

(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2018-143955

(P2018-143955A)

(43) 公開日 平成30年9月20日(2018.9.20)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>BO1D 39/20 (2006.01)</b>	BO1D 39/20 D	4D019
<b>BO1D 46/00 (2006.01)</b>	BO1D 46/00 302	4D058
<b>BO1J 23/63 (2006.01)</b>	BO1J 23/63 A	4D148
<b>BO1J 35/04 (2006.01)</b>	BO1J 35/04 301E	4G169
<b>BO1D 53/86 (2006.01)</b>	BO1J 35/04 301C	

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 14 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2017-41790 (P2017-41790)  
 (22) 出願日 平成29年3月6日 (2017.3.6)

(71) 出願人 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 100105957  
 弁理士 恩田 誠  
 (74) 代理人 100068755  
 弁理士 恩田 博宣  
 (72) 発明者 後藤 真之助  
 岐阜県揖斐郡揖斐川町北方1-1 イビデ  
 ン株式会社 大垣北事業場 内  
 Fターム(参考) 4D019 AA01 BA05 BB06 BC07 BC12  
 BD01 CA01 CB04 CB06 CB09  
 4D058 JA38 JA39 JB06 MA44 SA08

最終頁に続く

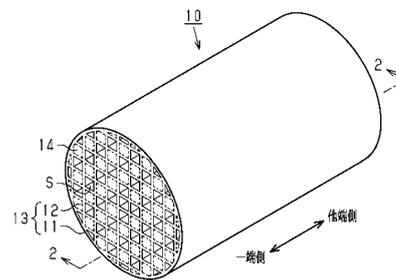
(54) 【発明の名称】 ハニカムフィルタ

(57) 【要約】

【課題】暖機性能に優れたハニカムフィルタを提供する。

【解決手段】ハニカムフィルタは、微粒子の捕集に用いられる。セリア-ジルコニア複合酸化物と無機バインダを構成成分とする基材からなる壁部13を備え、壁部13は、水銀圧入法による気孔径測定により得られる気孔径及びlog微分細孔容積をそれぞれ横軸及び縦軸とする気孔径分布において、気孔径0.01µm以上1µm未満の範囲にピークを有するとともに、気孔径1µm以上50µm以下の範囲にピークを有する。

【選択図】 図1



**【特許請求の範囲】****【請求項 1】**

微粒子の捕集に用いられるハニカムフィルタであって、セリア - ジルコニア複合酸化物と無機バインダを構成成分とする基材からなる壁部を備え、

前記壁部は、水銀圧入法による気孔径測定により得られる気孔径及び log 微分細孔容積をそれぞれ横軸及び縦軸とする気孔径分布において、気孔径 0.01 μm 以上 1 μm 未満の範囲にピークを有するとともに、気孔径 1 μm 以上 50 μm 以下の範囲にピークを有することを特徴とするハニカムフィルタ。

**【請求項 2】**

前記壁部は、当該壁部を貫通する直径 1 μm 以上 50 μm 以下の線状の気孔を有する請求項 1 に記載のハニカムフィルタ。

**【請求項 3】**

前記基材は、構成成分としてアルミナを含む請求項 1 又は 2 に記載のハニカムフィルタ。

**【請求項 4】**

前記基材に触媒が担持されている請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載のハニカムフィルタ。

**【請求項 5】**

前記触媒は、貴金属である請求項 4 に記載のハニカムフィルタ。

**【請求項 6】**

前記壁部によって区画されるとともに、前記ハニカムフィルタの一端側から他端側に延びる複数のセルを有し、

前記セルは、前記一端側の端部が開放され、前記他端側の端部が封止された第 1 セルと、

前記第 1 セルに隣接して、前記一端側の端部が封止され、前記他端側の端部が開放された第 2 セルと、

前記第 1 セル及び前記第 2 セルの少なくとも一方に隣接して、前記一端側の端部及び前記他端側の端部の両方が開放された第 3 セルとを備える請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載のハニカムフィルタ。

**【発明の詳細な説明】****【技術分野】****【0001】**

本発明は、微粒子の捕集に用いられるハニカムフィルタに関する。

**【背景技術】****【0002】**

特許文献 1 には、微粒子の捕集に用いられるハニカムフィルタとして、炭化ケイ素からなるハニカムフィルタが開示されている。特許文献 2 には、セリア - ジルコニア複合酸化物粒子を含むモノリス基材に貴金属が担持された排ガス浄化触媒が開示されている。セリア - ジルコニア複合酸化物粒子で基材を構成することで熱容量を小さくし、モノリス基材の温度を上げやすくして、触媒の暖機性能を向上させることが記載されている。

**【先行技術文献】****【特許文献】****【0003】**

【特許文献 1】国際公開第 2006 / 041174 号

【特許文献 2】特開 2015 - 85241 号公報

**【発明の概要】****【発明が解決しようとする課題】****【0004】**

ところで、特許文献 1 に開示されるハニカムフィルタの暖機性能を向上させるために、

10

20

30

40

50

八ニカムフィルタの壁部として、特許文献2に開示されるセリア-ジルコニア複合酸化物粒子を含む基材を採用することが考えられる。しかしながら、特許文献2に開示されるセリア-ジルコニア複合酸化物粒子を含む基材は、壁部が微粒子を含むガスをほとんど通過させることができないために、微粒子を捕集する八ニカムフィルタの壁部としては不適である。炭化ケイ素粒子は再結晶することで、粒子間に気孔が形成されるが、セリア-ジルコニア複合酸化物粒子は無機バインダで結合しているため、粒子間にガスが通過するために適当なサイズの気孔が形成されないためである。また、炭化ケイ素等の基材からなる壁部をセリア-ジルコニア複合酸化物により被覆する構成も考えられるが、セリア-ジルコニア複合酸化物の担持量が壁部に被覆可能な範囲に限定されるため、排ガスの浄化性能の向上効果は小さい。加えて、基材に被覆する構造とすることでは、八ニカムフィルタの重量も増加するため、暖機性能が低下する。この発明は、こうした実情に鑑みてなされたものであり、その目的は、暖機性能に優れた八ニカムフィルタを提供することにある。

