

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) **特 許 公 報 (B2)**

(11) 特許番号

特許第6824770号
(P6824770)

(45) 発行日 **令和3年2月3日(2021.2.3)**

(24) 登録日 令和3年1月15日 (2021.1.15)

(51) Int.Cl.

F l

B O 1 J 35/04 (2006.01)

B O 1 J 35/04 3 O 1 K

BO 1 J 23/46 (2006.01)

B O 1 J 35/04 3 O 1 J

BO 1 D 53/94 (2006.01)

BO 1 J 35/04 ZAB

FOI N 3/28 (2006.01)

B O 1 J 23/46 3 1 1 A

B O 1 D 53/94 2 8 0

請求項の数 10 (全 23 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2017-25598 (P2017-25598)
(22) 出願日	平成29年2月15日 (2017. 2. 15)
(65) 公開番号	特開2018-130668 (P2018-130668A)
(43) 公開日	平成30年8月23日 (2018. 8. 23)
審査請求日	令和1年10月23日 (2019. 10. 23)

(73) 特許権者 000004064
日本碍子株式会社
愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号

(74) 代理人 100088616
弁理士 渡邊 一平

(74) 代理人 100154829
弁理士 小池 成

(72) 発明者 高橋 道夫
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 森坂 英昭

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ハニカム構造体

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

流入端面から流出端面まで延びる流体の流路となる複数のセルを取り囲むように配設された多孔質の隔壁を有する柱状のハニカム構造部を備え、

前記ハニカム構造部は、前記セルの延びる方向に直交する断面における中央部と外周部との境界に、多孔質の境界壁を有し、前記断面における前記境界壁の形状が、円形又は楕円形であり、

前記ハニカム構造部は、前記中央部における前記隔壁の厚さ及びセルピッチと、前記外周部における前記隔壁の厚さ及びセルピッチとが同じで、且つ、前記中央部における前記隔壁の気孔率が、前記外周部における前記隔壁の気孔率より大きくなるように構成されている、ハニカム構造体。

【請求項2】

前記ハニカム構造部の前記中央部の気孔率が、50%以上、70%以下である、請求項1に記載のハニカム構造体。

【請求項 3】

前記ハニカム構造部の前記外周部の気孔率が、25%以上、50%以下である、請求項1又は2に記載のハニカム構造体。

【請求項4】

前記ハニカム構造部の前記中央部及び前記外周部の前記隔壁の厚さが、 0.038 mm 以上、 0.500 mm 以下である、請求項1～3のいずれか一項に記載のハニカム構造体

。

【請求項 5】

前記隔壁を構成する多孔質材料の平均細孔径が、 $2\text{ }\mu\text{m}$ 以上、 $200\text{ }\mu\text{m}$ 以下である、請求項 1～4 のいずれか一項に記載のハニカム構造体。

【請求項 6】

前記ハニカム構造部の前記中央部、及び前記外周部のセルピッチが、 0.70 mm 以上、 2.60 mm 以下である、請求項 1～5 のいずれか一項に記載のハニカム構造体。

【請求項 7】

前記ハニカム構造部の前記中央部及び前記外周部のセル密度が、 $15\text{ 個}/\text{cm}^2$ 以上、 $233\text{ 個}/\text{cm}^2$ 以下である、請求項 1～6 のいずれか一項に記載のハニカム構造体。

10

【請求項 8】

前記隔壁が、炭化珪素、珪素－炭化珪素系複合材料、コーージェライト、ムライト、アルミナ、スピネル、炭化珪素－コーージェライト系複合材料、リチウムアルミニウムシリケート、及びアルミニウムチタネートの群より選択される少なくとも一種のセラミックスを含む材料によって構成されたものである、請求項 1～7 のいずれか一項に記載のハニカム構造体。

【請求項 9】

内燃機関の排ガス浄化用の触媒担体に用いられる、請求項 1～8 のいずれか一項に記載のハニカム構造体。

【請求項 10】

20

前記ハニカム構造部の前記隔壁の表面及び前記隔壁の細孔のうちの少なくとも一方に、排ガス浄化用の触媒が担持されている、請求項 1～9 のいずれか一項に記載のハニカム構造体。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ハニカム構造体に関する。更に詳しくは、排ガス浄化用の触媒を担持するための触媒担体として用いた際に、低圧損で触媒を早期に活性化させることが可能なハニカム構造体に関する。

【背景技術】

30

【0002】

従来、自動車等のエンジンから排出される排ガス中に含まれるHC、CO、NO_x等の有害物質の浄化処理のため、ハニカム構造体に触媒を担持したものが使用されている。このように、ハニカム構造体に担持した触媒によって排ガスを処理する場合、触媒をその活性温度まで昇温する必要があるが、エンジン始動時には、触媒が活性温度に達していないため、排ガスが十分に浄化されないという問題があった。

【0003】

また、エンジン等の内燃機関を始動した直後に排ガスを浄化するには、早期にハニカム構造体に担持された触媒を活性化させる必要がある。また、それ以外の手段としては、例えば、ハニカム構造体に担持する触媒の量（以下、「担持量」ともいう）を多くして、触媒効果を高める手段などが考えられる。ただし、触媒の担持量を多くすると、ハニカム構造体に形成されたセルの開口の大きさが狭まるため、圧力損失が高くなるといった問題が生じる。以下、圧力損失のことを、「圧損」と称することがある。

40

【0004】

現在、ガス浄化用の触媒を担持するための触媒担体としてのハニカム構造体として、例えば、以下のようなハニカム構造体が提案されている（例えば、特許文献1～3参照）。

【0005】

特許文献1には、排ガスが流通するセル構造の基材と、基材のセル壁面に形成されている触媒層と、によって構成された触媒コンバーター（Catalytic converter）が開示されている。この基材は、中央領域と周辺領域とから構成されている。中

50

中央領域は、基材の直径の50～90%の範囲にある。中央領域の触媒層を形成する担体には、セリアージルコニア固溶体（*seria-zirconia solid solution*）が適用されている。また、周辺領域の触媒層を形成する担体には、アルミナセリアージルコニア固溶体（*Alumina-ceria-zirconia solid solution*）が適用されている。特許文献1に記載された触媒コンバーターは、触媒全体を有効活用しながら酸素吸放出能に優れたものであるとされている。

【0006】

特許文献2には、排ガスを浄化するための触媒の担体として用いられるハニカム構造体が開示されている。このハニカム構造体は、セル密度が一定の領域であるセル密度領域を複数有し、軸方向に直交する断面において、中心部から外周部に向かって径方向にセル密度の異なる複数の上記セル密度領域を有するものである。また、互いにセル密度が異なる隣り合う該セル密度領域同士の間には、両者を隔てる境界領域が設けられている。特許文献2に記載されたハニカム構造体は、境界領域における境界セルの平均水力直径を $\Phi 1$ 、境界領域のすぐ内側にあるセル密度領域におけるセルの平均水力直径を $\Phi 2$ とした場合に、 $\Phi 1 / \Phi 2 \geq 1.25$ であることを特徴とする。特許文献2に記載されたハニカム構造体は、上記構成により、圧力損失の低減を図り、排ガス浄化性能を向上させることができるとされている。

【0007】

特許文献3には、排ガスの流れ方向に対し複数の貫通孔を有する担体基材と、この貫通孔の内壁面に形成された1又は複数の触媒担持層と、この触媒担持層に担持された貴金属と、を有する排ガス浄化触媒が開示されている。特許文献3に記載された排ガス浄化触媒は、通過する排ガスの流圧が全貫通孔間で均一となるように触媒担持層の厚みが調節されており、通過する排ガスの流圧が全体的に均一となるとされている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0008】

【特許文献1】特開2015-71140号公報

【特許文献2】特開2013-173133号公報

【特許文献3】特開2010-131526号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

特許文献1に記載された触媒コンバーターは、中央部と外周部とで、担持する触媒種を変えることにより、触媒全体を有効活用している。しかしながら、触媒種を変えただけでは、エンジン始動直後の低温状態での触媒活性が必ずしも改善されている訳ではなく、低温時の排ガス浄化性能は、未だ十分なものではないという問題があった。

