

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3997825号  
(P3997825)

(45) 発行日 平成19年10月24日(2007.10.24)

(24) 登録日 平成19年8月17日(2007.8.17)

(51) Int. Cl.	F I	
<b>B O 1 J 35/04 (2006.01)</b>	B O 1 J 35/04	3 O 1 E
<b>B O 1 J 32/00 (2006.01)</b>	B O 1 J 32/00	
<b>B O 1 D 39/14 (2006.01)</b>	B O 1 D 39/14	B
<b>B O 1 D 39/20 (2006.01)</b>	B O 1 D 39/20	Z A B D
<b>B O 1 D 53/94 (2006.01)</b>	B O 1 D 53/36	1 O 4 B
請求項の数 11 (全 13 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2002-116725 (P2002-116725)	(73) 特許権者	000004260
(22) 出願日	平成14年4月18日(2002.4.18)		株式会社デンソー
(65) 公開番号	特開2003-80080 (P2003-80080A)		愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地
(43) 公開日	平成15年3月18日(2003.3.18)	(74) 代理人	100067596
審査請求日	平成16年6月14日(2004.6.14)		弁理士 伊藤 求馬
(31) 優先権主張番号	特願2001-196674 (P2001-196674)	(72) 発明者	田中 政一
(32) 優先日	平成13年6月28日(2001.6.28)		愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地 株式会
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		社デンソー内
前置審査		(72) 発明者	近藤 寿治
			愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地 株式会
			社デンソー内
		(72) 発明者	佐野 博美
			愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地 株式会
			社デンソー内
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】セラミックフィルタおよび触媒付セラミックフィルタ

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

多孔質のフィルタ基材をハニカム状に成形して、多孔性隔壁で隔てられた多数のセルを設け、各セルの入口側または出口側の端面を互い違いに封止してなるセラミックフィルタであって、上記フィルタ基材となるセラミックがコーディエライトであり、セラミック構成元素のうちの少なくとも1種類またはそれ以上の元素を、その電子軌道にdまたはf軌道を有する少なくとも1種類またはそれ以上の元素と、置換される構成元素の原子数の1%以上50%以下の範囲で置換することにより、該置換元素上に触媒金属を化学的結合により、直接担持しており、かつ上記触媒金属が、導入されるガス中のパティキュレートを直接酸化するか、または上記ガス中に含まれる窒素酸化物を酸化するPt、Pd、Rh、Ir、Ti、Cu、Ni、Fe、Co、W、Au、Ag、Ru、Mn、Cr、V、Seのうちの1種類またはそれ以上であることを特徴とする触媒付セラミックフィルタ。

【請求項2】

上記フィルタ基材は、上記多孔性隔壁の気孔に、導入されるガス中のパティキュレートを捕集するものである請求項1記載の触媒付セラミックフィルタ。

【請求項3】

上記フィルタ基材の気孔率が40%以上である請求項1または2記載の触媒付セラミックフィルタ。

【請求項4】

上記フィルタ基材の気孔率が50%以上である請求項1または2記載の触媒付セラミッ

クフィルタ。

【請求項 5】

上記フィルタ基材の気孔率が 40%以上80%以下である請求項 1 または 2 記載の触媒付セラミックフィルタ。

【請求項 6】

上記フィルタ基材の気孔率が 50%以上70%以下である請求項 1 または 2 記載の触媒付セラミックフィルタ。

【請求項 7】

上記フィルタ基材に形成される気孔のうち、100  $\mu\text{m}$ 以上の気孔径を持つ気孔の割合が全体の20%以下である請求項 1 ないし 6 のいずれかに記載の触媒付セラミックフィルタ。

10

【請求項 8】

上記フィルタ基材に形成される気孔のうち、70  $\mu\text{m}$ 以上の気孔径を持つ気孔の割合が全体の10%以下である請求項 1 ないし 6 のいずれかに記載の触媒付セラミックフィルタ。

【請求項 9】

上記フィルタ基材の平均気孔径が50  $\mu\text{m}$ 以下である請求項 1 ないし 8 のいずれかに記載の触媒付セラミックフィルタ。

【請求項 10】

上記フィルタ基材の平均気孔径が30  $\mu\text{m}$ 以下である請求項 1 ないし 8 のいずれかに記載の触媒付セラミックフィルタ。

20

【請求項 11】

上記フィルタ基材において個々の気孔が連通している請求項 1 ないし 10 のいずれかに記載のセラミックフィルタ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、自動車エンジンの排ガスに含まれるパティキュレートを捕集するためのセラミックフィルタ、およびパティキュレートを浄化するための触媒機能を持たせた触媒付セラミックフィルタに関する。

30

【0002】

【従来の技術】

従来より、ディーゼルエンジンから排出される排ガス中に含まれる煤等の微粒子（パティキュレート）を、排気通路途中に設置したパティキュレート捕集用フィルタ（DPF）で捕集することが行われている。DPFは、多孔質セラミックのハニカム構造体をフィルタ基材とし、排気の流れと平行に形成された多数のセルを有している。隣接するセルは多孔性隔壁で隔てられ、入口側または出口側の端面を互い違いに封止して、導入される排ガスが多孔性隔壁を介して各セル間を流通する間にパティキュレートを捕集するようになっている。

【0003】

40

捕集されたパティキュレートは、例えば、一定時間毎に、電気ヒータやバーナで加熱することにより、燃焼除去することができる。ところが、この方法では、パティキュレートの捕集量が多いと燃焼時のDPF温度が上昇し、熱応力でDPFが破損するおそれがある。そこで、燃焼温度を下げるために、DPFに触媒を担持して、触媒反応によりパティキュレートを燃焼させる触媒担持型のDPFが提案されている。触媒付DPFでは、パティキュレートを直接酸化反応によって焼失させる、あるいは排ガス中のNOを一旦NO<sub>2</sub>に酸化し、このNO<sub>2</sub>によってパティキュレートを酸化する等、種々の方法が検討されている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