10

20

30

40

50

【課題を解決するための手段】

【0005】

上記課題を解決するための本発明の八ニカムフィルタは、微粒子の捕集に用いられる八ニカムフィルタであって、セリア-ジルコニア複合酸化物と無機バインダを構成成分とする基材からなる壁部を備え、上記壁部は、水銀圧入法による気孔径測定により得られる気孔径及び $10\log$ 微分細孔容積をそれぞれ横軸及び縦軸とする気孔径分布において、気孔径 $0.01\mu\text{m}$ 以上 $1\mu\text{m}$ 未満の範囲にピークを有するとともに、気孔径 $1\mu\text{m}$ 以上 $50\mu\text{m}$ 以下の範囲にピークを有することを要旨とする。

【0006】

この構成によれば、セリア-ジルコニア複合酸化物を構成成分とする基材からなる壁部を備えることにより、炭化ケイ素等の基材からなる壁部にセリア-ジルコニア複合酸化物が被覆された構成に比べて、同じセリア-ジルコニア複合酸化物の含有量であれば、壁部の熱容量を小さくすることができる。また、気孔径 $0.01\mu\text{m}$ 以上 $1\mu\text{m}$ 未満の範囲にピークを有する気孔を通じて、処理対象となるガスを壁部の内部に効率良く拡散させることができる。これらにより、壁部の内部に拡散したガスの浄化性能が向上する。また、気孔径 $1\mu\text{m}$ 以上 $50\mu\text{m}$ 以下の範囲にピークを有する気孔が存在することにより、壁部のガス透過性が向上するため、微粒子を捕集するフィルタとしての機能を持たせつつ圧力損失を低く抑えることができる。ここで、「暖機性能」とは、八ニカムフィルタの十分なガス浄化性能が得られる温度までの上がりやすさを意味するものである。すなわち本発明の八ニカムフィルタのように単位体積当たりの重量が小さく、浄化性能が高いと「暖機性能」がよい。

【0007】

本発明の八ニカムフィルタについて、上記壁部は、当該壁部を貫通する直径 $1\mu\text{m}$ 以上 $50\mu\text{m}$ 以下の線状の気孔を有することが好ましい。この構成によれば、壁部を貫通する気孔を通じてガスが壁部を通過しやすくなるため、壁部のガス透過性が好適に向上する。

【0008】

本発明の八ニカムフィルタの基材は、構成成分としてアルミナを含むことが好ましい。この構成によれば、基材の構成成分としてアルミナを含むことにより、担持した触媒を高分散させることができ、処理対象となるガスの浄化性能を向上させることができる。また、高温状態における壁部の機械的強度を向上させることができる。

【0009】

本発明の八ニカムフィルタについて、上記基材に触媒が担持されていることが好ましい。この構成によれば、微粒子を捕集する機能と、処理対象となるガスの浄化作用等の触媒に基づく機能とを有するフィルタになる。

【0010】

本発明の八ニカムフィルタについて、上記触媒は、貴金属であることが好ましい。セリア-ジルコニア複合酸化物は、貴金属からなる触媒の触媒作用を促進させる助触媒としての機能を有する。そのため、本発明の八ニカムフィルタは、貴金属からなる触媒と組み合

わせることにより、高い触媒作用を発揮することができる。

【0011】

本発明のハニカムフィルタについて、上記壁部によって区画されるとともに、上記ハニカムフィルタの一端側から他端側に延びる複数のセルを有し、上記セルは、上記一端側の端部が開放され、上記他端側の端部が封止された第1セルと、上記第1セルに隣接して、上記一端側の端部が封止され、上記他端側の端部が開放された第2セルと、上記第1セル及び上記第2セルの少なくとも一方に隣接して、上記一端側の端部及び上記他端側の端部の両方が開放された第3セルとを備えることが好ましい。この構成によれば、第1セルと第2セルの間の壁部で微粒子を捕集することができる。また、一端側の端部と他端側の端部の両方が開放された第3セルを備えることにより、ハニカムフィルタの圧力損失を低下させることができる。

10

【発明の効果】

【0012】

本発明によれば、暖機性能に優れたハニカムフィルタを提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0013】

【図1】ハニカムフィルタの斜視図。

【図2】図1の2-2線断面図。

【図3】実施例の壁部の気孔径分布を示すグラフ。

【図4】比較例の壁部の気孔径分布を示すグラフ。

20

【図5】圧力損失測定装置の模式図。

【発明を実施するための形態】

【0014】

以下、本発明の一実施形態を説明する。

図1に示すように、本実施形態のハニカムフィルタ10は、筒状の周壁11と、周壁11の内部を周壁11の軸方向の一端側から他端側に延びる複数のセルSに区画する断面ハニカム形状の区画壁12とを備えている。周壁11と区画壁12とによって壁部13が構成されている。ハニカムフィルタ10のセル構造は特に限定されるものではないが、例えば、区画壁12の壁厚が0.1~0.7mmであり、セル密度が1cm<sup>2</sup>あたり15.5~124セルであるセル構造とすることができる。なお、上記「0.1~0.7mm」は、「0.1mm以上0.7mm以下」を意味するものとし、「A~B」は「A以上B以下」を意味するものとする。

