

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2008年8月14日 (14.08.2008)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2008/096413 A1

- (51) 国際特許分類:
B01J 35/04 (2006.01) F01N 3/28 (2006.01)
B01J 23/42 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2007/052004
- (22) 国際出願日: 2007年2月6日 (06.02.2007)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): イビデン株式会社 (IBIDEN CO., LTD.) [JP/JP]; 〒5038604 岐阜県大垣市神田町2丁目1番地 Gifu (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 大野一茂 (OHNO, Kazushige) [JP/JP]; 〒5010695 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 Gifu (JP). 井戸貴彦 (IDO, Takahiko) [JP/JP]; 〒5010695 岐

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 Gifu (JP). 笠井千鶴 (KASAI, Chizuru) [JP/JP]; 〒5010695 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 Gifu (JP).

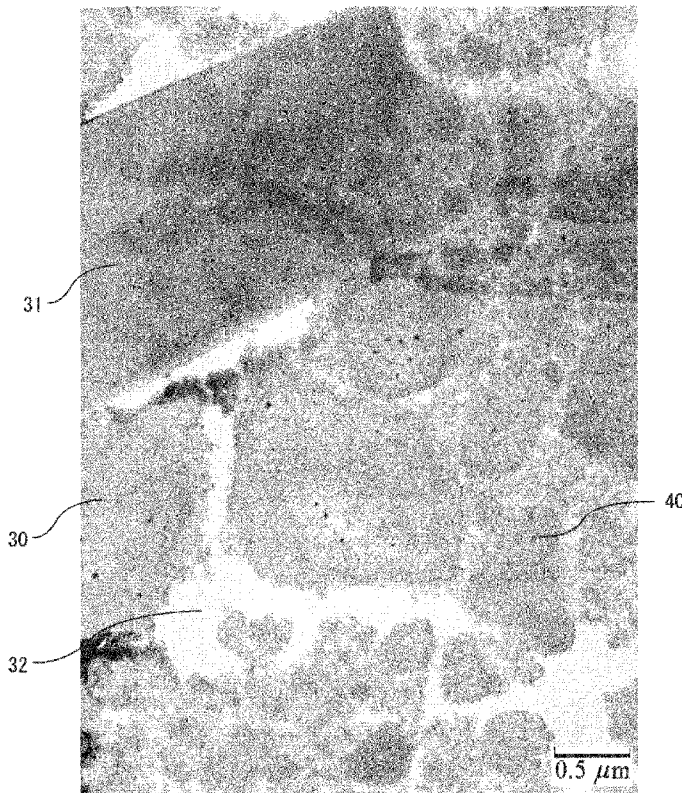
- (74) 代理人: 安富康男, 外 (YASUTOMI, Yasuo et al.); 〒5320003 大阪府大阪市淀川区宮原3丁目5番36号 新大阪MT-2ビル Osaka (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

[続葉有]

(54) Title: HONEYCOMB STRUCTURE

(54) 発明の名称: ハニカム構造体

[図4]



(57) Abstract: A honeycomb structure that excels in the performance of exhaust gas purification in the use as a catalyst support. There is provided a honeycomb structure having a multiplicity of cells disposed in parallel with a cell wall interposed therebetween along the longitudinal direction thereof, characterized in that the honeycomb structure is composed of inorganic particles, an inorganic fibrous material, an inorganic binder and a catalyst, and that the area occupied by catalyst supported on the surface of the inorganic fibrous material is 5% or less of the sum of the area occupied by catalyst supported on the surface of the inorganic particles, the area occupied by catalyst supported on the surface of the inorganic fibrous material and the area occupied by catalyst supported on the surface of the inorganic binder.

(57) 要約: 本発明は、触媒担体として使用した際の排ガス浄化性能に優れたハニカム構造体を提供することを目的とするものであり、多数のセルがセル壁を隔てて長手方向に並設されたハニカム構造体であって、無機粒子と無機繊維状物と無機バインダと触媒とからなり、上記無機繊維状物の表面に担持されている触媒の占有面積は、上記無機粒子の表面に担持されている触媒の占有面積と、上記無機繊維状物の表面に担持されている触媒の占有面積と、上記無機バインダの表面に担持されている触媒の占有面積との総和の5%以下であることを特徴とする。

WO 2008/096413 A1



(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR),

OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

明 細 書

ハニカム構造体

技術分野

[0001] 本発明は、ハニカム構造体に関する。

背景技術

[0002] バス、トラック等の車両や建設機械等の内燃機関から排出される排ガスを浄化するために、その内部に排ガスを通過させることにより、排ガスを浄化するハニカム触媒が用いられており、従来、ハニカム触媒としては、例えば、一体構造で低熱膨張性のコーゼライト質ハニカム構造体の表面に、活性アルミナ等の高比表面積材料と白金等の触媒を担持したものが提案されている。また、リーンバーンエンジンおよびディーゼルエンジンのような酸素過剰雰囲気下におけるNO_x処理のために、NO_x吸蔵剤としてBa等のアルカリ土類金属を担持したものも提案されている。

[0003] ところで、浄化性能をより向上させるためには、排ガスと触媒貴金属およびNO_x吸蔵剤との接触確率を高くする必要があり、そのためには、担体をより高比表面積にする必要がある。

