

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5208897号
(P5208897)

(45) 発行日 平成25年6月12日(2013.6.12)

(24) 登録日 平成25年3月1日(2013.3.1)

(51) Int. Cl.	F I	
B O 1 J 23/656 (2006.01)	B O 1 J 23/64	1 O 4 A
B O 1 J 23/58 (2006.01)	B O 1 J 23/58	Z A B A
B O 1 J 35/04 (2006.01)	B O 1 J 35/04	3 O 1 E
B O 1 J 37/02 (2006.01)	B O 1 J 37/02	3 O 1 C
B O 1 J 37/08 (2006.01)	B O 1 J 37/08	

請求項の数 6 (全 28 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2009-224033 (P2009-224033)	(73) 特許権者	000004064
(22) 出願日	平成21年9月29日 (2009.9.29)		日本碍子株式会社
(65) 公開番号	特開2010-110750 (P2010-110750A)		愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号
(43) 公開日	平成22年5月20日 (2010.5.20)	(74) 代理人	100088616
審査請求日	平成23年5月20日 (2011.5.20)		弁理士 渡邊 一平
(31) 優先権主張番号	特願2008-262371 (P2008-262371)	(74) 代理人	100089347
(32) 優先日	平成20年10月9日 (2008.10.9)		弁理士 木川 幸治
(33) 優先権主張国	日本国(JP)	(74) 代理人	100135987
			弁理士 菅野 重慶
		(74) 代理人	100154379
			弁理士 佐藤 博幸
		(74) 代理人	100154829
			弁理士 小池 成

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ハニカムフィルタ

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

多数の細孔を有する多孔質のセラミックからなる隔壁によって区画された、排ガスの流路となる複数のセルを備えるハニカム構造の基材からなる触媒担持フィルタであって、

前記複数のセルの一方の開口端部と他方の開口端部には互い違いに目封じされてなる目封止部が形成されてなり、

排ガス流入側の前記隔壁上には、隔壁の平均細孔径より小さい平均細孔径のPM捕集層が形成され、

前記PM捕集層の表面を含む一部の領域に触媒をコートさせず、前記隔壁に触媒をコートさせている触媒担持フィルタ。

【請求項2】

前記触媒をコートさせない前記PM捕集層の表面を含む一部の領域は、PM捕集層の表面から厚み方向にPM捕集層の厚みの30%以上である請求項1に記載の触媒担持フィルタ。

【請求項3】

前記PM捕集層にコートされている触媒密度は、前記隔壁にコートされている触媒密度の150%以下である請求項1又は2に記載の触媒担持フィルタ。

【請求項4】

前記隔壁にコートされている触媒はNOx除去触媒である請求項1～3のいずれか1項に記載の触媒担持フィルタ。

【請求項 5】

請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の触媒担持フィルタを製造する方法であって、前記ハニカム構造の基材が備える前記隔壁に触媒をコートした後に、前記基材に P M 捕集層を製膜する触媒担持フィルタの製造方法。

【請求項 6】

請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の触媒担持フィルタを製造する方法であって、前記ハニカム構造の基材に造孔材を添加した P M 捕集層を製膜し、前記 P M 捕集層の所望領域、かつ前記隔壁に、触媒をコートした後、さらに、触媒焼き付け時に前記造孔材を焼き飛ばして前記 P M 捕集層内に細孔を形成する触媒担持フィルタの製造方法。

【発明の詳細な説明】

10

【技術分野】

【0001】

本発明は、ディーゼルエンジン等の内燃機関、又は各種燃焼装置から排出される排ガス中に含まれるパティキュレート捕集し、或いは浄化するために使用される触媒担持フィルタに関する。

【背景技術】

【0002】

ディーゼルエンジン等の内燃機関、又は各種燃焼装置（以下、適宜「内燃機関等」という）から排出される排ガスにはスート（黒鉛）を主体とする粒子状物質（以下、適宜「パティキュレート・マター」、「パティキュレート」、或いは「P M」という）が多量に含まれている。このパティキュレートがそのまま大気中に放出されると環境汚染を引き起こすため、内燃機関等からの排ガス流路には、パティキュレートを捕集するためのフィルタが搭載されていることが一般的である。

20

【0003】

このような目的で使用されるフィルタとしては、例えば、多数の細孔を有する多孔質セラミックスからなる隔壁によって区画された、ガスの流路となる複数のセルを有するハニカム構造体からなり、複数のセルの一方の開口端部と他方の端部とが目封止部によって、互い違いに目封じされてなるハニカムフィルタが挙げられ、さらに、近年においては、パティキュレートの酸化（燃焼）を促進するための酸化触媒を備えたハニカムフィルタが使用されている（以下、適宜「触媒担持フィルタ」という）。

30

【0004】

たとえば、図 10、11 に示されるハニカムフィルタ 100 では、多数の細孔を有する多孔質セラミックスからなる隔壁 105 によって区画された、ガスの流路となる複数のセル 101 を有するハニカム構造体 100 からなり、複数のセル 101 の一方の開口端部 X と他方の端部 Y とが目封止部 107 によって、互い違いに目封じされている。さらに、隔壁 105 の入口側 111 に形成される細孔の開口部 109 には触媒 117 がコートされて、隔壁上に、ガス G_1 がその細孔の開口部 109 から流入し、隔壁の出口側 113 に形成される、細孔の開口部 115 を経て隣接するセルの流路に流出するように構成される。

【0005】

このように、従来のフィルタでは、排ガス流入セルから排ガスを流入させると、排ガスが隔壁を通過する際に排ガス中のパティキュレートが隔壁に捕集され、パティキュレートが除去された浄化ガスが流出セルから流出することになる。加えて、ハニカムフィルタの隔壁の表面及び隔壁に存在する細孔の内部表面に担持された酸化触媒により、パティキュレートの酸化（燃焼）が、促進されることによって、排ガス中のパティキュレートを減少させることができ、排ガスを効果的に浄化せんとする。

40

【0006】

ところで、このような排ガス中に含まれるパティキュレートを確実に捕集し得るような平均細孔径からなる捕集層を有する多孔質セラミックから構成された触媒担持フィルタにおいては、隔壁の入口側に、隔壁の出口側よりも細孔径の小さい層を形成し、その細孔径の小さい層に、更に触媒がコートされている。しかし、隔壁上に形成された層に触媒がコ

50

ートされていると、その触媒層は、隔壁よりも細孔径が小さいが故に、触媒コート後の透過性が低くなってしまふ。特に、隔壁内に排ガスが高流入で流れ込むと、隔壁の初期圧損が高くなってしまい、圧損のばらつきが大きくなってしまふため、問題があった。

【0007】

すなわち、従来のDPFでは、前述のように、入口層は平均細孔径が小さい上に、隔壁の入口層内に触媒が層状にコートされている触媒層からなる場合には、スートが堆積する前の圧損上昇を抑制しながら、高いスート燃焼速度を得難いものとなっていた。換言すれば、触媒そのものは透過抵抗が高い、つまり、透過性が低いため、触媒層内への透過抵抗が高くなり、圧損が高くなる虞がある。このように、隔壁よりも細孔径が小さくなってしまふ触媒層では、通常走行モードでなく、高負荷、高速走行でエンジンを回転させた際に

10

【0008】

そこで、このような問題に対応するべく、さまざまな運転条件にて触媒付きDPFの性能評価を行ったところ、スート燃焼への触媒の効果は、スートと触媒との直接接触により触媒がスート燃焼の活性化エネルギーを下げて再生速度が向上するのではなく、触媒により生成されたNO₂の影響により触媒をコートすると低温での燃焼性が改善されることが分かった。すなわち、PMは必ずしも触媒と接触していなくても触媒の効果を利用して低温で燃焼できる事がわかった。

【0009】

ここで、前述のような問題に対して、次の特許文献1、2がある。

20

【0010】

特許文献1では、「流体及び流体内の成分の触媒反応によって出現する粒状物を、流体がフィルタを通過する際に濾過する」ことを目的に、隔壁の入口側に、隔壁よりも細孔径の小さい層(膜)を形成し、且つ、それらに触媒がコートされている、触媒濾過デバイスが開示されている。しかし、同文献1の「小さい層」では、細孔径が小さいが故に、スートが前述の「小さい層」内にほとんど侵入しない。そのため、スートと触媒との接触が十分に得られず、その結果、十分なスート再生効率も得られない。

【0011】

また、特許文献2では、隔壁上に形成された層に触媒がコートされていると、その層は、隔壁よりも細孔径が小さいため、触媒コート後の透過性が低くなってしまい、特に高流量での初期圧損が高くなる。更に、圧損のばらつきが大きくなってしまい、高負荷、高速走行でエンジンを回転させた際に生じ得る排ガスの浄化処理の対応が十分でなく、また、再生効率を低減させるものである。

30

【0012】

以上のように特許文献1、2のいずれにおいても十分な対応はなされておらず、未だ解決に至っておらず、更なる改良が求められている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0013】

【特許文献1】特表平07-505083号公報

40

【特許文献2】米国特許第5,221,484号明細書

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0014】

本発明は、上述のような従来技術の問題点に鑑みてなされたものであり、その目的とするところは、隔壁上には、隔壁の平均細孔径より小さい平均細孔径のPM捕集層が形成され、PM捕集層の表面を含む一部の領域に触媒をコートさせず、隔壁に触媒をコートさせることによって、圧損上昇の抑制効果を得ながら、高いスートの燃焼速度を得ることができ、また、再生効率を向上させるハニカムフィルタを提供するところにある。さらに、高負荷、高速走行でエンジンを回転させた際に生じ得る排ガスの浄化処理は対応でき、再生

50

効率を向上させるものである。とりわけ、 NO_2 バックディヒュージョンを生じさせることにより、PMを低温にて燃焼させることができる。

【0015】

さらに、隔壁に NO_x 除去触媒がコートされることによって、PMがPM捕集層によって捕集されることと相俟って、 NO_x 浄化効率が上昇し、AshやSulfur成分が NO_x 触媒にいかないため、 NO_x 触媒の劣化を抑制できる。

【課題を解決するための手段】

【0016】

本発明により、以下の触媒担持フィルタが提供される。

【0017】

[1] 多数の細孔を有する多孔質のセラミックからなる隔壁によって区画された、排ガスの流路となる複数のセルを備えるハニカム構造の基材からなる触媒担持フィルタであって、前記複数のセルの一方の開口端部と他方の開口端部には互い違いに目封じされてなる目封止部が形成されてなり、排ガス流入側の前記隔壁上には、隔壁の平均細孔径より小さい平均細孔径のPM捕集層が形成され、前記PM捕集層の表面を含む一部の領域に触媒をコートさせず、前記隔壁に触媒をコートさせている触媒担持フィルタ。

【0018】

[2] 前記触媒をコートさせない前記PM捕集層の表面を含む一部の領域は、PM捕集層の表面から厚み方向にPM捕集層の厚みの30%以上である[1]に記載の触媒担持フィルタ。

【0019】

[3] 前記PM捕集層にコートされている触媒密度は、前記隔壁にコートされている触媒密度の150%以下である[1]又は[2]に記載の触媒担持フィルタ。

【0020】

[4] 前記隔壁にコートされている触媒は NO_x 除去触媒である[1]～[3]のいずれかに記載の触媒担持フィルタ。

【0021】

[5] [1]～[4]のいずれかに記載の触媒担持フィルタを製造する方法であって、前記ハニカム構造の基材が備える前記隔壁に触媒をコートした後に、前記基材にPM捕集層を製膜する触媒担持フィルタの製造方法。

【0022】

[6] [1]～[4]のいずれかに記載の触媒担持フィルタを製造する方法であって、前記ハニカム構造の基材に造孔材を添加したPM捕集層を製膜し、前記PM捕集層の所望領域、かつ前記隔壁に、触媒をコートした後、さらに、触媒焼き付け時に前記造孔材を焼き飛ばして前記PM捕集層内に細孔を形成する触媒担持フィルタの製造方法。