【0010】

特許文献2に記載されたハニカム構造体は、ハニカム構造体の中央部のセル密度を、外周部と比較して高くすることで、排ガス浄化性能の向上を図っている。しかしながら、中央部のセル密度を高くして、触媒と排ガスの接触面積を増大させただけでは、低温状態での触媒活性が十分とはいえず、低温時の排ガス浄化性能は、未だ十分なものではないという問題があった。

【0011】

特許文献3に記載された排ガス浄化触媒についても、触媒担持層の厚みを排ガス流圧の高さに応じて変えているものの、低温状態での触媒活性が必ずしも改善されている訳ではなく、低温時の排ガス浄化性能は、未だ十分なものではないという問題があった。

【0012】

本発明は、このような従来技術の有する問題点に鑑みてなされてものである。本発明は、排ガス浄化用の触媒を担持するための触媒担体として用いた際に、低圧損で触媒を早期に活性化させることが可能なハニカム構造体を提供する。

【課題を解決するための手段】

【0013】

本発明によれば、以下に示すハニカム構造体を提供される。

【0014】

〔1〕 流入端面から流出端面まで延びる流体の流路となる複数のセルを取り囲むように配設された多孔質の隔壁を有する柱状のハニカム構造部を備え、

前記ハニカム構造部は、前記セルの延びる方向に直交する断面における中央部と外周部との境界に、多孔質の境界壁を有し、前記断面における前記境界壁の形状が、円形又は楕円形であり、

前記ハニカム構造部は、前記中央部における前記隔壁の厚さ及びセルピッチと、前記外周部における前記隔壁の厚さ及びセルピッチとが同じで、且つ、前記中央部における前記隔壁の気孔率が、前記外周部における前記隔壁の気孔率より大きくなるように構成されている、ハニカム構造体。

10

【0015】

〔2〕 前記ハニカム構造部の前記中央部の気孔率が、50%以上、70%以下である、前記〔1〕に記載のハニカム構造体。

【0016】

〔3〕 前記ハニカム構造部の前記外周部の気孔率が、25%以上、50%以下である、前記〔1〕又は〔2〕に記載のハニカム構造体。

【0017】

〔4〕 前記ハニカム構造部の前記中央部及び前記外周部の前記隔壁の厚さが、0.038mm以上、0.500mm以下である、前記〔1〕～〔3〕のいずれかに記載のハニカム構造体。

20

【0018】

〔5〕 前記隔壁を構成する多孔質材料の平均細孔径が、2μm以上、200μm以下である、前記〔1〕～〔4〕のいずれかに記載のハニカム構造体。

【0019】

〔6〕 前記ハニカム構造部の前記中央部、及び前記外周部のセルピッチが、0.70mm以上、2.60mm以下である、前記〔1〕～〔5〕のいずれかに記載のハニカム構造体。

30

【0020】

〔7〕 前記ハニカム構造部の前記中央部及び前記外周部のセル密度が、15個/cm²以上、233個/cm²以下である、前記〔1〕～〔6〕のいずれかに記載のハニカム構造体。

【0021】

〔8〕 前記隔壁が、炭化珪素、珪素－炭化珪素系複合材料、コーージェライト、ムライト、アルミナ、スピネル、炭化珪素－コーージェライト系複合材料、リチウムアルミニウムシリケート、及びアルミニウムチタネートの群より選択される少なくとも一種のセラミックスを含む材料によって構成されたものである、前記〔1〕～〔7〕のいずれかに記載のハニカム構造体。

40

【0022】

〔9〕 内燃機関の排ガス浄化用の触媒担体に用いられる、前記〔1〕～〔8〕のいずれかに記載のハニカム構造体。

【0023】

〔10〕 前記ハニカム構造部の前記隔壁の表面及び前記隔壁の細孔のうちの少なくとも一方に、排ガス浄化用の触媒が担持されている、前記〔1〕～〔9〕のいずれかに記載のハニカム構造体。

【発明の効果】

【0024】

本発明のハニカム構造体は、柱状のハニカム構造部を備えている。ハニカム構造部は、

50

複数のセルを取り囲むように配設された多孔質の隔壁と、セルの延びる方向に直交する断面における中央部と外周部との境界を区画する多孔質の境界壁と、を有している。そして、ハニカム構造部は、中央部における隔壁の厚さ及びセルピッチと、外周部における隔壁の厚さ及びセルピッチとが同じで、且つ、中央部における隔壁の気孔率が、外周部における隔壁の気孔率より大きくなるように構成されている。

【0025】

上記したように構成されたハニカム構造体は、中央部に高気孔率の多孔質材料によって構成された隔壁が配置されているため、外周部に比して、触媒の担持量を多くすることができる。また、中央部と外周部との境界に、多孔質の境界壁を有している。このため、中央部における触媒の担持量を多くする効果と、境界壁による中央部の断熱効果とが相俟って、触媒を早期活性化することができ、排ガス浄化性能を向上させることができる。また、隔壁の厚さ及びセルピッチについては、中央部と外周部とで同じであるため、従来のハニカム構造体のような、セル構造の変化による圧損上昇が生じることがない。したがって、本発明のハニカム構造体は、低圧損で触媒を早期に活性化させることができる。

【図面の簡単な説明】

【0026】

【図1】本発明のハニカム構造体の一の実施形態を模式的に示す斜視図である。

【図2】図1に示すハニカム構造体の流入端面を模式的に示す平面図である。

【図3】図2のX-X'断面を模式的に示す、断面図である。

【図4】セルの形状が正方形の場合における、セルピッチを説明するための模式図である。

【図5】セルの形状が六角形の場合における、セルピッチを説明するための模式図である。

【図6】セルの形状が三角形の場合における、セルピッチを説明するための模式図である。

【図7】実施例の熱サイクル試験における、ハニカム構造体を缶体に挿入した状態を示す模式図である。

【図8】実施例のHC浄化試験において用いられる装置を示す模式図である。

【発明を実施するための形態】

【0027】

以下、本発明の実施形態について説明する。しかし、本発明は以下の実施形態に限定されるものではない。したがって、本発明の趣旨を逸脱しない範囲で、当業者の通常の知識に基づいて、以下の実施形態に対し適宜変更、改良等が加えられ得ることが理解されるべきである。

【0028】

(1) ハニカム構造体：

図1～図3に示すように、本発明のハニカム構造体の一の実施形態は、多孔質の隔壁1を有するハニカム構造部4を備えたハニカム構造体100である。多孔質の隔壁1は、流入端面11から流出端面12まで延びる流体の流路となる複数のセル2を取り囲むように配設されたものである。ハニカム構造部4は、流入端面11及び流出端面12を両端面とする柱状を呈している。

【0029】

図1～図3に示すハニカム構造部4は、セル2を取り囲むように配設された隔壁1を圍繞するように配設された外周壁3を有している。ここで、図1は、本発明のハニカム構造体の一の実施形態を模式的に示す斜視図である。図2は、図1に示すハニカム構造体の流入端面を模式的に示す平面図である。図3は、図2のX-X'断面を模式的に示す、断面図である。

【0030】

ハニカム構造体100を構成するハニカム構造部4は、セル2の延びる方向に直交する断面における中央部16と外周部17との境界に、多孔質の境界壁5を有している。即ち

、ハニカム構造部 4 において、境界壁 5 の内側が中央部 1 6 となり、境界壁 5 の外側が外周部 1 7 となる。図 1～図 3 において、符号 1 a は、中央部 1 6 の隔壁 1 a を示し、符号 2 a は、中央部 1 6 のセル 2 a を示す。また、符号 1 b は、外周部 1 7 の隔壁 1 b を示し、符号 2 b は、外周部 1 7 のセル 2 b を示す。

【0031】

ハニカム構造部 4 は、中央部 1 6 における隔壁 1 a の厚さ及び隔壁 1 a によって取り囲まれるセル 2 a のセルピッチと、外周部 1 7 における隔壁 1 b の厚さ及び隔壁 1 b によって取り囲まれるセル 2 b のセルピッチとが同じである。また、ハニカム構造部 4 は、中央部 1 6 における隔壁 1 a の気孔率が、外周部 1 7 における隔壁 1 b の気孔率より大きくなるように構成されている。