50

しかしながら、現在使用されているDPF材料（例えば、コーディエライト、SiC等）には触媒金属を直接担持できないため、触媒付DPFでは、通常、フィルタ基材の表面にアルミナ等をウォッシュコートして、触媒金属を担持させたコーティング層を形成している。ところが、この構成では、コーティング層の形成によって、フィルタ基材の気孔率が小さくなり、圧損が非常に大きくなってしまいう上（例えば、気孔率50%のフィルタ基材の圧損を1とした時、コーティング層を形成したものの圧損が2～3程度）、重量が大幅に増加する（例えば、気孔率50%のフィルタ基材の質量を1とした時、コーティング層を形成したものの質量が2～3程度）。また、コーティング層によって、熱膨張率が大きくなり耐熱衝撃性が低下する、熱容量が増加するために触媒の早期活性化の妨げとなる、といった問題がある。

10

#### 【0005】

そこで、本発明は、フィルタ基材の高い気孔率を損なわずに、高集塵率と低圧損を両立させることができ、しかも低熱膨張率で、軽量であり、触媒の早期活性化が可能なセラミックフィルタおよび触媒付セラミックフィルタを実現することを目的とするものである。

#### 【0006】

##### 【課題を解決するための手段】

請求項1の構成において、本発明の触媒付セラミックフィルタは、多孔質のフィルタ基材をハニカム状に成形して、多孔性隔壁で隔てられた多数のセルを設け、各セルの入口側または出口側の端面を互い違いに封止してなる。上記フィルタ基材となるセラミックはコーディエライトからなり、セラミック構成元素のうちの少なくとも1種類またはそれ以上の元素を、その電子軌道にdまたはf軌道を有する少なくとも1種類またはそれ以上の元素と、置換される構成元素の原子数の1%以上50%以下の範囲で置換することにより、この置換された元素上に触媒金属を化学的結合により、直接担持している。

20

上記触媒金属は、導入されるガス中のパティキュレートに直接酸化するか、または上記ガス中に含まれる窒素酸化物を酸化するPt、Pd、Rh、Ir、Ti、Cu、Ni、Fe、Co、W、Au、Ag、Ru、Mn、Cr、V、Seのうちの1種類またはそれ以上である。

#### 【0007】

本発明の触媒付セラミックフィルタは、基材となるセラミックに導入した置換元素上に触媒金属を化学的結合により、直接担持しているので、アルミナ等のコーティング層を形成する必要がない。フィルタ基材となるコーディエライトは低熱膨張率で、耐熱衝撃性に優れ、自動車エンジンのように過酷な環境で使用される触媒担体として好適である。よって、従来に比し高い気孔率を有して、ガスが流通する多孔性隔壁の通気抵抗を低く抑えることができ、かつ触媒金属の担持によって、捕集したパティキュレートを燃焼除去できる。従って、低圧損・低熱膨張率であり、軽量化、触媒の早期活性化が可能な、高性能な触媒付セラミックフィルタが実現できる。

30

上記触媒金属は、導入されるガス中のパティキュレートを直接酸化、燃焼させて、排ガスを浄化する。あるいは、導入されるガス中に含まれる窒素酸化物を酸化して、酸化された窒素酸化物によって、パティキュレートを酸化、燃焼させる。このような触媒金属として、Pt、Pd、Rh、Ir、Ti、Cu、Ni、Fe、Co、W、Au、Ag、Ru、Mn、Cr、V、Seがあり、これら金属が上記フィルタ基材となるコーディエライト等に導入された置換元素と化学的に結合して、酸化触媒として機能し、捕集されたパティキュレートを連続燃焼させることができる。

40

本発明の触媒付セラミックフィルタは、コーティング層を有しないので、フィルタ基材の持つ高集塵率と、低圧損・低熱膨張率、軽量化といった利点を保持しながら、上記フィルタ基材に直接担持された触媒金属によって、捕集されたパティキュレートを連続燃焼させ、優れた浄化能力を発揮することができる。電子軌道にdまたはf軌道を有する置換元素は、触媒金属とエネルギー準位が近いため、電子の授与が生じやすく、化学的に結合することにより、触媒金属が担持されやすい。よって、多孔性のコーティング層の空孔に触媒金属粒子が保持される通常の担持構造よりも、保持性が向上する。また、貴金属触媒を

50

担体に均一分散させることができ、凝集しにくいので、長期使用による劣化が抑制される利点がある。

【0008】

請求項2のセラミックフィルタにおいて、上記フィルタ基材は、上記多孔性隔壁の気孔に、導入されるガス中のパティキュレートを捕集する。本発明のセラミックフィルタは、ディーゼルエンジンの排ガス等に含まれるパティキュレートの捕集用として好適で、触媒金属を直接担持することにより、捕集したパティキュレートを触媒によって燃焼除去することができる。

【0009】

請求項3のセラミックフィルタにおいて、上記フィルタ基材の気孔率は40%以上とする。これにより、良好な集塵率と低圧損とを両立できる。好適には、請求項4のように、上記フィルタ基材の気孔率が50%以上、より好適には、請求項5のように、40%以上80%以下、さらに好適には、請求項6のように、50%以上70%以下であることが望ましい。