【発明の効果】

【0023】

本発明によれば、隔壁上には、隔壁の平均細孔径より小さい平均細孔径のPM捕集層が形成され、PM捕集層の表面を含む一部の領域に触媒をコートさせず、隔壁に触媒をコートさせることによって、圧損上昇の抑制効果を得ながら、高いスートの燃焼速度を得ることができ、また、再生効率を向上させるハニカムフィルタを提供できるという優れた効果を奏する。さらに、高負荷、高速走行でエンジンを回転させた際に生じ得る排ガスの浄化処理は対応でき、再生効率を向上させるものである。また、触媒の耐久性向上を実現しながら、触媒による浄化処理機能を高めることができる。とりわけ、 NO_2 バックディヒュージョンを生じさせることにより、PMを低温にて燃焼させることができる。

【0024】

さらに、隔壁に NO_x 除去触媒がコートされることによって、PMがPM捕集層によって捕集されることと相俟って、 NO_x 浄化効率が上昇し、AshやSulfur成分が NO_x 触媒にいかないため、 NO_x 触媒の劣化を抑制できる。

【図面の簡単な説明】

10

20

30

40

50

【 0 0 2 5 】

【図 1】本発明の一実施形態が適用されるセラミックフィルタを示した模式図であって、セラミックフィルタの斜視図である。

【図 2】図 1 のセラミックフィルタを示した模式図であって、セラミックフィルタの平面図である。

【図 3】図 1 のセラミックフィルタの断面図であって、模式的に示した図である。

【図 4】本実施形態における触媒担持フィルタの隔壁の一部を模式的に示すとともに、一部断面した断面図である。

【図 5】本実施形態における触媒担持フィルタの隔壁の一部を模式的に示すとともに、一部断面した断面図である。

【図 6】本実施形態における触媒担持フィルタの別の実施形態であって、隔壁の一部を模式的に示すとともに、一部拡大して断面した拡大断面図である。

【図 7】本実施形態における触媒担持フィルタの別の実施形態であって、隔壁の一部を模式的に示すとともに、一部拡大して断面した拡大断面図である。

【図 8】本発明の別の実施形態が適用されるセラミックフィルタを示した模式図であって、セラミックフィルタの斜視図である。

【図 9】パーミアビリティの測定に用いる試験片について説明する模式図である。

【図 10】従来のセラミックフィルタを示した模式図であって、セラミックフィルタの断面図である。

【図 11】図 10 の一部拡大図であって、その断面を模式的に示した図である。

【発明を実施するための形態】

【 0 0 2 6 】

以下、本発明のセラミックフィルタを実施するための形態について具体的に説明する。但し、本発明はその発明特定事項を備えるセラミックフィルタを広く包含するものであり、以下の実施形態に限定されるものではない。

【 0 0 2 7 】

[1] 本発明の触媒担持フィルタ：

本発明の触媒担持フィルタ 1 は、図 1 ~ 5 に示されるように、多数の細孔を有する多孔質のセラミックからなる隔壁 4 によって区画された、排ガスの流路となる複数のセル 3 を備えるハニカム構造の基材からなる触媒担持フィルタ 1 であって、前記複数のセル 3 の一方の開口端部 11 a と他方の開口端部 11 b には互い違いに目封じされてなる目封止部 13 が形成されてなり、前記隔壁 4 上には、隔壁の平均細孔径より小さい平均細孔径の PM 捕集層 20 が形成され、前記 PM 捕集層の表面を含む一部の領域に触媒をコートせず、前記隔壁 4 に触媒 15 をコートさせている触媒担持フィルタ 1 として構成されている。

【 0 0 2 8 】

[1 - 1] PM 捕集層：

本実施形態の触媒担持フィルタでは、多数の細孔を有する多孔質のセラミックからなる隔壁上に、隔壁の平均細孔径より小さい平均細孔径の PM 捕集層が入口層として形成されている。すなわち、PM 捕集層として、隔壁の平均細孔径より小さい平均細孔径の層を隔壁上に形成することにより、この PM 捕集層で排ガスのスート（黒鉛）を主体とする粒子状物質（PM）を捕集し、スートの細孔内部への通過を阻止する役割を果たさせている。換言すれば、この PM 捕集層に、スートの細孔内部への通過を阻止する役割を果たしているのは、細孔内部へスートが通過すると、細孔内にスートが堆積し、その堆積時に圧損するおそれが上昇するため、その圧損の上昇を抑制しながら、高いスートの燃焼速度を得るためである。

【 0 0 2 9 】

さらに、触媒そのものは透過抵抗が高い、つまり、透過性が低いいため、その触媒自体を、PM 捕集層全体に担持させた触媒層として形成すると、隔壁よりも細孔径が小さくなってしまふ。そのため、触媒層内への透過抵抗が高くなり、圧損が高くなる虞がある。すなわち、隔壁よりも細孔径が小さくなってしまふ触媒層では、通常走行モードでなく、高負

10

20

30

40

50

荷、高速走行でエンジンを回転させた際に生じ得る排ガスの浄化処理は対応し難く、更に、再生効率を低減させるものであった。その結果、従来の触媒担持フィルタでは、通常走行モードでない高負荷、高速走行で、エンジンを回転させた際に生じ得る排ガスを十分に浄化処理し難く、また、再生効率も低減していた。しかし、本実施形態のように、PM捕集層を隔壁上に形成し、隔壁に触媒をコートさせることによって、高負荷、高速走行でエンジンを回転させても、圧損を低減させながらPM捕集層でスート及びAshを確実に捕集することができる。更に、このPM捕集層でスート及びAshが捕集されるため、隔壁に担持した触媒の耐久性の向上を実現でき、低温での燃焼性を改善できる。

【0030】

他方、PM捕集層に触媒をコートさせないと、PM捕集層では、スートと触媒とが直接接触しなくなるが、しかし、本実施形態では、触媒におけるスート燃焼のメカニズムは、触媒により生成されたNO₂がスート燃焼の活性化エネルギーを下げて再生速度を向上させるものであるから、後述の隔壁にコートされる触媒によって、浄化処理が確実に促進する。すなわち、PMは必ずしも触媒と接触していなくてもNO₂バックディヒュージョンを生じさせることによって、触媒の効果を利用して低温で燃焼できる。

【0031】

換言すれば、触媒のスート燃焼のメカニズムとして、スートと触媒との直接接触により触媒がスート燃焼の活性化エネルギーを下げて、再生速度を向上させるものではなく、触媒により生成されたNO₂の影響により触媒をコートすると低温での燃焼性が改善されることが分かった。したがって、前述のように構成することにより、PMは必ずしも触媒と接触していなくても触媒の効果を利用して低温で燃焼させる事ができるため、圧損を低減させながら、高いスートの燃焼速度を得ることができる。

【0032】

ここで、「NO₂バックディヒュージョン」とは、PM捕集層より隔壁に流入してくるNOが、八二カム構造の基材(隔壁)にコートされた触媒と接触することにより、NO₂に変化し、この変化に伴い、PM捕集層から隔壁にかけてNO₂の濃度勾配が起こり、NOとNO₂の平衡反応によりNO₂が、PM捕集層へ(つまりスートがある層へ)流れていき、そのNO₂によりスートが再生される現象をいう。

【0033】

PM捕集層としては、具体的には、図4、5に示されるように、セル3の有する隔壁4におけるガスの流入路の入口及びその近傍領域に形成されるものを例示できる(図3、4の符号20参照)。

【0034】

なお、PM捕集層が、「隔壁上に」形成されるとは、ガスの流入側に形成される隔壁上に形成されることをいう。すなわち、八二カム構造の基材に備えられるガス流入側の隔壁であって、その隔壁上にスートの侵入を防ぐために、隔壁の平均細孔径より小さい平均細孔径を有するPM捕集層としての領域が形成されることをいう。換言すれば、このPM捕集層が、ガスの流入側となる入口として形成されていることを意味する。具体的には、図4、5に示されるように、セル3が有する隔壁4上に、PM捕集層20が、ガスの流入路の入口として形成されている。なお、「ガスの流出側となる出口層」とは、八二カム構造の基材に備えられるガス流出側の隔壁であって、セルのガス流出側及びその近傍の隔壁に形成される領域をいう。具体的には、図4、5に示されるように、セルの有する隔壁におけるガスの流出路(出口)およびその近傍の領域をいう。

【0035】

また、本明細書にいう「パーミアビリティー」とは、下記式(1)により算出される物性値をいい、所定のガスがその物(隔壁)を通過する際の通過抵抗を表す指標となる値である。ここで、下記式(1)中、Cはパーミアビリティー(m²)、Fはガス流量(cm³/s)、Tは試料厚み(cm)、Vはガス粘性(dynes・sec/cm²)、Dは試料直径(cm)、Pはガス圧力(PSI)をそれぞれ示す。また、下記式(1)中の数値は、13.839(PSI)=1(atm)であり、68947.6(dynes/c

10

20

30

40

50

$m^2) = 1 (PSI)$ である。

【0036】

【数1】

$$C = \frac{8FTV}{\pi D^2 (P^2 - 13.839^2) / 13.839 \times 68947.6} \times 10^{-4} \dots (1)$$

【0037】

パーミアビリティの測定手順としては、ハニカム構造体、ハニカム触媒体いずれの場合も、図9に示すように、隔壁1枚を、リブ残り高さHが0.2mm以下となるように切り出した角板、又は円板状の試験片95の隔壁4に室温空気を通過させ、その際の通過抵抗を測定し、式(1)により求める。この際、リブ残り97によりできるシールとの隙間から空気が漏れないように、グリス等の流動性シールを併用することが望ましい。また、空気流量範囲としては、計算上の隔壁通過流速が0.1cm/sec以上、1cm/sec以下となる範囲での計測結果を用いる。

10

【0038】

また、本明細書において、「平均細孔径」、「気孔率」というときには、水銀圧入法により測定した平均細孔径、気孔率を意味するものとする。ここで、PM捕集層が形成されているものを水銀圧入法にて細孔特性を計測する場合、PM捕集層の小細孔特性により、基材が備える隔壁の細孔分布よりも小さい領域において、細孔容積のピークが二山分布を示す場合には、小さい側の細孔分布のピークトップをPM捕集層の平均細孔径とする。また、PM捕集層が形成されているものを水銀圧入法にて計測しても二山分布を示さない場合には、樹脂埋め研磨品のSEM観察画像より二値化処理をして、PM捕集層の領域での内接円分布より平均細孔径を算出してもよい。また、PM捕集層の気孔率に関しては、樹脂埋め研磨面のSEM観察より二値化処理をして、PM捕集層の気孔率を計測してもよい。

20

【0039】

なお、本実施形態では、ガスの流入路の入口としてのPM捕集層、及びガスの流出側となる出口層の2層構造からなるものに限らず、隔壁内であって、PM捕集層と隔壁の出口層との間に、たとえば、平均細孔径の異なる中間層を設けて3層以上からなる構成にしてもよい。

30

【0040】

さらに、図4、5を参照しながら説明する。図4、5に示されるように、セル3のガス流入側にPM捕集層20が形成され(製膜され)ている。このPM捕集層20は、ガス流出側にある隔壁4及びその近傍の隔壁よりも平均細孔径が小さいため、スートの侵入を防ぐことができる。なお、図4は、本実施形態における触媒担持フィルタの長さ方向断面を示した断面図であり、図5は、本実施形態における触媒担持フィルタの隔壁の一部を模式的に示すとともに、一部断面した断面図である。

