

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2005-296935

(P2005-296935A)

(43) 公開日 平成17年10月27日(2005.10.27)

(51) Int.C1.<sup>7</sup>

**B01D 39/20**  
**B01D 46/42**  
**B01D 53/94**  
**B01J 23/10**  
**B01J 35/04**

F 1

B01D 39/20	Z A B D	3 G O 9 O
B01D 46/42	B	4 D O 1 9
B01J 23/10	A	4 D O 4 8
B01J 35/04	3 O 1 C	4 D O 5 8
B01J 35/04	3 O 1 E	4 G O 6 9

審査請求 有 請求項の数 10 O L (全 23 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2005-30946 (P2005-30946)  
 (22) 出願日 平成17年2月7日 (2005.2.7)  
 (31) 優先権主張番号 特願2004-77198 (P2004-77198)  
 (32) 優先日 平成16年3月17日 (2004.3.17)  
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(71) 出願人 000003609  
 株式会社豊田中央研究所  
 愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41  
 番地の1  
 (71) 出願人 000003207  
 トヨタ自動車株式会社  
 愛知県豊田市トヨタ町1番地  
 (74) 代理人 100079049  
 弁理士 中島 淳  
 (74) 代理人 100084995  
 弁理士 加藤 和詳  
 (72) 発明者 浅野 明彦  
 愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41  
 番地の1 株式会社豊田中央研究所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】排ガスフィルタおよびその製造方法、並びに、排ガス処理装置

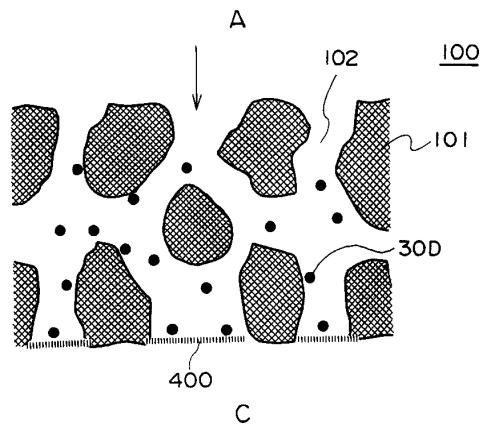
## (57) 【要約】

【課題】使用初期から高い捕集効率を維持でき、圧力損失の変化の少ない排ガスフィルタを提供すること。

【解決手段】粒子状物質を含む排ガスが流入する流入面と、浄化ガスを排出する排出面とを備えた多数の細孔を有するフィルタ基体を含み、

前記排ガスを、前記流入面から前記排出面へと前記フィルタ基体中を通過させることにより、前記排ガスから前記粒子状物質を除去する機能を少なくとも備えた排ガスフィルタにおいて、前記フィルタ基体の前記流入面と前記排出面とをお互いに開口連通する細孔の内部および/または表面に、微小間隙を有する微粒子の凝集体を連接装備して通気性を有し、且つ、前記排ガスに含まれる粒子状物質を捕集する微細孔構造を設けたことを特徴とする排ガスフィルタ。

【選択図】 図1



**【特許請求の範囲】****【請求項 1】**

粒子状物質を含む排ガスが流入する流入面と、浄化ガスを排出する排出面とを備えた多数の細孔を有するフィルタ基体を含み、

前記排ガスを、前記流入面から前記排出面へと前記フィルタ基体中を通過させることにより、前記排ガスから前記粒子状物質を除去する機能を少なくとも備えた排ガスフィルタにおいて、

前記フィルタ基体には前記流入面と前記排出面とをお互いに開口連通する細孔の内部および／または表面に、微小間隙を有する微粒子の凝集体を連接装備して通気性を有し、且つ、前記排ガスに含まれる粒子状物質を捕集する微細孔構造を設けたことを特徴とする排ガスフィルタ。

**【請求項 2】**

粒子状物質を含む排ガスが流入する流入面と、浄化ガスを排出する排出面とを備えた多数の細孔を有するフィルタ基体を含み、

前記排ガスを、前記流入面から前記排出面へと前記フィルタ基体中を通過させることにより、前記排ガスから前記粒子状物質を除去する機能を少なくとも備えた排ガスフィルタにおいて、

前記排ガスの通過方向と交わるように、前記フィルタ基体の内部および／または表面に、厚みが $3\text{ . }5\text{ }\mu\text{m}$ 以下であり且つ平均細孔径が $20\text{ nm}\sim 200\text{ nm}$ の範囲内である微細孔構造を設けたことを特徴とする排ガスフィルタ。

**【請求項 3】**

前記微細孔構造の気孔率が $60\sim 90\%$ の範囲内であることを特徴とする請求項1または2に記載の排ガスフィルタ。

**【請求項 4】**

前記微細孔構造が、纖維状であることを特徴とする請求項1～3のいずれか1つに記載の排ガスフィルタ。

**【請求項 5】**

前記微細孔構造が、耐熱性及び／又は前記粒子状物質の酸化機能を有し、粒径が $10\text{ nm}\sim 200\text{ nm}$ 程度に微粒子化可能な材料を含むことを特徴とする請求項1～4のいずれか1つに記載の排ガスフィルタ。

**【請求項 6】**

前記微細孔構造が、前記排出面近傍に設けられたことを特徴とする請求項1～5のいずれか1つに記載の排ガスフィルタ。

**【請求項 7】**

前記フィルタ基体の平均細孔径が、 $5\text{ }\mu\text{m}\sim 50\text{ }\mu\text{m}$ の範囲内であることを特徴とする請求項1～6のいずれか1つに記載の排ガスフィルタ。

**【請求項 8】**

前記フィルタ基体の細孔壁表面に、前記粒子状物質の酸化機能を有する触媒が担持されたことを特徴とする請求項1～7のいずれか1つに記載の排ガスフィルタ。

**【請求項 9】**

請求項1～8のいずれか1つに記載の排ガスフィルタの製造方法であって、

耐熱性微粒子を分散させたガスを、前記排出面から吸入させて前記流入面へと排気させることにより、前記耐熱性微粒子を前記排出面近傍に付着・堆積させて微細孔構造前駆体を形成する微細孔構造前駆体形成工程と、

前記微細孔構造前駆体を加熱することにより焼結し前記微細孔構造を形成する焼結工程と、を少なくとも含むことを特徴とする排ガスフィルタの製造方法。

**【請求項 10】**

流入口と、排出口と、前記流入口および前記排出口を繋ぐガス流路と、該ガス流路を前記流入口側と前記排出口側とに分断する隔壁とを少なくとも備えた排ガス処理装置において、

10

20

30

40

50

前記隔壁が、請求項 1 ~ 8 のいずれか 1 つに記載の排ガスフィルタを含み、前記排ガスフィルタの流入面が前記流入口側に設けられ、前記排ガスフィルタの排出面が前記排出口側に設けられたことを特徴とする排ガス処理装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ディーゼルエンジンなどの内燃機関や、工場などにおける種々の燃焼・焼却施設等から排出される排ガスから、粒子状物質を除去する排ガスフィルタおよびその製造方法、並びに、排ガス処理装置に関するものである。

【背景技術】

【0002】

工場などにおける種々の燃焼・焼却施設等や、特にディーゼルエンジンなどの内燃機関から排出される排ガス中には、一般に窒素酸化物 NO<sub>x</sub>、一酸化炭素 CO、炭化水素などのほかに炭素を主成分とする粒子状物質（以下、「PM」と略す場合がある）が含まれている。

また、排ガスは、そのガス成分や粒子状物質によって、直接的には大気を汚染するのみならず、さらに汚染された大気中からの降雨により、土壤や河川等の水源を副次的に汚染する。

【0003】

一方、このような排ガスは、排ガスフィルタを備えた排ガス処理装置により処理される。図 8 ~ 図 10 は、従来の典型的な排ガス処理装置および排ガスフィルタの構成の一例について示したものであり、図 8 は排ガス処理装置の一例を一部断面にて示す概略斜視図であり、図 9 は図 8 に示す排ガス処理装置の隔壁構造を示す模式断面図であり、図 10 は図 9 に示す隔壁（排ガスフィルタ）の一部を拡大した模式断面図である。なお、図 8 ~ 図 10 において、符号 10 は排ガス処理装置、100 は隔壁（排ガスフィルタ）、101 はフィルタ基体構造部、102 は細孔、200 はガス流路、300 は粒子状物質を表す。

【0004】

図 8 に示す排ガス処理装置 10 は円柱状の形状を有し、図 8 中ではこの円柱の軸方向に對して垂直に交わる断面（図 8 中、符号 A で示される面）および軸方向に平行な断面（図 8 中、符号 B で示される面）が示されている。排ガスフィルタの主たる構造は、隔壁 100 と、隔壁 100 で囲まれたガス流路 200 からなり、軸方向の手前側および奥側にはそれぞれ不図示の流入口および排出口が設けられている。

図 8 に示す排ガス処理装置 10 は多孔質セラミックから作製されたハニカム構造（格子構造）のフィルタ基体（担体）から構成される。フィルタ基体は排ガスの流れ方向に多数のセルを有し、その排ガス流れ方向で見て上流側端部と下流側端部とが交互に閉塞された構造となっている。各セル間の隔壁 100 の内部には多数の細孔（気孔）が形成されており、排気上流側端部が開放されたセル（排気流入ガス流路）に流入した排ガスは、隔壁 100 の細孔を通って下流側端部が開放された流出ガス流路から排出される。その際、隔壁 100 の細孔内に粒子状物質が捕集されるようになっている。