10

【0010】

請求項7のセラミックフィルタにおいて、上記フィルタ基材に形成される気孔のうち、100 $\mu$ m以上の気孔径を持つ気孔の割合が全体の20%以下であるとよい。気孔が大きすぎると集塵率が低下するので、径が100 $\mu$ mを越える気孔の割合が少なくなるようにするのがよい。また、請求項8のように、上記フィルタ基材に形成される気孔のうち、70 $\mu$ m以上の気孔径を持つ気孔の割合が全体の10%以下となるようにすると、より好ましい。

20

【0011】

請求項9のセラミックフィルタのように、フィルタ基材の平均気孔径を50 $\mu$ m以下とすることで、高気孔率を維持しながら、集塵率を向上させることができる。また、請求項10のセラミックフィルタのように、フィルタ基材の平均気孔径を30 $\mu$ m以下とすると、より好ましい。

【0012】

請求項11のセラミックフィルタにおいて、上記フィルタ基材は個々の気孔が連通しているものとする。これにより、各セル間のガス流通が良好に行われるので、通気抵抗を小さくすることができる。

30

【0032】

【発明の実施の形態】

以下、本発明をディーゼルエンジンの触媒付パティキュレート捕集用フィルタ（以下、触媒付DPFと称する）に適用した例を図面を参照して説明する。図1（a）は、本発明の触媒付DPF1の概略構成を示す図で、フィルタ基材2は、ハニカム状に成形された多孔質セラミックからなり、多孔性隔壁21で隔てられた多数のセル22を有している。多数のセル22は、排ガスの流れ方向（図の矢印の方向）に平行に設けられ、各セル22は入口側および出口側の端面の一方が、隣接するセル22で互い違いとなるように盲栓されている。

【0033】

40

多孔性隔壁21は、図1（b）のように、セラミック粒子3間に、互いに連通する気孔4が形成された構成となっている。従って、入口11から触媒付DPF1内に排ガスが導入されると、多孔性隔壁21を通じて各セル22間を流通しながら、出口12へ向かう。排ガスとともに導入されるパティキュレートは、その間に、多孔性隔壁21内の気孔4に捕集される。パティキュレートが除去された排ガスは、出口12から外部へ排出される。

【0034】

フィルタ基材2を構成するセラミックは、セラミック構成元素のうちの少なくとも1種類またはそれ以上の元素を、上記構成元素以外の元素と置換してなり、該置換元素に対して触媒金属5を直接担持することが可能である。このようなセラミックには、理論組成が2MgO・2Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>・5SiO<sub>2</sub>で表されるコーディエライトを主成分とするセラミッ

50

クが好適に用いられる。コーディエライト以外にも、アルミナ、スピネル、チタン酸アルミニウム、炭化珪素、ムライト、シリカ-アルミナ、ゼオライト、ジルコニア、窒化珪素、リン酸ジルコニウム等のセラミックを用いることもできる。

#### 【0035】

フィルタ基材2となるセラミックの構成元素(例えば、コーディエライトであれば、Si、Al、Mg)と置換される元素は、これら構成元素よりも担持される触媒金属との結合力が大きく、触媒金属5を化学的結合により担持可能な元素が用いられる。具体的には、上記構成元素と異なる元素で、その電子軌道にdまたはf軌道を有する少なくとも1種類またはそれ以上の元素が挙げられ、好ましくは、そのdまたはf軌道に空軌道を有している元素、または、安定酸化状態を2つ以上持つ元素が用いられる。dまたはf軌道に空軌道を有する元素は、担持される触媒金属とエネルギー準位が近く、電子の授与が行われやすいため、触媒金属と結合しやすい。また、安定酸化状態を2つ以上持つ元素も、電子の授与が行われやすく、同様の作用を有する。

10

#### 【0036】

dまたはf軌道に空軌道を有する置換元素の具体例には、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Y、Zr、Nb、Mo、Tc、Ru、Rh、La、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Lu、Hf、Ta、W、Re、Os、Ir、Pt等が挙げられ、好ましくは、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Zr、Mo、Ru、Rh、Ce、W、Ir、Ptから選ばれる少なくとも1種類またはそれ以上の元素が用いられる。なお、上記元素のうち、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Nb、Mo、Tc、Ru、Rh、Ce、Pr、Eu、Tb、Ta、W、Re、Os、Ir、Ptは、安定酸化状態を2つ以上有する元素でもある。

20

#### 【0037】

また、これら以外の安定酸化状態を2つ以上持つ元素の具体例には、Cu、Ga、Ge、As、Se、Br、Pd、Ag、In、Sn、Sb、Te、I、Yb、Au等が挙げられ、好ましくは、Cu、Ga、Ge、Se、Pd、Ag、Auから選ばれる少なくとも1種類またはそれ以上の元素が用いられる。

#### 【0038】

これら置換元素でセラミックの構成元素を置換する場合、置換元素の置換量は、置換される構成元素の原子数の1%以上50%以下の範囲となるようにする。構成元素の1つを複数の置換元素で置換する場合には、その総置換量が上記範囲となるようにする。置換量が1%未満では置換による十分な効果が得られず、50%を越えるとセラミックの構造に対する影響が大きくなるので好ましくない。好適には、置換量を5%以上20%以下の範囲とするのがよい。

30

#### 【0039】

フィルタ基材2となるセラミックの構成元素の一部を置換するには、例えば、セラミック原料を調製する際に、予め、置換される構成元素の原料の一部を置換量に応じて減らしておき、その原料に置換元素の原料を加え、通常の方法で、混練し、ハニカム構造に押出成形、乾燥させた後、大気雰囲気中で脱脂、焼成すればよい。あるいは、置換元素に対応する原料を減じたセラミック原料を、混練、成形し、乾燥させた後、このハニカム成形体を、上記置換元素を含む溶液に浸漬し、乾燥させて、大気雰囲気中で脱脂、焼成することもできる。このように、セラミック原料中に置換元素を練り込む方法でなく、乾燥体に担持させる方法を採用すると、成形体表面に置換元素が多く存在し、その結果、焼成時に成形体表面で元素置換が起きて、固溶体を生じやすくなる。