【0041】

また、本実施形態の触媒担持フィルタでは、PM捕集層の表面を含む一部の領域に触媒をコートさせず、隔壁に触媒をコートさせている。すなわち、PM捕集層の表面を含む一部の領域(PM捕集層の上流側のPMが堆積する領域)では触媒をコートさせずに、PM捕集層の表面を含む一部の領域を除く、残部の領域(PM捕集層のPMが堆積する領域を除く領域)では、触媒をコートさせることによって、PMが流入する領域での圧損を低減させることができる。換言すれば、PMが流入する際に生じ得る圧損は、PM捕集層の細孔を形成する、(PM捕集層の)細孔壁に、PMが流入する際に加わる応力というよりは、PMが堆積して、目詰まりした状態となった細孔内に、更なるPMが流入する際に加えられる応力であるといえる。PM捕集層は、PMを捕集するためにその細孔を小さく形成するものであるが、触媒を担持して必要以上に細孔径を小さくすると、少量のPMの堆積でも圧損を増加させることになる。そこで、PMが堆積する(PM捕集層の)領域に触媒

40

50

をコート（担持）せずに、PMが堆積しない（PM捕集層の）領域に触媒をコートさせることによって、PM堆積を低減させて圧損を低減させるものである。このように、PM捕集層の表面を含む一部の領域に触媒をコートさせず、隔壁に触媒をコートさせていることによって、圧損を防ぎながら、部分的にPM捕集層に、PMを捕集する役割（機能）と、触媒機能を担わせている。

【0042】

ここで、「PM捕集層の表面を含む一部の領域に触媒をコートさせず、」とは、前述のように、「PM捕集層の上流側であってPMが堆積する領域を除く、PM捕集層の残部の領域に触媒をコートさせている」と同義である。

【0043】

具体的には、図6、7に示されるように、セル3のガス流入側にPM捕集層20が形成され（製膜され）ている。このPM捕集層20は、ガス流出側にある隔壁4及びその近傍の隔壁よりも平均細孔径が小さいため、スートの侵入を防ぐことができる。さらに、PM捕集層の表面を含む一部の領域に触媒をコートさせず、すなわち、PM捕集層20の上流側であってPMが堆積する領域を除く、PM捕集層の残部の領域Zに触媒をコートさせていることである。なお、図6は、本実施形態における触媒担持フィルタの長さ方向断面を示した断面図であり、図7は、本実施形態における触媒担持フィルタの隔壁の一部を模式的に示すとともに、一部断面した断面図である。このように構成されることにより、PM捕集層の細孔上部（排ガスの入口側）でPMを捕集し、PM捕集層の細孔下部（PM捕集層の上流側であってPMが堆積する領域を除く、PM捕集層の残部の領域）で、細孔に担持してある触媒によって、スートの燃焼機能を高めることができる。

【0044】

ここで、PM捕集層の上流側であってPMが堆積する領域を除く、PM捕集層の残部の領域に触媒をコートさせると、スートと触媒とが直接接触しなくなるが、しかし、本実施形態では、触媒におけるスート燃焼のメカニズムは、触媒により生成されたNO₂がスート燃焼の活性化エネルギーを下げ、再生速度が向上するものである。換言すれば、スートと触媒との直接接触により触媒がスート燃焼の活性化エネルギーを下げ、再生速度が向上するのではない。したがって、PMは必ずしも触媒と接触していなくても触媒の効果を利用して低温で燃焼させる事ができるため、圧損を低減させながら、高いスートの燃焼速度を得ることができる。

【0045】

なお、後述の隔壁に触媒をコートすることと相俟って、PM捕集層の上流側であってPMが堆積する領域を除く、PM捕集層の残部の領域に触媒をコートさせることにより、PM捕集層で確実にPMを捕集するとともに、PM捕集層の、PMが堆積する領域を除くPM捕集層の残部の領域で、確実にスートを浄化処理できる。

【0046】

ここで、「PM捕集層の上流側」とは、PM捕集層の排ガスが流入する側をいい、隔壁側の近傍領域、或いは、PM捕集層に流入した排ガスが、隔壁側に流出する流出領域を除く趣旨である。PM捕集層の上流側であって「PMが堆積する領域」とは、PM捕集層の上流側であって、PMが捕集されPMがPM捕集層の細孔内に積み重なる領域をいう。また、PM捕集層の上流側であってPMが堆積する領域を除く、「PM捕集層の残部の領域」とは、前述の「PM捕集層の上流側であってPMが堆積する領域を」除いたPM捕集層の領域をいう。

【0047】

さらに、触媒をコートさせないPM捕集層の表面を含む一部の領域は、PM捕集層の表面から厚み方向にPM捕集層の厚みの30%以上であることが好ましい。触媒をコートさせないPM捕集層の表面を含む一部の領域（上流側の領域）が、PM捕集層の表面から厚み方向にPM捕集層の厚みの30%以上であれば、触媒がコートされているPM捕集層の表面を含む一部の領域を除いた、残りの領域（上流側の残部の領域）にPMが堆積しないため圧損の急上昇が見られなくなるからである。すなわち、PMが堆積し得る領域

10

20

30

40

50

に触媒がコートされていると、触媒により細孔内流路が小さくなる部分が発生し、その部分にPMが堆積すると圧損の急上昇が生じ易くなる。しかし、この圧損を急上昇させるようなPMが堆積し得る領域は、PM捕集層の表面から厚み方向にPM捕集層の厚みの30%に満たないため、少なくとも30%の領域に触媒をコートさせないことが好ましい。換言すれば、「30%以上」触媒をコートさせないPM捕集層の表面を含む一部の領域（上流側の領域）が設けられていれば、圧損を急上昇させるようなPMが細孔内に堆積しないため、触媒がコートされていても圧損の上昇を制御できる。より好ましいのは、触媒をコートさせないPM捕集層の表面を含む一部の領域が50%以上、更に好ましくは80%以上である。すなわち、PMの大半は入口側から（PM捕集層の表面から厚み方向に向けて）30%より小さい部分に堆積するものの、非常にごくわずかではあるが、それよりも深層部分にもPMが堆積することが起こり得る。よって、50%以上、80%以上の部分に触媒がコートされていないと、ごくわずかな圧損上昇をも抑制する事ができる。このようにPM捕集層のPM捕集機能と、PM捕集層に担持される触媒の浄化処理機能と、隔壁に担持される触媒の浄化処理機能との夫々を相乗効果的に引き出すことが可能となり、さらに、圧損を低減させながら再生処理を向上させる効果を、より奏することができる。

10

【0048】

ここで、「触媒をコートさせないPM捕集層の上流側の領域は、30%以上」とは、「触媒をコートさせないPM捕集層の排ガスが流入する側であって、PM捕集層全体に対する、その上流側の領域の割合が30%以上」という意味である。同様に、「触媒をコートさせないPM捕集層の上流側の領域が50%以上（80%以上）」とは、「触媒をコートさせないPM捕集層の排ガスが流入する側であって、PM捕集層全体に対する、その上流側の領域の割合が50%以上（80%以上）」という意味である。

20

【0049】

また、PM捕集層にコートされている触媒密度は、隔壁にコートされている触媒密度の150%以下であることが好ましく、100%以下であることがより好ましい。このように構成することにより、PM捕集層に触媒をコートする場合には、PM捕集層内の細孔の流路を確実に確保できる。すなわち、PM捕集層に触媒を担持すると、PM捕集層内の細孔の流路は閉塞しやすくなり、また閉塞しなくても、未燃ガスとの通過がしづらくなるため、隔壁にコートした触媒の浄化処理が促進しづらくなる。また、触媒担持量が、触媒担持フィルタ全体として増加し、コスト負担を増大させる。さらに、圧損を増加させやすくなる。したがって、前述のように、PM捕集層にコートされている触媒密度を、隔壁よりも少なくすることにより、圧損を低減させながら、触媒の浄化処理を高めるとともに、再生効率を向上させることができる。

30

【0050】

ここで、触媒密度を測定する方法としては、以下のように求めることができる。たとえば、PM捕集層が形成された試料に、商品名「スペシフィックスエポキシ系樹脂」（ストルアス社製）と商品名「スペシフィックス-20硬化剤」（ストルアス社製）を混ぜて硬化させて調製した樹脂を埋めて得られる測定片を、走査型電子顕微鏡（商品名「S-3200N」、日立社製）を使用し、エネルギー分散型蛍光X線（商品名「EMAX-5770W」、堀場製作所社製）を用いて、アルミナや貴金属などの触媒材料の反射強度を測定し、さらに、基材とPM捕集層との反射強度（PM捕集層の反射強度/隔壁の反射強度）を触媒密度比として評価した。

40

【0051】

なお、PM捕集層及び隔壁にコートする触媒量をそれぞれ増やして、触媒担持フィルタ全体の触媒担持トータル量を大きくし過ぎると、再生時にクラックなどが発生しやすくなるため、触媒量の総量を調整することが好ましい。

【0052】

[1-1-1] 触媒：

前述のPM捕集層の所望領域にコートする触媒としては、酸化触媒等が挙げられる。ただし、このようなものに限定されず、本願の効果を奏することができるものであって、公

50

知のものであれば、本実施形態に適用できる。

【0053】

[1-1-1-1]酸化触媒：

酸化触媒としては、白金(Pt)、パラジウム(Pd)、ロジウム(Rh)等の貴金属が好適に用いられる。

【0054】

また、本発明の触媒担持フィルタにおいては、他の触媒や浄化材が担持されていてもよい。例えば、アルカリ金属(Li、Na、K、Cs等)やアルカリ土類金属(Ca、Ba、Sr等)からなるNO_x吸蔵触媒、三元触媒、セリウム(Ce)及び/又はジルコニウム(Zr)の酸化物に代表される助触媒、HC(Hydro Carbon)吸着材等が担持されていてもよい。

10

【0055】

たとえば、触媒にはCeとそれ以外の少なくとも1種の希土類金属、アルカリ土類金属、または遷移金属を含んでもよい。

【0056】

ここで、希土類金属としては、たとえば、Sm, Gd, Nd, Y, La, Pr等から選択することができる。

【0057】

また、触媒に含まれるアルカリ土類金属としては、たとえば、Mg, Ca, Sr, Ba等から選択することができる。

20

【0058】

また、触媒に含まれる遷移金属としては、たとえば、Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Sc, Ti, V, Cr等から選択することができる。

【0059】

また、酸化触媒、NO_x吸蔵触媒等の触媒成分の担持方法は特に限定されないが、例えば、ハニカム構造体の隔壁に対して、触媒成分を含む触媒液をウォッシュコートした後、高温で熱処理して焼き付ける方法等が挙げられる。また、例えば、ディッピング法等の従来公知のセラミック膜形成方法を利用して、セラミックスラリーをハニカム構造の基材の隔壁の入口層に付着させ、乾燥、焼成する方法等により、薄膜状の触媒層を形成すればよい。この際、触媒層の平均細孔径はセラミックスラリー中の骨材粒子の粒度や配合比等、気孔率はセラミックスラリー中の骨材粒子の粒度や造孔材の量等、コート層厚みはセラミックスラリーの濃度や膜形成に要する時間等を制御することにより所望の値に調整することができる。なお、上記微細コート層については、「少なくとも1層」とあるように、2層以上形成してもよい。

30

【0060】

なお、酸化触媒、NO_x吸蔵触媒等の触媒成分は、高分散状態で担持させるため、予めアルミナのような比表面積の大きな耐熱性無機酸化物に一旦担持させた後、ハニカム構造体の、PM捕集層、隔壁等に担持させてもよい。

【0061】

また、上記触媒は、例えば、吸引法等の従来公知の触媒担持方法を応用して、触媒スラリーを隔壁及び/又はPM捕集層の細孔内に担持させ、乾燥、焼成する方法等により形成してもよい。

40

【0062】

また、上記触媒は、例えば、吸引法等の従来公知の触媒担持方法を応用して、触媒スラリーを隔壁及び/又はPM捕集層の細孔内に担持させ、乾燥、焼成する方法等により、触媒を形成することができる。

【0063】

なお、「PM捕集層に触媒が担持される」とは、少なくともPM捕集層内に担持されることを意味する。また、PM捕集層内に担持されるものに加え、PM捕集層上に層状に担持されるものを含んでもよい。ただし、(隔壁及びPM捕集層内に触媒担持されるもので

