリウム31.3質量部、酸化ジルコニウム27.9質量部、及び酸化ケイ素40.8質量部を混合し、1200℃で4時間焼成した。得られた粒子状固体が、X線回折により $K_2ZrSi_3O_9$ の単相であることを確認した。

【0053】

(実施例8)

炭酸セシウム51.8質量部、酸化ジルコニウム19.6質量部、及び酸化ケイ素28.6質量部を混合し、1200℃で4時間焼成した。得られた粒子状固体が、X線回折により $Cs_2ZrSi_3O_9$ の単相であることを確認した。

【0054】

20

(実施例9)

炭酸リチウム28.7質量部、酸化ジルコニウム47.9質量部、及び酸化ケイ素23.4質量部を混合し、1200℃で4時間焼成した。得られた粒子状固体が、X線回折により Li_2ZrSiO_5 の単相であることを確認した。

【0055】

(比較例1)

炭酸ナトリウム46.2質量部、酸化ジルコニウム53.8質量部を混合し、1200℃で4時間焼成した。得られた粒子状固体が、X線回折により Na_2ZrO_3 の単相であることを確認した。

【0056】

30

(比較例2)

炭酸カリウム52.9質量部、及び酸化ジルコニウム47.1質量部を混合し、1200℃で4時間焼成した。得られた粒子状固体が、X線回折により K_2ZrO_3 の単相であることを確認した。

【0057】

(比較例3)

炭酸ナトリウム63.8質量部、及び酸化ケイ素36.2質量部を混合し、1200℃で4時間焼成した。得られた粘性油状物が、X線回折により Na_2SiO_3 の単相であることを確認した。

【0058】

40

(比較例4)

比較例1で得た Na_2ZrO_3 と、比較例3で得た Na_2SiO_3 とを、それぞれ50質量%ずつ混合し、混合物を得た。

【0059】

(比較例5)

炭酸ナトリウム51.0質量部、及び酸化アルミニウム49.0質量部を混合し、1200℃で4時間焼成した。得られた粒子状固体が、X線回折により $NaAlO_2$ の単相であることを確認した。

【0060】

(比較例6)

50

炭酸カリウム 57.5 質量部、及び酸化アルミニウム 42.5 質量部を混合し、1200℃で4時間焼成した。得られた粒子状固体が、X線回折により KAlO_2 の単相であることを確認した。

【0061】

(比較例7)

炭酸ナトリウム 32.3 質量部、酸化アルミニウム 31.1 質量部、及び酸化ケイ素 36.6 質量部を混合し、1200℃で4時間焼成した。得られた粒子状固体が、X線回折により NaAlSiO_4 の単相であることを確認した。

【0062】

(比較例8)

炭酸カリウム 38.4 質量部、酸化アルミニウム 28.3 質量部、及び酸化ケイ素 33.3 質量部を混合し、1200℃で4時間焼成した。得られた粒子状固体が、X線回折により KAlSiO_4 の単相であることを確認した。

【0063】

<排ガス浄化触媒の評価>

(イオン導電率)

得られた排ガス浄化触媒 10 g の圧粉体を作製し、1200℃で4時間焼成した。得られた焼結体に導電性ペースト（日本黒鉛社製、バニーハイト T-602）でアルミ箔を圧着し電極を形成し、電極にアルミリード線を圧着して測定サンプルを得た。得られた測定サンプルをインピーダンスアナライザー（Ivium社製、IviumStat）にてイオン導電率を測定し、表1に結果を示した。なお、比較例3が粘性油状物であることから、比較例3及び比較例4は測定に適した測定サンプルを作製することができなかった。

【0064】

(PM燃焼温度)

得られた排ガス浄化触媒を乳鉢で粉碎し、疑似PMとしてカーボンブラック（東海カーボン社製、トーカブラック 7100F）を5質量%添加し乳鉢混合した。

【0065】

得られた混合物を熱分析装置（セイコーインスツルメント社製、EXSTAR 6000 TG/DTA 6300）を用い、昇温条件；10℃/min、雰囲気；ドライエア 200 ml/min、サンプル量；10 mg の条件で TG/DTA 測定し、カーボンブラックの燃焼に伴う質量減少速度が最大となる温度（DTG 曲線のピーク温度）を測定した。結果を表1に示した。