これまで、高比表面積を有する担体として、活性アルミナ等の高比表面積材料を主原料とし、これに補強材としての無機繊維を無機バインダで結合させてハニカム形状に成形し、焼成することにより製造されるハニカム焼成体からなるハニカム構造体が知られている。また、このようなハニカム構造体を大型化するのを目的として、接着層を介して、ハニカム焼成体を接合したものが知られている(例えば、特許文献1参照)。

[0004] 特許文献1:特開2005-218935号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0005] 特許文献1で用いられるハニカム構造体では、担体の比表面積が高くなるように担体を設計しているため、担持する白金等の触媒を高分散させて、排ガス浄化性能の高いハニカム構造体とすることができる。しかし、特許文献1で用いられるハニカム構造

体を排ガス浄化用の触媒担体として高温下で長時間使用した場合には、白金等の触媒がシンタリングを起こして粗大粒子を形成するために、触媒が高分散した状態を保つことができず、排ガス浄化性能が低下してしまうことがあった。そのため、排ガス浄化用の触媒担体として長時間使用した後も白金等の触媒が高分散した状態を保つことのできるハニカム構造体が求められていた。

課題を解決するための手段

- [0006] 本発明者らは、このような問題を解決するために鋭意検討を行い、ハニカム構造体を高比表面積とすることに加え、触媒粒子をハニカム構造体の高比表面積部分に高分散させることにより、排ガス浄化用の触媒担体として高温下で長時間使用した後も触媒がハニカム構造体の高比表面積部分に高分散した状態を保つことができ、触媒担体として使用した際の排ガス浄化性能に優れたハニカム構造体とすることができることを見出し、本発明を完成した。
- [0007] 即ち、本発明のハニカム構造体は、多数のセルがセル壁を隔てて長手方向に並設されたハニカム構造体であって、無機粒子と無機繊維状物と無機バインダと触媒とからなり、上記無機繊維状物の表面に担持されている触媒の占有面積は、上記無機粒子の表面に担持されている触媒の占有面積と、上記無機繊維状物の表面に担持されている触媒の占有面積と、上記無機バインダの表面に担持されている触媒の占有面積との総和の5%以下であることを特徴とする。
- [0008] 本発明のハニカム構造体において、上記無機繊維状物の表面に担持されている触媒の占有面積は、上記無機粒子の表面に担持されている触媒の占有面積と、上記無機繊維状物の表面に担持されている触媒の占有面積と、上記無機バインダの表面に担持されている触媒の占有面積との総和の3%以下であることが望ましい。
- [0009] 本発明のハニカム構造体において、上記無機繊維状物は、無機繊維であることが望ましい。また、上記無機繊維状物は、ウイスカであることが望ましい。
また、上記無機繊維状物は、無機繊維及びウイスカであることが望ましい。
- [0010] 本発明のハニカム構造体において、上記触媒は、貴金属であることが望ましい。
また、本発明のハニカム構造体は、複数のハニカムセグメントが接着剤ペースト層を介して結束されてなることが望ましい。

また、本発明のハニカム構造体は、一つのハニカムセグメントからなることが望ましい。

また、本発明のハニカム構造体は、車両の排ガス浄化に用いるものであることが望ましい。

発明の効果

[0011] 本発明のハニカム構造体において、無機繊維状物の表面に担持されている触媒の占有面積は、上記無機粒子と上記無機繊維状物と上記無機バインダとの表面に担持されている触媒の占有面積の総和の5%以下である。

上記無機繊維状物は、ハニカム構造体の低比表面積部分であり、本発明のハニカム構造体ではこのような低比表面積部分に殆ど触媒が担持されていないため、本発明のハニカム構造体において触媒の殆どは高比表面積部分に高分散して担持されている。

そして、高比表面積部分に担持されている触媒は、ハニカム構造体を排ガス浄化触媒として高温下で長時間使用した際にシンタリングを起こしにくいいため、触媒の殆どがその高比表面積部分に高分散して担持されている本発明のハニカム構造体は、排ガス浄化用の触媒担体として高温下で長時間使用した後であっても触媒がその高比表面積部分に比表面積が高いままで高分散した状態を保つことができ、排ガス浄化性能に優れることとなる。

発明を実施するための最良の形態

[0012] 以下、本発明のハニカム構造体について説明する。

本発明のハニカム構造体は、多数のセルがセル壁を隔てて長手方向に並設されたハニカム構造体であって、無機粒子と無機繊維状物と無機バインダと触媒とからなり、上記無機繊維状物の表面に担持されている触媒の占有面積は、上記無機粒子の表面に担持されている触媒の占有面積と、上記無機繊維状物の表面に担持されている触媒の占有面積と、上記無機バインダの表面に担持されている触媒の占有面積との総和の5%以下であることを特徴とする。

[0013] 本発明のハニカム構造体において、無機繊維状物は無機繊維からなるか、ウイスカからなるか、無機繊維及びウイスカからなることが望ましい。

以下、無機繊維状物が無機繊維からなる場合を例にして本発明のハニカム構造体について説明する。

[0014] 図1(a)は、本発明のハニカム構造体の一例を模式的に示す斜視図であり、(b)は、ハニカムセグメントの一例を模式的に示す斜視図である。

図1(a)に示す本発明のハニカム構造体10においては、多孔質アルミナ等のセラミックからなる、図1(b)に示すような四角柱形状のハニカムセグメント20が、接着剤層14を介して複数個結束されてセラミックブロック15を構成し、このセラミックブロック15の周囲にシール材層13が形成されている。