30

【0015】

壁部13は、セリア-ジルコニア複合酸化物（以下、「CZ複合酸化物」ともいう。）と無機バインダとアルミナを構成成分とする基材によって形成されている。すなわち、壁部13を構成する基材には、CZ複合酸化物と無機バインダとアルミナが含まれている。そして、基材を構成する粒子の表面には触媒が担持されている。

【0016】

本発明のハニカムフィルタの基材を構成するCZ複合酸化物は、セリアを10質量%以上含むことが好ましく、20質量%以上含むことがより好ましい。また、セリアを70質量%以下含むことが好ましく、60質量%以下含むことがより好ましい。セリアを10質量%以上含むことで、排ガス中の酸素の吸蔵放出能が高くなり、70質量%以下とすることで熱耐久性が高くなる。

40

【0017】

CZ複合酸化物は、セリウム以外の希土類元素から選択される元素をさらに含んでもよい。希土類元素としては、スカンジウム（Sc）、イットリウム（Y）、ランタン（La）、プラセオジウム（Pr）、ネオジウム（Nd）、サマリウム（Sm）、ガドリニウム（Gd）、テルビウム（Tb）、ジスプロシウム（Dy）、イッテルビウム（Yb）、ルテチウム（Lu）などが挙げられる。

【0018】

50

基材におけるCZ複合酸化物の含有率は15～60質量%であることが好ましい。

上記無機バインダとしては、例えば、アルミナゾル、シリカゾル、チタニアゾル、水ガラス、セピオライト、アタパルジャイロ、ベントナイト、ペーライトを用いることができる。基材における無機バインダの含有量は特に限定されないが、基材に対して、10～30質量%含有していることが好ましい。

#### 【0019】

上記アルミナとして、アルミナ粒子が含まれていることが好ましい。アルミナ粒子が含まれていると、上記貴金属が分散担持されやすく、また、壁部13の機械的強度を向上させることができる。アルミナ粒子の種類としては、特に限定されないが、相のアルミナ（以下、「 $\alpha$ -アルミナ」ともいう。）や、 $\gamma$ -相のアルミナ（以下、「 $\gamma$ -アルミナ」ともいう）を用いることが好ましい。 $\alpha$ -アルミナは、1000程度の高温に曝されても相転移が抑制されるため、 $\alpha$ -アルミナを基材の構成成分に用いることにより、高温状態におけるハニカムフィルタ10の機械的強度が向上する。 $\gamma$ -アルミナは比表面積が大きいため、触媒として用いる貴金属を高分散させることができる。基材におけるアルミナ粒子の含有量は特に限定されないが、基材に対して、15～60質量%含有していることが好ましい。

10

#### 【0020】

基材には、CZ複合酸化物、無機バインダ、アルミナ以外のその他の成分が含まれていてもよい。その他の成分としては、例えば、CZ複合酸化物やアルミナよりも熱膨張係数が小さい粒子（以下、「低熱膨張係数粒子」ともいう。）等のその他の無機粒子が挙げられる。

20

#### 【0021】

その他の成分として、低熱膨張係数粒子を含有させた場合には、基材の熱膨張係数を小さくすることができるため、ハニカムフィルタ10の耐熱衝撃性が向上する。低熱膨張係数粒子としては、例えば、コージェライト、チタン酸アルミニウム、リチウムアルミノケイ酸塩系材料の粒子が挙げられる。リチウムアルミノケイ酸塩系材料としては、例えば、スポジューメンやユークリプタイトが挙げられる。低熱膨張係数粒子の含有量は特に限定されるものではないが、基材に対して、5～30質量%含有していることが好ましい。

#### 【0022】

基材に担持される触媒としては、貴金属、アルカリ金属（元素周期表1族）、アルカリ土類金属（元素周期表2族）、希土類元素（元素周期表3族）、遷移金属元素が挙げられるが、貴金属であることが好ましい。貴金属としては、例えば、白金、パラジウム、ロジウム等の白金族金属が挙げられる。貴金属の担持量は特に限定されないが、ハニカムフィルタ10の見掛けの体積（L）に対して、0.1～20g/Lであることが好ましく、0.5～15g/Lであることがより好ましい。

30

#### 【0023】

図2に示すように、複数のセルSのうち所定のセルSは、端部が封止部14により封止されている。すなわち、ハニカムフィルタ10は、セルSとして、一端側の端部が開放され、他端側の端部が封止された第1セルS1と、第1セルS1に隣接して一端側の端部が封止され、他端側の端部が開放された第2セルS2とを備えている。第1セルS1と第2セルS2は互いに異なる側の端部が封止されているため、矢印で示すように、第1セルS1に一端側から流入したガスは、第1セルS1と第2セルS2の間の壁部13の内部を通過して、第2セルS2の他端側から流出する。この際、壁部13における第1セルS1側の表面に微粒子が捕集される。