40

#### 【0040】

ここで、フィルタ基材2の気孔率は40%以上、好ましくは、50%以上とするのがよく、気孔率が40%に満たないと圧損が大きくなる。気孔率が大きいほど低圧損となるが、あまり大きいとパティキュレートの捕集効率が低下するため、より好ましくは、気孔率が40%以上80%以下、さらに好ましくは50%以上70%以下にするのがよい。また、フィルタ基材2に形成される気孔のうち、100μm以上の気孔径を持つ気孔の割合が全

50

体の20%以下、好ましくは70 $\mu\text{m}$ 以上の気孔径を持つ気孔の割合が全体の10%以下であることが望ましい。気孔4の径が100 $\mu\text{m}$ を越えると、パティキュレートが多孔性隔壁21を通過しやすくなるため、集塵率が低下する。また、フィルタ基材2の平均気孔径は50 $\mu\text{m}$ 以下、好ましくは、30 $\mu\text{m}$ 以下とするのがよく、高気孔率による低圧損を維持しつつ、高い集塵率を得ることができる。

#### 【0041】

フィルタ基材2に所定の気孔率、大きさの気孔4を形成するために、セラミック原料には、通常、100以下で発泡する有機発泡材と、焼成温度より低い温度で燃焼するカーボン等の可燃性物質が添加される。有機発泡材と可燃性物質は、ハニカム成形体の焼成工程で焼失し、その体積分が気孔4となるので、これらの添加量およびセラミック原料の粒径等を調整することで、気孔率、気孔径等を制御することができる。好ましくは、有機発泡材と可燃性物質の合計添加量が、セラミック材料の5～50重量%の範囲となるようにするのがよく、5重量%未満では平均気孔径が小さくなりすぎ、50重量%を越えると平均気孔径が大きくなりやすい。

10

#### 【0042】

フィルタ基材2に担持される触媒金属5としては、例えば、Pt、Pd、Rh、Ir、Ti、Cu、Ni、Fe、Co、W、Au、Ag、Ru、Mn、Cr、V、Seのうちの1種類またはそれ以上を用いる。これら金属は、フィルタ基材2となるセラミックに導入された置換元素と化学的に結合して、酸化触媒として機能し、気孔4内に捕集されたパティキュレートを直接酸化、燃焼させる。あるいは、排ガス中に含まれる窒素酸化物( $\text{NO}$ )を酸化し、酸化された窒素酸化物( $\text{NO}_2$ )によって、パティキュレートを酸化、燃焼させることもできる。

20

#### 【0043】

フィルタ基材2に触媒金属5を担持させるには、通常、所望の触媒金属5の化合物を、水またはアルコール等の溶媒に溶解した溶液を調製し、この溶液をフィルタ基材2に含浸させた後、乾燥し、大気雰囲気中で焼成する。焼成温度は、触媒金属の化合物が熱分解する温度以上であればよく、触媒金属や使用する化合物等に応じて適宜選択すればよい。比較的低い温度で焼成する方が、熱分解によって生じる金属粒子の粒径を小さくし、担体上に高分散させることができるため、好ましい。

#### 【0044】

2種類以上の触媒金属を組み合わせて使用する場合には、複数の触媒金属を含む溶液を調製してセラミック体を浸漬すればよい。例えば、PtとRhを触媒金属として用いる場合には、それぞれの化合物を含有する溶液に含浸、乾燥させた後、大気雰囲気中で焼成すればよい。

30

#### 【0045】

フィルタ基材2を構成するセラミックは、セラミック表面に触媒を直接担持可能な多数の細孔を有しており、この細孔に対して触媒成分を直接担持可能であるセラミックとすることもできる。担持される触媒成分イオンの直径は、通常、0.1nm程度であるので、コーディエライトの表面に形成される細孔は、直径あるいは幅が、0.1nm以上であれば、触媒成分イオンを担持可能であり、セラミックの強度を確保するには、細孔の直径あるいは幅が触媒成分イオンの直径の1000倍(1000nm)以下で、できるだけ小さい方が好ましい。細孔の深さは、触媒成分イオンを保持するために、その直径の1/2倍(0.05nm)以上とする。この大きさで、従来と同等な量の触媒成分(1.5g/L)を担持可能とするには、細孔の数が、 $1 \times 10^{11}$ 個/L以上、好ましくは $1 \times 10^{16}$ 個/L以上、より好ましくは $1 \times 10^{17}$ 個/L以上であるとよい。

40

#### 【0046】

具体的には、フィルタ基材2を構成するセラミックが、酸素欠陥あるいは格子欠陥の少なくとも1種類を単位結晶格子に1個以上有するコーディエライト結晶を $4 \times 10^{-6}\%$ 以上、好ましくは、 $4 \times 10^{-5}\%$ 以上含有する、あるいは、酸素欠陥あるいは格子欠陥の少なくとも1種類をコーディエライトの単位結晶格子当たり $4 \times 10^{-8}$ 個以上、好ましくは、

50

$4 \times 10^{-7}$ 個以上含有すると、セラミック担体の細孔の数が上記所定数以上となる。次にこの細孔の詳細と形成方法について説明する。

【0047】

セラミック表面に形成される細孔のうち、結晶格子の欠陥には、酸素欠陥と格子欠陥（金属空格子点と格子歪）がある。酸素欠陥は、セラミック結晶格子を構成するための酸素が不足することにより生ずる欠陥で、酸素が抜けたことにより形成される細孔に触媒成分を担持できる。格子欠陥は、セラミック結晶格子を構成するために必要な量以上の酸素を取り込むことにより生じる格子欠陥で、結晶格子の歪みや金属空格子点によって形成される細孔に触媒成分を担持することが可能となる。