[0015] 図1(b)に示すハニカムセグメント20は、多数のセル21がセル壁22を隔てて長手方向(図1(b)中、矢印Bの方向)に並設されてなるハニカム焼成体のセル壁22に、排ガスを浄化するための触媒が担持されてなる。

セル21には排ガス等の流体を流通させることができ、セル壁22には排ガスを浄化するための触媒が担持されているため、セル内を流れる排ガス中に含まれる有害成分は、上記触媒の働きによって浄化される。

[0016] 図2は、本発明のハニカム構造体の別の一例を模式的に示す斜視図である。

このハニカム構造体50は、一つのハニカムセグメント60からなるハニカム構造体である。

このハニカム構造体50には、多数のセル61がセル壁62を隔てて長手方向(図2中、矢印Cの方向)に並設されており、これらのセル61には排ガス等の流体を流通させることができる。

そして、セル壁62には排ガスを浄化するための触媒が担持されており、セル内を流れる排ガス中に含まれる有害成分は、上記触媒の働きによって浄化される。

[0017] 本発明のハニカム構造体では、上記無機繊維状物の表面に担持されている触媒の占有面積は、上記無機粒子の表面に担持されている触媒の占有面積と、上記無機繊維状物の表面に担持されている触媒の占有面積と、上記無機バインダの表面に担持されている触媒の占有面積との総和の5%以下である。

[0018] 図3(a)～(g)は、本発明のハニカム構造体のセル壁を電子顕微鏡で拡大して撮影した画像のうちの一部を示す模式図である。

図3(a)～(g)に示すセル壁においては、無機粒子30と無機繊維31とが無機バインダ32を介して接着されており、触媒40が担持されている。

そして、図3(a)～(g)には、触媒40が担持される部位の態様を区分して示している。

即ち、図3(a)では、触媒40は無機粒子30の表面に担持されており、図3(b)では、触媒40は無機繊維31の表面に担持されており、図3(c)では、触媒40は無機バインダ32の表面に担持されている。

図3(d)では、触媒40は無機粒子30の表面と無機繊維31の表面の両方に担持されており、図3(e)では、触媒40は無機繊維31の表面と無機バインダ32の表面の両方に担持されており、図3(f)では、触媒40は無機粒子30の表面と無機バインダ32の表面の両方に担持されている。

図3(g)では、触媒40は無機粒子30の表面と無機繊維31の表面と無機バインダ32の表面とに担持されている。

- [0019] 本発明において、無機繊維状物の表面に担持されている触媒の占有面積とは、触媒を担持したハニカム構造体に設けられたセル壁の任意の部位である顕微鏡観察部位70(図8(a)参照)についてTEM(透過型電子顕微鏡)、SEM(走査型電子顕微鏡)等の電子顕微鏡を用いてセル壁をそれぞれ写真撮影した際に、撮影した上記セル壁の画像において無機繊維状物の表面に担持されている触媒の占有面積をいう。
- [0020] また、無機粒子の表面に担持されている触媒の占有面積と、無機繊維状物の表面に担持されている触媒の占有面積と、無機バインダの表面に担持されている触媒の占有面積との総和とは、上記セル壁の画像において無機粒子の表面に担持されている触媒の占有面積と、無機繊維状物の表面に担持されている触媒の占有面積と、無機バインダの表面に担持されている触媒の占有面積とを合計した面積をいう。
- [0021] なお、無機繊維状物の表面に担持されている触媒の占有面積は、上記画像中に無機繊維及びウイスカが存在する場合は、無機繊維の表面に担持されている触媒の占有面積とウイスカの表面に担持されている触媒の占有面積とを合計した面積をいい、無機繊維のみが存在する場合は無機繊維の表面に担持されている触媒の占有面積をいい、ウイスカのみが存在する場合はウイスカの表面に担持されている触媒の占有

面積をいう。

[0022] また、図3(d)～(g)に示すように触媒40がハニカム構造体のセル壁を構成する無機粒子30、無機繊維31、無機バインダ32のうちの複数の構成物の表面に担持されている場合、各構成物の表面における触媒40の占有面積として、画像中における触媒40の占有面積を触媒40が担持されている構成物数で除した面積を割り当てるものとする。

例えば、図3(d)では、触媒40は無機粒子30の表面と無機繊維31の表面の両方に担持されているため、触媒40の面積を1/2した面積を、それぞれ無機粒子30の表面に担持されている触媒40の占有面積、及び、無機繊維31の表面に担持されている触媒40の占有面積とする。

[0023] 本発明において、上記無機繊維状物の表面に担持されている触媒の占有面積が、無機粒子の表面に担持されている触媒の占有面積と、無機繊維状物の表面に担持されている触媒の占有面積と、無機バインダの表面に担持されている触媒の占有面積との総和の5%以下であるということとは、任意の5箇所セル壁について上記電子顕微鏡を用いて写真撮影して得られた各画像において、無機粒子と無機繊維状物と無機バインダとの表面に担持されている触媒の占有面積の総和に対する、無機繊維状物の表面に担持されている触媒の占有面積の割合を算出したときに、5枚の画像における上記占有面積の割合の平均値が5%以下であることをいう。