【0066】

(耐熱性)

得られた排ガス浄化触媒 10 質量部に対しチタン酸アルミニウム（丸スヂ薬社製）90 質量部を加えて乳鉢混合した。得られた混合物を 1000℃で4時間焼成した。X線回折により、ピークが焼成前と比較して変化が見られないものを「○」、変化したものを「×」とした。結果を表1に示した。

【0067】

図1は、実施例4で得られた触媒 $\text{Na}_4\text{Zr}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ のX線回折チャートを示している。

【0068】

図2は、実施例4の触媒とチタン酸アルミニウムの混合物を上記条件で焼成した後の焼成物のX線回折チャートを示している。

【0069】

図3は、比較例5で得られた NaAlO_2 のX線回折チャートを示しており、図4は NaAlO_2 とチタン酸アルミニウムの混合物を上記条件で焼成した後の焼成物のX線回折チャートを示している。

【0070】

図2に示すように、実施例4の触媒とチタン酸アルミニウムの混合物を焼成した場合、

10

20

30

40

50

焼成物においては、触媒とチタン酸アルミニウムのX線回折ピークのみが認められ、その他のピークはほとんど認められていない。

【0071】

これに対して、比較例5の場合、図4に示すように、チタン酸アルミニウムとの混合物の焼成物においては、 NaAlO_2 及びチタン酸アルミニウム以外に、これらの化合物から分解して生じたと思われる化合物のX線回折ピークが認められている。

【0072】

(硬度)

得られた排ガス浄化触媒10質量部に対し、チタン酸アルミニウム(丸ス釉薬社製)90質量部、黒鉛20質量部、メチルセルロース10質量部、及び脂肪酸石鹼0.5質量部を配合し、さらに水を適量添加して混練し、押出成形可能な坯土を得た。

10

【0073】

得られた坯土を押出成形機にてハニカム構造体となるように押し出して成形し、成形体を得た。金型のセル密度は、300セル/平方インチ(46.5セル/ cm^2)とし、隔壁厚みは500 μm とした。

【0074】

得られた成形体の硬度を、硬度計(日本ガイシ社製、CLAY HARDNESS TESTER)を用いて評価を行った。

【0075】

図6は、ここで用いた硬度計を示す模式図である。硬度計5は、筒状体7内に、図示されないバネが収納されており、このバネの先端に円錐状の針6が設けられている。この針6の高さXは35mmであり、直径Yは10mmである。また、筒状体7に収納されているバネのバネ定数は245N/mmである。筒状体7には目盛7aが設けられており、円錐状の針6の移動量を、この目盛7aにより読み取ることができる。

20

【0076】

上記成形体に、硬度計5の針6を所定の位置まで挿入し、その際の目盛7aから荷重を読み取り測定する。本発明では、この硬度計5の荷重の読みの値を「硬度」とした。硬さとは、針状の圧子に対する材料の降伏強さとされ、つまり圧子にかかる抵抗値が小さいもののほど、その材料は弱い。

【0077】

実際の測定は、成形体の平坦部に、硬度計5を5秒間で針6の付け根まで挿入し、この際の硬度計5の読みの値を記録した(硬度計5の測定値は0~20である)。結果を表1に示した。

30

【0078】

【表 1】

	触媒組成	イオン導電率 (mS/cm)	PM燃焼温度 (°C)	耐熱性	硬度
実施例1	$\text{Na}_2\text{ZrSiO}_5$	0.9×10^{-6}	480	○	9
実施例2	$\text{Na}_2\text{ZrSi}_2\text{O}_7$	1.0×10^{-6}	486	○	11
実施例3	$\text{Na}_2\text{ZrSi}_3\text{O}_9$	1.0×10^{-6}	502	○	12
実施例4	$\text{Na}_4\text{Zr}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$	1.3×10^{-6}	483	○	10
実施例5	K_2ZrSiO_5	0.8×10^{-6}	461	○	9
実施例6	$\text{K}_2\text{ZrSi}_2\text{O}_7$	0.9×10^{-6}	475	○	9
実施例7	$\text{K}_2\text{ZrSi}_3\text{O}_9$	0.8×10^{-6}	489	○	10
実施例8	$\text{Cs}_2\text{ZrSi}_3\text{O}_9$	0.5×10^{-6}	479	○	9
実施例9	$\text{Li}_2\text{ZrSiO}_5$	0.6×10^{-6}	502	○	9
比較例1	Na_2ZrO_3	0.7×10^{-6}	492	×	6
比較例2	K_2ZrO_3	0.5×10^{-6}	483	×	5
比較例3	Na_2SiO_3	—	469	×	2
比較例4	$\text{Na}_2\text{ZrO}_3 + \text{Na}_2\text{SiO}_3$	—	479	×	3
比較例5	NaAlO_2	$< 1.0 \times 10^{-8}$	518	×	2
比較例6	KAlO_2	$< 1.0 \times 10^{-8}$	512	×	2
比較例7	NaAlSiO_4	$< 1.0 \times 10^{-8}$	562	○	11
比較例8	KAlSiO_4	$< 1.0 \times 10^{-8}$	558	○	10