【0005】

また、図 8 において符号 B で示される面を拡大したものが図 9 であり、排ガス処理装置 10 の流入口側（図 9 中の符号 A 側）から流入する排ガスおよび隔壁 100 を通過して浄化され排出口側（図 9 中の符号 C 側）へと排出される浄化ガスの流れを示したものである。流入口側から流入した粒子状物質 300 を含む排気ガスは流入ガス流路 200a を、図 9 中、符号 A 側から C 側へと流れる過程で、排ガスフィルタから構成される隔壁 100 を通過する。この際、排ガス中に含まれる粒子状物質 300 は隔壁 100 により除去され、排ガスから粒子状物質 300 が除去された浄化ガスは、排出ガス流路 200b を符号 A 側から符号 C 側へと流れ、最終的に排出口から排出される。

【0006】

このような排ガスの隔壁 100 を通過する状態を示したものが図 10 である。図 10 に

10

20

30

40

50

おいて、隔壁 100 は、フィルタ基体構造部 101 と、このフィルタ基体構造部 101 により形成された細孔 102 とからなり、符号 A は、流入ガス流路 200a 側を意味し、符号 C は排出ガス流路 200b を意味する。排ガスが隔壁 100 を通過する際には、図 10 に示されるように細孔 102 中を、粒子状物質 300 を含む排ガスが符号 A 側から C 側へと流れ、この過程で、粒子状物質 300 がフィルタ基体構造部 101 表面（細孔壁表面）に付着することにより、排ガスから粒子状物質 300 が除去される。

#### 【0007】

図 8 ~ 図 10 に例示したような従来の排ガス処理装置において、粒子状物質の粒径に対する捕集効率や、排ガスフィルタの細孔径、粒子状物質の捕集効率、排ガス処理装置の圧力損失、および、初期（未使用あるいは再生直後状態）からの排ガス処理時間との間には、一般的に図 11 ~ 図 14 に示すような関係がある。ここで、図 11 は粒子状物質の粒径別捕集効率と捕集効率の定義を示すグラフであり、図 12 は細孔径に対する捕集効率の変化を示したグラフであり、図 13 は細孔径に対する圧力損失の変化を示したグラフであり、図 14 は初期からの排ガス処理時間に対する捕集効率の変化を示したグラフである。

#### 【0008】

ここで、図 11 に示すグラフにおいて、図中の「」でプロットされた曲線は、粒子状物質の粒径に対する粒径別捕集効率の変化を示したものであり、点線で示した直線は、粒子状物質の粒径 10 nm ~ 600 nm の粒径別捕集効率の平均値を示したものである。なお、以下の説明において、捕集効率が粒径別であることを特に説明していない場合は、粒径 10 nm ~ 600 nm の粒径別捕集効率の平均値を意味する。

また、図 12 および図 13 に示すグラフは、細孔径の違いによる排ガスフィルタの捕集効率や圧力損失の違いを示したものである。また、図 14 に示すグラフは、一定の細孔径を有する排ガスフィルタの捕集効率の経時的性能の変化を示したものである。

なお、図 11 ~ 図 14 のグラフが示す絶対値は一例であり、排ガス処理装置の構成によりいざれかの方向にシフトするものであるが、変化の傾向は排ガス処理装置の構成によらず概ね同じである。

#### 【0009】

図 11 からわかるように、粒子状物質の粒径の増加に伴い、粒径別捕集効率は緩やかな V 字状に変化しており、粒径依存性があることがわかる。また、図 12 および図 13 からわかるように、一般的に細孔径の増大は粒子状物質の捕集効率の低下をもたらすものの、圧力損失を低下させることができ、捕集効率と圧力損失とはトレードオフの関係にあることがわかる。さらに、図 14 からわかるように、排ガス処理に際しては、初期は粒子状物質の捕集効率が低いものの徐々に増加し、最終的に飽和する傾向にあることがわかる。

#### 【0010】

以上、従来の排ガス処理装置の構成やその特性の概略を図面を用いて具体例を挙げて説明したが、このような排ガス処理装置には、排ガス中の有害ガス成分を無害化するために触媒が用いられることが多い。しかし排ガス中に含まれる粒子状物質は、触媒毒として NO<sub>x</sub>、CO、HCなどを浄化する触媒の活性を低下させてしまう。このため、この粒子状物質を捕集するための排ガスフィルタが種々提案されている（例えば、特許文献 1 等）。

#### 【0011】

また、排ガスフィルタには、粒子状物質を捕集する機能以外にも、圧力損失が低いことや、圧縮強度が高いこと、耐熱衝撃性が高いことなども一般的に求めらる。さらに、粒子状物質の捕集を行うと排ガスフィルタに粒子状物質が堆積するため間欠的に排ガスフィルタを再生する必要がある。この場合、排ガスフィルタの再生効率が優れていることも重要である。これは、排ガスフィルタの再生効率が悪いと長時間の使用により圧力損失が上昇するためである。

#### 【0012】

このような問題を解決するために、平均細孔径 10 ~ 100 μm のフィルタ基体の表面に、このフィルタ基体よりもより小さい細孔径を持つフィルタ層を設けた排ガスフィルタが提案されている（特許文献 2 参照）。この排ガスフィルタを用いた場合には、繰り返し

10

20

30

40

50

再生処理しても圧力損失の上昇を防ぐことができる。

しかし、この排ガスフィルタを未使用の状態から使用したり、あるいは、再生処理して再び使用した場合、従来の排ガス処理装置と同様に、最終的には飽和するものの圧力損失や捕集効率が時間と共にある程度増加し、使用初期から経時的に安定した性能を発揮できないという問題があった。

【特許文献1】特開平8-931号公報

【特許文献2】特開平3-47507号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0013】

本発明は、上記問題点を解決することを課題とする。すなわち、本発明は、使用初期から高い捕集効率を維持でき、圧力損失の変化の少ない排ガスフィルタ、その製造方法、および、排ガス処理装置を提供することを課題とする。

【課題を解決するための手段】

【0014】

本発明者らは、上記課題を達成するために、従来の排ガスフィルタの問題点について更に鋭意検討した。

従来の排ガスフィルタでは、既述したように細孔径に対して、捕集効率と圧力損失とのトレードオフの関係にあるため、両者を高いレベルで両立させることができ難であった。加えて、排ガスフィルタの再生効率が悪いと長時間の使用により圧力損失が上昇するという問題があった。このような問題に対しては、特許文献2に記載されているように、フィルタ基体(1次構造)の表面に、このフィルタ基体よりもより小さい細孔径を持つフィルタ層(2次構造)を設けた排ガスフィルタが有効である。

しかし、このような2次構造を設けた排ガスフィルタにおいても、2次構造の細孔径が大きく厚さが厚い為、使用初期においては捕集効率が低い上に、捕集性能が安定化するまでの圧力損失の増加も大きいという、経時的な性能変化の問題を解決することはできない。

【0015】

一方、本発明者らは、2次構造を設けない従来の排ガスフィルタの流入側表面を、捕集効率が飽和(100%)するまで十分な時間使用した後に、観察したところ、フィルタ基体の細孔径よりも小さい細孔径を有する纖維状の層からなる2次構造が形成されていることを確認した。さらに、このような2次構造は、再生処理(加熱処理)により消失し、排ガスの処理を行うと再び形成されることも確認した。

【0016】

これらの事実から、排ガス処理に伴い形成され、再生処理により消失する2次構造は、〔1〕排ガス中のスス成分等の堆積により自然形成されるものであり、〔2〕このような2次構造の形成/消失が、経時的な性能変化を引き起こし、〔3〕一旦このような2次構造が十分に形成されると、捕集効率が飽和すると共に、圧力損失の増加率が減少する~すなわち、性能が安定化するものであると推定される。よって、フィルタ基体とは細孔径等が異なる2次構造を設けることが必要であると本発明者らは考えた。

【0017】

しかし、特許文献2に記載されているように、2次構造として人為的にフィルタ層を設けている場合でも細孔径が大きいことから経時的な性能変化を引き起こしている。このフィルタ層は、その平均細孔径が $0.2\text{ }\mu\text{m} \sim 10\text{ }\mu\text{m}$ の範囲内である。また、フィルタ層の形成に際しては、例えば粒径が $3.6\text{ }\mu\text{m} \sim 20\text{ }\mu\text{m}$ 程度の珪藻土やアルミナのような多孔質状の粒子をフィルタ基体の表面に擦り込むプロセスを経て形成されるため、フィルタ層の厚みは数 $\mu\text{m}$ ~数十 $\mu\text{m}$ 程度であると推定される。一方、本発明者らが観察したスス成分等の堆積により自然形成された2次構造は、平均細孔径が $100\text{ nm}$ 前後、厚みが $1\text{ }\mu\text{m}$ 前後であり、上述のフィルタ層とは細孔径や厚みの点で大きく異なっている。

このことは、単に2次構造を設けるのみでは経時的な性能変化を抑制することはできず

10

20

30

40

50

、最適な細孔径および厚みが存在することを示唆しているものと考えられる。

【0018】

本発明者らは、以上に説明したような知見を元に、フィルタ基体に、排ガス処理に伴うス成分等の堆積により自然形成された2次構造と同等の機能が発揮でき、且つ、再生処理によっても消失することの無い2次構造を形成することが重要であると考え、以下の本発明を見出すべし至った。すなわち、本発明は、

【0019】

<1>

粒子状物質を含む排ガスが流入する流入面と、浄化ガスを排出する排出面とを備えた多数の細孔を有するフィルタ基体を含み、

前記排ガスを、前記流入面から前記排出面へと前記フィルタ基体中を通過させることにより、前記排ガスから前記粒子状物質を除去する機能を少なくとも備えた排ガスフィルタにおいて、

前記フィルタ基体には前記流入面と前記排出面とをお互いに開口連通する細孔の内部および／または表面に、微小間隙を有する微粒子の凝集体を連接装備して通気性を有し、且つ、前記排ガスに含まれる粒子状物質を捕集する微細孔構造を設けたことを特徴とする排ガスフィルタである。