なお、上記電子顕微鏡としては、日立製作所製FE-TEM HF-2000又はこれと同等の性能を有する装置を使用することができる。

[0024] 図4は、本発明のハニカム構造体のセル壁を電子顕微鏡を用いて倍率5万倍で撮影した画像の一例を示した写真である。

図5は、図4と同じハニカム構造体に設けられた他のセル壁を電子顕微鏡を用いて倍率5万倍で撮影した画像の一例を示した写真である。

図4に示すセル壁においては、無機粒子30と無機繊維31とが無機バインダ32を介して接着されており、触媒40が無機粒子30の表面に担持されている。

また、図5に示すセル壁においては、触媒40が無機粒子30の表面に担持されている様子が判る。

[0025] 本発明のハニカム構造体を構成する材料のうち、無機粒子及び無機バインダはその単位重量あたりの比表面積が $30\sim 300\text{ (m}^2/\text{g)}$ であり、無機繊維状物と比較して比表面積が高い材料である。

これに対し、無機繊維状物はその単位重量あたりの比表面積が無機粒子及び無機バインダと比較して低い材料であり、例えば、その単位重量あたりの比表面積は、 $0.01\sim 30\text{ (m}^2/\text{g)}$ である。

[0026] 以下、比表面積の高低と触媒のシンタリングのしやすさの関係について説明する。

図6(a)は、比表面積の低い材料の例として無機繊維を模式的に示す斜視図であり、図6(b)は、比表面積の高い材料の例として無機粒子を模式的に示す斜視図である。

また、図7(a)は、図6(a)を簡略に説明するために3次元形状を図中に斜線で示す断面で切断して2次元モデル化した断面図であり、図7(b)は、図6(b)を簡略に説明するために3次元形状を図中に斜線で示す断面で切断して2次元モデル化した断面図である。

図6(a)に示す無機繊維と、図6(b)に示す無機粒子には、それぞれの表面に触媒が担持されているものと仮定する。

[0027] 図6(a)に示すように、無機繊維31は、無機繊維31の中に空間が存在しない。これに対し、図6(b)に示すように、無機粒子30は、粒径の小さな一次粒子30aが多数集合した形状であり、一次粒子30aの間にも空間が存在する。そのため、無機繊維31と無機粒子30の比表面積を同じ占有体積あたりで比較すると、無機粒子30の比表面積は無機繊維31の比表面積よりも大きくなる。

[0028] 次に、触媒がシンタリングを起こす機構について、図7(a)及び(b)の2次元モデルを用いて説明する。

無機繊維31及び無機粒子30の表面に同じ量の触媒40(図7(a)及び(b)では切断面あたり10個とする)を担持させると、無機繊維31では触媒40が無機繊維31の外周部分にのみ分布しているのに対し、無機粒子30では触媒40が各一次粒子30aの表面に分散して分布している。

[0029] 触媒がシンタリングを起こすためには、隣接する触媒同士が接触する必要があるため

、触媒のシンタリングのしやすさは、隣接する触媒同士の距離に依存する。

図7(a)と図7(b)とを比較すると、図7(a)に示す無機繊維では、触媒の担持可能領域は無機繊維31の外周部分(無機繊維31の表面のみ)であるのに対して、図7(b)に示す無機粒子30では、触媒の担持可能領域は一次粒子30aの表面の大部分である。そのため、無機粒子の方が触媒担持領域が広く、同じ量の触媒を担持させた場合、無機粒子にはよりまばらに触媒が担持される。

従って、隣接する触媒間の空間的距離(すなわち最短距離)の平均値は、無機粒子に担持させた触媒の方が無機繊維に担持させた触媒と比べて大きくなる。

[0030] また、隣接する触媒同士がシンタリングを起こすためには、担持体表面を触媒が移動しながら互いに接触する必要がある。従って、担持体表面で触媒が接触するために移動する距離が、隣接する触媒が接触してシンタリングを起こすか否かに影響する実効的な距離であるといえる。

図7(a)に示す無機繊維では隣接する触媒は直線的に移動して接触するために、触媒間の実効距離は隣接する触媒間の直線距離と同じである。それに対し、図7(b)に示す無機粒子では隣接する触媒は直線的に移動して接触することができないので曲線的に移動して接触することとなり、その実効距離は隣接する触媒間の直線距離よりも長くなる。

従って、隣接する触媒間の実効距離の平均値は、無機粒子に担持させた触媒の方が無機繊維に担持させた触媒と比べて大きくなる。

[0031] 以下、無機繊維又は無機粒子の表面に担持された2つの触媒の実効距離について、無機繊維、無機粒子の表面にそれぞれ担持された触媒の空間的距離が等しい場合を仮定して具体的に比較して説明する。

比較のため、無機繊維31の表面に担持された触媒40a、40bの直線距離をL1とし、無機粒子30の表面に担持された触媒40c、40dの直線距離をL2として、L1とL2とは等しいものとする。

[0032] まず、無機繊維31の表面に担持された触媒40aと触媒40bとが接触するために各触媒が移動する必要がある実効距離を考えると、実効距離は触媒40a、40bの直線距離であるL1である。