50

あれば)、PM捕集層内にのみ担持され、PM捕集層上に層状に担持されるものは除かれることがより好ましい。このように形成されることにより、PM捕集層の表面を少なくとも露出させることができ、圧損をより低減できるからである。

【0064】

このPM捕集層の平均細孔径は、パーティキュレートを捕集するという目的を果たすために、適度な大きさに形成されることが好ましい。すなわち、隔壁の入口層の平均細孔径が小さ過ぎると、PM捕集層でAshが捕集される際に、AshがPM捕集層の細孔上部(Ashの流入側入口又は入口付近)で、いわば蓋となって目詰まりし易くなり、隔壁の出口層にガスの流入を遮るおそれがある。ガスの流入が遮られると、隔壁に担持された触媒の浄化処理を妨げることになり、触媒浄化性能を低減させることになるから、好ましくない。他方、PM捕集層の平均細孔径が大き過ぎると、触媒を所望領域に担持させづらくなり、或いは、仮に触媒を担持させて触媒層を所望領域に形成できても、PMを捕集しづらくなる。その結果、隔壁に向けて、いわば筒抜けとなって、ガス浄化を十分に出来なくなるおそれがある。したがって、触媒浄化性能を低減させることになるから、好ましくない。

10

【0065】

換言すれば、所望領域に触媒が適量に担持(コート)されることが好ましい。所望領域に触媒が適量に担持(コート)されることより、PMを十分に捕集でき、担持される触媒も十分に機能するからである。

【0066】

PM捕集層の平均細孔径としては、1~15 μm であることが好ましい。平均細孔径が1 μm 未満であると透過性が小さくなり細孔の透過抵抗が急上昇しやすくなるため好ましくなく、15 μm より大きいと捕集性能が低下し、PMエミッションが欧州規制のユーロ5規制値をオーバーし易くなり好ましくない。したがって、PM捕集層の平均細孔径を、前述の所望範囲内に調整することにより、本願の効果を奏することができる。

20

【0067】

また、PM捕集層の気孔率は40~90%であることが好ましく、より好ましいのは、気孔率が50~80%である。PM捕集層の気孔率が、40%未満であると、圧力損失が大きくなるという問題が生じるおそれがあり、90%を超えると、PM捕集層の強度が不足するために、触媒を担持しても触媒が剥離してしまうという問題が生じるおそれがあるため好ましくない。さらに、PM捕集層の気孔率が、上記範囲未満であると堆積するパーティキュレートの量が多いため、フィルタの再生作業が困難となるという問題があり、上記範囲を超えると、触媒担持フィルタを構成するハニカム構造体の強度が低下し、キャニングが困難となるという問題があるため好ましくない。

30

【0068】

なお、PM除去触媒層の気孔率は、隔壁を構成する多孔質セラミックの気孔率よりも5%以上大きく形成すると、PM除去触媒層における圧力損失(透過圧損)を小さくすることができるという利点があるため、好ましい。

【0069】

[1-2] PM捕集層と隔壁の触媒層との関係:

本実施形態では、隔壁に触媒をコートさせていることが望ましい。前述のPM捕集層と相俟って、本願の効果を奏することができるからである。隔壁にコートする触媒としては、酸化触媒等が挙げられる。ただし、このようなものに限定されず、本願の効果を奏することができるものであって、公知のものであれば、本実施形態に適用できる。

40

【0070】

なお、隔壁にコートする触媒としては、「[1-1-1-1]酸化触媒」と同様であるため、ここでは説明を省略し、「[1-1-1-1]酸化触媒」の説明を参照されたい。

【0071】

さらに、隔壁にコートされている触媒は、NO_x除去触媒であることが好ましい。隔壁にコートされている触媒が、NO_x除去触媒であると、前述のPM捕集層と相俟って、隔

50

壁圧損を低減させながら浄化効率を著しく向上させることができる。

【 0 0 7 2 】

ここで、 NO_x 触媒は、軽油に含まれる硫黄濃度により大きく依存されるところではあるが、一般的に、硫黄分が堆積するとその浄化効率が大きく低下するものである。そのような浄化効率の低下を防ぐには、1000～2000 km程度に1度、硫黄分を除去する必要があり、この硫黄分を除去するには、触媒温度を650～700程度に上昇させなければならない。しかし、そのような高温に触媒温度を上昇させると、 NO_x 触媒の劣化も加速することになる。ところで、硫黄分は軽油中に含まれ、ドライスト、サルファー分と共に、PMの中に含まれ、その堆積分布はPM堆積分布に依存するから、本実施形態のように、平均細孔径の小さい入口層であるPM捕集層にPMが捕捉され、 NO_x 浄化触媒がコートされた下流側の隔壁にPMが堆積しなければ、硫黄分も NO_x 触媒と接触せず、悪影響を及ぼさない。すなわち、浄化効率の低減を防ぐことができるのである。

10

【 0 0 7 3 】

具体的には、 NO_x 触媒は、隔壁表面に触媒金属と NO_x 吸蔵材(NO_x 吸蔵物質)を担持させて形成される。

【 0 0 7 4 】

また、触媒金属は、活性開始温度より高い温度域で酸化活性を持つ白金(Pt)やパラジウム(Pd)等で形成することができる。また、 NO_x 吸蔵材は、カリウム(K)、ナトリウム(Na)、リチウム(Li)、セシウム(Cs)等のアルカリ金属、バリウム(Ba)、カルシウム(Ca)等のアルカリ土類金属、ランタン(La)、イットリウム(Y)等の希土類等でのいずれか一つまたは組合せて形成することができ、ガス中の酸素濃度が高い時には NO_x を吸蔵し、ガス中の酸素濃度が低い時には NO_x を放出する。

20

【 0 0 7 5 】

また、この NO_x 吸蔵還元型触媒では、排気ガスがリーン状態(希薄燃焼)の高酸素濃度雰囲気下では、排気ガス中のNOは触媒金属の触媒作用により酸化されて NO_2 となり、 NO_3^- の形で触媒内に拡散し NO_x 吸蔵材に硝酸塩($\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$)の形で吸収される。つまり、炭酸バリウム(BaCO_3)から硝酸バリウム($\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$)に変化することで、選択的に NO_2 を吸蔵する。

【 0 0 7 6 】

さらに、排気ガスがリッチ状態になり酸素濃度が低下すると NO_3^- が NO_2 の形で NO_x 吸蔵材から放出される。つまり、硝酸バリウム($\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$)から炭酸バリウム(BaCO_3)に変化することで、 NO_2 を放出する。この放出された NO_2 は、排気ガス中に含まれている未燃HCやCOや H_2 等の還元剤により触媒金属の触媒作用を受けて、 N_2 に還元される。この還元作用により、大気中に NO_x が放出されるのを阻止するものである。

30

【 0 0 7 7 】

図6、7を参照しながら、PM捕集層と触媒層が協働して、スト及び、ガスの浄化処理が行われる様子を具体的に説明する。

【 0 0 7 8 】

図6、7に示されるように、セル3のガス流入側にはPM捕集層20が形成され、さらに、その下側には隔壁が形成され、その隔壁には触媒が担持された触媒層を形成している。PM捕集層20は、隔壁4よりも平均細孔径が小さく形成されている。加えて、このPM捕集層には、PM捕集層の上流側であってPMが堆積する領域を除く、PM捕集層の残部の領域に触媒をコートさせている。また、隔壁には、触媒が担持され触媒層が形成されている。このように構成されると、図6、7に示されるように、ガス G_1 はPM捕集層に流入し、そのPM捕集層、とりわけ、PMはPM捕集層の上流側の領域でPM捕集層全体の30%以上の領域で、PMが捕集される。さらに、そのPM捕集層の上流側であってPMが堆積する領域を除く、PM捕集層の残部の領域では触媒がコートされているが、ストと触媒とが直接接触しない。しかし、この領域で触媒により生成された NO_2 がスト燃焼の活性化エネルギーを下げ、再生速度が向上させることになる。すなわち、PMが触

40

50

媒と接触していなくても触媒の効果を利用して低温で燃焼させる事ができ、圧損を低減させながら、高いスートの燃焼速度を得ることができる。

【0079】

さらに、排ガスは、PM捕集層から隔壁内に流入すると、NO_x触媒などの触媒が隔壁にコートされていることにより、さらに、浄化処理を促進させて、再生効率を著しく向上させる。

【0080】

[1-3] ハニカム構造体：

本実施形態におけるハニカム構造の基材は、図1～5に示されるように、多数の細孔を有する多孔質のセラミックからなる隔壁4によって区画された、排ガスの流路となる複数のセル3を備えている。複数のセル3の一方の開口端部11aと他方の開口端部11bには互い違いに目封じされてなる目封止部13が形成されている。ただし、ハニカム構造の全体形状については特に限定されるものではなく、例えば、図1、2に示されるような円筒状の他、四角柱状、三角柱状等の形状を挙げることができる。

【0081】

また、ハニカム構造の基材が備えるセル形状（セルの形成方向に対して垂直な断面におけるセル形状）としては、例えば、図1に示されるような四角形セル、或いは六角形セル、三角形セル等の形状を挙げることができる。ただし、このような形状に限られるものではなく、公知のセルの形状を広く包含することができる。より好ましいセル形状としては、円形セル又は四角形以上の多角形セルを挙げることができる。このような円形セル又は四角形以上の多角形セルがより好ましいのは、セル断面において、コーナー部の触媒の厚付きを軽減し、触媒層の厚さを均一にできるからである。とりわけ、セル密度、開口率等を考慮すると、六角形セルが好適である。

【0082】

ハニカム構造の基材が備えるセル密度も特に制限はないが、本実施形態のような触媒担持フィルタとして用いる場合には、6～1500セル/平方インチ（0.9～233セル/cm²）の範囲であることが好ましい。また、隔壁の厚さは、20～2000μmの範囲であることが好ましい。

【0083】

更に、本実施形態のような触媒担持フィルタとして用いる場合には、ハニカム構造の基材の、複数のセルの一方の開口端部と他方の開口端部とを互い違いに目封じした構造とすることが望ましい。例えば、図3に示されるように、多数の細孔を有する多孔質セラミックからなる隔壁4によって区画された、ガスの流路となる複数のセル3を有するハニカム構造体1を、複数のセル3の一方の開口端部11aと他方の開口端部11bとを目封止部13によって互い違いに目封じした構造とする。このようなハニカム構造体1では、排ガス流入側端面Aに向かって開口する排ガス流入セル3から排ガスG1を流入させると、排ガスG1が隔壁4を通過する際に排ガスG1中のパーティキュレートが隔壁4に捕集され、パーティキュレートが除去された浄化ガスG2が、排ガス流出側端面Bに向かって開口する浄化ガス流出セル3から流出することになる。

【0084】

ハニカム構造の基材の材質は特に限定されないが、セラミックを好適に用いることができ、強度、耐熱性、耐食性等の観点から、コージェライト、炭化珪素、アルミナ、ムライト、又は窒化珪素のうちのいずれかであることが好ましい。

【0085】

また、上記のようなハニカム構造の基材は、例えば、セラミックからなる骨材粒子、水その他、所望により有機バインダ（ヒドロキシプロポキシルメチルセルロース、メチルセルロース等）、造孔材（グラファイト、澱粉、合成樹脂等）、界面活性剤（エチレングリコール、脂肪酸石鹸等）等を混合し、混練することによって坯土とし、その坯土を所望の形状に成形し、乾燥することによって成形体を得、その成形体を焼成することによって得ることができる。

【 0 0 8 6 】

八ニカム構造体の作製方法としては、たとえば次のような方法が一例として挙げられる。ただし、このような八ニカム構造体の作製方法に限らず、公知の八ニカム構造体の作製方法を用いることもできる。

【 0 0 8 7 】

八ニカム構造体が、例えば、図 8 に示されるような、複数本の八ニカムセグメント 6 2 からなる八ニカムセグメント接合体 6 3 であって、セグメント同士が接合材 6 4 で接合され、外周面を所望形状に切削加工されて成型される場合には、次の手順で行うとよい。