【0020】

<2>

粒子状物質を含む排ガスが流入する流入面と、浄化ガスを排出する排出面とを備えた多数の細孔を有するフィルタ基体を含み、

前記排ガスを、前記流入面から前記排出面へと前記フィルタ基体中を通過させることにより、前記排ガスから前記粒子状物質を除去する機能を少なくとも備えた排ガスフィルタにおいて、

前記排ガスの通過方向と交わるように、前記フィルタ基体の内部および／または表面に、厚みが $3.5 \mu m$ 以下であり且つ平均細孔径が $20 nm \sim 200 nm$ の範囲内である微細孔構造を設けたことを特徴とする排ガスフィルタである。

【0021】

図1に、図10に示す排ガスフィルタのフィルタ基体排出面に前記微細孔構造を設けた排ガスフィルタ（本発明の排ガスフィルタの一構成例）の模式断面図を示す。なお、図1中、400は微細孔構造を表し、他の符号で示される部分は図10に示されるものと同様である。

図1に示す排ガスフィルタでは、排ガスが隔壁100を通過する際に、粒子状物質300はフィルタ基体構造部101表面に付着、捕集される。さらに、図1に示す排ガスフィルタでは、従来、捕集されずに通過していた粒子状物質300を、排出面に設けた微細孔構造400により付着、捕集することができる。

【0022】

図2は、図1に示す排ガスフィルタの微細孔構造400が設けられた排出面を、電子顕微鏡により観察した微細孔構造表面の一例を示す拡大写真である。図2中、黒い枠線で囲まれた領域内が細孔102であり、この領域の枠外がフィルタ基体構造部101である。また、微細孔構造400は細孔102を覆うように形成されている。

【0023】

<3>

前記微細孔構造の気孔率が $60 \sim 90\%$ の範囲内であることを特徴とする<1>または<2>に記載の排ガスフィルタである。

【0024】

<4>

前記微細孔構造が、纖維状であることを特徴とする<1>～<3>のいずれか1つに記載の排ガスフィルタである。

【0025】

10

20

30

40

50

&lt; 5 &gt;

前記微細孔構造が、耐熱性及び／又は前記粒子状物質の酸化機能を有し、粒径が 10 nm ~ 200 nm 程度に微粒子化可能な材料を含むことを特徴とする < 1 > ~ < 4 > のいずれか 1 つに記載の排ガスフィルタである。

【0026】

&lt; 6 &gt;

前記微細孔構造が、前記排出面近傍に設けられたことを特徴とする < 1 > ~ < 5 > のいずれか 1 つに記載の排ガスフィルタである。

【0027】

&lt; 7 &gt;

前記フィルタ基体の平均細孔径が、5 μm ~ 50 μm の範囲内であることを特徴とする < 1 > ~ < 6 > のいずれか 1 つに記載の排ガスフィルタである。

【0028】

&lt; 8 &gt;

前記フィルタ基体の細孔壁表面に、前記粒子状物質の酸化機能を有する触媒が担持されたことを特徴とする < 1 > ~ < 7 > のいずれか 1 つに記載の排ガスフィルタである。

【0029】

&lt; 9 &gt;

< 1 > ~ < 8 > のいずれか 1 つに記載の排ガスフィルタの製造方法であって、

耐熱性微粒子を分散させたガスを、前記排出面から吸入させて前記流入面へと排気させることにより、前記耐熱性微粒子を前記排出面近傍に付着・堆積させて微細孔構造前駆体を形成する微細孔構造前駆体形成工程と、

前記微細孔構造前駆体を加熱することにより焼結し前記微細孔構造を形成する焼結工程と、を少なくとも含むことを特徴とする排ガスフィルタの製造方法である。

【0030】

&lt; 10 &gt;

流入口と、排出口と、前記流入口および前記排出口を繋ぐガス流路と、該ガス流路を前記流入口側と前記排出口側とに分断する隔壁とを少なくとも備えた排ガス処理装置において、

前記隔壁が、< 1 > ~ < 8 > のいずれか 1 つに記載の排ガスフィルタを含み、前記排ガスフィルタの流入面が前記流入口側に設けられ、前記排ガスフィルタの排出面が前記排出口側に設けられたことを特徴とする排ガス処理装置である。

【発明の効果】

【0031】

以上に説明したように本発明によれば、使用初期から高い捕集効率を維持でき、圧力損失の変化の少ない排ガスフィルタ、その製造方法、および、排ガス処理装置を提供することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0032】

< 排ガスフィルタおよびその製造方法 >

本発明の排ガスフィルタ（第 1 の発明）は、粒子状物質を含む排ガスが流入する流入面と、浄化ガスを排出する排出面とを備えた多数の細孔を有するフィルタ基体を含み、前記排ガスを、前記流入面から前記排出面へと前記フィルタ基体中を通過させることにより、前記排ガスから前記粒子状物質を除去する機能を少なくとも備えた排ガスフィルタにおいて、前記フィルタ基体には前記流入面と前記排出面とをお互いに開口連通する細孔の内部および／または表面に、微小間隙を有する微粒子の凝集体を接続装備して通気性を有し、且つ、前記排ガスに含まれる粒子状物質を捕集する微細孔構造を設けたことを特徴とする。

【0033】

また、本発明の排ガスフィルタ（第 2 の発明）は、粒子状物質を含む排ガスが流入する

10

20

30

40

50

流入面と、浄化ガスを排出する排出面とを備えた多数の細孔を有するフィルタ基体を含み、前記排ガスを、前記流入面から前記排出面へと前記フィルタ基体中を通過させることにより、前記排ガスから前記粒子状物質を除去する機能を少なくとも備えた排ガスフィルタにおいて、前記排ガスの通過方向と交わるように、前記フィルタ基体の内部および／または表面に、厚みが $3.5\text{ }\mu\text{m}$ 以下であり且つ平均細孔径が $20\text{ nm} \sim 200\text{ nm}$ の範囲内である微細孔構造を設けたことを特徴とする。

#### 【0034】

従って、本発明の排ガスフィルタを用いた排ガス処理装置により、排ガスを処理した場合、使用初期から高い捕集効率を維持できると共に、圧力損失の変化を抑制することができ、経時的に安定した性能を発揮することが可能である。

10

なお、排ガスフィルタの表面に設けられる流入面および排出面の位置は特に限定されない。例えば、「L」字形状に加工された排ガスフィルタ中を排ガスが「L」字状に流れる場合には、流入面と排出面は直交する。しかしながら、通常は、流入面と、排出面とは平行に設けられていることが好ましく、この場合、フィルタ基体を挟んで片方の面に流入面が設けられ、もう片方の面に排出面が設けられていることが好ましい。以下の説明においては、説明の都合上このような構成を前提に説明するが、排ガスフィルタ表面に設けられる流入面と、排出面との位置関係は、必ずしも平行のみに限定されるものではない。

#### 【0035】

##### - 微細孔構造 -

次に、本発明の排ガスフィルタに設けられる微細孔構造についてより詳細に説明する。

20

微細孔構造の厚みは、上述したように $3.5\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることが必要であるが、 $2\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることがより好ましい。微細孔構造の厚みが $5\text{ }\mu\text{m}$ を超える場合には、絶対的な圧力損失の増加や、使用時間に伴う経時的な圧力損失の増加を招いてしまう。

また、圧力損失の点では、微細孔構造の厚みは薄い方が好ましいが、薄すぎる場合には粒子状物質の捕集効率そのものが低下し、排ガスを十分に浄化できなくなってしまう場合がある。従って、微細孔構造の厚みは $0.2\text{ }\mu\text{m}$ 以上であることが好ましく、 $0.5\text{ }\mu\text{m}$ 以上であることがより好ましい。なお、微細孔構造の厚みは、走査型電子顕微鏡等を利用して容易に測定することができる。

#### 【0036】

また、微細孔構造は、少なくともフィルタ基体の細孔を塞ぐように層状に形成されればよい。従って、本発明において、上述した「微細孔構造の厚み」とは、フィルタ基体の細孔を塞ぐように形成されている微細孔構造の排ガスの通過方向に対する厚みを意味する。ここで、「排ガスの通過方向」とは、排ガスフィルタ中を通過する排ガスのマクロな流れ方向を意味し、例えば、微細孔構造が、フィルタ基体の排出面近傍に設けられる場合には、排出面と垂直な方向を意味する。また、フィルタ基体表面に微細孔構造を設ける場合、細孔を塞ぐ位置に形成されていない微細孔構造の厚みは特に限定されるものではなく、フィルタ基体表面の細孔が存在しない位置には、微細孔構造は存在しなくてもよい。

30

#### 【0037】

一方、微細孔構造の平均細孔径は、上述したように $20\text{ nm} \sim 200\text{ nm}$ の範囲内であることが必要であるが、 $20\text{ nm} \sim 150\text{ nm}$ の範囲内であることが好ましく、 $20\text{ nm} \sim 100\text{ nm}$ の範囲内であることがより好ましい。

40

平均細孔径が $1000\text{ nm}$ を超える場合には、粒子状物質の捕集効率そのものが低下し、排ガスを十分に浄化できなくなってしまう。また、平均細孔径が $10\text{ nm}$ 未満の場合には絶対的な圧力損失の増加や、使用時間に伴う経時的な圧力損失の増加を招いてしまう。

なお、微細孔構造の平均細孔径は、走査型電子顕微鏡の撮影画像を用いた画像解析、あるいは、水銀圧入式細孔分布測定装置を用いて測定することができる。

#### 【0038】

上述したような厚みおよび平均細孔径を有する微細孔構造は、排ガスの処理によるスス成分等の堆積により自然に形成される2次構造と、捕集効率や圧力損失の点で概ね同様の効果を得ることができる。