10

【0032】

上記したように構成されたハニカム構造体 1 0 0 は、中央部 1 6 に高气孔率の多孔質材料によって構成された隔壁 1 a が配置されているため、外周部 1 7 に比して、触媒の担持量を多くすることができる。また、中央部 1 6 と外周部 1 7 との境界に、多孔質の境界壁 5 を有しているため、中央部 1 6 の断熱効果に優れている。このため、中央部 1 6 における触媒の担持量を多くする効果と、境界壁 5 による中央部 1 6 の断熱効果とが相俟って、触媒を早期活性化することができ、排ガス浄化性能を向上させることができる。また、隔壁 1 の厚さ及びセルピッチについては、中央部 1 6 と外周部 1 7 とで同じであるため、従来のハニカム構造体のような、セル構造の変化による圧損上昇が生じることがない。したがって、本実施形態のハニカム構造体 1 0 0 は、低圧損で触媒を早期に活性化させることができる。

20

【0033】

ここで、中央部 1 6 における隔壁 1 a の厚さと、外周部 1 7 における隔壁 1 b の厚さとが同じとは、中央部 1 6 における隔壁 1 a の厚さに対して、外周部 1 7 における隔壁 1 b の厚さが、 $\pm 2.5\%$ 以内であることを意味する。このように構成することにより、隔壁 1 a、1 b の厚さの違いによる圧損上昇を有効に抑制することができる。また、中央部 1 6 におけるセルピッチと、外周部 1 7 におけるセルピッチとが同じとは、中央部 1 6 におけるセルピッチに対して、外周部 1 7 におけるセルピッチが、 $\pm 10\%$ 以内であることを意味する。このように構成することにより、中央部 1 6 と外周部 1 7 のセルピッチの違いによる圧損上昇を有効に抑制することができる。

30

【0034】

図 4 に示すように、セル 2 の形状が正方形の場合には、図 4 の符号 P で示される長さが、「セルピッチ P」となる。図 4 において、符号 t で示される長さは、セル 2 を区画する隔壁 1 の厚さを示す。図 4 に示すように、セルピッチ P は、セル 2 を挟んで対向する 2 つの隔壁 1、1 のそれぞれの厚さの中間点の相互間距離となる。図 4 は、セルの形状が正方形の場合における、セルピッチを説明するための模式図である。

【0035】

また、図 5 に示すように、セル 2 の形状が六角形の場合には、図 5 の符号 P で示される長さが、「セルピッチ P」となる。図 5 において、符号 t で示される長さは、セル 2 を区画する隔壁 1 の厚さを示す。図 5 は、セルの形状が六角形の場合における、セルピッチを説明するための模式図である。

40

【0036】

また、図 6 に示すように、セル 2 の形状が三角形の場合には、図 6 の符号 P で示される長さが、「セルピッチ P」となる。図 6 において、符号 t で示される長さは、セル 2 を区画する隔壁 1 の厚さを示す。図 6 は、セルの形状が三角形の場合における、セルピッチを説明するための模式図である。

【0037】

図 4～図 6 に示すように、「セルピッチ P」は、複数のセル 2 の配列において、1 つのセル 2 を 1 単位とした場合の長さとなる。このため、例えば、中央部 1 6 (図 2 参照) におけるセルピッチと、外周部 1 7 (図 2 参照) におけるセルピッチとが同じとなる場合に

50

は、中央部 1 6（図 2 参照）におけるセル密度と、外周部 1 7（図 2 参照）におけるセル密度とが同じとなる。

【0038】

なお、中央部 1 6 における隔壁 1 a の厚さに対して、外周部 1 7 における隔壁 1 b の厚さが、 $\pm 25\%$ 以内であることが好ましく、 $\pm 15\%$ 以内であることが更に好ましい。また、中央部 1 6 におけるセルピッチに対して、外周部 1 7 におけるセルピッチが、 $\pm 10\%$ 以内であることが好ましく、 $\pm 5\%$ 以内であることが更に好ましい。

【0039】

ハニカム構造部 4 の中央部 1 6 の気孔率が、 50% 以上、 70% 以下であることが好ましく、 55% 以上、 65% 以下であることがより好ましい。中央部 1 6 の気孔率が 50% 未満であると、中央部 1 6 に担持できる触媒の量が少なくなり、触媒の早期活性が起り難くなることがある。一方、中央部 1 6 の気孔率が 70% を超えると、中央部 1 6 の強度が低くなり過ぎることがある。

【0040】

ハニカム構造部 4 の外周部 1 7 の気孔率が、 25% 以上、 50% 以下であることが好ましく、 25% 以上、 50% 未満であることが更に好ましく、 25% 以上、 40% 以下であることが特に好ましい。外周部 1 7 の気孔率が、 25% 未満であると、外周部 1 7 の隔壁 1 b 自体が緻密となり、隔壁 1 b の表面に触媒を担持し難くなることがある。このため、外周部 1 7 の浄化性能が低下することがある。一方、外周部 1 7 の気孔率が 50% を超えると、ハニカム構造部 4 自体の強度低下を招くことがある点で好ましくない。

【0041】

中央部 1 6 の隔壁 1 a の気孔率、及び外周部 1 7 の隔壁 1 b の気孔率は、水銀ポロシメータ (Mercury porosimeter) によって計測された値とする。水銀ポロシメータとしては、例えば、Micromeritics 社製の Autopore 9500 (商品名) を挙げることができる。なお、隔壁 1 a 及び隔壁 1 b の平均細孔径についても、水銀ポロシメータによって計測された値とする。

【0042】

中央部 1 6 の気孔率と、外周部 1 7 の気孔率と差の値については、それぞれの気孔率を比較した際に、有意な差が有ればよい。例えば、中央部 1 6 の気孔率を $P1\%$ とし、外周部 1 7 の気孔率を $P2\%$ とした場合に、 $P1/P2 \geq 1.02$ であることが好ましく、 $P1/P2 \geq 1.10$ であることが更に好ましい。 $P1/P2 < 1.02$ であると、中央部 1 6 と外周部 1 7 の特性に差が生じ難くなり、これまでに説明した各効果が発現し難くなることがある。また、 $P1/P2 \leq 5.0$ であることが好ましく、 $P1/P2 \leq 4.0$ であることが更に好ましい。 $P1/P2 > 5.0$ であると、ハニカム構造体を金属容器内に収容した際に、ハニカム構造体が破損し易くなることがある。

【0043】

ハニカム構造部 4 の中央部 1 6 及び外周部 1 7 の隔壁 1 a, 1 b の厚さが、 0.038 mm 以上、 0.500 mm 以下であることが好ましく、 0.050 mm 以上、 0.300 mm 以下であることが更に好ましい。本実施形態のハニカム構造体 100 においては、上記のような隔壁 1 a, 1 b の厚さとすることにより、ハニカム構造体 100 の破損抑制と圧力損失抑制の点で好ましい。例えば、隔壁 1 a, 1 b の厚さが 0.038 mm 未満であると、隔壁 1 a, 1 b が破損し易くなることがある。隔壁 1 a, 1 b の厚さが 0.500 mm を超えると、ハニカム構造体 100 の圧力損失が増大することがある。隔壁 1 a, 1 b の厚さは、ハニカム構造体 100 の断面の形状を、走査型電子顕微鏡 (Scanning Electron Microscope: SEM) によって観測することにより測定した値である。なお、以下、「ハニカム構造部 4 の中央部 1 6 及び外周部 1 7 の隔壁 1 a, 1 b」を総称して、「ハニカム構造部 4 の隔壁 1」、又は単に「隔壁 1」ということがある。

【0044】

ハニカム構造部 4 の中央部 1 6 及び外周部 1 7 のセルピッチが、 0.70 mm 以上、2

10

20

30

40

50

． 60 mm以下であることが好ましく、0.73 mm以上、1.80 mm以下であることが更に好ましい。セルピッチが、0.70 mm未満であると、ハニカム構造体100の圧力損失が増大することや、触媒を担持した場合に、担持した触媒によってセルの目詰まりが発生することがある。セルピッチが、2.60 mmを超えると、ハニカム構造体100としての強度が不足することがある。なお、ハニカム構造体100は、中央部16のセルピッチと、外周部17のセルピッチとが同じである。