40

#### 【0024】

また、ハニカムフィルタ10は、セルSとして、第1セルS1及び第2セルS2の少なくとも一方に隣接して、一端側の端部と他端側の端部の両方が開放された第3セルS3を更に備えてもよい。第3セルS3の一端側の端部から流入したガスは、壁部13の表面を通過して同じ第3セルS3の他端側の端部から流出することができる。第3セルS3が第1セルS1に隣接している場合、第1セルS1に一端側から流入したガスは、第1セルS

50

1と第3セルS3の間の壁部13の内部を通過して、第3セルS3の他端側から流出することもできる。

【0025】

第3セルS3の配置位置は、第1セルS1及び第2セルS2の少なくとも一方に隣接している範囲において適宜選択される。例えば、図2に示すように、ハニカムフィルタ10の外周側における断面積が小さいセルSを第3セルS3とすることができる。また、全てのセルSに占める第3セルS3の割合は特に限定されるものではないが、1/3以下であることが好ましい。

【0026】

図2に示すように、封止部14の長さTは特に限定されるものではないが、区画壁12の壁厚よりも厚いことが好ましい。また、区画壁12の壁厚が0.1~0.7mmである場合、封止部14の長さTは、1~10mmであることが好ましい。

【0027】

次に、ハニカムフィルタ10の壁部13の気孔径分布について説明する。

本実施形態のハニカムフィルタ10は、車両や建設機械等の内燃機関から排出されるガスに含まれる微粒子の捕集に用いられる。そのため、区画壁12は、処理対象のガスを通過させるための気孔を有している。処理対象のガスを通過させるための気孔を有する区画壁12は、以下に記載する特定の気孔径分布を有する壁部である。

【0028】

図3に示すように、上記特定の気孔径分布は、水銀圧入法による気孔径測定により得られる気孔径及びlog微分細孔容積をそれぞれ横軸及び縦軸として、気孔径0.01μm以上1μm未満の範囲と、気孔径1μm以上50μm以下の範囲とに、それぞれピークを有する。気孔径0.01μm以上1μm未満の範囲に存在するピークは、原料に用いたCZ複合酸化物等の粒子間の隙間に形成された気孔に由来する。気孔径0.01μm以上1μm未満の範囲に存在するピークの数、1つのみであってもよいし、複数であってもよい。

【0029】

気孔径1μm以上50μm以下の範囲に存在するピークは、後述のハニカムフィルタ10の製造方法によって形成された気孔に由来する。この製造方法に由来する気孔は、例えば、区画壁12を貫通する直径1μm以上50μm以下の線状に形成されている。気孔径1μm以上50μm以下の範囲に存在するピークの数、1つのみであってもよいし、複数であってもよい。気孔径0.01μm以上1μm未満の範囲に存在する気孔と、気孔径1μm以上50μm以下の範囲に存在する気孔の割合は、特に限定されないが、体積比で10:1~1.5:1であることが好ましい。

【0030】

なお、区画壁12を貫通する線状の気孔は、区画壁12の破断面を電子顕微鏡を用いて観察することによって確認することができる。電子顕微鏡を用いて観察される直径1μm以上50μm以下の気孔のうち、80%以上の気孔が、区画壁12を貫通する線状の気孔であることが好ましい。また、線状の気孔の形状は、直線状、曲線状、折れ線状のいずれであってもよい。

【0031】

区画壁12の気孔率は特に限定されないが、40~80%であることが好ましく、55~75%であることがより好ましい。封止部14の気孔率は特に限定されないが、40~80%であることが好ましく、55~75%であることがより好ましい。区画壁12の気孔径分布、気孔率は、水銀圧入法にて、接触角を130°、表面張力を485mN/mの条件で測定することができる。

【0032】

次に、本実施形態のハニカムフィルタ10の製造方法について説明する。ハニカムフィルタ10は、以下に記載する混合工程、成形工程、封止工程、脱脂工程、焼成工程、担持工程を順に経ることにより製造される。

10

20

30

40

50

## 【0033】

## (混合工程)

混合工程は、CZ複合酸化物粒子と無機バインダとアルミナ粒子と有機繊維を有する原料組成物を混合して混合物を作製する工程である。CZ複合酸化物粒子としては、セリアとジルコニアの固溶体を用いることが好ましい。セリアとジルコニアの固溶体は、例えば、硝酸セリウムなどのセリウム塩と、オキシ硝酸ジルコニウムなどのジルコニウム塩を溶解させた水溶液に、アンモニア水を加えて共沈殿を生成させ、得られた沈殿物を乾燥させた後に400～500で5時間程度焼成することにより調製することができる。

## 【0034】

原料組成物として用いるCZ複合酸化物粒子の平均粒子径は特に限定されるものではないが、1～10 $\mu\text{m}$ であることが好ましく、1～5 $\mu\text{m}$ であることがより好ましい。平均粒子径は、レーザー回折式粒度分布測定装置にて測定することができる。

10

## 【0035】

無機バインダとしては、上記の無機バインダを用いることができる。混合物中の無機バインダの割合は特に限定されないが、固形分として10～30質量%であることが好ましい。

## 【0036】

アルミナ粒子としては、上記 - アルミナ粒子や - アルミナ粒子を用いることができる。混合物中のアルミナ粒子の割合は特に限定されないが、固形分として10～50質量%であることが好ましい。アルミナ粒子の平均粒子径は特に限定されないが、二次粒子として1～10 $\mu\text{m}$ であることが好ましく、1～5 $\mu\text{m}$ であることがより好ましい。