これに対し、無機粒子30の表面に担持された触媒40cと触媒40dとが接触するためには、それぞれの触媒が一次粒子30aの表面を移動する必要があるため、2つの触媒間の実効距離はL3(図7(b)中、太線で示した曲線の長さ)となる。そして、この距離L3は触媒40c、40dの直線距離L2よりも長い。そして、L1とL2は等しいことから、L3はL1よりも長くなる。

[0033] 従って、無機粒子30の表面に担持された触媒40cと触媒40dとが接触するためには、無機繊維31の表面に担持された触媒40a及び触媒40bとが接触する場合と比べて、より長い距離を移動しなければならない。そのため、無機粒子30の表面に担持された触媒40c、40dは無機繊維31の表面に担持された触媒40a、40bと比較して接触しにくく、シタリングを起こしにくくなる。

[0034] このように、無機繊維の表面に触媒を担持させる場合に比べて、無機粒子の表面に触媒を担持させる方が、隣接する触媒間の空間的距離(最短距離)及び実効距離(担持体表面での実質的な移動距離)を大きくすることができる。そのため、触媒がシタリングすることを抑制することができる。

[0035] なお、上記模式図は、無機粒子の一次粒子として球形状を想定して描いているが、無機粒子の形状が球形状でなくても、比表面積の高い無機粒子に担持された触媒がシタリングを起こしにくくなる原理は同様である。

無機粒子が γ -アルミナの場合、一次粒子の形状は短繊維形状であるが、同様の原理で γ -アルミナに担持された触媒はシタリングを起こしにくくなる。

[0036] その結果、ハニカム構造体を高温下で長時間使用した後であっても、無機粒子及び無機バインダの表面に担持させた触媒の粒子はシタリングを起こしにくく、粗大粒子を形成しにくい。そのため、反応に寄与する触媒の表面が広く露出した状態を維持することができ、無機粒子及び無機バインダの表面に担持させた触媒の比表面積は低くなりにくい。

[0037] これに対し、比表面積の低い部位に担持された触媒は、上述の通り他の触媒との間の距離が短いため、ハニカム構造体を排ガス浄化用の触媒担体として高温下で長時間使用した際に、触媒同士が接触する確率が高く、シタリングを起こしやすい。よって、無機繊維状物の表面に担持された触媒はシタリングを起こしやすい。

その結果、ハニカム構造体を高温下で長時間使用した際には、無機繊維状物の表面に担持させた触媒の粒子は粗大粒子を形成しやすく、無機繊維状物の表面に担持させた触媒の比表面積は低くなることもある。

[0038] なお、無機粒子、無機バインダ及び無機繊維状物の比表面積は、日本工業規格で定められるJIS-R-1626(1996)に準じて、 N_2 ガスで1点法によりBET比表面積測定を行い、単位重量あたりの比表面積(m^2/g)を測定することによって求められる。但し、無機バインダの比表面積は、水分を除去した後の固形分に対して測定を行うことによって求められる。

[0039] 本発明のハニカム構造体において、上記無機繊維状物の表面に担持されている触媒の占有面積は、上記無機粒子と上記無機繊維状物と上記無機バインダとの表面に担持されている触媒の占有面積の5%以下である。

即ち、上記ハニカム構造体では、比表面積の低い無機繊維状物の表面に担持されている触媒は少なく、触媒の殆どは比表面積の高い無機粒子の表面に担持されている。

従って、排ガス浄化用の触媒担体として高温下で長時間使用した後でも、殆どの触媒はシンタリングを起こすことがなく、ハニカム構造体全体として触媒の比表面積は殆ど低下しない。

そのため、本発明のハニカム構造体は、排ガス浄化用の触媒担体として高温下で長時間使用した後でも、ハニカム構造体の高比表面積部分に触媒が比表面積が高いままで高分散した状態を保つことのできる、排ガス浄化性能に優れたハニカム構造体となる。

[0040] なお、本発明のハニカム構造体において、無機繊維状物の表面に担持されている触媒の占有面積の割合を求めるためには、ハニカム構造体のセル壁の全てについて測定を行う必要はない。

図8(a)は、図1(b)に示したハニカムセグメントのA-A線断面図であり、セル壁のうちの顕微鏡観察部位の一例を模式的に示す断面図である。図8(b)は図8(a)に示す顕微鏡観察部位を研磨することにより作製する顕微鏡観察用試料を模式的に示す断面図である。