【 0 0 8 8 】

まず、八ニカムセグメントを作製する。この八ニカムセグメント原料として、たとえば、SiC 粉末及び金属 Si 粉末を 80 : 20 の質量割合で混合し、これにメチルセルロース及びヒドロキシプロポキシルメチルセルロース、界面活性剤及び水を添加して混練し、可塑性の坯土を得る。そして、所定の金型を用いて坯土を押出成形し、所望形状の八ニカムセグメント成形体を成形する。次いで、得られた八ニカムセグメント成形体をマイクロ波乾燥機で乾燥し、更に熱風乾燥機で完全に乾燥させた後、目封止をして焼成（仮焼き）する。

【 0 0 8 9 】

この仮焼きは、脱脂のためにおこなわれるものであって、たとえば、酸化雰囲気において 550 で、3 時間程度で行うものが挙げられるが、これに限られるものではなく、八ニカム成形体中の有機物（有機バインダ、分散剤、造孔材等）に応じて行われることが好ましい。一般に、有機バインダの燃焼温度は 100 ~ 300 程度、造孔材の燃焼温度は 200 ~ 800 程度であるので、仮焼温度は 200 ~ 1000 程度とすればよい。仮焼時間としては特に制限はないが、通常は、3 ~ 100 時間程度である。

【 0 0 9 0 】

さらに、焼成（本焼成）を行う。この「本焼成」とは、仮焼体中の成形原料を焼結させて緻密化し、所定の強度を確保するための操作を意味する。焼成条件（温度・時間）は、成形原料の種類により異なるため、その種類に応じて適当な条件を選択すればよい。たとえば、Ar 不活性雰囲気中で焼成する場合の焼成温度は一般的には、約 1400 ~ 1500 前後程度であるが、これに限られるものではない。

【 0 0 9 1 】

次に、入口層の隔壁の細孔に触媒をコートする。この触媒は、炭化珪素粉末を含有するスラリーを準備し、そのスラリー中に前述の八ニカムセグメントを浸漬した後に八ニカムセグメントを引き出した後、乾燥、焼成する方法等により触媒を形成する。スラリーに含有させる炭化珪素粉末の平均粒径は 0.3 ~ 5 μm、有機高分子材料等からなる分散媒中に分散させて、その粘度を 50,000 cP 程度に調整したものが好ましく、さらに、焼成温度は約 1400 ~ 1500 前後程度であることが好ましい。

【 0 0 9 2 】

前述のような工程を経て所望寸法の複数の八ニカムセグメント（焼結体）を得た後、その八ニカムセグメントの周面に、アルミノシリケートファイバ、コロイダルシリカ、ポリビニルアルコール、及び炭化珪素を混練してなる接合用スラリーを塗布し、互いに組み付けて圧着した後、加熱乾燥して、全体形状が四角柱状の八ニカムセグメント接合体を得る。そして、その八ニカムセグメント接合体を、円柱形状に研削加工した後、その周面を、八ニカムセグメント成形体と同材料からなる外周コート層（図 8 の符号 6 6 参照）で被覆し、乾燥により硬化させることにより、セグメント構造を有する円柱形状の八ニカム構造体を得ることができる。

【 0 0 9 3 】

目封止部の形成方法としては、目封止スラリーを、貯留容器に貯留しておく。そして、上記マスクを施した側の端部を、貯留容器中に浸漬して、マスクを施していないセルの開口部に目封止スラリーを充填して目封止部を形成する。他方の端部については、一方の端部において目封止されたセルについてマスクを施し、上記一方の端部に目封止部を形成し

10

20

30

40

50

たのと同様の方法で目封止部を形成する。これにより、上記一方の端部において目封止されていないセルについて、他方の端部において目封止され、他方の端部においても市松模様状にセルが交互に塞がれた構造となる。また、目封止は、八ニカム成形体を焼成して八ニカム焼成体を形成した後に、施してもよい。

【0094】

なお、目封止材としては、八ニカムセグメント原料と同様な材料を用いると、八ニカムセグメントとの焼成時の膨張率を同じにでき、耐久性の向上につながるため好ましい。

【0095】

また、例えば、コーゼライトを隔壁母材の材料とする場合には、コーゼライト化原料に、水等の分散媒、及び造孔材を加えて、更に、有機バインダ及び分散剤を加えて混練し、粘土状の坏土を形成する。コーゼライト化原料（成形原料）を混練して坏土を調製する手段は、特に制限はなく、例えば、ニーダー、真空土練機等を用いる方法を挙げることが出来る。コーゼライト原料を焼成する場合には、1410～1440 で焼成することが好ましく、3～10時間程度焼成することが好ましい。

【0096】

なお、成形方法としては、上述のように調製した坏土を、所望のセル形状、隔壁厚さ、セル密度を有する口金を用いて押出成形する方法等を好適に用いることができる。

【0097】

[2-1] 本実施形態の製造方法：

本発明の触媒担持フィルタの一実施形態の製造方法として、八ニカム構造の基材が備える前記隔壁に触媒をコートした後に、基材にPM捕集層を製膜して製造することも好ましい形態の一つである。成型しやすく、製品ばらつきの少ないものができるからである。

【0098】

具体的には、まず、前述のようにPM捕集層を形成する前の八ニカム構造体（接合、加工済み）を準備する。そして、担持させる触媒としてのスラリーを予め調製する。なお、この用意するスラリーとしては、例えば、触媒が、PM除去触媒であれば、酸化触媒のスラリーを、NO_x除去触媒であれば、触媒金属とNO_x吸蔵材とのスラリーを、予め調製する。

【0099】

次に、八ニカム構造体（接合、加工済み）を、120、2時間で乾燥させ、550、1時間で焼き付ける。さらに、PM除去触媒のスラリーに八ニカム構造体の入口端面の所定の高さまで浸漬させ、出口端面より、所定の吸引圧力と吸引流量に調整しながら所定の時間吸引し、八ニカム構造体の基材全体に触媒を担持する。

【0100】

さらに、基材に入口層を製膜する。そして、前述と同様に120、2時間で乾燥させ、550、1時間で焼き付ける。このようにすることによって、PM捕集層に触媒が担持されていない触媒担持フィルタを得ることができる。

【0101】

なお、これらの触媒の担持方法は、特に限定されず、公知の方法で担持することができる。例えば、ディッピング或いは吸引法等の方法等が挙げられる。

【0102】

また、触媒の組成としては、たとえば、アルミナ：白金：セリア系材料 = 7：1：2（質量比）であって、セリア系材料はCe：Zr：Pr：Y：Mn = 60：20：10：5：5（質量比）からなる触媒等が挙げられる。

【0103】

[2-2] 本実施形態の製造方法：

第2の発明の触媒担持フィルタの製造方法として、八ニカム構造の基材に造孔材を添加したPM捕集層を製膜し、PM捕集層の所望領域及び/又は隔壁に触媒をコートした後、さらに、触媒焼き付け時に造孔材を焼き飛ばしてPM捕集層内に細孔を形成して製造することが好ましい。造孔材が存在している状態で出口側から触媒をコートすると、PM捕集

10

20

30

40

50

層が多孔体になっていないため、触媒スラリーがPM捕集層内に侵入する事が実質的に出来ないため、必然的にPM捕集層に触媒がない状態となり、触媒コート時の圧力制御のばらつき等による触媒のPM捕集層内のPM堆積領域への侵入を確実に防ぐ事が出来るからである。なお、「触媒焼き付け」とは、触媒コート後に触媒スラリー内に含まれるバインダーを焼き飛ばし、触媒を基材上に付着・堆積させる工程を意味する。

【0104】

具体的には、まず、前述のようにPM捕集層を形成する前のハニカム構造体（接合、加工済み）を準備する。そして、そのハニカム構造体の基材に造孔材を添加した入口層であるPM捕集層を製膜し、担持させる触媒としてのスラリーを予め調製する。なお、この用意するスラリーとしては、例えば、触媒が、PM除去触媒であれば、酸化触媒のスラリーを、NO_x除去触媒であれば、触媒金属とNO_x吸蔵材とのスラリーを、予め調製する。

10

【0105】

次に、ハニカム構造体（接合、加工済み）を、120℃、2時間で乾燥させ、550℃、1時間で焼き付ける。さらに、PM除去触媒のスラリーにハニカム構造体の入口端面の所定の高さまで浸漬させ、出口端面より、所定の吸引圧力と吸引流量に調整しながら所定の時間吸引し、ハニカム構造体の基材全体に触媒を担持する。

【0106】

そして、前述と同様に120℃、2時間で乾燥させ、550℃、1時間で焼き付ける。このようにすることによって、PM捕集層の所望領域に触媒が担持されている触媒担持フィルタを得ることができる。

20

【0107】

なお、これらの触媒の担持方法は、特に限定されず、公知の方法で担持することができる。例えば、ディッピング或いは吸引法等の方法等が挙げられる。また、PM捕集層の所望領域、及びその所望領域に担持する触媒量は、前述の所望範囲、所望担持量になるよう、必要に応じて調整されることが好ましい。

【0108】

とりわけ、ディッピング方法を用いると、たとえば、PM捕集層と反対側にあつて、排ガスの出口となる隔壁側から触媒スラリーをディッピングした後、PM捕集層側から吸引圧力を調整しながら吸引すると、所望領域に触媒を所望担持量でコートさせやすいため好ましい。

30

【0109】

また、触媒の組成としては、たとえば、アルミナ：白金：セリア系材料 = 7：1：2（質量比）であつて、セリア系材料はCe：Zr：Pr：Y：Mn = 60：20：10：5：5（質量比）からなる触媒等が挙げられる。

【実施例】

【0110】

以下、本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。なお、以下の実施例および比較例における「部」および「%」は特に断りのない限り質量部および質量%を意味する。また、実施例における各種の評価、測定は、下記方法により実施した。

40

【0111】

[1]触媒量、分布測定方法：

触媒量、分布測定方法としては、前述した触媒密度を測定する方法と同様に行った。なお、DPF一体品の中で、サンプルの上流域、中流域、下流域の3箇所より測定用試料を切り出し、各領域にて測定、それらを平均してPM捕集層なし品での触媒材料の強度を測定した。基材隔壁については隔壁の厚さ方向にて触媒の分布は大きくは見られないため、隔壁厚さ方向に対する中央部分にて計測した。PM捕集層品に関しては、厚さ方向に対して意図的に触媒コート分布を形成している場合があるため、PM捕集層の基材隔壁との接触部分近傍部分にて計測した。

【0112】

50

[2 - 1] 実験 1 - 1 :

2.0 L のディーゼルエンジンに触媒コート D P F を搭載し、通常走行条件 (8 0 k m / h 走行模擬) での圧損性能を評価するため、4 g / L のスートを堆積させた状態で 2 0 0 0 r p m × 6 0 N m 一定にて D P F 前後の圧力損失を測定した。

【 0 1 1 3 】

[2 - 2] 実験 1 - 2 :

次に、高負荷・高速走行条件での圧損性能を評価するため、4 0 0 0 r p m × 2 5 0 N m にて D P F 前後の圧力損失を測定した。

【 0 1 1 4 】

[3] D P F :

(実施例 1)

触媒担持フィルタの基材となるハニカム構造体は、原料として、S i C 粉 8 0 質量 % 及び金属 S i 粉 2 0 質量 % の混合粉末を使用し、これにメチルセルロース及びヒドロキシプロポキシルメチルセルロース、界面活性剤及び水を添加して、可塑性の坏土を作製し得られた坏土を押出成形機にて押出成形し、所望寸法のハニカムセグメント形状を 4 本 × 4 本 = 計 1 6 本得た。次に、マイクロ波及び熱風で乾燥させた後、市松模様状を呈するように、セルの両端面を目封じして目封止をして、酸化雰囲気において 5 5 0 °C で 3 時間、脱脂のための仮焼をした。さらに、Ar 不活性雰囲気にて 1 7 0 0 °C の焼成温度にて 2 時間焼成して、S i C 結晶粒子を S i で結合させて複数のハニカムセグメント (焼結体) を得る。