50

なお、微細孔構造の気孔率は特に限定されないが、60～90%の範囲内であることが好ましく、80～90%の範囲内であることがより好ましい。気孔率が90%を超える場合には、微細孔構造の形状そのものを維持するだけの機械的耐久性に欠けたり、単位体積当たりの表面積が少なくなるため捕集効率が低下する場合がある。また、気孔率が50%未満の場合には、圧力損失が大きくなる場合がある。

なお、微細孔構造の気孔率は、走査型電子顕微鏡の撮影画像を用いた画像解析を利用して求めることができる。

#### 【0039】

また、微細孔構造は層状に形成されればよいが、その形態は特に限定されず、1次粒子が堆積して適度な空隙を持つように形成された形態であってもよい。このような堆積プロセスを利用して形成される形態の具体例としては、例えば、柱状結晶のような細かい纖維が集積したような纖維状の形態や、球状やフレーク状の微粒子が集積して形成された形態を例示することができる。あるいは、一旦形成されたバルク状の層を虫食い状に侵食する形で部分的に除去して多孔質な形態としたものであってもよい。

#### 【0040】

一方、微細孔構造を構成する材料は、再生処理により消失、分解あるいは変性・劣化したり、微細孔構造の構造自体の変形を招くようなものでは無いことが少なくとも必要である。このような観点からは微細孔構造を構成する材料は、少なくとも500以上の中熱性を有していることが好ましく、また、排ガスフィルタが貴金属触媒を担持していないもの（触媒無し排ガスフィルタ）である場合には700以上の耐熱性を有していることが好ましい。一方、粒子状物質の捕集に伴う圧力損失増加を抑制できるという観点から、微細孔構造を構成する材料は、粒子状物質の酸化機能を有することが好ましい。

#### 【0041】

このような材料としては、公知の無機材料、すなわち結晶性および／または非晶質な金属酸化物、金属窒化物等のようなセラミックス・ガラス材料や、難酸化性あるいは非酸化性の金属材料から適宜選択できる。これらの材料の中でも、本発明においては、耐熱性、粒子状物質の酸化機能の一方あるいは両方を有することが好ましいという観点から、シリカ、チタニア、ジルコニア、アルミナ、セリア系の無機材料を1種、あるいは、2種以上組み合わせて利用することが好ましい。更に、微細孔構造に酸化触媒、三元触媒、NO<sub>x</sub>吸収（または吸着）還元触媒等としての機能を付与する目的で、白金、ロジウム、パラジウム等の貴金属、鉄、ニッケル、コバルト等の遷移金属、ナトリウム、カリウム等のアルカリ金属、マグネシウム、カルシウム、バリウム等のアルカリ土類金属を、微細孔構造自体に含有させるあるいは担持することができる。

なお、排ガスフィルタが触媒を担持している場合には、粒子状物質の酸化促進のため、白金、ロジウム、パラジウム等の貴金属材料を1種あるいは2種以上組み合わせて利用することが好ましい。

#### 【0042】

また、微細孔構造は、排ガスの通過方向と交わるように、フィルタ基体の細孔内部および／または表面に設けることができるが、排出面近傍に設けられていることが好ましい。微細孔構造が排出面近傍に設けられない場合には、特に排ガスフィルタが触媒付きタイプであると、微細孔構造上に粒子状物質が堆積し、フィルタ基体内部の触媒に接触する粒子状物質が減少するため、捕集された粒子状物質の燃焼を効率的に行うことことができなくなる場合がある。

なお、排出面近傍に設けられる微細孔構造は、フィルタ基体の排出面側全体を覆うように設けられていてもよく、フィルタ基体の排出面側に面した細孔内ののみを塞ぐような形で設けられていてもよく、両者が混在した形で設けられていてもよい。

#### 【0043】

##### - 微細孔構造の形成方法 -

次に、微細孔構造の形成方法について説明する。微細孔構造の形成方法としては、大きく分類すると、〔1〕微粒子や分子状の微細孔構造骨格を形成する原料を堆積させて微細

孔構造を形成する方法（以下、「第1の堆積形成法」と略す）や、〔2〕多孔質体あるいは適度な空隙構造を予め有するような粒子を堆積させて微細孔構造を形成する方法（以下、「第2の堆積形成法」と略す）、あるいは、〔3〕バルク状の膜（層）を一旦形成したのち、この膜を形成するマトリックスの一部を選択的に除去して虫食い状の孔を形成することにより微細孔構造を形成する方法（以下、「選択的除去法」と略す）を挙げることができ、必要に応じて2種以上の方法を組み合わせてもよい。

#### 【0044】

これら3つに大きく分類された方法の中でも、本発明の排ガスフィルタの微細孔構造に求められる厚みや平均細孔径等の形態的な特性の制御性や、微細孔構造の形成の容易さ等の観点からは、第1の堆積形成法を利用することが最も好ましい。10

以下に、これら3つに大別された各々の方法の詳細について、第1の堆積形成法を中心により詳細に説明する。

#### 【0045】

第1の堆積形成法は、微粒子や分子状の微細孔構造骨格を形成する成分を堆積させて微細孔構造を形成する方法である。この場合、例えば、微粒子を分散させたガスを、フィルタ基体中を通過させて、フィルタ基体の所望の部位に堆積させることにより微細孔構造前駆体を形成し、次に、この微細孔構造前駆体を加熱して焼結し微細孔構造を形成する方法を挙げることができる。

特に、排出面近傍に微細孔構造を形成する場合には、上述の第1の堆積形成法は、以下の2つの工程を含むものであることが好ましい。すなわち、微粒子を分散させたガスを、排出面から吸入させて流入面へと排気させることにより、微粒子を排出面近傍に付着・堆積させて微細孔構造前駆体を形成する微細孔構造前駆体形成工程と、微細孔構造前駆体を加熱することにより焼結し微細孔構造を形成する焼結工程と、を少なくとも含むことが好ましい。20

#### 【0046】

なお、微粒子の分散媒としては、気体を用いているが、液体を併用してもよい。例えば、界面活性剤等を利用して微粒子を分散させた溶液に、超音波を印加してミスト状にし、このミストをフィルタ基体の表面に噴霧させて微粒子を堆積させることも可能である。

#### 【0047】

用いられる微粒子のサイズは特に限定されないが、粒径は10nm～200nm程度の範囲内であることが好ましく、形状は、球形状、不定形状、フレーク状、針状／柱状／ファイバー状等、特に限定されない。30

また、微粒子の材料は、最終的に微細孔構造を形成した際に、上述したような耐熱性、機械的耐久性、更には、フィルタ基体に対する密着性・固着性を有するものであれば特に限定されないが、シリカ、チタニア、アルミナ系等のセラミックス材料（あるいは、水和物や炭酸塩、有機-無機ハイブリット材料のようなセラミックス前駆体材料）であることが好ましい。

#### 【0048】

また、微粒子は、ガス中の分散性の確保や、微細孔構造前駆体の形成に際し、フィルタ基体の細孔内の微粒子同士の凝集による粗大粒子の形成の抑制、あるいは、焼結工程において、微粒子同士や微粒子とフィルタ基体の細孔壁表面との接着性の確保等のために、その表面が樹脂やシランカップリング剤、界面活性剤等により表面処理されたものであってもよい。40

#### 【0049】

また、第1の堆積方法としては、上述したような微細孔構造を構成する原料を予め微粒子状としたものを、ガス中に分散させてフィルタ基体表面やその細孔内に堆積させるプロセスを利用した方法以外にも、公知の微粒子製造方法を利用することができる。

このような微粒子製造方法の中でも、原料成分が気化しないシミスト化する方法を利用することが好ましい。例えば、原料を高温で気化させた後、減圧下で急冷して蒸気を微粒子状に凝集させる蒸発・凝集法や、金属化合物蒸気の高温での化学反応を利用して微粒子を50

形成する化学反応法、金属塩の溶液を熱風中に噴霧して、液滴を急速に乾燥する噴霧乾燥法、金属塩の溶液を噴霧して形成された液滴を高温処理することにより溶媒成分の除去と金属塩の熱分解とを同時に微粒子を得る噴霧熱分解法等のような分子状の原料成分が気相中を移動し、微粒子として固体表面に析出・堆積する方法が挙げられる。

#### 【0050】

これらの方法を利用した第1の堆積方法の一例として、噴霧熱分解法を利用した場合を例として説明する。

まず、金属アルコキシドのようなセラミックスやガラス材料原料を含む溶液を超音波印加等を利用してミスト状にして、フィルタ基体表面および／またはフィルタ基体の表面近傍の細孔内に浸透させ、加熱された細孔内壁表面にミストが付着した際の溶媒成分の除去および原料成分の熱分解により微細孔構造を形成することができる。あるいは、ミストがフィルタ基体表面に近づいた時点で高温に加熱して、溶媒成分の除去および原料成分の熱分解により微粒子化し、これをフィルタ基体の表面近傍に堆積させてもよい。この場合、微細孔構造の骨格をより強固なものとするために、微粒子の堆積後に再度の熱処理を行ってもよい。

#### 【0051】

一方、第2の堆積形成法は、多孔質体あるいは適度な空隙構造を有するような粒子を堆積させて微細孔構造を形成する方法である。この場合、粒子自体が空隙構造を有するためにそのサイズはある程度大きくなるが、少なくとも粒径が1μm以下の大きさであることが必要であり、数十～数百nm程度の大きさであることが好ましい。

第2の堆積形成法では、第1の堆積方法と同様に、ガス中に粒子を分散させてフィルタ基体の所望の位置に粒子を堆積させ、焼結することにより微細孔構造を形成してもよい。また、粒子自体の自重が重く、ガス中への分散が困難な場合には、フィルタ基体の表面に粒子を直接擦り込んだり、溶液中に分散させた粒子をフィルタ基体の表面に塗布するプロセスを利用して微細孔構造を形成してもよい。