20

## 【0037】

有機繊維を構成する材料としては、例えば、アクリル繊維、ポリエステル繊維などを用いることができる。有機繊維の寸法は特に限定されるものではないが、直径が1～50 $\mu\text{m}$ であることが好ましく、3～40 $\mu\text{m}$ であることがより好ましい。また、長さが0.1～30mmであることが好ましく、0.1～10mmであることがより好ましい。混合物中の有機繊維の割合は特に限定されないが、固形分として10～50質量%であることが好ましい。

## 【0038】

上記原料組成物には、必要に応じて、上記低熱膨張係数粒子、無機繊維、有機バインダ、造孔剤、成形助剤、分散媒を加える。

30

低熱膨張係数粒子の平均粒子径は特に限定されるものではないが、1～10 $\mu\text{m}$ であることが好ましく、1～5 $\mu\text{m}$ であることがより好ましい。

## 【0039】

無機繊維を構成する材料としては、例えば、アルミナ、シリカ、シリカアルミナ、ガラスが挙げられる。

有機バインダとしては、例えば、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ポリエチレングリコール、フェノール樹脂、エポキシ樹脂が挙げられる。

40

## 【0040】

有機繊維以外に含まれる粒子状の造孔剤としては、アクリル樹脂、コークス、デンプンが挙げられる。

成形助剤としては、エチレングリコール、デキストリン、脂肪酸、脂肪酸石鹼、ポリアルコール、界面活性剤が挙げられる。

## 【0041】

分散媒としては、水、ベンゼン等の有機溶媒、メタノール等のアルコールが挙げられる。

上記原料組成物は、公知のミキサーやアトライタなどを用いて混合してもよく、さらにニーダーなどで混練してもよい。

50

## 【0042】

( 成形工程 )

成形工程は、混合工程により得られた混合物を成形して八ニカム成形体を作製する工程である。八ニカム成形体は、後の焼成工程における焼成収縮を経て八ニカムフィルタ 10 と同一形状となるよう、例えば、混合物を押出成型を用いて押出成形し、所定の長さに切断することにより作製する。すなわち、八ニカムフィルタ 10 の周壁 11 と区画壁 12 とを構成する壁部 13 を一度に押出成形することにより作製する。

【 0043 】

( 封止工程 )

封止工程は、成形工程により得られた八ニカム成形体のセル S の端部に封止材ペーストを充填して、封止部 14 を形成する工程である。封止材ペーストとしては、上記混合物と同様のものを用いることができるが、有機繊維を含まないことが好ましい。有機繊維を用いないことにより、封止部 14 の気孔率を小さくすることができる。封止工程によって封止部 14 を形成した八ニカム成形体は、必要に応じて乾燥を行う。なお、封止工程は後の脱脂工程、焼成工程の後でもよい。

10

【 0044 】

( 脱脂工程 )

脱脂工程は、封止部 14 を形成した八ニカム成形体を脱脂して、脱脂体を作製する工程である。脱脂工程において長尺状の有機繊維が消失することにより、壁部 13 に線状の気孔を形成することができる。脱脂工程は、公知の単独炉、いわゆるバッチ炉や、連続炉を用いて行うことができる。脱脂温度は特に限定されないが、300 ~ 800 が好ましく、400 ~ 750 であることがより好ましい。脱脂時間は特に限定されないが、上記の脱脂温度において 1 ~ 10 時間保持することが好ましく、2 ~ 5 時間保持することがより好ましい。脱脂雰囲気は特に限定されないが、酸素濃度が 0.1 ~ 20 % であることが好ましい。

20

【 0045 】

( 焼成工程 )

焼成工程は、脱脂工程により得られた脱脂体を焼成して八ニカムフィルタ 10 を作製する工程である。焼成によって、CZ 複合酸化物等の粒子間が無機バインダで結合されることにより、八ニカムフィルタ 10 の機械的強度が向上する。焼成工程は、公知の単独炉、いわゆるバッチ炉や、連続炉を用いて行うことができる。焼成温度は特に限定されないが、800 ~ 1300 が好ましく、900 ~ 1200 であることがより好ましい。焼成時間は特に限定されないが、上記の焼成温度において 1 ~ 20 時間保持することが好ましく、1 ~ 15 時間保持することがより好ましい。焼成雰囲気は特に限定されないが、酸素濃度が 1 ~ 20 % であることが好ましい。焼成工程は、脱脂工程とは別の炉を用いて別途行ってもよいし、脱脂工程と同じ炉を用いて連続的に行ってもよい。上記の混合工程、成形工程、封止工程、脱脂工程、焼成工程を経ることにより、CZ 複合酸化物からなり上記気孔径分布を示す壁部 13 を有する本実施形態の八ニカムフィルタ 10 を製造することができる。

30

【 0046 】

( 担持工程 )

担持工程は、焼成工程により得られた八ニカムフィルタ 10 にさらに触媒を担持する工程である。触媒を担持する方法としては、例えば、触媒の粒子や錯体を含む溶液に八ニカムフィルタ 10 を浸漬した後、八ニカムフィルタ 10 を引き上げて、加熱する方法が挙げられる。触媒を担持することによって、八ニカムフィルタ 10 の壁部 13 は、CZ 複合酸化物を構成成分とする基材と、この基材に担持された触媒とを備えるものとなる。