【 0 1 1 5 】

次に、ハニカムセグメント (焼結体) の周面に、接合用スラリーを塗布し、互いに組み付けて圧着した後、加熱乾燥して、全体形状が四角柱状のハニカムセグメント接合体を得、そのハニカムセグメント接合体を、円柱形状に研削加工した後、その周面を、ハニカムセグメント成形体と同材料からなる外周コート層で被覆し、乾燥により硬化させて、サイズ：直径 1 4.4 × 長さ 1 5 2 m m 、気孔率：4 0 % 、平均細孔径：1 5 μ m 、セル構造：1 2 m i l / 3 0 0 c p s i のハニカム構造体を得た。なお、「c p s i」は「c e l l s p e r s q u a r e i n c h」の略であり、1 平方インチ当りのセル数を表す単位である。例えば 1 0 c p s i は、約 1 . 5 5 セル / c m ² である。また、「m i l」とは、「m i l l i i n c h l e n g t h」を意味し、1 m i l = 0 . 0 2 5 4 m m である。

【 0 1 1 6 】

さらに、ハニカム構造体の流入側のセル内に所定量のセラミックスラリーを注入し、出口側より吸引した後、7 0 0 °C で乾燥・焼結させ、流入側セルに表 1 に示される P M 捕集層特性を備える P M 捕集層を形成した。P M 捕集層の厚さ：4 0 μ m とし、全体として 3 5 5 μ m の厚さ (隔壁 (1 2 m i l [= 3 0 5 μ m]) 及び P M 捕集層の厚さ (4 0 μ m)) 、及び気孔率 5 4 % 、平均細孔径 5 μ m になるように成型した。

【 0 1 1 7 】

その後、1 2 0 °C 、2 時間で乾燥させた後、5 5 0 °C 、1 時間で触媒焼付けを行い、ハニカム構造の炭化珪素焼結体 (S i C - D P F) を作製した。

【 0 1 1 8 】

このようにして得られた、S i C - D P F の出口側より酸化触媒をディッピングによりコートする。ディッピングした後、入口側からの吸引圧力により、P M 捕集層に担持される触媒の高さを調整しながら隔壁と P M 捕集層の両方に触媒をコートした。なお、この際にコートしたトータル触媒量は、後述の表 1 に示される 4 0 g / L とした。また、P M 捕集層に触媒を担持しない P M 捕集層の深さ (P M 捕集層に触媒を担持しない領域) は P M 捕集層の入口側から厚み方向に向けての、P M 捕集層全体の 1 0 % の領域である。換言すれば、P M 捕集層に触媒を担持した領域は、P M 捕集層の入口側から厚み方向に向けての、P M 捕集層全体に対する 1 0 % の領域の下部に位置する領域 (P M 捕集層の入口側から厚み方向に向けて、P M 捕集層全体に対する 1 0 % の領域を除いた残部の領域) であって、P M 捕集層全体に対する 9 0 % の領域である。後述の表 1 では、「触媒を担持しない P

10

20

30

40

50

M捕集層の深さ」に示される数値で示されている。

【0119】

また、触媒密度比（PM捕集層／隔壁）が、表1に示されるように60％になるように触媒付けを行った。

【0120】

触媒としては、酸化触媒を用いた。すなわち、前述のSiC-DPFが備える、多数のセルを区画・形成する隔壁に対して、酸化触媒成分を含む触媒液を後述の実施例、比較例のコートする所望箇所、コート量に応じて、ディッピングによりコートし、吸引圧力の調整によりPM捕集層の触媒量をコントロールしながら担持させて、高温で熱処理して焼き付ける方法により担持させ、浄化触媒フィルタを得た。なお、具体的な触媒担持量は、後述の表1に示されるとおりである。

10

【0121】

なお、使用する触媒の組成としては、たとえば、アルミナ：白金：セリア系材料＝7：1：2（質量比）であって、セリア系材料はCe：Zr：Pr：Y：Mn＝60：20：10：5：5（質量比）からなる触媒等を用いた。

【0122】

さらに、触媒担持フィルタの触媒担持方法としては、触媒担持フィルタの場合には、PM捕集層への触媒は出口端面側から触媒スラリーを吸引して、各層へ触媒コートを行うとともに、エアブロー圧力の調整により、触媒を担持させた。その後、まず120、2時間で乾燥させた後、550、1時間で触媒焼付けを行った。また、触媒担持フィルタの場合には、前述の触媒担持工程を経た後、ガス浄化層への触媒は出口端面側から触媒スラリーを吸引によって担持させて触媒コートを行い、前述と同様に、120、2時間で乾燥させた後、550、1時間で触媒焼付けを行った。

20

【0123】

（実施例2～5、7）

実施例2～5、7では、「触媒分布」の「触媒を担持しないPM捕集層の深さ」に示される数値が異なるのみで、実施例1と同様に夫々の触媒担持フィルタを用意した。具体的には、前述のSiC-DPFにおける、PM捕集層に触媒を担持しないPM捕集層の深さが、PM捕集層の入口側から厚み方向に向けて、PM捕集層全体の28％であるものを実施例2とした。同様に、PM捕集層に触媒を担持しないPM捕集層の深さが、PM捕集層の入口側から厚み方向に向けて、PM捕集層全体の30％であるものを実施例3とした。同様に、PM捕集層に触媒を担持しないPM捕集層の深さが、PM捕集層の入口側から厚み方向に向けて、PM捕集層全体の40％であるものを実施例4とした。同様に、PM捕集層に触媒を担持しないPM捕集層の深さが、PM捕集層の入口側から厚み方向に向けて、PM捕集層全体の50％であるものを実施例5とした。同様に、PM捕集層に触媒を担持しないPM捕集層の深さが、PM捕集層の入口側から厚み方向に向けて、PM捕集層全体の100％であるものを実施例7とした。このようにして、夫々触媒担持フィルタを得た。

30

【0124】

（実施例6）

実施例6では、実施例1と同様のハニカム構造体を得た後、入口層であるPM捕集層を製膜する前に、120、2時間で乾燥させた後、550、1時間で触媒焼付けを行い、ハニカム構造の炭化珪素焼結体（SiC-DPF）を作製した。さらに、このようにして得られたSiC-DPFの、出口側より酸化触媒をディッピングによりコートした後、ハニカム構造体の流入側のセル内に所定量のセラミックスラリーを注入し、出口側より吸引した後、700で乾燥・焼結させ、流入側セルにPM捕集層を形成した。PM捕集層の厚さ：40μmとし、全体として355μmの厚さ（隔壁（12mil [= 305μm]）及びPM捕集層の厚さ（40μm））、及び気孔率54％、平均細孔径5μmになるように成型した。

40

【0125】

50

その後、実施例 1 と同様に、120、2 時間で乾燥させた後、550、1 時間で触媒焼付けを行い、表 1 の実施例 6 に示されるように、PM 捕集層に触媒を担持しない PM 捕集層の深さが、PM 捕集層の入口側から厚み方向に向けて、PM 捕集層全体の 80% であるものを実施例 6 とした触媒担持フィルタを得た。

【0126】

(実施例 8 ~ 19)

実施例 8 ~ 19 では、表 1 に示されるように、「触媒分布」の「触媒を担持しない PM 捕集層の深さ」に示される数値が異なり、さらに、触媒密度比が異なるのみで、実施例 1 と同様に夫々の触媒担持フィルタを用意した。具体的には、前述の SiC - DP F における、PM 捕集層に触媒を担持しない PM 捕集層の深さが、PM 捕集層の入口側から厚み方向に向けて、PM 捕集層全体の 30% であり、触媒密度比が 160% であるものを実施例 8 とした。同様に、実施例 8 における触媒密度比を 153% にしたものを実施例 9 とした。同様に、実施例 8 における触媒密度比を 150% にしたものを実施例 10 とした。同様に、実施例 8 における触媒密度比を 140% にしたものを実施例 11 とした。同様に、実施例 8 における触媒密度比を 120% にしたものを実施例 12 とした。同様に、実施例 8 における触媒密度比を 100% にしたものを実施例 13 とした。同様に、実施例 8 における触媒密度比を 90% にしたものを実施例 14 とした。同様に、実施例 8 における触媒密度比を 70% にしたものを実施例 15 とした。同様に、実施例 8 における触媒密度比を 40% にしたものを実施例 16 とした。同様に、実施例 8 における触媒密度比を 20% にしたものを実施例 17 とした。同様に、実施例 8 における触媒密度比を 10% にしたものを実施例 18 とした。同様に、実施例 8 における触媒密度比を 0% にしたものを実施例 19 とした。

【0127】

(実施例 20 ~ 25)

実施例 20 ~ 25 では、表 1 に示されるように、「触媒分布」の「触媒を担持しない PM 捕集層の深さ」に示される数値が異なり、さらに、触媒密度比が異なるのみで、実施例 1 と同様に夫々の触媒担持フィルタを用意した。具体的には、前述の SiC - DP F における、PM 捕集層に触媒を担持しない PM 捕集層の深さが、PM 捕集層の入口側から厚み方向に向けて、PM 捕集層全体の 80% であり、触媒密度比が 152% であるものを実施例 20 とした。同様に、実施例 20 における触媒密度比を 150% にしたものを実施例 21 とした。同様に、実施例 20 における触媒密度比を 100% にしたものを実施例 22 とした。同様に、実施例 20 における触媒密度比を 50% にしたものを実施例 23 とした。同様に、実施例 20 における触媒密度比を 50% にしたものを実施例 23 とした。同様に、実施例 20 における触媒密度比を 20% にしたものを実施例 24 とした。同様に、実施例 20 における触媒密度比を 0% にしたものを実施例 25 とした。

【0128】

(比較例 1 及び比較例 2)

比較例 1 では、表 1 に示されるように PM 捕集層を製膜しない、触媒担持フィルタを用意した。具体的には、実施例 1 と同様のハニカム構造体を得た後、120、2 時間で乾燥させた後、550、1 時間で触媒焼付けを行い、ハニカム構造の炭化珪素焼結体 (SiC - DP F) を作製した。さらに、このようにして得られた SiC - DP F の、出口側より酸化触媒をディッピングによりコートして、表 1 に示される比較例 1 の触媒担持フィルタを得た。比較例 2 では、実施例 1 と同様のハニカム構造体を得た後、ハニカム構造体を得た。さらに、実施例 1 と同様に PM 捕集層を製膜した後、PM 捕集層に触媒を担持しない領域として、PM 捕集層の入口側から厚み方向に向けての、PM 捕集層全体の 0% の領域とした (すなわち、PM 捕集層全体に触媒をコートした。)。

【0129】

上述のようにして得られた実施例 1 ~ 20、及び比較例 1 及び 2 の触媒担持フィルタを用いて前述のような実験を行った。この実験から求められた結果を、下記表 1 に示す。