#### 【0052】

なお、第2の堆積形成法では、多孔質体あるいは適度な空隙構造を有するような粒子を用いることができるが、このような粒子としては、公知の方法を利用して作製されたバルク状の多孔質体を粉碎により0.1μm程度のサイズに微粉碎して得られた多孔質体からなる粒子を利用できる。なお、バルク状の多孔質体の粉碎に際しては、一般的な乾式粉碎法を利用したり、これに分級操作を組み合わせても0.1μm程度のサイズに微粉碎することは困難であるため、固体材料の微粉碎化に適した液中粉碎法を利用することが好ましい。

また、バルク状の多孔質体を粉碎する方法以外にも、上述した噴霧熱分解法等の公知の微粒子製造方法を利用して形成された中空構造を有する微粒子等を利用することができる。なお、このような中空構造を有する微粒子は、微粒子の殻が部分的に欠落していたり、堆積時に殻の一部が容易に破壊されるような不完全なものであることが、微細孔構造の細孔が連通して形成され易くなるため好ましい。

なお、第2の堆積形成法に用いられる粒子の表面には、第1の堆積形成法で利用される微粒子と同様に、その表面が樹脂やシランカップリング剤、界面活性剤等により表面処理されたものであってもよい。

#### 【0053】

次に、選択的除去法について説明する。選択的除去法の概要は、バルク状の膜（層）を一旦形成したのち、この膜を形成するマトリックスの一部を選択的に除去して虫食い状の孔を形成することにより微細孔構造を形成する方法である。

このような選択的除去法としては、公知の多孔質体形成方法を利用することができ、例えば、ホウ珪酸ガラスやカオリナイト等の分相を形成する材料のマトリックスを、酸処理によって特定の成分のみを選択的に溶解させて多孔質体を形成する方法や、有機材料と無機材料とを混合した材料や、有機-無機ハイブリット材料からなるマトリックスを熱処理することによって、有機成分を分解除去して多孔質体を形成する方法等を挙げることがで

きる。

#### 【0054】

なお、バルク状の膜の形成に際しては、フィルタ基体の細孔径の大きさに対して最終的に形成される微細孔構造の厚みが相対的に極めて薄いため、通常の薄膜形成方法の適用は困難である。このような場合には、例えば、液相成膜を利用する場合には微細孔構造骨格を形成する原料成分にバインダー成分等を添加して粘性を高めた溶液を利用して膜を形成したり、予めフィルム状に形成された膜をフィルタ基体表面に転写する方法等を利用することが好ましい。

#### 【0055】

- フィルタ基体 -

次に、フィルタ基体の詳細について説明する。フィルタ基体の平均細孔径は  $5 \mu\text{m} \sim 50 \mu\text{m}$  の範囲内であることが好ましく、 $10 \mu\text{m} \sim 20 \mu\text{m}$  の範囲内であることがより好みしい。

平均細孔径が  $50 \mu\text{m}$  を超える場合には、粒子状物質の捕集効率が低下してしまう場合がある。一方、平均細孔径が  $5 \mu\text{m}$  未満の場合には、圧力損失が増加してしまう場合がある。

なお、フィルタ基体の平均細孔径は、水銀圧入式細孔分布測定装置により容易に測定することができる。

#### 【0056】

また、フィルタ基体の気孔率は  $40\% \sim 70\%$  の範囲内が好ましく、 $60\% \sim 70\%$  の範囲内がより好みしい。気孔率が  $80\%$  を超える場合にはフィルタ基体の強度が低下してしまう場合があり、 $30\%$  未満の場合には圧力損失が増加してしまう場合がある。

なお、フィルタ基体の気孔率は、水銀圧入式細孔分布測定装置により測定することができる。

#### 【0057】

フィルタ基体の形状は特に限定されず、例えば、単純な平板状とすることができる。この場合、この平板状のフィルタ基体を所定のサイズ・形状に切断したものを組み合わせて排ガス処理装置の隔壁構造を形成することができる。しかし、通常は押出成形等を利用して、最初から排ガス処理装置の隔壁構造を、連続した1つのフィルタ基体により形成することが好ましい。この場合、例えば図8や図9に例示したようなハニカム構造とすることができる。

#### 【0058】

フィルタ基体を構成する材料としては、コーデュライト、ムライト、アルミナ、炭化珪素等の、通常の排ガス処理装置のフィルタ基体材料として用いられるセラミックス材料を用いることができる。

また、フィルタ基体の細孔壁表面には、細孔壁に捕集された粒子状物質の燃焼を促進するために、酸化触媒、三元触媒、NO<sub>x</sub>吸蔵（又は吸着）還元触媒から選択される少なくとも1種の触媒を担持させることが好ましい。

具体的には、貴金属として、白金、ロジウム、パラジウム、担持金属としてセリウム、鉄、その他、バリウム、リチウム、カリウム等のアルカリ土類金属、アルカリ金属をフィルタ基体の細孔壁表面に担持させることができる。

#### 【0059】

< 排ガス処理装置 >

次に、本発明の排ガスフィルタを用いた排ガス処理装置について説明する。本発明の排ガス処理装置は、流入口と、排出口と、前記流入口および前記排出口を繋ぐガス流路と、該ガス流路を前記流入口側と前記排出口側とに分断する隔壁とを少なくとも備えた構成を有するものである。ここで、隔壁としては本発明の排ガスフィルタが少なくとも用いられる。この場合、排ガスフィルタの流入面が前記流入口側に設けられ、前記排ガスフィルタの排出面が前記排出口側に設けられる。

#### 【0060】

10

20

30

40

50

なお、隔壁の構造は特に限定されるものではないが、流入口から流入する排ガスに対する排ガスフィルタで構成された隔壁の接触面積を大きくして、排ガス処理装置の大きさをコンパクトにするために通常は図8や図9に例示したようなハニカム構造とすることが好ましい。この場合、排ガス処理装置の流入口・排出口方向に略平行に設けられた貫通孔（例えば、図8中のガス流路200に相当する）の密度（セル密度）は、排ガス処理装置の用途にもよるが、通常は100～300個/inch<sup>2</sup>の範囲内とすることでき、隔壁の厚みは0.3～0.5mmの範囲内とすることができます。

#### 【0061】

このような排ガス処理装置は、ディーゼルエンジンなどの内燃機関や、工場などにおける種々の燃焼・焼却施設等から排出される粒子状物質を含む排ガスの処理に用いることができ、特に自動車に搭載するディーゼルエンジンの排ガスの処理に適している。10

また、本発明の排ガス処理装置は、本発明の排ガスフィルタを用いているため平均粒径が好ましくは0.001～10μmの範囲内、より好ましくは0.001～1μmの範囲内の粒子状物質を含む排ガスの処理に適している。

#### 【実施例】

#### 【0062】

以下に本発明を実施例により、詳細に説明するが、本発明は以下の実施例のみに限定されるものではない。

##### <実施例1>

##### - 排ガス処理装置の作製 -

実施例1の排ガス処理装置の作製に用いたフィルタ基体としては、コーチェライト製で、図8に示すようなハニカム構造を有し、直径30mm、長さ50mm、セル密度は300個/inch<sup>2</sup>、隔壁厚みは0.3mm、気孔率は63%、平均細孔径は23μmであるものを用いた。20

#### 【0063】

続いてこのフィルタ基体を円筒状のステンレス製筐体で包むと共に、この筐体の両端に流入口と排出口とを設けて排ガス処理装置を作製した。

次に、排出口側から、10L/minの流量で、平均粒径170nmのアルミナ微粒子を分散させた乾燥空気を流入させた後、800で焼成した。焼成処理後の隔壁（フィルタ基体）の流入面表面をサンプリングして走査型電子顕微鏡により観察したところ、流入面の細孔入口を塞ぐように微細孔構造が形成されていた。さらに、この微細孔構造の平均細孔径、厚み、気孔率を調べたところ、それぞれ、130nm、1μm、80%であった。30

#### 【0064】

##### - 評価 -

続いて、上述したようにフィルタ基体の流入面表面に微細孔構造が形成された実施例1の排ガス処理装置の排出口を排ガス供給源に接続し、微細孔構造が排出面となるようにした後、排ガスを10L/minの割合で供給し、170分毎に再生処理を行いながら、捕集効率を測定すると共に、捕集効率が飽和（100%）した時点での圧力損失を測定した。40

#### 【0065】

##### - 排ガス供給源および再生処理条件 -

なお、排ガス供給源としては、粒径30～90nm程度の粒子状物質を発生させる燃焼微粒子発生装置を用いた。また、この排ガス供給源から排出される排ガスの温度は25であり、粒子状物質発生量は0.0167g/hrである。

一方、再生処理は、排ガス処理装置をヒーターにより600～700に加熱することにより実施した。

#### 【0066】

##### - 捕集効率の測定 -

捕集効率は、フィルタ吸入排ガスおよびフィルタ排出排ガスそれぞれに含まれる粒子状

10

20

30

40

50

物質の濃度を走査型モビリティ粒径分析装置で測定し、両者の差により算出した。

- 圧力損失の測定 -

圧力損失は、フィルター流入口、排出口間の圧力を差圧測定装置で測定した。

【 0 0 6 7 】

< 比較例 1 >

- 排ガス処理装置の作製 -

比較例 1 の排ガス処理装置の作製に用いたフィルタ基体は、実施例 1 に用いたものと同様のもので、図 8 に示すようなハニカム構造を有し、直径 30 mm、長さ 50 mm、セル密度は 300 個 / inch<sup>2</sup>、隔壁厚みは 0.3 mm、気孔率は 63%、平均細孔径は 23 μm である。