40

【 0047 】

本実施形態の作用及び効果を説明する。

( 1 ) CZ 複合酸化物と無機バインダを構成成分とする基材からなる壁部を備えることにより、炭化ケイ素等の基材からなる壁部に CZ 複合酸化物が被覆された構成に比べて、同じ CZ 複合酸化物の含有量であれば、壁部の熱容量を小さくすることができる。また、

50

気孔径  $0.01 \mu\text{m}$  以上  $1 \mu\text{m}$  未満の範囲にピークを有する気孔を通じて、処理対象となるガスを壁部の内部に効率良く拡散させることができる。これらにより、壁部の内部に拡散したガスの浄化性能が向上する。また、気孔径  $1 \mu\text{m}$  以上  $50 \mu\text{m}$  以下の範囲にピークを有する気孔が存在することにより、壁部のガス透過性が向上するため、微粒子を捕集するフィルタとしての機能を持たせつつ圧力損失を低く抑えることができる。

【0048】

(2) 壁部は、壁部を貫通する直径  $1 \mu\text{m}$  以上  $50 \mu\text{m}$  以下の線状の気孔を有する。したがって、壁部を貫通する気孔を通じてガスが壁部を通過しやすくなるため、壁部のガス透過性が好適に向上する。

【0049】

(3) 基材が、構成成分としてアルミナを含む。したがって、担持した触媒を高分散させることができるため、処理対象となるガスの浄化性能を向上させることができる。また、高温状態における壁部の機械的強度を向上させることができる。

【0050】

(4) 基材は担持された触媒を備える。したがって、微粒子を捕集する機能と、処理対象となるガスの浄化作用等の触媒に基づく機能とを有するフィルタになる。

(5) 触媒は、貴金属である。セリア-ジルコニア複合酸化物は、貴金属からなる触媒の触媒作用を促進させる助触媒としての機能を有する。したがって、本発明の八ニカムフィルタは、貴金属からなる触媒と組み合わせることにより、高い触媒作用を発揮することができる。

【0051】

(6) 壁部によって区画されるとともに、八ニカムフィルタの一端側から他端側に延びる複数のセルを有する。セルは、一端側の端部が開放され、他端側の端部が封止された第1セルと、第1セルに隣接して、一端側の端部が封止され、他端側の端部が開放された第2セルと、第1セル及び第2セルの少なくとも一方に隣接して、一端側の端部及び他端側の端部の両方が開放された第3セルとを備える。したがって、第1セルと第2セルの間の壁部で微粒子を捕集することができる。また、一端側の端部と他端側の端部の両方が開放された第3セルを備えることにより、八ニカムフィルタの圧力損失を低減させることができる。

【0052】

本実施形態は、次のように変更して実施することも可能である。また、上記実施形態の構成や以下の変更例に示す構成を適宜組み合わせることも可能である。

・本実施形態では、壁部は周壁と区画壁とで構成されていたが、区画壁のみで構成されていてもよい。この場合、区画壁の外周に外周コート層が形成されて八ニカムフィルタが形成されていてもよい。

【0053】

・壁部を構成する基材は、アルミナを構成成分に含まないものであってもよい。また、原料組成物は、アルミナ粒子を含まないものであってもよい。

・第3セルを備えていなくてもよい。すなわち、全てのセルが一端側と他端側のどちらかの端部が封止された構成であってもよい。この構成により、八ニカムフィルタの捕集効率を向上させることができる。

【実施例】

【0054】

以下、上記実施形態をさらに具体化した実施例について説明する。

(実施例1)

下記原料組成物を混合して混合物を調製した。

【0055】

平均粒子径  $2 \mu\text{m}$  の CZ 複合酸化物粒子：24.0 質量%

平均粒子径  $2 \mu\text{m}$  の - アルミナ粒子：12.0 質量%

平均繊維径  $3 \mu\text{m}$ 、平均繊維長  $60 \mu\text{m}$  の アルミナ繊維 (無機繊維)：5.0 質量%

10

20

30

40

50

平均繊維径 30  $\mu\text{m}$ 、平均繊維長 1 mm のアクリル繊維（有機繊維）：13.0 質量％  
 ベーマイト（無機バインダ）：10.0 質量％  
 メチルセルロース（有機バインダ）：7.0 質量％  
 ポリオキシエチレンオレイルエーテル（成形助剤）：4.0 質量％  
 イオン交換水（分散媒）：25.0 質量％

この混合物を用いて、押出成形機によって円柱状の成形体を成形した。次に、この成形体を所定の長さに切断して八ニカム成形体を作製した後、図 2 に示すように所定のセルの端部を封止剤にて封止して封止部を形成した。封止剤の組成は、有機繊維を含まないこと以外は上記混合物と同じ組成である。また、封止部の長さは約 3 mm とした。次に、八ニカム成形体を乾燥させた後、700 で 3 時間脱脂し、1100 で 10 時間焼成することにより、八ニカムフィルタを作製した。得られた八ニカムフィルタは、直径が 117 mm、長さが 80 mm の円柱状であり、セルの密度が 46 個 /  $\text{cm}^2$  (300 c p s i)、壁部の厚さが 0.254 mm (10 mil) であった。