【0045】

ハニカム構造部4の隔壁1を構成する多孔質材料の平均細孔径が、2 μm 以上、200 μm 以下であることが好ましく、5 μm 以上、200 μm 以下であることが更に好ましく、10 μm 以上、100 μm 以下であることが特に好ましい。平均細孔径が2 μm より小さいと、触媒（別言すれば、触媒成分）の着火性能（ライトオフ性能）が低下することがある。平均細孔径が200 μm より大きいと、隔壁1a、1bの強度が低下することがある。なお、ライトオフ性能（light-off performance）とは、ハニカム構造体100に担持した触媒の浄化性能が発現する温度特性のことを意味する。

【0046】

ハニカム構造部4の中央部16及び外周部17のセル密度が、15個/ cm^2 以上、233個/ cm^2 以下であることが好ましく、30個/ cm^2 以上、186個/ cm^2 以下であることが更に好ましい。セル密度が、15個/ cm^2 未満であると、ハニカム構造体100としての強度が不足することがある。セル密度が、233個/ cm^2 を超えると、ハニカム構造体100の圧力損失が増大することや、触媒を担持した場合に、担持した触媒によってセルの目詰まりが発生することがある。

【0047】

ハニカム構造部4の隔壁1は、セラミックスを含む材料からなるものであることが好ましい。更に、隔壁1を構成する材料は、下記、「材料群」から選択される少なくとも一種のセラミックスを含むものであることが好ましい。「材料群」とは、炭化珪素、珪素－炭化珪素系複合材料、コーージェライト、ムライト、アルミナ、スピネル、炭化珪素－コーージェライト系複合材料、リチウムアルミニウムシリケート、及びアルミニウムチタネートを含む群である。

【0048】

本実施形態のハニカム構造体100において、セル2の延びる方向に直交する断面におけるセル2の形状については、特に制限はない。セル2の形状として、例えば、「三角形、四角形、五角形、六角形、七角形、八角形等の多角形」、円形、楕円形等を挙げることができる。また、これらの形状の複数を組み合わせた態様も、好ましい態様である。また、四角形の中では、正方形又は長方形が好ましい。以下、「セル2の延びる方向に直交する断面」のことを、「ハニカム構造部4の断面」又は「ハニカム構造体100の断面」ということがある。なお、本発明において、セル2とは、隔壁1によって取り囲まれた空間のことを意味する。

【0049】

図1～図3に示すハニカム構造体100においては、中央部16に形成されたセル2aと、外周部17に形成されたセル2bとが、例えば、図2の紙面の縦横方向に、それぞれ格子状に配列しているが、セル2a、2bの配列はこれに限定されることはない。例えば、図2において、中央部16に形成されたセル2aが、外周部17に形成されたセル2bの配列と異なる方向に沿って配置されていてもよい。即ち、中央部16のセル2aの配列と、外周部17のセル2bの配列とが、平行な位置関係を有していなくともよい。ただし、上述したように、互いのセル2a、2bの配列が、平行な位置関係を有していない場合であっても、中央部16における隔壁1aの厚さ及びセルピッチと、外周部17における隔壁1bの厚さ及びセルピッチとは同じとなる必要がある。

【0050】

ハニカム構造体100の外形（別言すれば、ハニカム構造体100の全体形状）については、特に制限はない。ハニカム構造体100の外形として、例えば、円柱状、楕円柱状

10

20

30

40

50

、「四角柱状等の、底面が多角形の柱状」、「底面が不定形の柱状」等を挙げることができる。また、ハニカム構造体100の大きさは、特に限定されないが、セル2の延びる方向の長さが25～350mmであることが好ましい。また、例えば、ハニカム構造体100の外形が円柱形の場合、その底面の直径が30～500mmであることが好ましい。

【0051】

境界壁5は、中央部16の外周を取り囲むように配設されている。ハニカム構造体100の断面における、境界壁5の幅は、0.1～1.0mmであることが好ましく、0.3～0.6mmであることが更に好ましい。境界壁5の幅が、0.1mm未満であると、中央部の断熱効果が十分に発現しないことがある。一方、境界壁5の幅が、1.0mmを超えると、ハニカム構造体の圧力損失が増大することがある。

10

【0052】

境界壁5は、セラミックスを含む材料からなるものであることが好ましい。境界壁5を構成する材料は、上述した隔壁1を構成する好適材料として例示された「材料群」から選択される少なくとも一種のセラミックスを含むものであることが好ましい。

【0053】

中央部16の大きさについては特に制限はない。ここで、中央部16の大きさとは、境界壁5によって取り囲まれる領域の大きさ、即ち、「当該領域に形成されたセル2の開口部分を含んだ面積」のことである。ハニカム構造体100の断面において、ハニカム構造体100の断面の面積に対する、中央部16の面積の比の百分率が、10～80%であることが好ましく、25～75%であることが更に好ましい。このように構成することによって、ハニカム構造部4の中央部16におけるライトオフ性能がより良好なものとなる。なお、中央部16の面積の比の百分率が、10%未満であると、中央部16の面積が小さ過ぎて、触媒の早期活性が起こり難くなることがある。中央部16の面積の比の百分率が、80%を超えると、ハニカム構造体100の強度が低くなる過ぎることがある。

20

【0054】

ハニカム構造部4の断面における、境界壁5の形状については、特に制限はない。図1～図3に示すハニカム構造体100においては、境界壁5の形状が、ハニカム構造部4の外周形状の相似形状に近い、円形状の環状となっている。境界壁5は、上記断面において、円形、楕円形である。

【0055】

本実施形態のハニカム構造体100は、内燃機関の排ガス浄化用の触媒担体として好適に用いることができる。触媒担体とは、触媒の微粒子を支える多孔性の構造物のことである。したがって、ハニカム構造部4に形成された各セル2は、流入端面11側及び流出端面12側の端部が、目封止部などによって封止されていないことが好ましい。

30

【0056】

本実施形態のハニカム構造体100は、中央部16と外周部17とが別々に形成されたものであり、境界壁5を介して、中央部16と外周部17とが接合されたものであってもよい。例えば、本実施形態のハニカム構造体100は、中央部16のみ単独で作製された中央部ハニカムと、中央部16に該当する部分がくり抜かれた筒状を呈する外周部ハニカムとが、境界壁5を介して接合されたものであってもよい。このような境界壁5の材料としては、例えば、従来公知のハニカム構造体において、外周壁を形成するための用いられる外周コート材等を挙げることができる。

40

【0057】

また、本実施形態のハニカム構造体100は、中央部16と外周部17とが一体的に形成されたものであってもよい。例えば、ハニカム構造体100を押出成形によって作製する場合には、中央部16を形成する成形原料の外側に、外周部17を形成する成形原料を配して坯土を作製し、この坯土を押出成形してハニカム構造体100を作製してもよい。

【0058】

本実施形態のハニカム構造体100は、ハニカム構造部4の外周と取り囲むような外周壁3を有している。図1～図3に示すハニカム構造体100においては、外周壁3と、ハ

50

ニカム構造部 4 の外周部 17 の隔壁 1b とが、一体的に形成されている。なお、図示は省略するが、ハニカム構造部 4 が、その外周を覆うように配設された外周コート層を有するものであってもよい。例えば、図 1 ～ 図 3 に示すようなハニカム構造部 4 の外周壁 3 を、研削加工等によって一旦取り除いた後、外周壁 3 を取り除いたハニカム構造部 4 の外周に、外周コート材を塗工し、ハニカム構造部 4 の外周を覆うような外周コート層を配設してもよい。

【0059】

本実施形態のハニカム構造体 100 は、ハニカム構造部 4 の隔壁 1 の表面及び隔壁 1 の細孔のうちの少なくとも一方に、排ガス浄化用の触媒（図示せず）が担持されていてもよい。触媒の担持量は、10～400（g／リットル）であることが好ましく、50～200（g／リットル）であることが更に好ましい。触媒の担持量が、10（g／リットル）より少ないと、排ガス浄化性能が低くなることがある。触媒の担持量が、400（g／リットル）より多いと、圧力損失が大きくなることがある。ここで、触媒担持量（g／リットル）は、隔壁表面の触媒と隔壁内の触媒の総質量を、ハニカム構造体の体積（隔壁及び「セル空間」の合計体積）で除した値である。なお、ハニカム構造体に触媒を担持した場合、中央部 16 の触媒担持量と、外周部 17 の触媒担持量が異なり、中央部 16 は外周部 17 と比べて触媒担持量が多くなる。