続いてこのフィルタ基体を実施例 1 と同様にして円筒状のステンレス製筐体で包むと共に、この筐体の両端に流入口と排出口とを設けて排ガス処理装置を作製した。

【 0 0 6 8 】

- 評価 -

続いて、得られた比較例 1 の排ガス処理装置の流入口を排ガス供給源に接続し、実施例 1 と同様の評価を行った。

【 0 0 6 9 】

(評価結果)

次に、実施例 1 および比較例 1 の排ガス処理装置の構成を表 1 に、PM 捕集時間に対する捕集効率の変化を図 3 に、捕集効率の変化（最大捕集効率（100%）と最低捕集効率との差）を表 2 に示す。

【 0 0 7 0 】

【表1】

	実施例1	比較例1 $(\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2)$
材質		
セル密度(個/inch <sup>2</sup> )	300	300
隔壁厚み(mm)	0.3	0.3
気孔率(%)	63	63
平均細孔径( $\mu\text{m}$ )	23	23
寸法(mm)	$\phi 30 \times 50$	$\phi 30 \times 50$
平均細孔径( $\mu\text{m}$ )	0.13	—
厚み( $\mu\text{m}$ )	1.0	—
気孔率(%)	80	—

10

20

30

【0071】

【表2】

実施例1	比較例1
最大捕集効率(100%)と最低捕集効率との差(%)	3 25

10

20

## 【0072】

図3および表2からわかるように、比較例1の排ガス処理装置では、PM捕集時間に対する捕集効率は、約25%増加し、再生処理により再び初期のレベルに低下しており、経時的な捕集効率の変動が非常に大きいことがわかった。

一方、実施例1の排ガス処理装置では、PM捕集時間に対する捕集効率は、時間と共に殆ど変化せず、再生処理を行っても捕集効率は殆ど低下せず、経時的な捕集効率の変動が非常に小さいことがわかった。

## 【0073】

<実施例2、実施例3>

30

## -排ガス処理装置の作製-

実施例2および実施例3の排ガス処理装置の作製に用いたフィルタ基体は、実施例1に用いたものと同様のもので、図8に示すようにハニカム構造を有し、直径30mm、長さ50mm、セル密度は300個/inch<sup>2</sup>、隔壁厚みは0.3mm、気孔率は63%、平均細孔径は23μmである。

続いてこのフィルタ基体を円筒状のステンレス製筐体で包むと共に、この筐体の両端に流入口と排出口とを設けて排ガス処理装置を作製した。

## 【0074】

次に、排出口側から、10L/minの流量で、平均粒径200nmのアルミナ微粒子を分散させた乾燥空気を約4分間流入させた後、700で焼成し、実施例2の排ガス処理装置を得た。また、排出口側から、10L/minの流量で、平均粒径200nmのセリヤ・ジルコニア微粒子(CeO<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub>=50:50(モル比))を分散させた乾燥空気を約4分間流入させた後、700で焼成し、実施例3の排ガス処理装置を得た。

40

実施例2の排ガス処理装置について、焼成処理後の隔壁(フィルタ基体)の流入面表面をサンプリングして走査型電子顕微鏡により観察したところ、流入面の細孔入口を塞ぐように微細孔構造が形成されていた。さらに、この微細孔構造の平均細孔径、厚み、気孔率を調べたところ、それぞれ、150nm、1μm、90%であった。また、実施例3の排ガス処理装置について同様の観察を行ったところ、流入面の細孔入口を塞ぐように微細孔構造が形成されており、この微細孔構造の平均細孔径、厚み、気孔率は、それぞれ、150nm、1μm、90%であった。

50

## 【0075】

なお、実施例2において微細孔構造の形成に用いたアルミナ微粒子は、アルミニウムイオンを含む溶液（アルミニウムイオン濃度 = 0.5 mol/L）をガスバーナー中で噴霧燃焼させて作製したものであり、実施例3において微細孔構造の形成に用いたセリア・ジルコニア微粒子は、セリウム及びジルコニウムイオンを含む溶液（セリウムイオン濃度 = 0.5 mol/L、ジルコニウムイオン濃度 = 0.5 mol/L）をガスバーナー中で噴霧燃焼させて作製したもののである。本プロセスにおいては、金属元素は火炎中で一旦ガス化し気相からの凝縮、酸化によって酸化物微粒子が生成する。その結果、酸化物微粒子は気相合成粒子に典型的な平均粒径サブミクロンの鎖状（あるいはぶどう状）凝集体を形成するため、所望の微細孔構造を容易に得ることができる。

10

## 【0076】

## - 評価 -

続いて、上述したようにフィルタ基体の流入面表面に微細孔構造が形成された実施例2の排ガス処理装置の排出口を実施例1と同様にして排ガス供給源に接続し、微細孔構造が排出面となるようにした。

続いて、排ガスを10 L/minの割合で供給し、700で10分間の再生処理を10回繰り返した際の再生加熱直後の初期捕集効率の変化と、排ガスの流量を10、20、30、40 L/minに変化させた場合の初期捕集効率、排ガス流量40 L/minとした場合の粒子状物質の初期粒径別捕集効率、排ガス流量10 L/minとした場合の初期圧力損失とを測定した。なお、いずれの評価においても室温の排ガスを用いた。

20

排ガス流量10 L/minにおける再生回数に対する初期捕集効率の変化を図4に、排ガス流量と初期捕集効率との関係を図5に、排ガス流量40 L/minにおける粒子状物質の初期粒径別捕集効率を図6に、排ガス流量10 L/minにおける初期圧力損失の測定結果を図7に示す。

## 【0077】

## &lt;比較例2&gt;

比較例1で用いた排ガス処理装置を用いて、再生回数に伴う初期捕集効率の変化を測定しなかったことを除いては実施例2と同様の評価を実施した。結果を図5、図6および図7に示す。

30

## 【0078】

## &lt;比較例3&gt;

## - 排ガス処理装置の作製 -

フィルタ基体としては市販のフィルター（イビデン製、SiC DPF）を利用した。このフィルタ基体はSiC製で、図8に示すようにハニカム構造を有し、直径30 mm、長さ50 mm、セル密度は200個/inch<sup>2</sup>、隔壁厚みは0.36 mm、気孔率は42%、平均細孔径は11 μmである。

続いてこのフィルタ基体を実施例1と同様にして円筒状のステンレス製筐体で包むと共に、この筐体の両端に流入口と排出口とを設けて排ガス処理装置を作製した。

40

## 【0079】

## - 評価 -

続いて、比較例3の排ガス処理装置を用いて、再生回数に伴う初期捕集効率の変化を測定しなかったことを除いては実施例2と同様の評価を実施した。結果を図5、図6および図7に示す。

## 【0080】

次に、実施例2および実施例3の排ガス処理装置の流入口を排ガス供給源に接続し、微細孔構造が流入面となるようにした。これは、微細孔構造に確実に粒子状物質を堆積させて、微細孔構造を形成する材料の違いによる酸化機能の影響を確認するためである。

続いて、初期圧力損失が0.16 kPaとなるように粒子状物質を含む排ガスを90分間流し、排ガスを90分間流した後の排ガス処理装置の圧力損失を計測した。圧力損失の測定に際しては、排ガス温度は300および400の2水準で実施した。なお、各々

50

の排ガス温度での初期圧力損失が同一となるように、排ガス温度が 300 では流量を 7.8 L / m i n に調整し、排ガス温度が 400 では流量を 6.5 L / m i n に調整した。排ガスを 90 分間流した後の圧力損失増加速度を排ガス温度に対してプロットしたグラフを図 15 に示す。

#### 【0081】

##### (評価結果)

###### - 再生加熱による初期捕集効率への影響 -

図 4 に示される結果から、実施例 2 の排ガス処理装置では、繰り返し再生処理を行っても初期捕集効率は低下せず、常に安定した性能が得られることがわかった。

#### 【0082】

##### - 排ガス流量の影響 -

図 5 に示されるように、実施例 2 の排ガス処理装置では、排ガス流量に拘らず初期捕集効率は 90 % を上回りほぼ一定であった。しかし、実施例 2 の排ガス処理装置に対して、フィルタ基体の構成が同一で微細孔構造を設けなかった比較例 2 の排ガス処理装置では、排ガス流量の増加に伴い初期捕集効率が低下した。

加えて、実施例 2 の排ガス処理装置に対して、フィルタ基体の構成が異なり且つ微細孔構造を設けなかった比較例 3 の排ガス処理装置では、排ガス流量が 10 L / m i n において、実施例 2 の排ガス処理装置と概ね同等の初期捕集効率が得られたものの、排ガス流量の増加に伴い初期捕集効率が低下した。

これらの結果から、フィルタ基体に微細孔構造を設けることにより、初期捕集効率の流量依存性が低減することがわかった。

#### 【0083】

##### - 粒子状物質の粒径別捕集効率 -

図 6 に示されるように、実施例 2 の排ガス処理装置では、粒子状物質の粒径に拘らず初期粒径別捕集効率は 90 % を上回りほぼ一定であった。しかし、実施例 2 の排ガス処理装置に対してフィルタ基体の構成が同一で微細孔構造を設けなかった比較例 2 、及び、フィルタ基体の構成が異なり且つ微細孔構造を設けなかった比較例 3 の排ガス処理装置では、粒子状物質の粒径の増加に伴い初期粒径別捕集効率が低下した。

これらの結果から、フィルタ基体に微細孔構造を設けることにより、初期粒径別捕集効率の粒子状物質の粒径依存性が低減することがわかった。

#### 【0084】

##### - 初期圧力損失 -

図 7 に示されるように、比較例 3 の排ガス処理装置の初期圧力損失は、比較例 2 の排ガス処理装置の初期圧力損失よりも約 2.5 ~ 3 倍程大きいことがわかる。この初期圧力損失の増加は、フィルタ基体の違いによるもので、具体的には初期捕集効率の向上とトレードオフの関係にある平均細孔径や気孔率の低減に起因するものである。