- [0041] 無機繊維状物の表面に担持されている触媒の占有面積の割合を求めるためには、図8(a)に示すようにセル壁22のうちの任意の5箇所を顕微鏡観察部位70としてサンプリングして、その平均値を算出すれば充分である。
- なぜならば、図3(a)～(g)に示すように、一枚の画像中において無機粒子30、無機繊維31(無機繊維状物)、無機バインダ32がそれぞれ占める面積の割合はサンプリングするセル壁の場所によらずほぼ一定であるためである。
- [0042] また、特にTEM観察を行う場合等にはサンプリングした顕微鏡観察部位70に対して研磨処理を行う必要があり、例えば、図8(b)に示すように厚さ t である顕微鏡観察部位70の両面を実線部から破線部まで研磨して厚さ t_1 の顕微鏡観察用試料71を製作するが、ハニカム構造体を構成する無機粒子、無機繊維状物、無機バインダは、セル壁の厚さ方向に対してもほぼ一定の割合で存在し、担持される触媒の割合も厚さ方向に依存しないため、顕微鏡観察部位70を顕微鏡観察可能な任意の厚さになるまで研磨したうえで顕微鏡観察を行えばよく、厚さ方向に対して全ての部位についての測定を行う必要はない。
- [0043] また、本発明のハニカム構造体において、上記無機繊維状物の表面に担持されている触媒の占有面積は、上記無機粒子と上記無機繊維状物と上記無機バインダとの表面に担持されている触媒の占有面積の5%以下であり、かつ、0.1%以上であることが望ましい。このようにすることによって、初期の触媒反応性を向上させることができるからである。
- [0044] 本発明のハニカム構造体において、無機粒子又は無機バインダの表面に担持されている触媒粒子の平均粒子径は、50nm以下であることが望ましい。触媒粒子の粒子径が小さいほど触媒の比表面積が高くなるためである。
- なお、触媒粒子の粒子径は、上述した手順で無機繊維状物の表面に担持されている触媒の占有面積を求める際に撮影した5枚の画像中に存在する触媒粒子を同じ面積の円にあてはめた際の、その直径の平均値として測定される。
- [0045] また、本発明のハニカム構造体において、上記無機繊維状物の表面に担持されている触媒の占有面積は、上記無機粒子の表面に担持されている触媒の占有面積と、上記無機繊維状物の表面に担持されている触媒の占有面積と、上記無機バインダ

の表面に担持されている触媒の占有面積との総和の3%以下であることが望ましい。上記触媒の占有面積が3%以下であると、排ガス浄化用の触媒担体として高温下で長時間使用した後でも、より多くの触媒がハニカム構造体の高比表面積部分に比表面積が高いままで高分散した状態を保つことのできるハニカム構造体とすることができる。

[0046] また、本発明のハニカム構造体に担持されている上記触媒は、貴金属であることが望ましい。これらは、単独で用いてもよいし、2種以上併用してもよい。

[0047] 上記貴金属としては、例えば、白金、パラジウム、ロジウム等が挙げられる。

その他、アルカリ金属やアルカリ土類金属を担持させてもよい。上記アルカリ金属としては、例えば、カリウム、ナトリウム等が挙げられ、上記アルカリ土類金属としては、例えば、バリウム等が挙げられる。

[0048] なお、触媒を担持させる時期は、特に限定されるものではなく、ハニカム構造体を作製した後に担持させてもよいし、原料組成物中の無機粒子の段階で担持させてもよい。

触媒の担持方法については、特に限定されるものではなく、例えば、含浸法等によって触媒を担持することができる。

[0049] 本発明のハニカム構造体は、無機粒子と、無機繊維状物とを含んでなるものである。無機粒子によってハニカム構造体の単位体積あたりの比表面積が向上し、無機繊維状物によってハニカム構造体の強度が向上する。

[0050] 上記無機粒子としては、アルミナ、シリカ、ジルコニア、チタニア、セリア、ムライト、ゼオライト等からなる粒子が望ましい。これらの粒子は、単独で用いてもよく、2種以上併用してもよい。

また、これらの中では、アルミナ粒子、セリア粒子が特に望ましい。

[0051] 上記無機繊維状物としては、アルミナ、シリカ、炭化珪素、シリカーアルミナ、ガラス、チタン酸カリウム又はホウ酸アルミニウム等からなる無機繊維やウイスカが望ましい。これらは、単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。上記無機繊維状物のなかでは、ホウ酸アルミニウムウイスカがより望ましい。

なお、本明細書中において、無機繊維やウイスカとは、アスペクト比(長さ/径)が5を

超えるものをいう。また、上記無機繊維やウイスカの望ましいアスペクト比は、10~1000である。

- [0052] 上記ハニカム構造体に含まれる上記無機粒子の量は、望ましい下限は30重量%であり、より望ましい下限は40重量%であり、さらに望ましい下限は50重量%である。一方、望ましい上限は97重量%であり、より望ましい上限は90重量%であり、さらに望ましい上限は80重量%であり、特に望ましい上限は75重量%である。
- 無機粒子の含有量が30重量%未満では、ハニカム構造体の単位体積あたりの比表面積の向上に寄与する無機粒子の量が相対的に少なくなるため、ハニカム構造体の単位体積あたりの比表面積が低く、触媒成分を担持する際に触媒成分を高分散させることができなくなる場合がある。一方、97重量%を超えると強度向上に寄与する無機繊維状物の量が相対的に少なくなるため、ハニカム構造体の強度が低下することとなる。

- [0053] 上記ハニカム構造体に含まれる上記無機繊維状物の合計量について、望ましい下限は3重量%であり、より望ましい下限は5重量%であり、さらに望ましい下限は8重量%である。一方、望ましい上限は70重量%であり、より望ましい上限は50重量%であり、さらに望ましい上限は40重量%であり、特に望ましい上限は30重量%である。
- 無機繊維状物の含有量が3重量%未満ではハニカム構造体の強度が低下することとなり、50重量%を超えるとハニカム構造体の単位体積あたりの比表面積向上に寄与する無機粒子の量が相対的に少なくなるため、ハニカム構造体の単位体積あたりの比表面積が低く、触媒成分を担持する際に触媒成分を高分散させることができなくなる場合がある。