【0060】

触媒としては、従来公知の自動車排ガス用の触媒を挙げることができる。例えば、「Pt、Pd、Rh 等の貴金属を基体とした三元触媒」、酸化触媒、脱臭触媒、「Mn、Fe、Cu 等の卑金属触媒」等を挙げることができる。

【0061】

（2）ハニカム構造体の製造方法：

次に、本発明のハニカム構造体の製造方法について説明する。

【0062】

本発明のハニカム構造体を製造する際には、まず、ハニカム成形体を成形するための成形原料を調製する。成形原料は、セラミックス原料を含有するものであることが好ましい。

【0063】

成形原料に含有されるセラミックス原料としては、例えば、以下の「原料群」から選択される少なくとも一種のセラミックスが好ましい。「原料群」とは、炭化珪素、珪素－炭化珪素系複合材料、コーージェライト化原料、コーージェライト、ムライト、アルミナ、スピネル、炭化珪素－コーージェライト系複合材料、リチウムアルミニウムシリケート、及びアルミニウムチタネートを含む群である。これらの原料を用いることにより、強度及び耐熱性に優れたハニカム構造体を得ることができる。なお、コーージェライト化原料とは、シリカが 42～56 質量％、アルミナが 30～45 質量％、マグネシアが 12～16 質量％の範囲に入る化学組成となるように配合されたセラミックス原料である。そして、コーージェライト化原料は、焼成されてコーージェライトになるものである。シリカ源となる原料成分としては、石英、溶融シリカ等を挙げることができる。アルミナ源となる原料成分としては、不純物が少ないため、酸化アルミニウム及び水酸化アルミニウムのうちの少なくとも一方を用いることが好ましい。マグネシア源となる原料成分としては、タルク、マグネサイト等を挙げることができる。マグネシア源としてのタルクは、平均粒子径が 10～30 μm であることが好ましい。また、マグネシア源成分は、不純物として、Fe₂O₃、CaO、Na₂O、K₂O 等を含有してもよい。

【0064】

成形原料は、上記セラミックス原料に、造孔材、バインダ、分散剤、界面活性剤、分散媒等を混合して調製することが好ましい。

【0065】

造孔材としては、グラファイト、小麦粉、澱粉、発泡樹脂、吸水性ポリマー等を挙げることができる。また、造孔材としては、フェノール樹脂、ポリメタクリル酸メチル、ポリ

エチレン、ポリエチレンテレフタレート等の合成樹脂を挙げることができる。これらの合成樹脂は、中空の粒子であってもよいし、中空部分のない中身の詰まった粒子であってもよい。造孔材の添加量は、セラミックス原料を100質量部に対して、1～10質量部であることが好ましい。

【0066】

バインダとしては、ヒドロキシプロピルメチルセルロース、メチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ポリビニルアルコール等を挙げることができる。バインダの添加量は、セラミックス原料を100質量部に対して、1～10質量部であることが好ましい。

【0067】

分散剤としては、デキストリン、ポリアルコール等を挙げることができる。

【0068】

界面活性剤としては、エチレングリコール、脂肪酸石鹼等を挙げることができる。界面活性剤の添加量は、セラミックス原料を100質量部に対して、0.1～5質量部であることが好ましい。

【0069】

分散媒としては、水が好ましい。分散媒の量は、セラミックス原料を100質量部に対して、30～150質量部であることが好ましい。

【0070】

成形原料を用いてハニカム成形体を形成する際には、まず、成形原料を混練して坯土とし、得られた坯土をハニカム形状に成形することが好ましい。

【0071】

なお、ハニカム構造体を一度の押出成形によって作製する場合には、中央部を形成するための成形原料と、外周部を形成するための成形原料とを、別々に調製し、それぞれの成形原料を用いて、2種類の坯土を作製する。そして、中央部を形成するための成形原料から作製した坯土の外側に、外周部を形成するための成形原料から作製した坯土を配して、一塊の坯土を作製し、この坯土を用いて押出成形を行う。

【0072】

一方、ハニカム構造体の中央部と外周部とを別々に作製し、後から、境界壁を介して双方を接合する場合には、中央部に相当するハニカム構造体と、外周部に相当するハニカム構造体とを個々に作製する。外周部に相当するハニカム構造体は、中央部に該当する部分がくり抜かれた筒状を呈するハニカム構造体である。

【0073】

成形原料を混練して坯土を形成する方法としては特に制限はなく、例えば、ニーダ、真空土練機等を用いる方法を挙げることができる。

【0074】

坯土を成形してハニカム成形体を形成する方法としては特に制限はなく、押出成形法、射出成形法、プレス成形法等の成形方法を用いることができる。連続成形が容易であり、例えば、コージェライト結晶を配向させることができることから、押出成形法を採用することが好ましい。押出成形法は、真空土練機、ラム式押出成形機、2軸スクリュウ連続押出成形機等の装置を用いて行うことができる。また、押出成形に用いる装置に、所望の隔壁厚さ、セルピッチ、セル形状等のハニカム成形体となるような口金を装着して、押出成形を行うことが好ましい。口金の材質としては、摩耗し難い、ステンレス鋼、超硬合金等が好ましい。

【0075】

ハニカム成形体を成形した後に、得られたハニカム成形体を乾燥することが好ましい。乾燥方法は、特に限定されるものではないが、例えば、熱風乾燥、マイクロ波乾燥、誘電乾燥、減圧乾燥、真空乾燥、凍結乾燥等を挙げることができる。これらのなかでも、ハニカム成形体全体を、迅速且つ均一に乾燥することができることから、誘電乾燥、マイクロ波乾燥又は熱風乾燥を単独で又は組合せて行うことが好ましい。また、乾燥条件は、乾燥

10

20

30

40

50

方法によって適宜決定することができる。

【0076】

次に、ハニカム成形体を本焼成して、ハニカム構造体を作製する。「本焼成」とは、ハニカム成形体を構成する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。

【0077】

なお、ハニカム成形体を本焼成する前には、ハニカム成形体を仮焼することが好ましい。仮焼は、脱脂のために行うものであり、その方法については特に制限はなく、ハニカム成形体中の、バインダ、分散剤、造孔材等の有機物を除去することができればよい。一般に、有機バインダの燃焼温度は100～300℃程度である。造孔材の燃焼温度は、種類によって異なるが、200～1000℃程度である。そのため、仮焼の条件としては、酸化雰囲気において、200～1000℃程度で、3～100時間程度加熱することが好ましい。

【0078】

本焼成における焼成条件については、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。ここで、焼成条件とは、焼成温度、焼成時間、焼成雰囲気等の焼成を行う際の諸条件である。例えば、コーゼライト化原料を使用している場合には、焼成最高温度は、1410～1440℃が好ましい。また、焼成時の最高温度の保持時間は、3～15時間が好ましい。

【0079】

以上のようにして、本発明のハニカム構造体を製造することができる。なお、製造したハニカム構造体に、触媒を担持してもよい。

【0080】

触媒の担持方法については、特に制限はない。例えば、従来公知のハニカム構造体の製造方法において用いられる方法に準じて、ハニカム構造体に触媒を担持することができる。一例として、自動車排ガス用触媒として、Pt、Pd、Rh等の貴金属を担持する場合は、以下のようにして担持することができる。まず、「塩化白金酸水溶液等の貴金属触媒成分」及び「CeO₂等の希土類酸化物」を含むγ-アルミナのスラリーに、酸処理及び熱処理を実施したハニカム構造体を浸漬する。一定時間経過した後、ハニカム構造体をスラリーから取り出す。ハニカム構造体を取り出した後、ハニカム構造体に過剰に付着した余剰のスラリーを、エアー等で除去してもよい。そして、スラリーから取り出したハニカム構造体を乾燥することで、触媒が担持されたハニカム構造体を得ることができる。なお、スラリーから取り出したハニカム構造体を、500～600℃の温度で焼付けを行うことで、ハニカム構造体を得てもよい。