また、比較例 2 の排ガス処理装置に対して、微細孔構造を設けた実施例 2 の排ガス処理装置の初期圧力損失は、比較例 2 の排ガス処理装置の初期圧力損失よりも約 2 倍程大きいことがわかる。この初期圧力損失の増加は微細孔構造を設けたことによるものである。

#### 【0085】

一方、図 5 からわかるように、排ガス流量 10 L / m i n において、比較例 3 を若干上回る初期捕集効率を示す実施例 2 の排ガス処理装置（捕集効率 92 % ）の初期圧力損失は、比較例 3 の排ガス処理装置（捕集効率 86 % ）の初期圧力損失よりも約 25 % も小さい。このことから、本発明の排ガス処理装置は、従来の排ガス処理装置と同等あるいはそれ以上の初期捕集効率を得られるにも係わらず、初期圧力損失をより低く抑えることができるることがわかる。

また、比較例 2 および 3 に示す結果から、従来の排ガス処理装置では、圧力損失あるいは捕集効率のいずれか一方の特性を向上させる場合には、もう一方の特性を犠牲にせざるを得なかった。しかし、本発明の排ガス処理装置では、このような 2 つの特性のトレードオフ関係を緩和でき、より低い圧力損失とより高い捕集効率とを高いレベルで両立させる

10

20

30

40

50

ことができる。

**【0086】**

- 粒子状物質酸化性能 -

図15に示されるように、実施例2の排ガス処理装置では、排ガス温度が300と400とでは、圧力損失増加速度は0.012KPa/hであり、排ガス温度による違いは全く見られなかった。

一方、実施例3の排ガス処理装置では、排ガス温度が300での圧力損失増加速度は、実施例2の排ガス処理装置の場合と同様に0.012KPa/hであったのに対して、排ガス温度が400での圧力損失増加速度は0.008KPa/hまで減少し、300

での圧力損失増加速度に対して約33%も低下した。この結果は、排ガス温度が300の場合と比べて、排ガス温度が400では、微細孔構造に一旦堆積した粒子状物質が酸化（燃焼）し、堆積量が減少したことを意味する。

以上の結果から、セリア・ジルコニアにより形成した微細孔構造を有する実施例3の排ガス処理装置の方は、アルミナにより形成した微細孔構造を有する実施例2の排ガス処理装置と比べて、400前後の比較的低温からそれ以上の温度域において粒子状物質の酸化において有効であることがわかる。

**【図面の簡単な説明】**

**【0087】**

【図1】本発明の排ガスフィルタの一構成例を示す模式断面図（微細孔構造を設けた図9に示す隔壁（排ガスフィルタ）の一部を拡大した模式断面図）である。

【図2】図1に示す排ガスフィルタの排出面を電子顕微鏡により観察した微細孔構造表面の拡大写真である。

【図3】本発明の排ガス処理装置（実施例1）および従来の排ガス処理装置（比較例1）におけるPM捕集時間に対する捕集効率の変化を示したグラフである。

【図4】本発明の排ガス処理装置（実施例2）の排ガス流量10L/minにおける再生回数に対する初期捕集効率の変化を示したグラフである。

【図5】本発明の排ガス処理装置（実施例2）および従来の排ガス処理装置（比較例2,3）における排ガス流量と初期捕集効率との関係を示すグラフである。

【図6】本発明の排ガス処理装置（実施例2）および従来の排ガス処理装置（比較例2,3）における排ガス流量40L/min時の粒子状物質の初期粒径別捕集効率を示すグラフである。

【図7】本発明の排ガス処理装置（実施例2）および従来の排ガス処理装置（比較例2,3）における排ガス流量10L/minとした際の初期圧力損失の測定結果を示すグラフである。