【0048】

結晶格子に酸素欠陥を形成するには、Si源、Al源、Mg源を含むコーディエライト化原料を成形、脱脂した後、焼成する工程において、1 焼成雰囲気気を減圧または還元雰囲気とする、2 原料の少なくとも一部に酸素を含まない化合物を用い、低酸素濃度雰囲気中で焼成することにより、焼成雰囲気または出発原料中の酸素を不足させるか、3 酸素以外のセラミックの構成元素の少なくとも1種類について、その一部を該元素より価数の小さな元素で置換する方法が採用できる。コーディエライトの場合、構成元素は、Si(4+)、Al(3+)、Mg(2+)と正の電荷を有するので、これらを価数の小さな元素で置換すると、置換した元素との価数の差と置換量に相当する正の電荷が不足し、結晶格子としての電気的中性を維持するため、負の電荷を有するO(2-)を放出し、酸素欠陥が形成される。

【0049】

また、格子欠陥については、4 酸素以外のセラミック構成元素の一部を該元素より価数の大きな元素で置換することにより形成できる。コーディエライトの構成元素であるSi、Al、Mgの少なくとも一部を、その元素より価数の大きい元素で置換すると、置換した元素との価数の差と置換量に相当する正の電荷が過剰となり、結晶格子としての電気的中性を維持するため、負の電荷を有するO(2-)を必要量取り込む。取り込まれた酸素が障害となって、コーディエライト結晶格子が整然と並ぶことができなくなり、格子歪が形成される。あるいは、電気的中性を維持するために、Si、Al、Mgの一部を放出し、空孔が形成される。この場合の焼成雰囲気は、大気雰囲気として、酸素が十分に供給されるようにする。なお、これら欠陥の大きさは数オングストローム以下と考えられるため、窒素分子を用いたBET法のような通常の比表面積の測定方法では、比表面積として測定できない。

【0050】

酸素欠陥および格子欠陥の数は、コーディエライト中に含まれる酸素量と相関があり、上記した必要量の触媒成分の担持を可能とするには、酸素量が47重量%未満（酸素欠陥）または48重量%より多く（格子欠陥）なるようにするのがよい。酸素欠陥の形成により、酸素量が47重量%未満になると、コーディエライト単位結晶格子中に含まれる酸素数は17.2より少なくなり、コーディエライトの結晶軸のb。軸の格子定数は16.99より小さくなる。また、格子欠陥の形成により、酸素量が48重量%より多くなると、コーディエライト単位結晶格子中に含まれる酸素数は17.6より多くなり、コーディエライトの結晶軸のb。軸の格子定数は16.99より大きくまたは小さくなる。

【0051】

触媒担持能を有する細孔のうち、セラミック表面の微細なクラックは、コーディエライトに、熱衝撃または衝撃波を与えることによって、アモルファス相と結晶相の少なくとも一方に多数形成される。コーディエライトの強度を確保するためには、クラックは小さい方がよく、幅が約100nm以下、好ましくは約10nm程度ないしそれ以下であるとよい。

【0052】

熱衝撃を与える方法としては、コーディエライトを加熱した後、急冷する方法が用いられる。熱衝撃を与えるのは、コーディエライト内に、コーディエライト結晶相およびアモル

10

20

30

40

50

ファス相が形成された後であればよく、通常の方法で、S i 源、A l 源、M g 源を含むコーディエライト化原料を成形、脱脂した後、焼成して得られたコーディエライトハニカム構造体を、所定温度に再加熱し、次いで急冷する方法、あるいは、焼成して冷却する過程で、所定温度から急冷する方法のいずれを採用することもできる。熱衝撃によるクラックを発生させるには、通常、加熱温度と急冷後の温度の差（熱衝撃温度差）が約 80 以上であればよく、クラックの大きさは熱衝撃温度差が大きくなるのに伴い大きくなる。ただし、クラックが大きくなりすぎると、ハニカム構造体としての形状の維持が困難になるため、熱衝撃温度差は、通常、約 900 以下とするのがよい。

#### 【0053】

コーディエライトにおいて、アモルファス相は結晶相の周りに層状に存在している。コーディエライトを加熱した後、急冷することにより熱衝撃を与えると、アモルファス相と結晶相では熱膨張係数に差があるために、この熱膨張係数の差と熱衝撃の温度差に相当する熱応力が、アモルファス相と結晶相の界面付近に作用する。この熱応力にアモルファス相あるいは結晶相が耐えられなくなると、微細なクラックが発生する。微細なクラックの発生量は、アモルファス相の量によって制御でき、アモルファス相の形成に寄与すると考えられる原料中の微量成分（アルカリ金属元素やアルカリ土類金属等）を、通常量以上添加することによって、クラックの発生量を増加することができる。また、熱衝撃の代わりに、超音波や振動等の衝撃波を与えることもでき、コーディエライト構造内の強度の低い部分が衝撃波のエネルギーに耐えられなくなった時に、微細なクラックが発生する。この場合の微細なクラックの発生量は、衝撃波のエネルギーにより制御できる。