【0081】

ハニカム構造体に担持する触媒としては、「Pt、Pd、Rh等の貴金属を基体とした三元触媒」、酸化触媒、脱臭触媒、「Mn、Fe、Cu等の卑金属触媒」等を挙げることができる。また、触媒を担持する方法の他の例として、酸処理後の高比表面積状態のコーゼライトによって構成されたハニカム構造体の隔壁の表面に、触媒を担持し、次いで、600～1000℃で熱処理を行う方法を挙げることができる。

【実施例】

【0082】

以下、本発明を実施例によって更に具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例によって何ら限定されるものではない。

【0083】

(実施例1)

タルク、カオリン、アルミナ、シリカ、及び水酸化アルミニウムを用意し、これらを混合してコーゼライト化原料を得た。コーゼライト化原料は、その化学組成が、SiO₂が42～56質量%、Al₂O₃が30～45質量%、及びMgOが12～16質量%となるように、タルク、カオリン、アルミナ、シリカ、及び水酸化アルミニウムを、所定

の割合で調合したものである。

【0084】

次に、得られたコーゼライト化原料に、造孔材、バインダとしてのメチルセルロース、及び分散媒としての水を添加し、これらを混合して成形原料を得た。造孔材は、コーゼライト化原料100質量部に対して、10質量部添加した。バインダは、コーゼライト化原料100質量部に対して、3質量部添加した。分散媒は、コーゼライト化原料100質量部に対して、50質量部添加した。造孔材としては、平均粒子径の異なる2種類のグラファイトを所定の割合で混合したものをを用いた。グラファイトとしては、平均粒子径10 μ mのグラファイトと、平均粒子径50 μ mのグラファイトを用いた。実施例1においては、造孔材として使用するグラファイトの配分を変えて、2種類の成形原料を調製した。2種類の成形原料は、ハニカム構造体の中央部と外周部とを個々に作製するためのものである。

10

【0085】

次に、得られた2種類の成形原料を混練して、ハニカム成形体を成形するための2種類の坯土を得た。2種類の坯土は、上述したようにグラファイトの配分を変えているため、焼成によって得られるそれぞれの多孔質材料は、それぞれの気孔率の値が異なるものとなる。

【0086】

次に、所定の口金を用いて2種の坯土をそれぞれ押出成形し、複数のセルを取り囲むように配設された隔壁と、外周壁とを備えた、2種類のハニカム成形体を得た。2種類のハニカム成形体は共に、セル形状（セルの延びる方向に直交する断面におけるセルの形状）が正方形で、全体形状が円柱状であった。

20

【0087】

次に、得られた2種類のハニカム成形体を120℃で熱風乾燥させ、その後、1400～1430℃で10時間焼成して、2種類のハニカム基材を作製した。得られたハニカム基材は、セルの延びる方向に直交する面の直径が100mm、セルの延びる方向の長さが100mmの円柱状であった。ハニカム基材の、セル密度は、62個/cm²であり、隔壁の厚さは、0.11mmであった。隔壁厚さは、SEM（走査型電子顕微鏡）による断面観察の方法で測定した値である。

【0088】

30

次に、得られた2種類のハニカム成形体のうち、焼成後に気孔率が低くなるハニカム基材を「第一ハニカム基材」とし、焼成後に気孔率が高くなるハニカム基材を「第二ハニカム成形体」とした。第一ハニカム基材については、セルの延びる方向に直交する面の中心から、半径25mmの中心部をくり貫いた。これにより、第一ハニカム基材の中心部は、直径50mmの空洞を有するドーナツ状となった。一方、第二ハニカム基材については、その外周部分を研削加工し、直径49.5mmの円柱状とした。そして、第二ハニカム基材の外周に外周コート材を塗工した後、第一ハニカム基材の空洞部分に第二ハニカム基材を埋め込み、120℃で外周コート材を熱風乾燥させた。その後、第一ハニカム基材と第二ハニカム基材の接合体を、1400～1430℃で10時間焼成して、実施例1のハニカム構造体を作製した。

40

【0089】

ハニカム構造体の中央部となる第二ハニカム基材は、気孔率が35%であり、平均細孔径が5 μ mであった。ハニカム構造体の外周部となる第一ハニカム基材は、気孔率が55%であり、平均細孔径が4 μ mであった。気孔率及び平均細孔径は、Micromeritics社製のAutopore 9500（商品名）によって測定した。

【0090】

得られた実施例1のハニカム構造体に、触媒成分及び高比表面積材料を担持して、ハニカム触媒体を作製した。触媒成分としては、パラジウム、白金及びロジウムを用いた。高比表面積材料としては、 γ -アルミナを用いた。

【0091】

50

以下、触媒成分及び高比表面積材料の担持方法について説明する。まず、パラジウム、白金、ロジウム、 γ -アルミナ及び水を混合して触媒スラリーを得た。パラジウム、白金及びロジウムの質量比は、15：1：1（パラジウム：白金：ロジウム＝15：1：1）とした。また、触媒スラリー中の γ -アルミナの量は、「パラジウム、白金及びロジウムの合計質量」の20倍の質量とした。

【0092】

次に、得られた触媒スラリーを容器内に入れ、実施例1のハニカム構造体を触媒スラリーに浸漬した。その後、ハニカム構造体を触媒スラリーから取り出し、エアー（空気）で余分な触媒スラリーを除去し、120℃で乾燥した。所定量の触媒（触媒成分（パラジウム、白金及びロジウム）及び γ -アルミナ）がハニカム構造体に担持されるまで、上記した浸漬と乾燥を繰り返し行った。その後、所定量の触媒が担持されたハニカム構造体を、窒素雰囲気下、550℃で焼成して、ハニカム触媒体を得た。本実施例における「所定量の触媒」とは、触媒担持量が、ハニカム構造の中央部で90 g／リットル、ハニカム構造体の外周部で60 g／リットルとなる量のことである。

【0093】

表1に、実施例1のハニカム構造体の中央部、外周部、及び境界壁の構成を示す。

【0094】

【表 1】

	中央部						外周部					境界壁	
	隔壁の 厚さ (mm)	セルピッチ (mm)	気孔率 (%)	平均 細孔径 (μ m)	直径 (mm)	触媒担持量 (g/L)	隔壁の 厚さ (mm)	セルピッチ (mm)	気孔率 (%)	平均 細孔径 (μ m)	直径 (mm)	触媒担持量 (g/L)	厚さ (mm)
実施例1	0.11	1.27	50	5	50	90	0.11	1.27	35	5	100	60	0.3
実施例2	0.11	1.27	55	5	50	90	0.11	1.27	35	5	100	60	0.3
実施例3	0.11	1.27	70	5	50	90	0.11	1.27	35	5	100	60	0.3
実施例4	0.11	1.27	45	5	50	90	0.11	1.27	35	5	100	60	0.3
実施例5	0.11	1.27	75	5	50	90	0.11	1.27	35	5	100	60	0.3
実施例6	0.11	1.27	55	5	50	90	0.11	1.27	25	5	100	60	0.3
実施例7	0.11	1.27	55	5	50	90	0.11	1.27	40	5	100	60	0.3
実施例8	0.11	1.27	55	5	50	90	0.11	1.27	50	5	100	60	0.3
実施例9	0.11	1.27	55	5	50	90	0.11	1.27	20	5	100	60	0.3
実施例10	0.11	1.27	55	5	50	90	0.11	1.27	55	5	100	60	0.3
実施例11	0.11	1.27	55	5	50	90	0.11	1.27	35	5	100	60	0.1
実施例12	0.11	1.27	55	5	50	90	0.11	1.27	35	5	100	60	0.6
実施例13	0.11	1.27	55	5	50	90	0.11	1.27	35	5	100	60	1.0
実施例14	0.11	1.27	55	5	50	90	0.11	1.27	35	5	100	60	0.09
実施例15	0.11	1.27	55	5	50	90	0.11	1.27	35	5	100	60	1.05