【0130】

10

20

30

40

50

【表 1】

No	気孔率		平均細孔径		セル構造	PM捕集層特性			触媒分布		触媒量	触媒密度比 (PM捕集層/隔壁)	実験1-1 kPa	実験1-2 kPa
	%		μm	μm		厚さ μm	気孔率 %	平均細孔径 μm	隔壁	触媒を担持しない PM捕集層深さ %				
比較例1	40		15		12/300	0	-	-	有	-	40	-	6.7	23.4
比較例2	40		15		12/300	40	54	5	有	0	40	60	6.1	36.2
実施例1	40		15		12/300	40	54	5	有	10	40	60	3.8	32.5
実施例2	40		15		12/300	40	54	5	有	28	40	60	3.9	27.6
実施例3	40		15		12/300	40	54	5	有	30	40	60	3.6	25.6
実施例4	40		15		12/300	40	54	5	有	40	40	60	3.6	25.4
実施例5	40		15		12/300	40	54	5	有	50	40	60	3.5	25.2
実施例6	40		15		12/300	40	54	5	有	80	40	60	3.6	24.5
実施例7	40		15		12/300	40	54	5	有	100	40	60	3.6	24.1
実施例8	40		15		12/300	40	54	5	有	30	40	160	5.8	39.8
実施例9	40		15		12/300	40	54	5	有	30	40	153	5.2	32.6
実施例10	40		15		12/300	40	54	5	有	30	40	150	4.8	27.1
実施例11	40		15		12/300	40	54	5	有	30	40	140	4.2	26.4
実施例12	40		15		12/300	40	54	5	有	30	40	120	4	26.6
実施例13	40		15		12/300	40	54	5	有	30	40	100	3.8	25.9
実施例14	40		15		12/300	40	54	5	有	30	40	90	3.7	25.7
実施例15	40		15		12/300	40	54	5	有	30	40	70	3.5	25.6
実施例16	40		15		12/300	40	54	5	有	30	40	40	3.6	24.9
実施例17	40		15		12/300	40	54	5	有	30	40	20	3.5	24.6
実施例18	40		15		12/300	40	54	5	有	30	40	10	3.6	24.1
実施例19	40		15		12/300	40	54	5	有	30	40	0	3.6	23.8
実施例20	40		15		12/300	40	54	5	有	80	40	152	5.5	32.4
実施例21	40		15		12/300	40	54	5	有	80	40	150	4.5	28.6
実施例22	40		15		12/300	40	54	5	有	80	40	100	3.9	27.1
実施例23	40		15		12/300	40	54	5	有	80	40	50	3.9	26.3
実施例24	40		15		12/300	40	54	5	有	80	40	20	3.9	26.1
実施例25	40		15		12/300	40	54	5	有	80	40	0	3.9	25.9

【0131】

(試験結果考察1)

実施例1～20では、PM堆積が起こる部分のみ触媒が堆積していないため、圧損の急激な状況は見られず、良好な結果を得ることができた。とりわけ、実施例3～7、実施例10～19、実施例21～25では、低流量(実験1-1)、及び高流量(実験1-2)の夫々において圧損低減が十分得られていることが証明され、極めて良好であることが確

10

20

30

40

50

認できた。

【 0 1 3 2 】

(試験結果考察 2)

他方、比較例 1 は、実験 1 - 1 にて、入口層が製膜されていないため、スートが隔壁細孔内に入り込み、スート堆積圧損が高いことが実証された。また、比較例 2 は、低流量 (実験 1 - 1) では、PM 捕集層を製膜した効果により、圧損低減が十分得られているが、高流量 (実験 1 - 2) では低流量に比べ、若干 PM が PM 捕集層の細孔内に入り込み、平均細孔径が小さい上に触媒がコートされていると (触媒コートにより気孔率・平均細孔径が低下するため)、その PM 堆積により細孔流路が塞がれ、圧損が急上昇する事が分かった。

10

【 0 1 3 3 】

(試験結果考察 3)

PM 捕集層の厚さ方向に対して 30%、80% の触媒レス高さ (触媒を担持しない PM 捕集層の深さ) の触媒コート分布において、基材隔壁に担持された触媒量に対して、PM 捕集層の触媒担持部の触媒量を変化させて、圧損評価を行った。結果、基材隔壁に担持された触媒量に対する PM 捕集層の触媒担持部での触媒量の密度比が 150% 以下の場合、圧損性能への悪影響は見られなかった。これは PM 捕集層の厚さ方向に対する触媒レス高さが 30% 以下の領域では PM が細孔まで到達しないためと考えられる。一方、150% より大きい値であると、例えば PM が到達しなくとも、触媒により細孔ネック部が閉塞され、PM 捕集層の透過性自体が著しく低下するために圧損が大きく上昇すると推測される。

20

【 0 1 3 4 】

[4 - 1] 実験 2 - 1 :

2.0L ディーゼルエンジンに搭載し、欧州の規制に従い NEDC モードでの NOx エミッションを評価した。

【 0 1 3 5 】

[4 - 2] 実験 2 - 2 :

次に、車両にて 1000 km 走行してエージングさせた後、同試験条件にて再度 NOx エミッションを評価した。

【 0 1 3 6 】

[5] DPF :

30

(実施例 26、比較例 3)

実施例 26 では、表 2 に示されるように、前述の実施例 6 と気孔率及び、担持する NOx 浄化触媒の種類、及び触媒担持量が異なるのみで、他は同様である触媒担持フィルタを用意して実験を行った。具体的には、気孔率 60%、平均細孔径 15 μm、セル構造 12 mil / 300 cpsi の SiC - DPF に NOx 浄化触媒を担持 (触媒コート量 : 120 g / L) した。より具体的には、入口層である PM 捕集層を製膜する前に、120、2 時間で乾燥させた後、550、1 時間で触媒焼付けを行い、八ニカム構造の炭化珪素焼結体 (SiC - DPF) を作製した。さらに、このようにして得られた SiC - DPF の、出口側より NOx 浄化触媒をディッピングによりコートした後、八ニカム構造体の流入側のセル内に所定量のセラミックスラリーを注入し、出口側より吸引した後、700、2 時間で乾燥・焼結させ、流入側セルに PM 捕集層を形成した。その後、実施例 6 と同様に、120、2 時間で乾燥させた後、550、1 時間で触媒焼付けを行い、表 2 の実施例 26 に示される、PM 捕集層、隔壁の両方に触媒がコートされた触媒担持フィルターを得た。また、比較例 3 では、表 2 に示されるように、前述の実験 1 の比較例 1 と気孔率及び、担持する NOx 浄化触媒の種類、及び触媒担持量が異なるのみで、他は同様である触媒担持フィルタを用意して実験を行った。具体的には、気孔率 60%、平均細孔径 15 μm、セル構造 12 mil / 300 cpsi の SiC - DPF に NOx 浄化触媒を担持 (触媒コート量 : 120 g / L) した。より具体的には、実施例 1 と同様の八ニカム構造体を得た後、120、2 時間で乾燥させた後、550、1 時間で触媒焼付けを行い、八ニカム構造の炭化珪素焼結体 (SiC - DPF) を作製した。さらに、このようにして得られた

40

50

S i C - D P F の、出口側より N O x 浄化触媒をコートして、表 2 に示される隔壁にのみ触媒がコートされた比較例 3 の触媒担持フィルタを得た。

【 0 1 3 7 】

[5 - 1] 触媒：

前述の N O x 浄化触媒としては、アルミナ、白金、パラジウム、バリウム、カリウムを調整したものをを用い、前述の実験 1 と同様にディッピングによりコートした。なお、具体的な触媒担持量は、後述の表 2 に示されるとおりである。

【 0 1 3 8 】

上述のようにして得られた実施例 2 6、及び比較例 3 の触媒担持フィルタを用いて前述のような実験を行った。この実験から求められた結果を、下記表 2 に示す。

【 0 1 3 9 】

【 表 2 】

No	気孔率		気孔径		セル構造		PM捕集層特性			触媒分布		触媒量	触媒密度比 (PM捕集層/隔壁)	実験2-1	実験2-2
	%	μm	μm	μm	mil/cpsi	厚さ	気孔率	気孔径	隔壁	触媒を担持しない PM捕集層深さ	g/L				
比較例3	60	15	15	-	12/300	0	-	-	有	-	120	47	-	92	
実施例26	60	15	15	5	12/300	40	54	5	有	80	120	48	60	59	

10

20

30

40

【 0 1 4 0 】

(試験結果参照 4)

比較例3と実施例26とでは、同一の触媒が同量にコートされているため、初期NOxエミッション(実験2-1)は同等レベルだが、1000km走行後のエミッションでは(実験2-2)、比較例3では隔壁平均細孔径が15μmと大きい為、硫黄分を含むPMが隔壁に堆積し、隔壁にコートされているNOx浄化触媒の性能が大きく低下する事でN

50

NOxエミッションが悪化した。一方、実施例26では、平均細孔径の小さい入口層によりPMは捕捉され、隔壁にコートされているNOx浄化触媒には硫黄分は堆積しないため、NOxエミッションはほとんど悪化しなかった。

【産業上の利用可能性】

【0141】

本発明の触媒担持フィルタは、ディーゼルエンジン、普通自動車用エンジン、トラックやバス等の大型自動車用エンジンをはじめとする内燃機関、各種燃焼装置から排出される排ガス中に含まれるパーティキュレートを捕集し、或いは浄化するために好適に用いることができる。

【符号の説明】

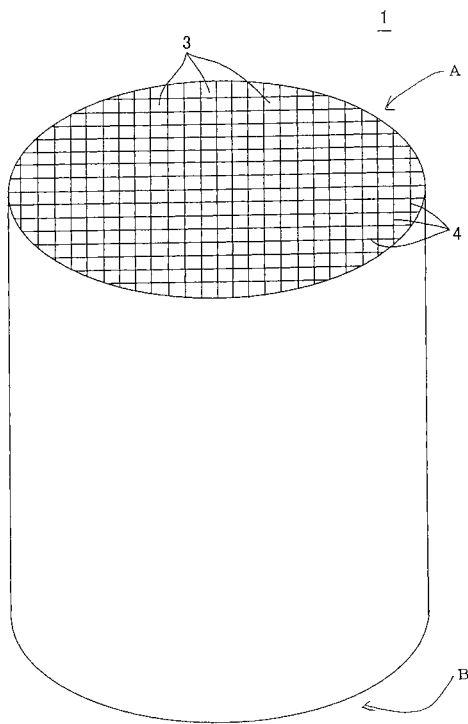
【0142】

1：触媒フィルタ、1A：触媒担持フィルタ、3：セル、4：隔壁、5：細孔、11：開口端部、11a：一方の開口端部、11b：他方の開口端部、13：目封止部、15：触媒、20：PM捕集層、62：ハニカムセグメント、63：ハニカムセグメント接合体、64：接合材、66：外周コート層、95：試験片、97：リップ残り、100：(従来の)ハニカムフィルタ、101、セル、105：隔壁、107：目封止部、109：開口部、111：入口側、113：出口側、115：開口部、117：触媒、G：排ガス、G₁：(未処理前の)排ガス、G₂：(処理後の)排ガス、X：一方の開口端部、Y：他方の開口端部、Z：PM捕集層の上流側であってPMが堆積する領域を除くPM捕集層の残部の領域。