- [0054] 上記ハニカム構造体に含まれる無機バインダとしては、無機ゾルや粘土系バインダ等を用いることができ、上記無機ゾルの具体例としては、例えば、アルミナゾル、シリカゾル、チタニアゾル、水ガラス等が挙げられる。また、粘土系バインダとしては、例えば、白土、カオリン、モンモリロナイト、セピオライト、アタパルジャイト等の複鎖構造型粘土等が挙げられる。これらは単独で用いても良く、2種以上を併用してもよい。これらのなかでは、アルミナゾル、シリカゾル、チタニアゾル、水ガラス、セピオライト及

びアタパルジャイトからなる群から選択された少なくとも1種が望ましい。

上記無機ゾルや粘度系バインダ等は水分を含んでおり、これらを加熱等して水分を除去して残存した無機成分が無機バインダとなる。

- [0055] 上記ハニカム構造体に含まれる無機バインダの量は、上記無機粒子と上記無機繊維状物と上記無機バインダの総量に対して、その望ましい下限は、5重量%であり、より望ましい下限は、10重量%であり、さらに望ましい下限は15重量%である。一方、望ましい上限は、50重量%であり、より望ましい上限は、40重量%であり、さらに望ましい上限は、35重量%である。

上記無機バインダが5重量%未満では、製造したハニカム構造体の強度が低くなることもあり、一方、上記無機バインダが50重量%を超えると成型性が悪くなる傾向にある。

- [0056] 本発明のハニカム構造体を構成するハニカム焼成体のセル壁の厚さは、特に限定されるものではないが、望ましい下限は0.05mmであり、より望ましい下限は0.10mmであり、特に望ましい下限は0.15mmである。一方、望ましい上限は0.35mmであり、より望ましい上限は0.30mmであり、特に望ましい上限は0.25mmである。

- [0057] セル壁の厚さが0.05mm未満ではハニカム構造体の強度が低下する場合があります、一方、セル壁の厚さが0.35mmを超えると、ハニカム構造体を排ガスを浄化するための触媒担体として用いた際に排ガスとの接触面積が小さくなることと、ガスが十分深くまで浸透しないため、セル壁の内部に担持された触媒とガスが接触しにくくなることにより、ガス浄化性能が低下してしまうことがある。

- [0058] また、上記ハニカム焼成体のセル密度は、望ましい下限が15.5個/cm²(100cps)であり、より望ましい下限が46.5個/cm²(300cps)であり、さらに望ましい下限が62個/cm²(400cps)である。一方、セル密度の望ましい上限は186個/cm²(1200cps)であり、より望ましい上限は170.5個/cm²(1100cps)であり、さらに望ましい上限は155個/cm²(1000cps)である。

セル密度が、15.5個/cm²未満では、ハニカム構造体を排ガスを浄化するための触媒担体として用いた際にハニカム焼成体内部の排ガスと接触する壁の面積が小さくなり、186個/cm²を超えると、圧力損失が高くなるとともに、ハニカム焼成体の作

製が困難になるためである。

[0059] また、上記ハニカム焼成体に形成されるセルの、長手方向に垂直な断面(以下、単に断面ともいう)の形状は、特に限定されず、図1(b)及び図2に示したような四角形以外に、略三角形や略六角形としてもよい。

[0060] また、上記ハニカム焼成体の形状は、特に限定されるものではないが、ハニカム焼成体同士を結束させてハニカム構造体を作製する場合には、結束しやすい形状であることが好ましく、その断面形状としては、正方形、長方形、六角形、扇状等が挙げられる。

[0061] また、本発明のハニカム構造体の形状は、図1(a)及び図2に示した円柱形状に限定されるものでなく、例えば、楕円柱形状、角柱形状等の任意の形状であっても良い。

[0062] 次に、本発明のハニカム構造体の製造方法を説明する。

まず、原料組成物を調製し、この原料組成物を用いて押出成形等を行い、ハニカム成形体を作製する。

上記原料組成物としては、無機粒子と、無機繊維状物と、無機バインダとを主成分とし、これらのほかに、必要に応じて、有機バインダ、分散媒、成形助剤を成形性にあわせて適宜加えたものを用いることができる。

[0063] 上記有機バインダとしては、特に限定されるものではないが、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等が挙げられる。これは、単独で用いてよいし、2種以上併用してもよい。

上記有機バインダの配合量は、上記無機粒子、上記無機繊維状物及び上記無機バインダの合計100重量部に対して、1～10重量部が好ましい。

[0064] 上記分散媒としては、特に限定されるものではないが、例えば、水、有機溶媒(ベンゼンなど)、アルコール(メタノールなど)等が挙げられる。

上記成形助剤としては、特に限定されるものではないが、例えば、エチレングリコール、デキストリン、脂肪酸、脂肪酸石鹼、ポリアルコール等が挙げられる。

[0065] 上記原料組成物の調製は、特に限定されるものではないが、混合・混練することが好ましく、例えば、ミキサーやアトライタなどを用いて混合してもよく、ニーダーなどで十分に混練してもよい。