#### 【0054】

触媒担持能を有する細孔のうち、セラミックを構成する元素の欠損は、液相法によりコーディエライト構成元素や不純物が溶出することによって形成される。例えば、コーディエライト結晶中の M g、A l といった金属元素、アモルファス相に含まれるアルカリ金属元素やアルカリ土類金属またはアモルファス相自身が、高温高压水、超臨界流体、あるいはアルカリ溶液等の溶液に溶出することによって形成され、これら元素の欠損が細孔となって、触媒を担持可能とする。または、気相法により、化学的または物理的に欠損を形成することもできる。例えば、化学的方法としてはドライエッチングが、物理的方法としてはスパッタエッチングが挙げられ、エッチング時間や供給エネルギー等により、細孔量を制御できる。

#### 【0055】

次に、本発明の触媒付 D P F 1 の製造方法の一例として、フィルタ基材 2 となるセラミックに、構成元素である A l の一部を置換したコーディエライトを用い、触媒金属 5 を担持させる方法について説明する。コーディエライトの原料として、タルク（ $MgO \cdot SiO_2$  系セラミック材料）、溶融シリカ（ $SiO_2$  系セラミック材料）、水酸化アルミニウム（ $Al(OH)_3$ ）、アルミナ（ $Al_2O_3$ ）、カオリン（ $SiO_2 \cdot Al_2O_3$  系セラミック材料）といった通常の原料を用い、これら原料のうち、A l の総モル数のうちの 5 ~ 50 % を減らしてコーディエライト化原料とする。溶融シリカは焼成過程で分解し、水酸化アルミニウムはその中に含まれる結晶水が蒸発するために、気孔を形成しやすく、これらを原料とすることによって、フィルタ基材 2 を高気孔率とすることができる。

#### 【0056】

この原料に、有機発泡材とカーボンを 5 ~ 50 重量 % の範囲で添加し、通常の方法で混練して、ハニカム状に押出成形した後、例えば、約 80 ~ 100 で加熱することにより乾燥させる。この乾燥工程で、有機発泡材が発泡する。次いで、この乾燥体を置換元素である W や C o の化合物である  $WO_3$  や  $CoO$  を含む溶液に含浸させる。これを溶液から取り出し、乾燥させてハニカム成形体の表面に置換元素が多く存在する状態とし、大気雰囲気中、約 900 で脱脂した後、昇温速度 5 / hr ~ 75 / hr で昇温し、約 1300 ~ 1390 で保持することにより焼成する。この過程で有機発泡材とカーボンが焼失し、気孔 4 を有するフィルタ基材 2 となる。

#### 【0057】

10

20

30

40

50



次いで、得られたフィルタ基材 2 に、触媒金属 5 を担持して本発明の触媒付 D P F 1 とする。まず、触媒金属 5 の化合物（例えば、貴金属の硝酸塩、塩酸塩、酢酸塩等）を水等の溶媒に溶解し、均一濃度になるように攪拌した触媒溶液にフィルタ基材 2 を浸漬させる。フィルタ基材 2 を取り出し、エアブローした後、乾燥し、約 5 0 0 ～ 9 0 0 程度で焼成して、触媒金属 5 を担体に焼き付ける。触媒金属 5 の粒径は、0 . 5 n m ～ 3 0 n m、好適には、1 n m ～ 1 0 n m の範囲とするのがよい。また、触媒担持量は、0 . 5 g / L 以上（例えば、1 n m の P t であれば  $4 . 4 5 \times 1 0^{19}$  個 / L 以上）とすることが望ましい。

#### 【 0 0 5 8 】

以上の方法で得られる本発明の触媒付 D P F 1 は、フィルタ基材 2 となるセラミックに触媒金属 5 を直接担持しているので、フィルタ基材 2 の高気孔率と低圧損を維持したまま、触媒機能を持たせることができる。そして、最大気孔径、平均気孔径等を適切に設定することで、高い集塵率を実現し、かつ捕集したパティキュレート連続燃焼させて、効率よく排ガスを浄化することができる。さらに、従来の触媒付 D P F と比較して、軽量である上、低熱膨張率で耐熱衝撃性に優れる、熱容量が小さく、触媒の早期活性化が可能である等、優れた性能を有する。

#### 【 0 0 5 9 】

これに対して、図 2 に示すように、従来の触媒付 D P F は、セラミック粒子の表面に - アルミナ等のコーティング層が形成されることにより、気孔率が低下し、圧損が上昇する上、コーティング層によって重量が増加し、熱膨張率や熱容量が大きくなる不利がある。

#### 【 0 0 6 0 】

表 1 に、上記方法に従って製作した本発明の触媒付 D P F 1（気孔率 6 0 %、平均気孔径 2 5  $\mu$  m）と、コーディエライトに - アルミナをウォッシュコートした従来の触媒付 D P F の重量および圧損を比較した結果を示す。なお、圧損の測定は、使用したエンジン：2 2 0 0 c c ディーゼル、エンジン回転数：2 0 0 0 r p m、トルク：1 0 0 N m、D P F 容量：1 5 0 0 c c、セル特性：壁厚 3 0 0  $\mu$  m、セル密度：3 0 0 c p s i の条件で行った。

#### 【 0 0 6 1 】

##### 【表 1】

	本発明の触媒付 DPF	従来の触媒付 DPF
ウォッシュコート量	0g/L	100g/L
軽量化	-150g	0g
圧損	1.0kPa	3.0kPa

#### 【 0 0 6 2 】

表 1 に明らかなように、本発明の触媒付 D P F 1 は、従来の触媒付 D P F に比べて、1 5 0 g の軽量化ができ、圧損も 3 . 0 k P a から 1 . 0 k P a に大幅に低減された。

#### 【 0 0 6 3 】

ここで、上記方法に従って製作した触媒付 D P F 1 は、図 3（a）のように、多孔性隔壁 2 1 内の触媒金属 5 の担持密度が等しく、全体に触媒金属 5 が均一に分散されたものとなる。この構成では、捕集されたパティキュレートを均一燃焼させることができる効果がある。