10

## 【0056】

次に、ジニトロジアンミンパラジウム硝酸溶液 ( $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2]\text{HNO}_3$ 、パラジウム濃度 100 g / L) 溶液と硝酸ロジウム溶液 ( $[\text{Rd}(\text{NO}_3)_3]$ 、ロジウム濃度 50 g / L) を 3 : 1 の体積割合で混合して、混合溶液を調製した。この混合溶液中に、上記工程により製造された八ニカムフィルタを浸漬し、15 分間保持した。その後、110 で 2 時間乾燥し、窒素雰囲気中 500 で 1 時間焼成することによって、パラジウム触媒とロジウム触媒を担持した。触媒の担持量は、パラジウムとロジウムの合計で八ニカムフィルタの見掛けの体積当たり 0.14 g / L とした。

20

## 【0057】

（比較例 1）

原料組成物に有機繊維を用いず、その他の原料組成物の配合比を固定した点を除いて、実施例 1 と同様にして八ニカムフィルタを作製し、これを比較例 1 の八ニカムフィルタとした。

## 【0058】

（比較例 2）

まず、下記原料組成物を混合して混合物を調整した。

平均粒子径 15  $\mu\text{m}$  の炭化ケイ素粒子：28 質量％  
 平均粒子径 0.95  $\mu\text{m}$  の炭化ケイ素粒子：19 質量％  
 平均粒子径 34  $\mu\text{m}$  のシラスパルーン（造孔剤）：9 質量％  
 平均粒子径 28  $\mu\text{m}$  のデンブン（造孔剤）：16 質量％  
 メチルセルロース（有機バインダ）：5 質量％  
 ソルピタン脂肪酸エステル（分散剤）：3 質量％  
 ポリオキシアルキレン系化合物（可塑剤）：2 質量％  
 水（分散媒）：18 質量％

30

この混合物を用いて、押出成形機によって角柱状の成形体を成形した。次に、この成形体を切断して八ニカム成形体を作製した後、セルを互い違いに上記混合物と同じ組成の目封止剤にて目封止した。次に、八ニカム成形体を切断した際の切れ端を支持材として用い、この支持材の上に八ニカム成形体を載置した状態で、八ニカム成形体を 450 で 5 時間加熱することにより、有機分が除去された脱脂体を得た。さらに、脱脂体が支持材に載置されたままの状態、アルゴン雰囲気下 2000 で 4.5 時間保持して八ニカム焼成体を得た。次に、八ニカム焼成体を窒素分圧 10 k P a の窒素雰囲気下 800 で 4.5 時間保持して窒化工程を行うことにより、縦 34.4 mm × 横 34.3 mm × 長さ 80 mm で貫通孔が 46.5 個 /  $\text{cm}^2$  (300 c p s i)、隔壁の厚さが 0.254 mm の炭化ケイ素を主成分とする八ニカム構造体を作製した。この八ニカム構造体の平均気孔径は 20  $\mu\text{m}$ 、気孔率は 60% であった。この八ニカム構造体を、無機接着材で接着し、外周加工を施すことで、直径が 117 mm、長さが 80 mm の円柱状の八ニカム構造体を作製した。

40

50

## 【 0 0 5 9 】

次に、 $\gamma$ -アルミナ粒子にパラジウムを担持した粒子とCZ複合酸化物にロジウムを担持した粒子を1：2で混合して、上記円柱状のハニカム構造体にウォッシュコートして、ハニカムフィルタを作製した。この時の触媒の担持量は、パラジウムとロジウムの合計でハニカムフィルタの見掛けの体積当たり0.14 g/Lとした。

## 【 0 0 6 0 】

(評価試験)

実施例及び比較例のハニカムフィルタについて、以下の方法により、気孔径分布、暖機性能及び圧力損失を測定した。

## 【 0 0 6 1 】

(気孔径分布測定)

実施例1及び比較例1のハニカムフィルタの壁部の気孔径分布を測定した。壁部の気孔径分布は、水銀圧入法にて接触角を130°、表面張力を485 mN/mの条件で測定し、気孔径及び10 g微分細孔容積をそれぞれ横軸及び縦軸にして表した。

## 【 0 0 6 2 】

図3、4に、実施例1及び比較例1の気孔径分布を示す。

図3に示すとおり、実施例1では、気孔径0.01 μm以上1 μm未満の範囲に1つのピークが確認されるとともに、気孔径1 μm以上50 μm以下の範囲に1つのピークが確認された。これに対し、図4に示すとおり、比較例1では、気孔径0.01 μm以上1 μm未満の範囲に1つのピークが確認できるものの、気孔径1 μm以上50 μm以下の範囲にピークは確認されなかった。

## 【 0 0 6 3 】

(暖機性能測定)

V型6気筒3.5 Lエンジンの排気管に、各実施例及び比較例のハニカムフィルタが気密状態で配置された金属管を接続し、ストイキエンジン始動からHC濃度( (HCの流入量 - HCの流出量) / (HCの流入量) × 100 )が50%以下となる時間を測定し、暖機性能を評価した。

## 【 0 0 6 4 】

(圧力損失測定)

図5に示したような圧力損失測定装置20を用いて圧力損失を測定した。

図5は、圧力損失測定方法を模式的に示す断面図である。まず、ハニカムフィルタ10を金属管21の中に気密状態に配置する。この金属管21に、送風機22に接続された金属管23を接続する。そして、送風機22から流速が10 m/sの空気をハニカムフィルタ10に流通させ、ハニカムフィルタ10の前後における差圧(圧力損失)を圧力計24で測定した。暖機性能測定と圧力損失測定の結果を表1に示す。