【0079】

表1に示すように、本発明に従う実施例1～9は、PM燃焼温度が低く、耐熱性が高いことを示しており、さらに硬度が大きいことから成形体への影響が少ないことが分かる。

【0080】

<排ガス浄化フィルタの作製>

実施例4で得られた排ガス浄化触媒30質量部に対し、チタン酸アルミニウム（丸ス釉薬社製）70質量部、黒鉛20質量部、メチルセルロース10質量部、及び脂肪酸石鹼0.5質量部を配合し、さらに水を適当量添加して混練し、押出成形可能な坯土を得た。

【0081】

得られた坯土を押出成形機にてハニカム構造体となるように押し出して成形し、成形体を得た。金型のセル密度は、300セル/平方インチ（46.5セル/cm²）とし、隔壁厚みは300μmとした。

【0082】

固形分がほぼチタン酸アルミニウム（丸ス釉薬社製）と実施例4で得られた排ガス浄化触媒からなり、粘度調整材等の添加物を加えたスラリーを調製した。

【0083】

ハニカム構造体である前記成形体において、開口したセルと封止したセルが交互に市松模様となるように、ハニカム構造体のセルに前記スラリーを注入し、目封じを行った。

【0084】

目封じを行った成形体を、600℃で10時間保持し、その後25℃/時間で1000℃まで昇温し、1000℃で10時間保持することにより焼成することで、排ガス浄化フィルタを得た。図7は、得られた排ガス浄化フィルタ10を示す斜視図である。図7において、矢印Aは、押出方向を示している。

【0085】

得られた排ガス浄化フィルタの評価として再生試験を以下の手順で行った。

【0086】

前記排ガス浄化フィルタの初期重量を予め測定しておき、ディーゼルエンジンの排気ラ

インに、酸化触媒（DOC）と排ガス浄化フィルタを順に設置した。設置後、ディーゼルエンジンを始動させ、排気温度が低温となる運転条件でPMを所定量（約8 g/L）堆積させた後、一度ハニカム焼結体を取り外し、堆積したPMの重量を測定した。

【0087】

次いで、PMを堆積させた排ガス浄化フィルタを模擬ガスの排気ラインに設置した。設置後、表2の組成の模擬排ガスを、空間速度（SV値）が20000/hとなるように流し、排気温度を540℃まで上昇させ再生試験を開始した。540℃に到達した時点から30分間540℃±10℃の温度を保持し、30分経過後、模擬排ガスの全量を窒素ガスに切り替えた。排気温度が室温まで低下後、再度、排ガス浄化フィルタを取り出し、重量減少分（＝PM燃焼重量）を測定した。結果を表2に示した。

10

【0088】

再生率は以下の計算式により算出した。

再生率（％）＝100－〔（PM堆積重量（g）－PM燃焼重量（g））／PM堆積重量（g）〕×100

【0089】

【表2】

	模擬排ガス組成						再生率
	O ₂	CO	CO ₂	NO	NO ₂	N ₂	
評価1	10.00%	0.03%	5.00%	0.02%	0.02%	84.93%	80%
評価2	10.00%	0.03%	5.00%	0.00%	0.00%	84.97%	83%

20

【0090】

従来の排ガスフィルタに使用されている白金系の触媒は、NO₂の酸化能力を利用してPMを燃焼除去しているが、本発明に従う排ガス浄化フィルタは表2に示すようにNO₂の有無に関わらずPMを燃焼させることが可能である。