#### 【 0 0 6 4 】

あるいは、図3(b)のように、多孔性隔壁21の表面に触媒金属5を集中担持させてもよい。この場合には、表面付近におけるNOの酸化を促進し、生成したNO<sub>2</sub>を用いて多孔性隔壁21内に捕集されたパティキュレートを燃焼させることができる。特に上流側はこのような分布になっているとよい。

#### 【0065】

触媒金属5を表面に集中担持するには、フィルタ基材2を触媒溶液に浸漬するのに先立って、多孔性隔壁21内部を樹脂系の有機物質で覆っておき、その後、上記したと同様の方法で触媒金属5を担持させる。樹脂で覆われているため、触媒溶液は多孔性隔壁21内部を濡らすことができず、そのため、多孔性隔壁21表面にのみ触媒金属5が担持される。

10

#### 【0066】

次に、上記方法に従って気孔率が異なる種々の触媒付DPF1を製作し、気孔率の増減によって圧損またはパティキュレート捕集率がどのように変化するかを調べた。図4(a)に、気孔率と圧損の関係を、図4(b)に気孔率とパティキュレート捕集率の関係を示す。測定条件は以下の通りとした。

担体形状 : 129 × L150  
セル壁厚さ : 12mil (= 300 μm)  
セル数 : 300個 / 平方インチ  
エア流量 : 5000NL / min  
測定時期 : 2gのパティキュレート捕集量

20

#### 【0067】

図4(a)に明らかなように、気孔率の下限值については、気孔率が低減するに従い、圧損が増加する傾向にあり、気孔率40%で圧損が2.4kPa、50%であれば圧損が2.2kPaとなっている。また、図4(b)に明らかなように、上限値については、気孔率が55%を越えると捕集率が低下し始め、気孔率70%で捕集率が85%、であれば80%で捕集率が80%となる。よって、気孔率は40%以上80%以下、好ましくは、50%以上70%以下とすることで、圧損と捕集率を両立できる。

#### 【0068】

図5に、上記方法に従って気孔分布が異なる3種類(A、B、C)の触媒付DPF1を製作し、パティキュレート捕集率がどのように変化するかを調べた。図5(a)に、気孔径と容積分布の関係を、図5(b)にA、B、Cの各触媒付DPF1のパティキュレート捕集率を示す。測定条件は上記図4の場合と同様とした。図5(a)、(b)に明らかなように、気孔径が小さい気孔の割合が増すほど、捕集率が向上しており、例えば、100 μm以上の気孔4の割合が比較的多いCの触媒付DPF1は、捕集率が90%に満たないが、100 μm以上の気孔をほとんど有さず、70 μm以上の気孔4の割合も小さいBの触媒付DPF1は、捕集率が92%を越えている。気孔径が40 μm以下の気孔がほとんどで、70 μm以上の気孔4の割合がごく小さいAの触媒付DPF1は、捕集率が99%以上と最も高い。

30

#### 【0069】

以上より、フィルタ基材2に形成される気孔4のうち、100 μm以上の気孔径を持つ気孔4の割合が全体の20%以下であれば、捕集率を80%以上、好ましくは70 μm以上の気孔径を持つ気孔の割合を全体の10%以下とすることで、捕集率を90%以上とすることが可能である。

40

#### 【0070】

また、図6は、上記方法に従って平均気孔径が異なる触媒付DPF1を製作した場合の、平均気孔径とパティキュレート捕集率を示すものである。測定条件は上記図4の場合と同様とした。図6に明らかなように、平均気孔径が20 μmを越えると捕集率が低下し始め、平均気孔径が30 μmを越えると捕集率が90%を下回る。平均気孔径が50 μmになると、捕集率は80%程度となっている。以上より、フィルタ基材2の平均気孔径が50 μm以下であれば、捕集率は80%以上となり、平均気孔径を30 μm以下とすれば、捕

50

集率を85%以上とすることが可能である。

【図面の簡単な説明】

【図1】(a)は本発明の触媒付DPFの全体概略断面図、(b)は(a)のA部拡大図である。

【図2】従来の触媒付DPFの全体概略断面図である。

【図3】(a)は本発明の触媒付DPFにおいて、多孔性隔壁の触媒担持密度を一定とした場合、(b)は多孔性隔壁の表面に触媒を集中担持した場合を示す要部拡大図である。

【図4】(a)は触媒付DPFの気孔率と圧損の関係を、図4(b)は気孔率とパティキュレート捕集率の関係を示す図である。

【図5】(a)は気孔径と容積分布の関係を、(b)は気孔分布の異なる触媒付DPFのパティキュレート捕集率を示す図である。

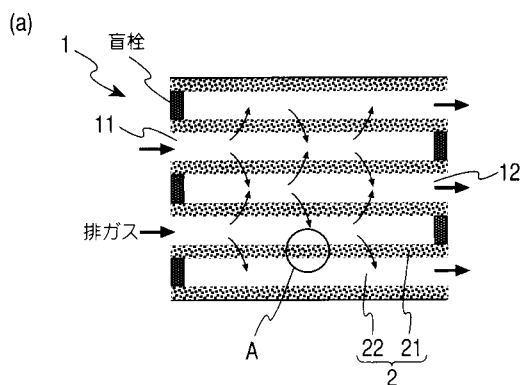
【図6】触媒付DPFの平均気孔径とパティキュレート捕集率の関係を示す図である。

【符号の説明】

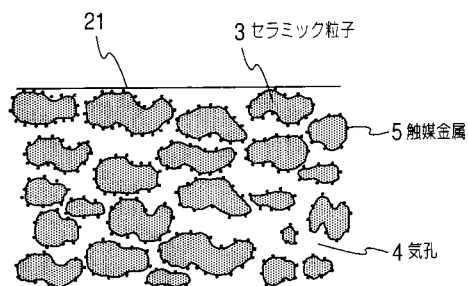
- 1 触媒付DPF（触媒付セラミックフィルタ）
- 11 入口
- 12 出口
- 2 フィルタ基材
- 21 多孔性隔壁
- 22 セル
- 3 セラミック粒子
- 4 気孔
- 5 触媒金属