## 【 0 0 6 5 】

## 【表1】

	HCの浄化率50% 到達時間 (s)	圧力損失 (kPa)
実施例1	12	14.8
比較例1	20	52.9
比較例2	25	12.5

表1に示すとおり、実施例1のハニカムフィルタは、比較例1、2のハニカムフィルタと比較して、HCの浄化率50%到達時間が短く、暖機性能に優れることが確認された。また、実施例1のハニカムフィルタは、比較例1のハニカムフィルタよりも圧力損失が低くなっており、微粒子を捕集するフィルタとして機能することが確認された。

10

20

30

40

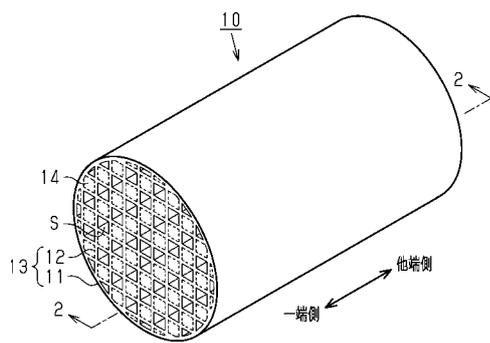
50

【符号の説明】

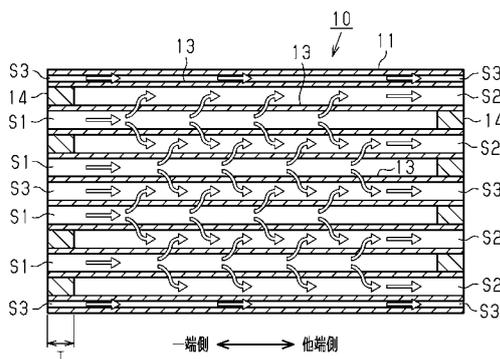
【0066】

10 ... ハニカムフィルタ、11 ... 周壁、12 ... 区画壁、13 ... 壁部、14 ... 封止部、S ... セル。

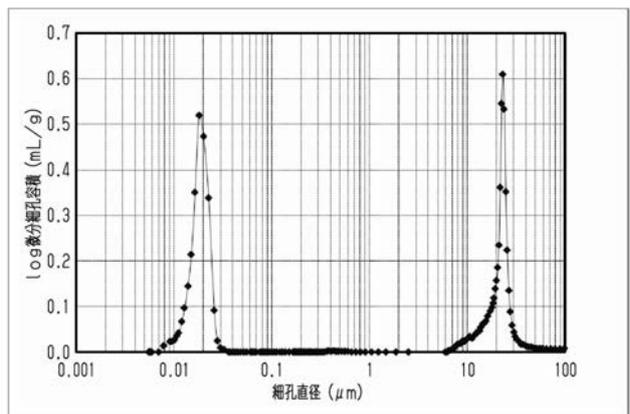
【図1】



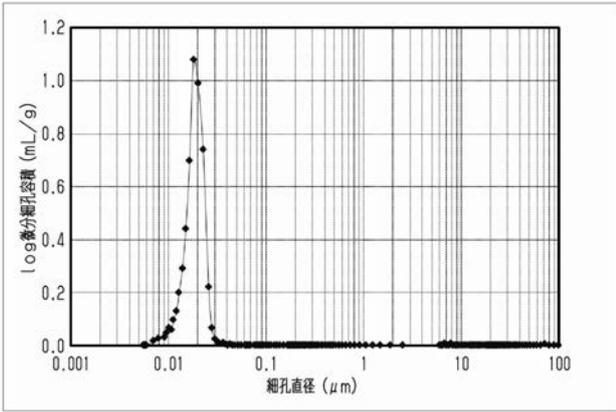
【図2】



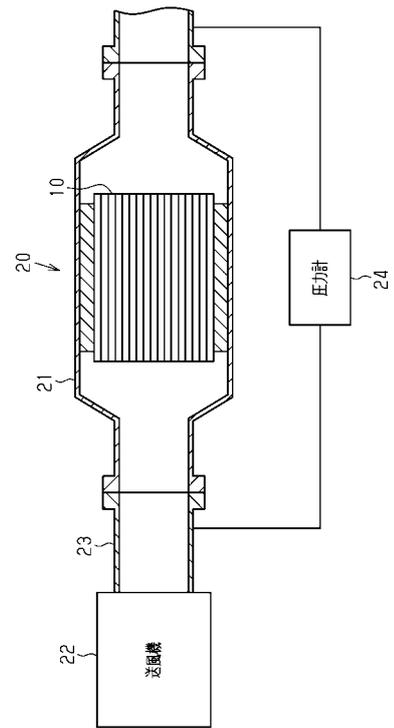
【図3】



【 図 4 】



【 図 5 】



---

 フロントページの続き

(51)Int.Cl.	F I	テーマコード(参考)
<b>B 0 1 D 53/94 (2006.01)</b>	B 0 1 D 53/86	2 4 1
	B 0 1 D 53/86	2 8 0
	B 0 1 D 53/94	2 4 1
	B 0 1 D 53/94	2 8 0

Fターム(参考) 4D148 AA14 AA18 AB01 BA03X BA08X BA19X BA31X BA33X BA41X BA42X  
 BB02 BB14 BB17 CA01  
 4G169 AA01 AA03 AA08 BA01A BA01B BB06A BB06B BC43A BC43B BC51A  
 BC51B BC69A BC71B BC72B CA02 CA03 CA15 CA18 EA27 EB07  
 EB12Y EB15Y EB18Y EC16X EC16Y EC17X EC17Y EC20 FA03 FB14  
 FB30 FB67 FC05