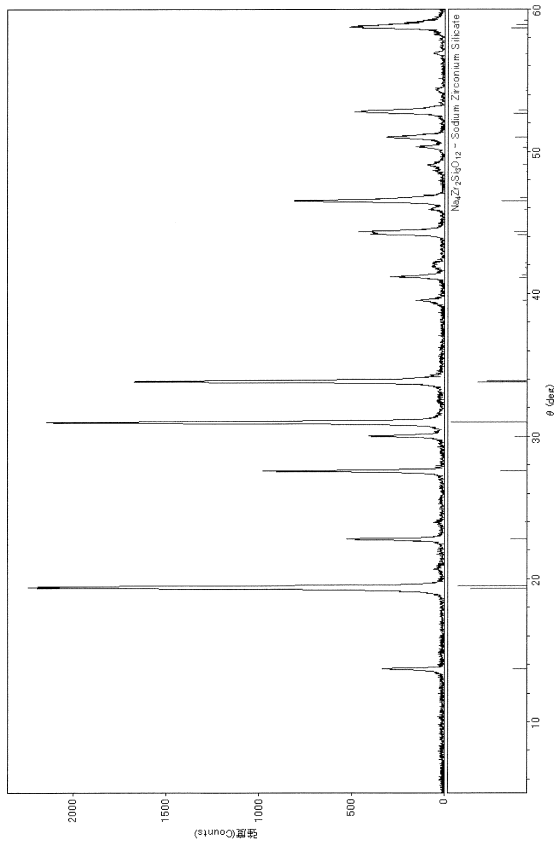
【符号の説明】

【0091】

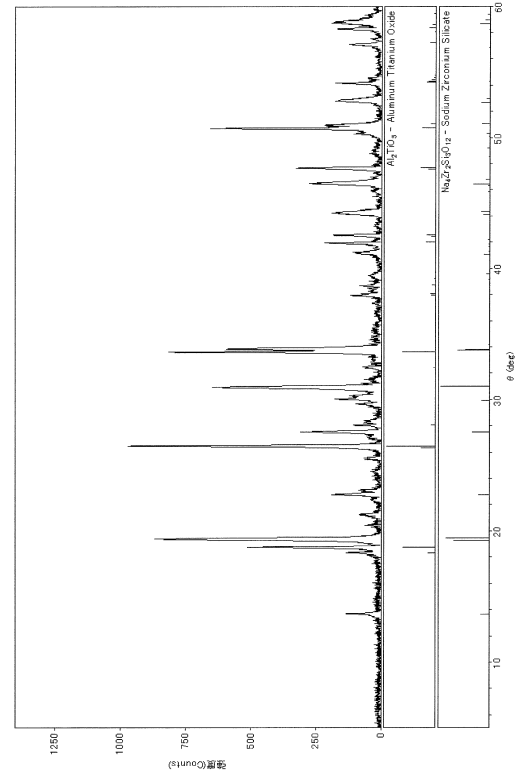
- 1…排ガス浄化装置
- 2…排ガス発生源
- 3, 4…パイプ
- 5…硬度計
- 6…円錐状の針
- 7…筒状体
- 7a…目盛
- 10…排ガス浄化フィルタ
- A…成形体の押出方向