得られたハニカム触媒体について、以下の「熱サイクル試験」、「HC浄化試験」、及び「圧損評価」を行った。「HC浄化試験」とは、ハイドロカーボン (Hydrocarbon) 浄化試験のことである。結果を、表2に示す。

【0096】

(熱サイクル試験)

図7に示すように、ハニカム構造体100をステンレス鋼製の試験用缶体400内に装着した。そして、ガスバーナー試験機(図示せず)を用いて、燃焼ガスを $1.0\text{ Nm}^3/\text{分}$ の流量でハニカム構造体100に流した。この時、燃料としてはプロパンを使用した。そして、ハニカム構造体100を、240秒間で 1100°C まで昇温し、 1100°C で240秒間保持した後に、 25°C のガスを $0.9\text{ Nm}^3/\text{分}$ で5分間流した。そして、「燃焼ガスを流し始めてから、 25°C のガスを流し終わるまで」を1サイクルとしたときに、当該サイクルを5サイクル繰り返した。その後、ハニカム構造体100を試験用缶体400から取り出し、顕微鏡を用いて、ハニカム構造体100の端面を観察し、クラックの有無を確認した。ハニカム構造体100の端面を観察にて、クラックが確認された場合には、表2の「熱サイクル試験」の欄に、「クラック有り」と記す。一方で、ハニカム構造体100の端面を観察にて、クラックが確認されなかった場合には、表2の「熱サイクル試験」の欄に、「クラック無し」と記す。図7は、実施例の熱サイクル試験における、ハニカム構造体を缶体に挿入した状態を示す模式図である。また、図7において、符号401に示す矢印は、燃焼ガス及び 25°C のガスの流れ方向を示している。

【0097】

(HC浄化試験)

HC浄化試験とは、排ガス中のハイドロカーボン (Hydrocarbon; HC) の浄化性能を評価する試験である。具体的には、まず、図8に示すような、排気システム (Manifold System) を作製した。図8に示す排気システム500は、上流からガソリンエンジン501、及び、評価サンプルであるハニカム構造体(図示せず)を装着した触媒コンバーター502を備えたものである。ガソリンエンジン501としては、排気量 2000 cc のガソリンエンジンを用い、ダイナモメータ (Dynamometer) で動力を吸収した。このような排気システム500を用いて、HC浄化試験を行った。ここで、図8は、実施例のHC浄化試験において用いられる装置を示す模式図である。以下、HC浄化試験の試験方法について更に詳しく説明する。

【0098】

HC浄化試験においては、まず、ガソリンエンジン501を始動し、10分間、 3000 回転/分の条件で運転した後、ガソリンエンジン501を停止した。その後、排気システム500である試験装置全体を、 20°C で10時間放置した。この放置により、試験装置全体を、いわゆるコールド状態とした。コールド (Cold) 状態とは、ガソリンエンジン本体、冷却水、排気管等が、室温である 20°C と同程度の温度になった状態のことをいう。

【0099】

次に、HC浄化試験においては、このコールド状態から、再度、ガソリンエンジンを始動する。始動後アイドリングで10秒間運転した後、ガソリンエンジン501を 2000 回転/分の運転状態として、130秒間以上の間運転した。この時に、ガソリンエンジン501の始動後140秒経過までの間に、触媒コンバーター502から排出されたガス中のハイドロカーボンの量を測定する。表2の「HC浄化試験」の欄に、「HC比」を示す。表2に示す「HC比」は、以下の方法で求めることができる。まず、排気システム500の触媒コンバーター502内に、触媒を担持したハニカム構造体を装着せずに、これまでに説明したHC浄化試験を行い、ハイドロカーボンの量を測定する。次に、排気システム500の触媒コンバーター502内に、触媒を担持したハニカム構造体を装着し、同様のHC浄化試験を行い、ハイドロカーボンの量を測定する。ハニカム構造体を装着せずに行った際のハイドロカーボンの量に対する、ハニカム構造体を装着して行った際のハイドロカーボンの量の比の値が、表2に示す「HC比」である。「HC比」が小さいほど、ハ

ニカム構造体は、触媒の着火性能であるライトオフ性能に優れているといえる。

【0100】

(圧損評価)

触媒を担持したハニカム構造体に、室温条件下、 $10\text{ m}^2/\text{min}$ の流速でエアーを流通させ、ハニカム構造体の流入端面側における圧力と、流出端面側における圧力を測定した。流入端面側における圧力と、流出端面側における圧力との圧力差を圧力損失（圧損）とした。表2に示す「圧損比」は、触媒を担持したハニカム構造体の前後（即ち、流路の上流側と下流側）での圧損比を示し、「圧損比」が小さいほど、ハニカム構造体に触媒を担持しても低圧損に優れているといえる。

【0101】

【表2】

	熱サイクル試験 (クラック有無)	HC浄化試験 (HC比)	圧損評価 (圧損比)
実施例1	クラック無し	0.01	1.2
実施例2	クラック無し	0.01	1.0
実施例3	クラック無し	0.01	1.1
実施例4	クラック無し	0.03	1.4
実施例5	クラック無し	0.05	1.2
実施例6	クラック無し	0.04	1.2
実施例7	クラック無し	0.01	1.1
実施例8	クラック無し	0.01	0.9
実施例9	クラック無し	0.05	1.6
実施例10	クラック無し	0.02	1.0
実施例11	クラック無し	0.02	1.1
実施例12	クラック無し	0.01	1.1
実施例13	クラック無し	0.02	1.4
実施例14	クラック無し	0.01	1.1
実施例15	クラック無し	0.04	1.5

【0102】

(実施例2～28)

ハニカム構造体の中央部、外周部、境界壁の構成を、表1及び表3に示すように変更して、実施例2～26のハニカム構造体を製造した。実施例25のハニカム構造体は、中央部における隔壁の厚さに対して、外周部における隔壁の厚さが、+18%であり、本発明において、両者の隔壁の厚さは、同じであるとみなす。また、実施例26のハニカム構造体は、中央部におけるセルピッチに対して、外周部におけるセルピッチが、+6%であり、本発明において、両者のセルピッチは、同じであるとみなす。また、中央部における隔壁の厚さ及びセルピッチ、並びに外周部における隔壁の厚さ及びセルピッチを、表3に示すように変更して、実施例27、28のハニカム構造体を作製した。

【0103】

(比較例1～3)

ハニカム構造体の中央部、外周部、境界壁の構成を、表3に示すように変更して、比較例1～3のハニカム構造体を製造した。比較例1のハニカム構造体は、中央部における隔壁の気孔率と、外周部における隔壁の気孔率とが同じとなっている。

【0104】

比較例2のハニカム構造体は、中央部における隔壁の厚さと、外周部における隔壁の厚さが異なっている。特に、比較例2のハニカム構造体は、中央部における隔壁の厚さに

対して、外周部における隔壁の厚さが、+ 2 7 %である。

【0105】

比較例3のハニカム構造体は、中央部におけるセルピッチと、外周部におけるセルピッチとが異なっている。特に、比較例2のハニカム構造体は、中央部におけるセルピッチに対して、外周部におけるセルピッチが、+ 1 1 %である。

【0106】

実施例2～28及び比較例1～3のハニカム構造体についても、実施例1と同様の方法で、「熱サイクル試験」、「HC浄化試験」、及び「圧損評価」を行った。結果を表2及び表4に示す。