20

【図1】

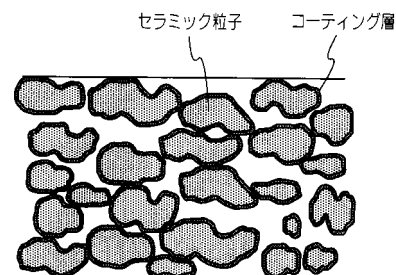


(b) 隔壁内部



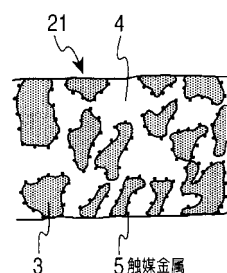
【図2】

従来の触媒付DPFの隔壁内部

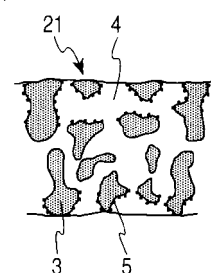


【図3】

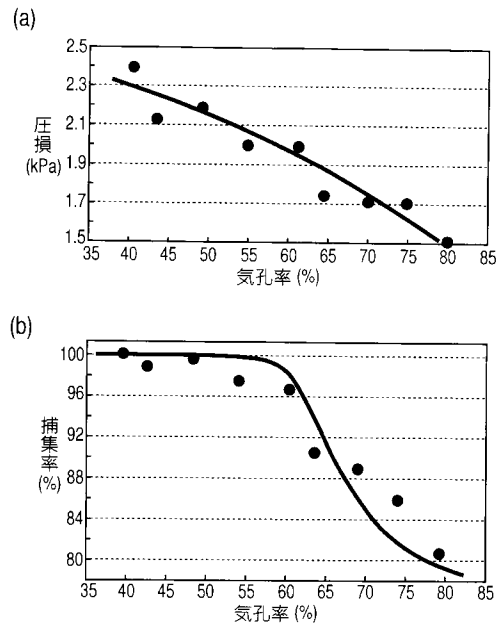
(a) 担持密度が等しい



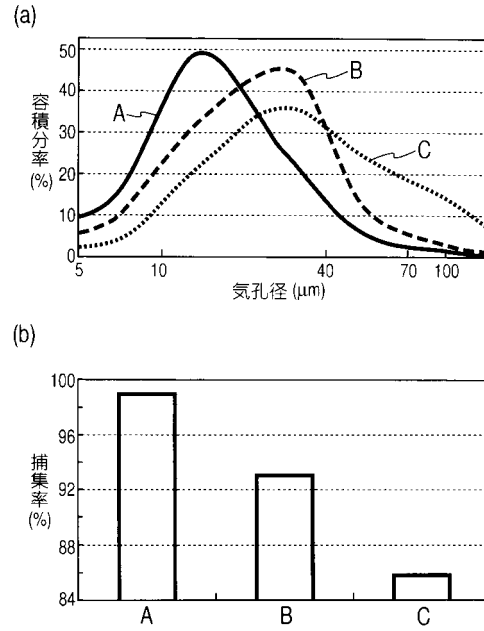
(b) 表面集中（特に上流側）



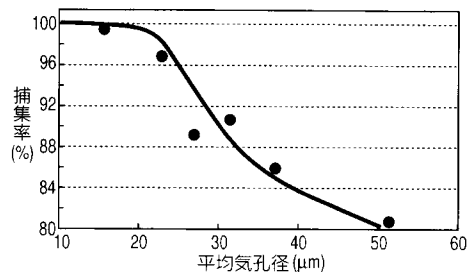
【 図 4 】



【 図 5 】



【 図 6 】



## フロントページの続き

(51) Int.Cl.

F I

<b>B 0 1 J</b>	<b>21/16</b>	<b>(2006.01)</b>	B 0 1 J	21/16	A
<b>C 0 4 B</b>	<b>35/195</b>	<b>(2006.01)</b>	C 0 4 B	35/16	A
<b>C 0 4 B</b>	<b>38/00</b>	<b>(2006.01)</b>	C 0 4 B	38/00	3 0 3 Z
<b>C 0 4 B</b>	<b>41/85</b>	<b>(2006.01)</b>	C 0 4 B	41/85	D
<b>C 0 4 B</b>	<b>35/10</b>	<b>(2006.01)</b>	C 0 4 B	35/10	B
<b>F 0 1 N</b>	<b>3/02</b>	<b>(2006.01)</b>	F 0 1 N	3/02	3 0 1 E

(72)発明者 西村 養

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 岡田 隆介

(56)参考文献 特開平09-077573(JP,A)  
 特開平07-242465(JP,A)  
 特開平09-173866(JP,A)  
 欧州特許出願公開第01043067(EP,A1)  
 特開2001-310128(JP,A)  
 特開2000-001365(JP,A)  
 特開平11-192430(JP,A)  
 特開2001-046870(JP,A)  
 国際公開第00/027508(WO,A1)  
 特開2000-246105(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B01J 21/00-38/74  
 B01D 53/86、53/94  
 C04B 35/195、41/85