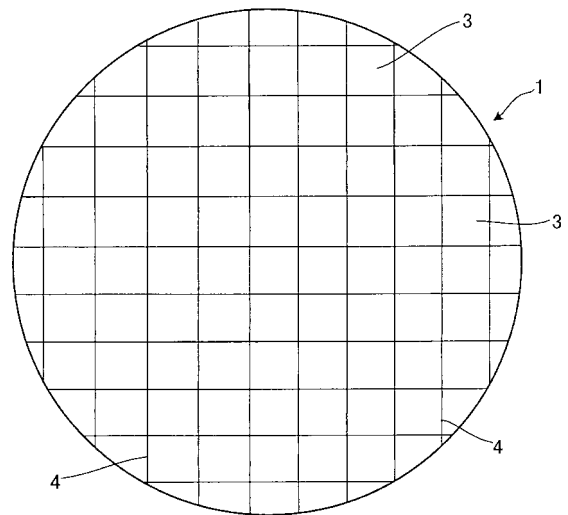
10

20

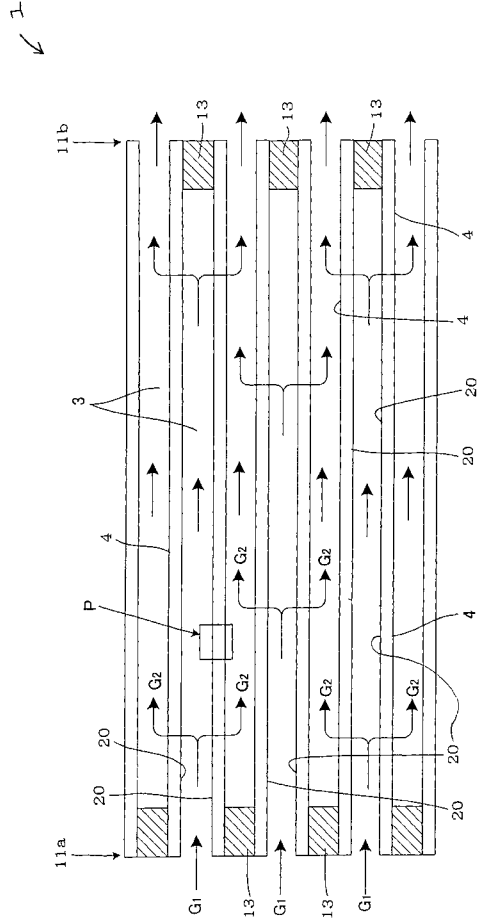
【図1】



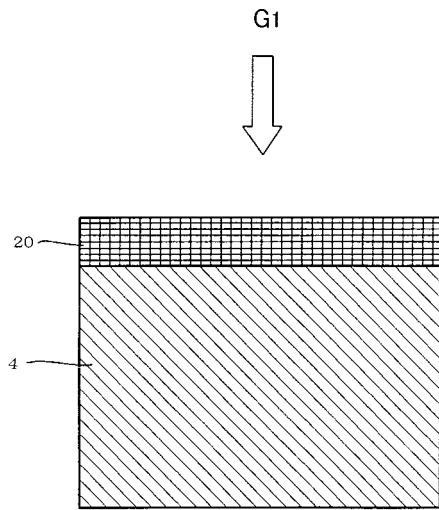
【図2】



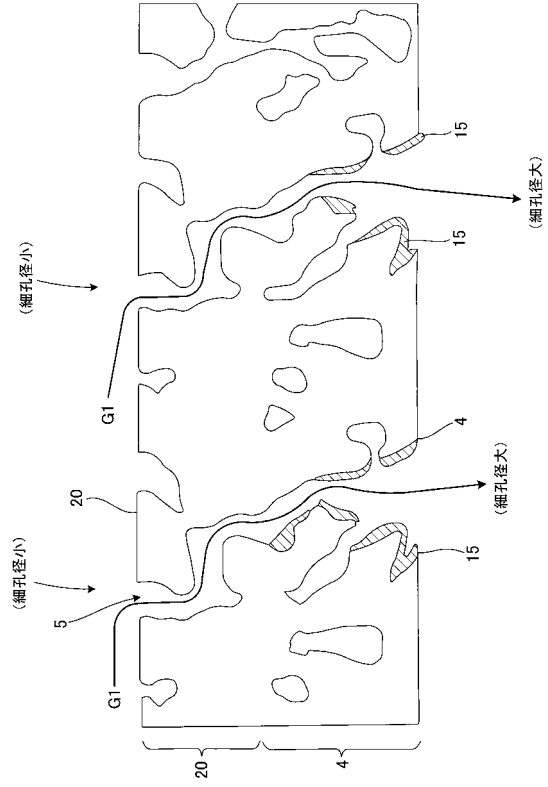
【 図 3 】



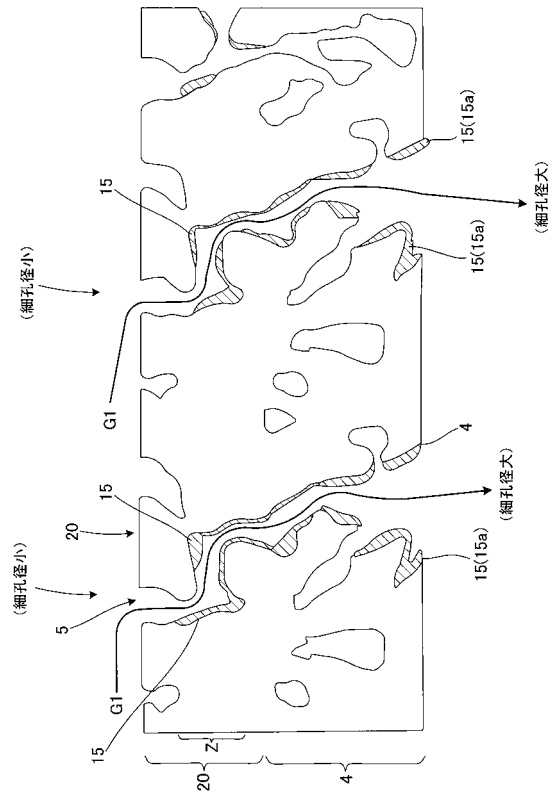
【 図 5 】



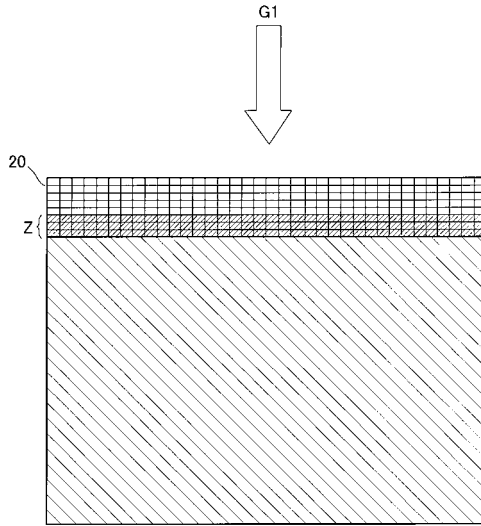
【 図 4 】



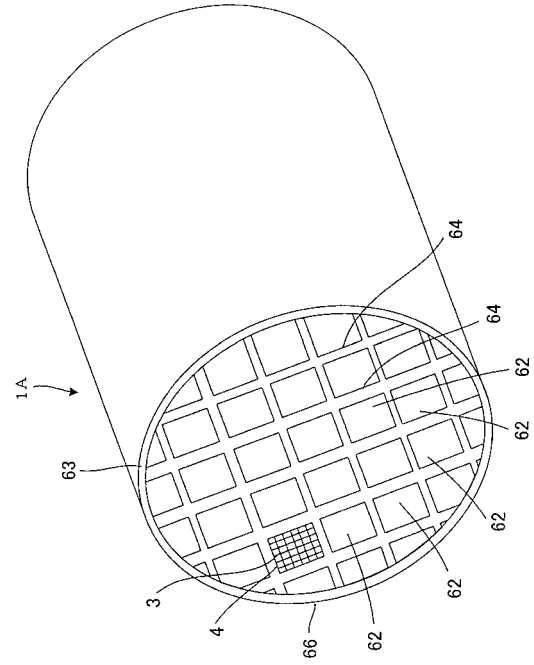
【 図 6 】



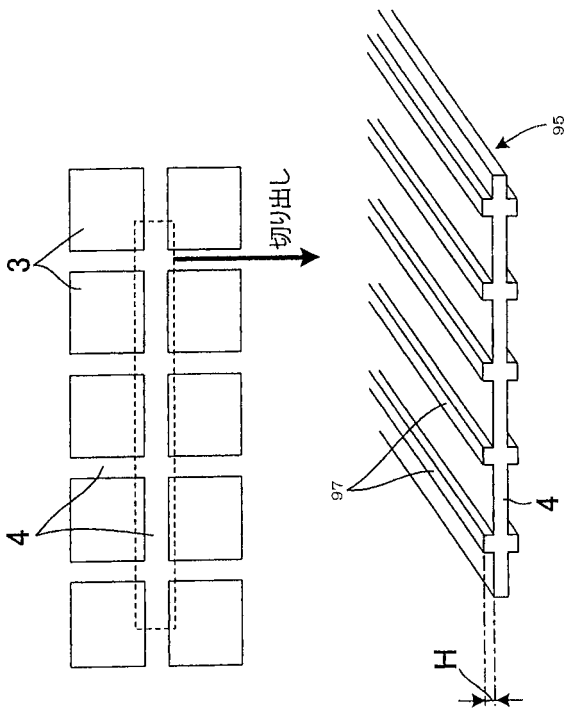
【図7】



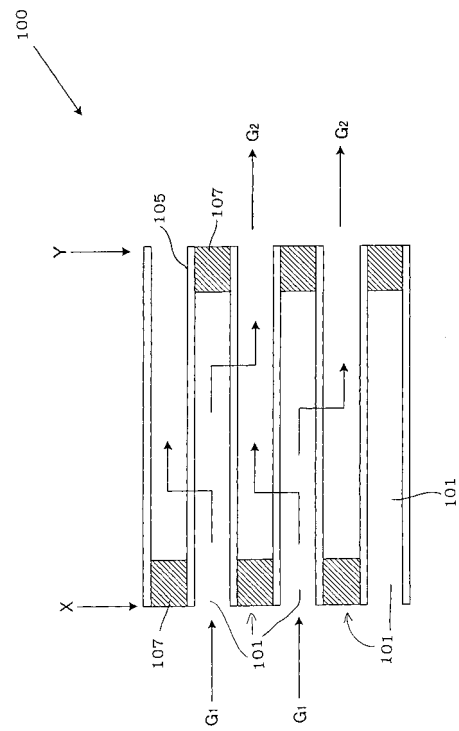
【図8】



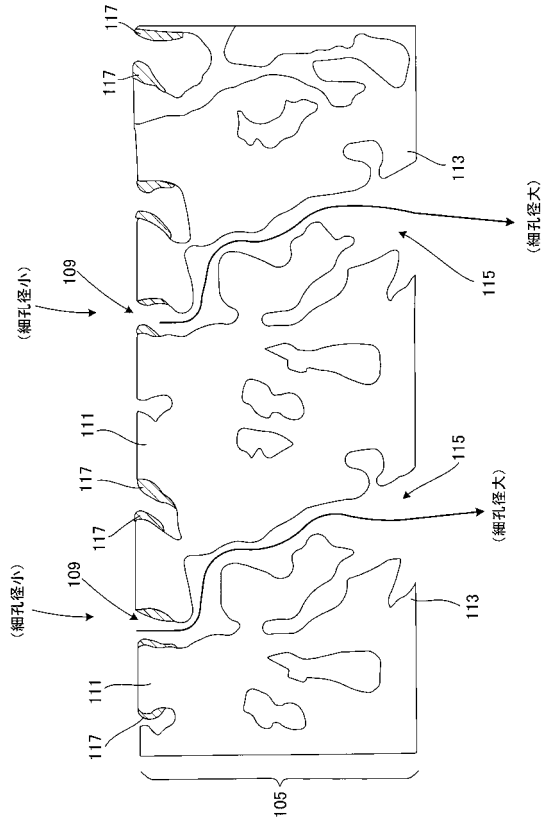
【図9】



【図10】



【図11】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I	
<i>B 0 1 D 53/94 (2006.01)</i>		B 0 1 D 53/36	1 0 4 B
<i>B 0 1 D 39/14 (2006.01)</i>		B 0 1 D 39/14	B
<i>B 0 1 D 39/20 (2006.01)</i>		B 0 1 D 39/20	D
<i>B 0 1 D 46/00 (2006.01)</i>		B 0 1 D 46/00	3 0 2
<i>F 0 1 N 3/023 (2006.01)</i>		F 0 1 N 3/02	3 2 1 A
<i>F 0 1 N 3/035 (2006.01)</i>		F 0 1 N 3/24	E
<i>F 0 1 N 3/24 (2006.01)</i>			

(72)発明者 水谷 貴志
愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号 日本碍子株式会社内

審査官 田澤 俊樹

(56)参考文献 特開2006-007117(JP,A)
特表平07-505083(JP,A)
特開2002-263421(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
B 0 1 J 2 1 / 0 0 - 3 8 / 7 4
B 0 1 D 3 9 / 0 0 - 4 1 / 0 4
4 6 / 0 0 - 4 6 / 5 4
5 3 / 8 6 , 5 3 / 9 4
F 0 1 N 3 / 0 0 - 3 / 3 8