【0107】

【表 3】

	中央部						外周部						境界壁	
	隔壁の 厚さ (mm)	セルピッチ (mm)	気孔率 (%)	平均 細孔径 (μ m)	直径 (mm)	触媒担持量 (g/L)	隔壁の 厚さ (mm)	セルピッチ (mm)	気孔率 (%)	平均 細孔径 (μ m)	直径 (mm)	触媒担持量 (g/L)	厚さ (mm)	境界壁
実施例16	0.11	1.27	55	5	32	90	0.11	1.27	35	5	100	60	0.3	
実施例17	0.11	1.27	55	5	86	90	0.11	1.27	35	5	100	60	0.3	
実施例18	0.11	1.27	55	5	30	90	0.11	1.27	35	5	100	60	0.3	
実施例19	0.11	1.27	55	5	90	90	0.11	1.27	35	5	100	60	0.3	
実施例20	0.11	1.27	55	4	50	90	0.11	1.27	35	5	100	60	0.3	
実施例21	0.11	1.27	55	10	50	90	0.11	1.27	35	5	100	60	0.3	
実施例22	0.11	1.27	55	100	50	90	0.11	1.27	35	5	100	60	0.3	
実施例23	0.11	1.27	55	2	50	90	0.11	1.27	35	5	100	60	0.3	
実施例24	0.11	1.27	55	110	50	90	0.11	1.27	35	5	100	60	0.3	
比較例1	0.11	1.27	50	1.6	50	90	0.11	1.27	50	5	100	60	0.3	
比較例2	0.11	1.27	55	110	50	90	0.14	1.27	35	5	100	60	0.3	
比較例3	0.11	1.27	55	110	50	90	0.11	1.41	35	5	100	60	0.3	
実施例25	0.11	1.27	55	110	50	90	0.13	1.27	35	5	100	60	0.3	
実施例26	0.11	1.27	55	110	50	90	0.11	1.35	35	5	100	60	0.3	
実施例27	0.038	1.342	55	5	50	90	0.038	1.342	35	5	100	60	0.3	
実施例28	0.50	0.88	55	5	50	90	0.50	0.88	35	5	100	60	0.3	

【表 4】

	熱サイクル試験 (クラック有無)	HC浄化試験 (HC比)	圧損評価 (圧損比)
実施例16	クラック無し	0.03	1.2
実施例17	クラック無し	0.01	1.0
実施例18	クラック無し	0.04	1.5
実施例19	クラック無し	0.01	1.2
実施例20	クラック無し	0.05	1.2
実施例21	クラック無し	0.03	1.1
実施例22	クラック無し	0.04	1.0
実施例23	クラック無し	0.06	1.5
実施例24	クラック無し	0.03	1.1
比較例1	クラック無し	0.02	2.4
比較例2	クラック無し	0.03	2.2
比較例3	クラック有り	0.04	1.0
実施例23	クラック無し	0.02	1.6
実施例24	クラック無し	0.02	1.0
実施例27	クラック無し	0.03	1.1
実施例28	クラック無し	0.08	2.1

【0109】

(結果)

表2及び表4に示すように、実施例1～28のハニカム構造体は、「熱サイクル試験」、「HC浄化試験」、及び「圧損評価」において、良好な結果を得ることができた。

【0110】

一方、比較例1、2のハニカム構造体は、実施例1等のハニカム構造体と比較して、圧損比が高いものであった。比較例1のハニカム構造体は、中央部における隔壁の気孔率と、外周部における隔壁の気孔率とが同じである。また、比較例2のハニカム構造体は、中央部における隔壁の厚さと、外周部における隔壁の厚さとが異なるものである。また、比較例3のハニカム構造体は、熱サイクル試験において、クラックが確認された。比較例3のハニカム構造体は、中央部におけるセルピッチと、外周部におけるセルピッチとが異なるものである。

【0111】

また、実施例1～3のハニカム構造体は、実施例4、5のハニカム構造体と比較して、「HC浄化試験」又は「圧損評価」において、より優れた結果となった。このため、ハニカム構造部の中央部の気孔率は、50%以上、70%以下が好ましいことが分かった。本発明のハニカム構造体は、隔壁の厚さ、セルピッチ、及び気孔率の各パラメータが、「熱サイクル試験」、「HC浄化試験」、及び「圧損評価」の結果にそれぞれ影響を及ぼしている。このため、上記したパラメータを所定の数値範囲とすることにより、より低圧損で、より浄化性能に優れたハニカム構造体の実現が可能である。

【産業上の利用可能性】

【0112】

本発明のハニカム構造体は、ガソリンエンジンやディーゼルエンジン等から排出される排ガスを浄化するための触媒を担持する触媒担体として利用することができる。

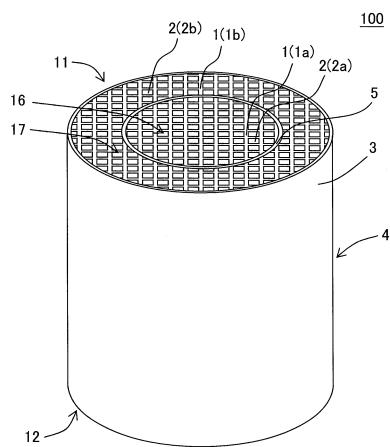
【符号の説明】

【0113】

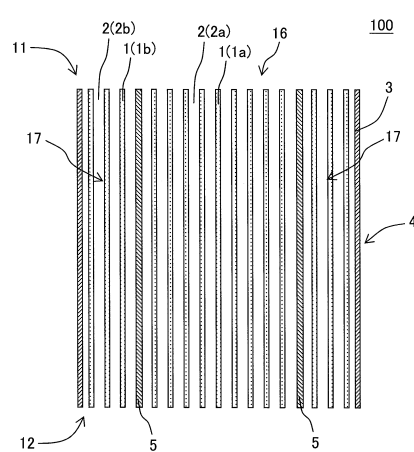
1：隔壁、1a：隔壁（中央部の隔壁）、1b：隔壁（外周部の隔壁）、2：セル、2a：セル（中央部のセル）、2b：セル（外周部のセル）、3：外周壁、4：ハニカム構造

部、5：境界壁、11：流入端面、12：流出端面、16：中央部、17：外周部、100：ハニカム構造体、400：試験用缶体、401：ガスの流れ方向、500：排気システム、501：ガソリンエンジン、502：触媒コンバーター。

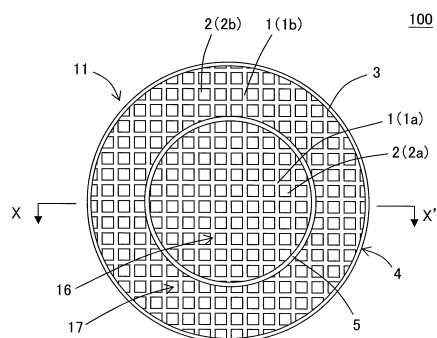
【図 1】



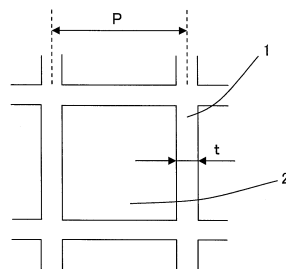
【図 3】



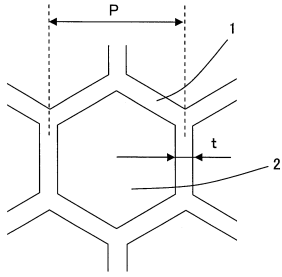
【図 2】



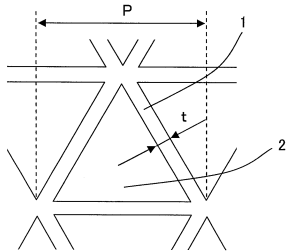
【図 4】



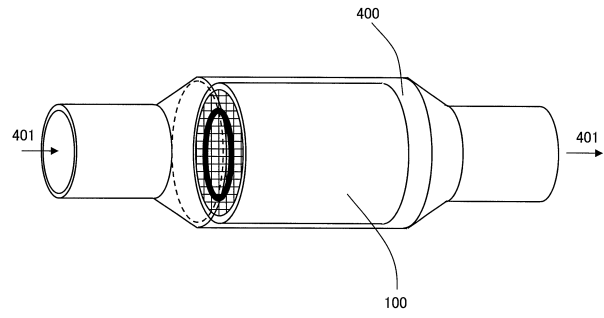
【図 5】



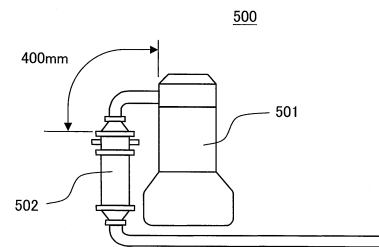
【図 6】



【図 7】



【図 8】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
F 0 1 N 3/28 3 0 1 P

(56)参考文献 特開 2 0 0 4 - 2 7 0 5 6 9 (J P, A)
特開 2 0 1 3 - 1 7 3 1 3 4 (J P, A)
特開 2 0 1 6 - 1 0 7 2 3 7 (J P, A)

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