【図8】排ガス処理装置の一例を一部断面にて示す概略斜視図である。

【図9】図8に示す排ガス処理装置の隔壁構造を示す模式断面図である。

【図10】図9に示す隔壁（排ガスフィルタ）の一部を拡大した模式断面図である。

【図11】粒子状物質の粒径別捕集効率と捕集効率の定義を示したグラフである。

【図12】細孔径に対する捕集効率の変化を示したグラフである。

【図13】細孔径に対する圧力損失の変化を示したグラフである。

【図14】初期からの排ガス処理時間に対する捕集効率の変化を示したグラフである。

【図15】実施例2および実施例3に示す本発明の排ガス処理装置において、排ガス温度に対して排ガスを90分間流した後の圧力損失増加速度の測定結果を示すグラフである。

**【符号の説明】**

**【0088】**

100 排ガス処理装置

100 隔壁（排ガスフィルタ）

101 フィルタ基体構造部

102 細孔

200 ガス流路

10

20

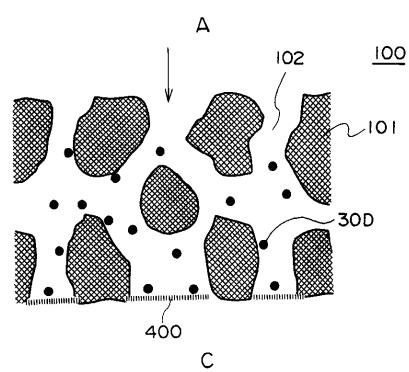
30

40

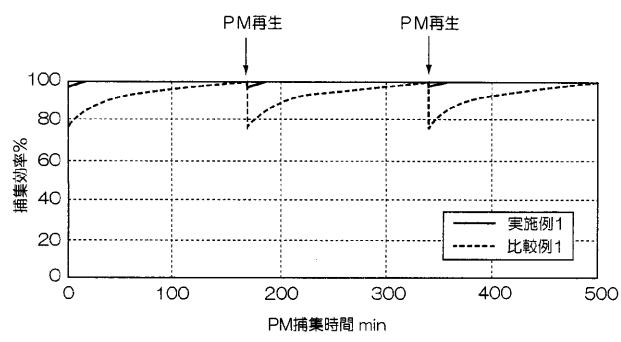
50

- 2 0 0 a 流入ガス流路  
 2 0 0 b 排出ガス流路  
 3 0 0 粒子状物質  
 4 0 0 微細孔構造

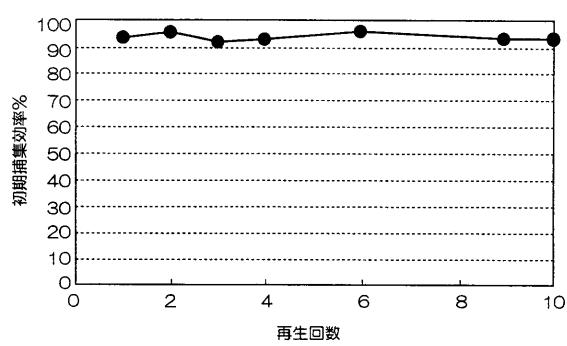
【図 1】



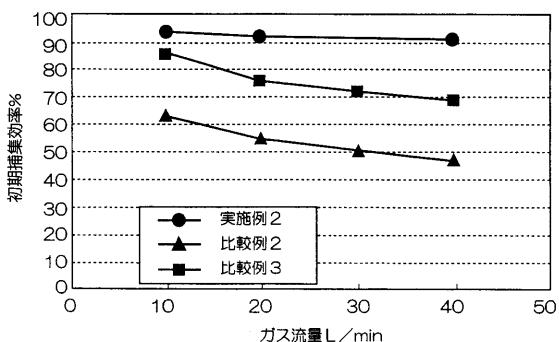
【図 3】



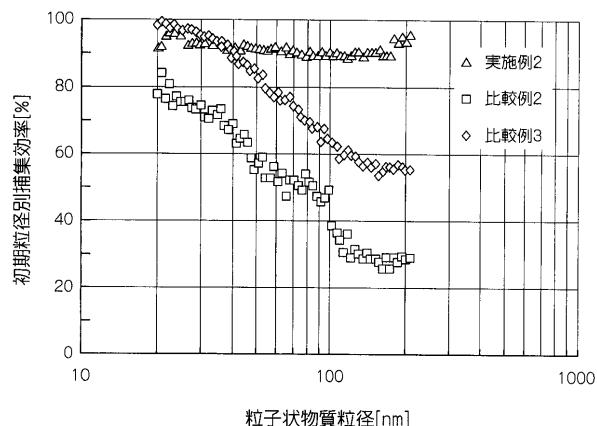
【図 4】



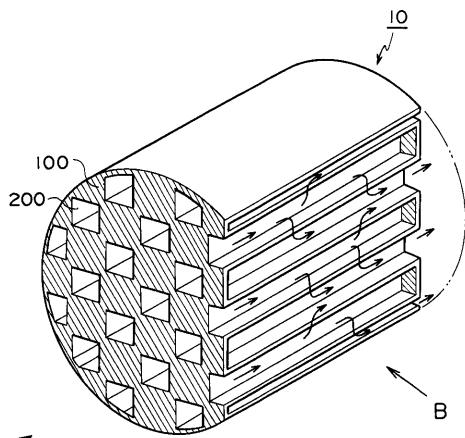
【図 5】



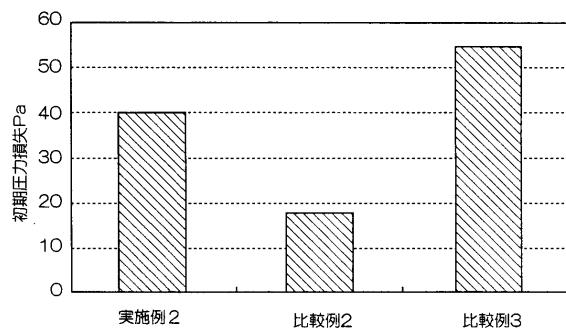
【図6】



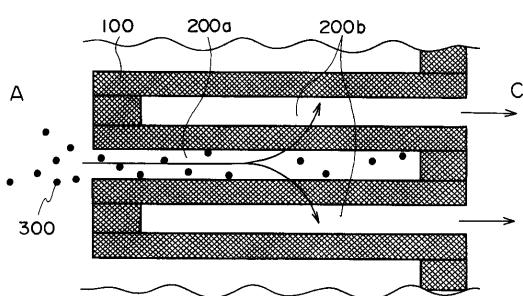
【図8】



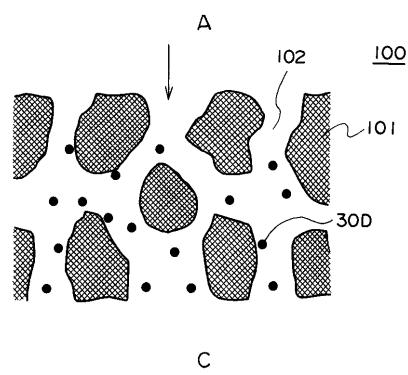
【図7】



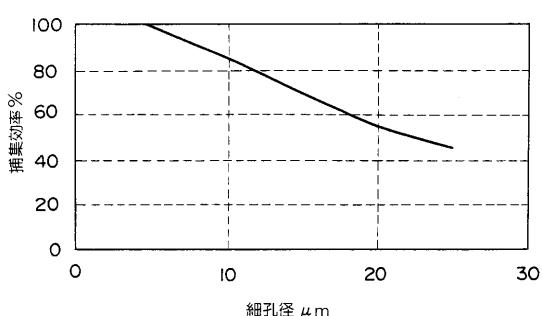
【図9】



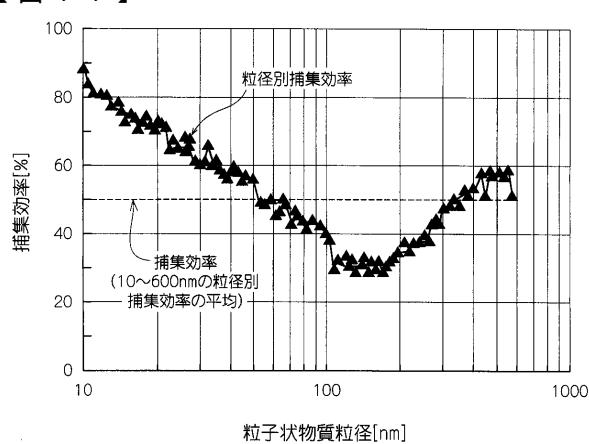
【図10】



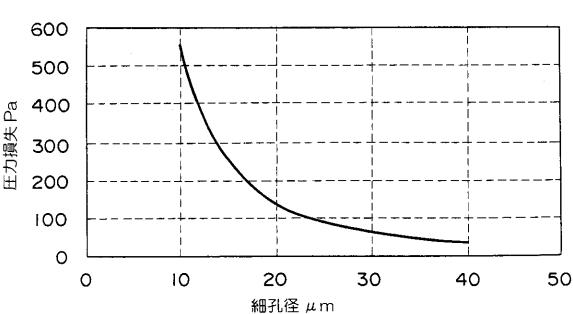
【図12】



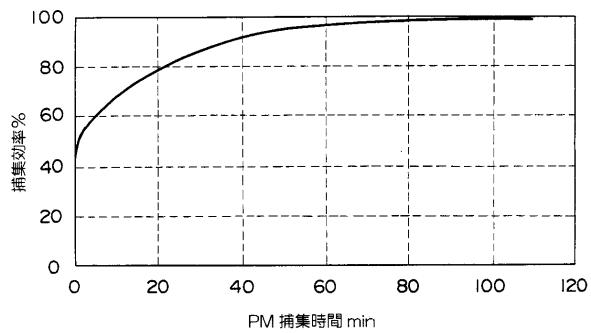
【図11】



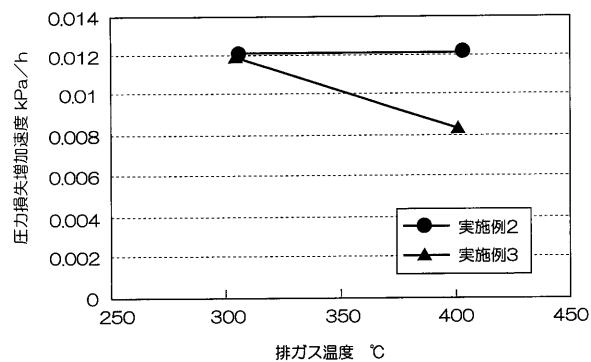
【図13】



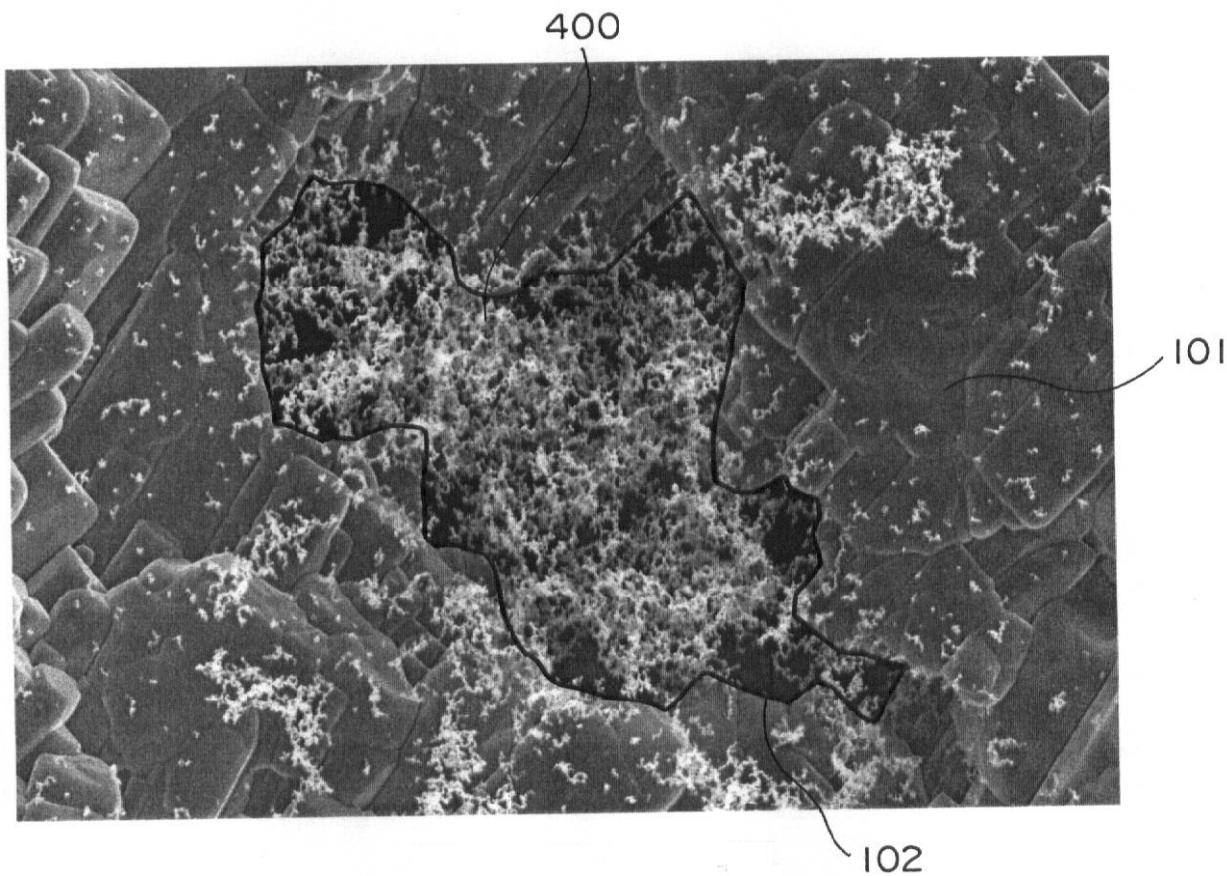
【図14】



【図15】



【図2】



## フロントページの続き

(51) Int.Cl.<sup>7</sup> F I テーマコード(参考)  
F 01N 3/02 B 01J 35/04 301K  
F 01N 3/02 301C  
B 01D 53/36 103C

(72)発明者 藏薙 功一  
愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番地の1株式会社豊田中央研究所内  
(72)発明者 林 秀光  
愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番地の1株式会社豊田中央研究所内  
(72)発明者 久保 修一  
愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番地の1株式会社豊田中央研究所内  
(72)発明者 谷 孝夫  
愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番地の1株式会社豊田中央研究所内  
(72)発明者 田中 俊明  
愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社

F ターム(参考) 3G090 AA01 AA02 BA01 CA00  
4D019 AA01 BA05 BB06 BC12 BD03 CA01 CB04 CB06  
4D048 AA14 AB01 BA03X BA08X BA14Y BA15Y BA19X BA19Y BA30Y BA31Y  
BA33Y BA36Y BA41X BB02 BB08 BB14 BB17 CC34 CC41 CC45  
CD05  
4D058 JA32 JB06 MA44 SA08  
4G069 AA01 AA03 AA08 AA11 BA01B BA05B BA13B BB04B BC43B CA02  
CA03 CA07 CA18 DA06 EA03X EA10 EA19 EA25 EA27 EB15X  
EB15Y EB18X EB18Y EC14X EC15X EC15Y EC16X EC17X EC17Y EC27  
FA03 FB30 FB33 FB80