30

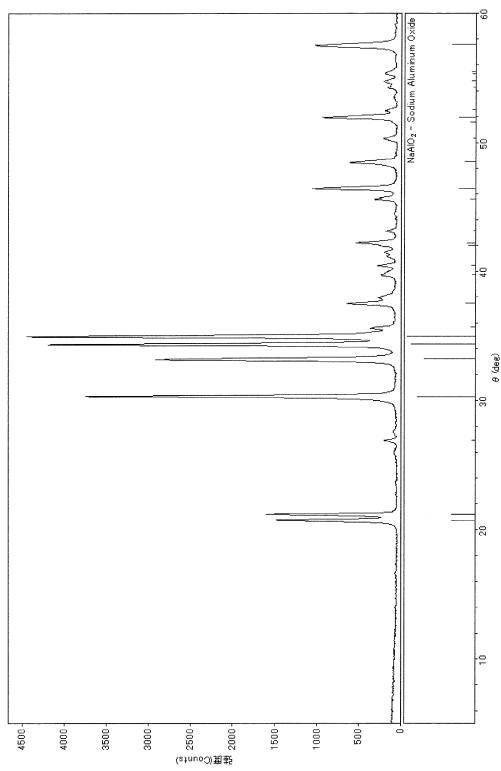
【図 1】



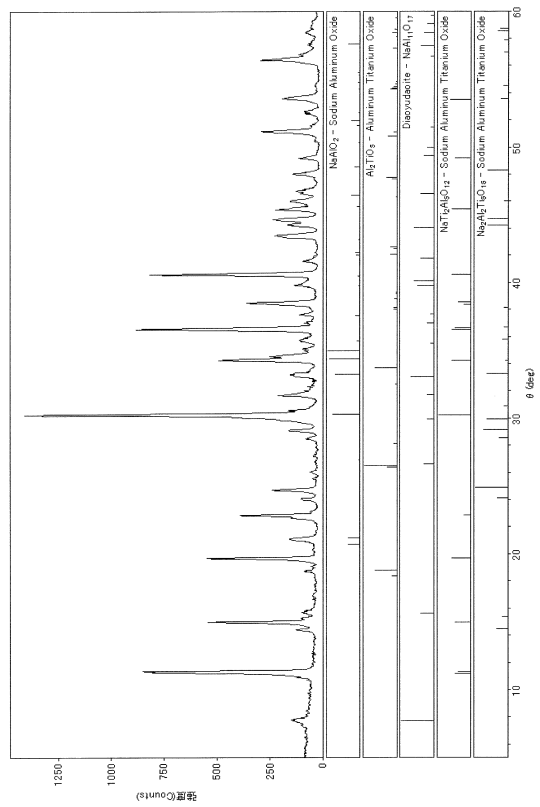
【図 2】



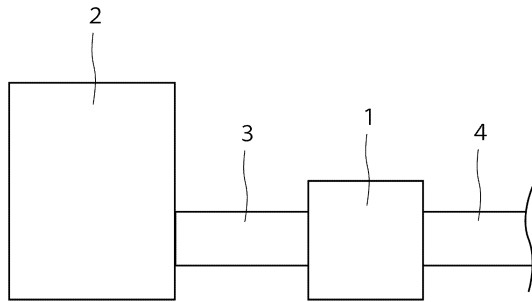
【図 3】



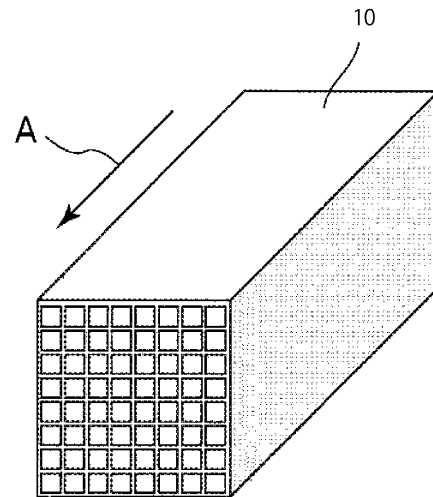
【図 4】



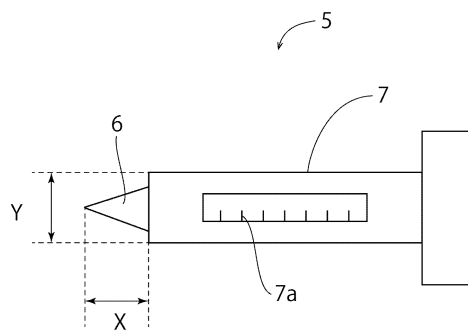
【図 5】



【図 7】



【図 6】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I

B 0 1 D 39/20 (2006.01)

(56)参考文献 特開2000-202243 (JP, A)

特開平09-085092 (JP, A)

G.VITINS et al., Synthesis and structural and ionic conductivity studies of Na₂ZrSi₄O₁₁, Solid State Ionics, 1996年 7月, Vol.86-88 No.1, Pages119-124

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B 0 1 J 21/00 - 38/74

B 0 1 D 39/20

B 0 1 D 53/94

F 0 1 N 3/023

F 0 1 N 3/035

F 0 1 N 3/10

JSTPlus (JDreamIII)

JST7580 (JDreamIII)

JSTChina (JDreamIII)