上記原料組成物を成形する方法は、特に限定されるものではないが、上述したように押出成形などによってセルを有する形状に成形することが好ましい。

[0066] 次に、得られたハニカム成形体に、必要に応じて、乾燥機を用いて乾燥処理を施す。

上記乾燥機としては、例えば、マイクロ波乾燥機、熱風乾燥機、誘電乾燥機、減圧乾燥機、真空乾燥機及び凍結乾燥機等が挙げられる。

[0067] 次に、必要に応じて乾燥処理を施したハニカム成形体に、必要に応じて、脱脂処理を施す。

脱脂条件は、特に限定されず、ハニカム成形体に含まれる有機物の種類や量によって適宜選択するが、おおよそ400℃、2時間程度が望ましい。

[0068] 次に、ハニカム成形体を焼成する。

焼成条件は、特に限定されるものではないが、500～1200℃が望ましく、600～1000℃がより望ましい。

この理由としては、焼成温度が500℃未満では、無機バインダによる接着機能が発現しにくく、また、無機粒子等の焼結も進行しにくいいため、ハニカム焼成体としての強度が低くなることもあり、1200℃を超えると無機粒子などの焼結が進行しすぎて単位体積あたりの比表面積が低くなり、ハニカム焼成体からなるハニカム構造体を排ガスを浄化するための触媒担体として用いる際に担持させる触媒成分を十分に高分散させることができなくなることがある。

このような工程を経ることにより、多数のセルがセル壁を隔てて長手方向に並設された柱状のハニカム焼成体を製造することができる。

なお、本明細書において、「柱状」には、円柱状や楕円柱状、多角柱状等の任意の柱の形状を含む。

[0069] 次に、ハニカム焼成体を結束させて、所定の大きさのハニカム集合体を形成する。

ハニカム集合体の形成は、例えば、各ハニカム焼成体の側面に接着剤ペーストを塗布して接着剤ペースト層を形成し、ハニカム焼成体を順次結束させる方法、又は、作製するセラミックブロックの形状と略同形状の型枠内に各ハニカム焼成体を仮固定した状態とし、接着剤ペーストを各ハニカム焼成体間に注入する方法等によって行うこ

とができる。

[0070] 上記接着剤ペーストとしては、特に限定されるものではないが、例えば、無機バインダと無機粒子を混ぜたものや、無機バインダと無機繊維状物を混ぜたものや、無機バインダと無機粒子と無機繊維状物を混ぜたもの等を用いることができる。

また、これらの接着剤ペーストには、有機バインダを加えてもよい。

[0071] 上記接着剤ペーストに加える上記有機バインダとしては、特に限定されるものではなく、例えば、ポリビニルアルコール、メチルセルロース、エチルセルロース、カルボキシメチルセルロース等が挙げられる。

これらは単独で用いてもよいし、2種以上併用してもよい。

[0072] 上記接着剤層の厚さは、0.5～5mmが望ましい。

接着剤層の厚さが0.5mm未満では十分な接合強度が得られないおそれがあり、また、接着剤層は触媒担体として機能しない部分であるため、5mmを超えると、ハニカム構造体の単位体積あたりの比表面積が低下するため、触媒成分を担持した際に十分に高分散させることができなくなることがある。

また、接着剤層の厚さが5mmを超えると、圧力損失が大きくなることがある。

[0073] また、結束させるハニカム焼成体の数は、ハニカム構造体の大きさに合わせて適宜決定すればよい。また、上記ハニカム集合体を加熱して接着剤ペースト層を乾燥、固化させた後、必要に応じて、適宜切断、研磨等を施し、セラミックブロックとする。

[0074] 次に、必要に応じて、セラミックブロックの外周面にシール材ペーストを塗布して乾燥し、固定化させることにより、シール材層を形成し、ハニカム構造体を製造する。

上記シール材層を形成することにより、セラミックブロックの外周面を保護することができ、その結果、ハニカム構造体の強度を高めることができる。

[0075] 上記シール材ペーストは、特に限定されず、上記接着剤ペーストと同じ材料からなるものであってもよいし、異なる材料からなるものであってもよい。

また、上記シール材ペーストが、上記接着剤ペーストと同じ材料からなるものである場合、両者の構成成分の配合比は、同一であってもよく、異なってもよい。

[0076] 上記シール材層の厚さは、特に限定されるものではないが、0.1～2mmであることが望ましい。0.1mm未満では、外周面を保護しきれず強度を高めることができない

おそれがあり、2mmを超えると、ハニカム構造体の単位体積あたりの比表面積が低下するため、触媒成分を担持した際に十分に高分散させることができなくなることがある。

[0077] また、本製造方法では、複数のハニカム焼成体を接着剤層を介して結束させた後（但し、シール材層を設けた場合は、シール材層を形成させた後）に、仮焼することが望ましい。

これにより、接着剤層、シール材層に有機バインダが含まれている場合などには、この有機バインダを脱脂除去することができるからである。

仮焼する条件は、含まれる有機物の種類や量によって適宜決定されることとなるが、おおよそ700℃で2時間程度が望ましい。

[0078] このようにして製造したハニカム構造体のセル壁に、触媒を担持させる。

触媒を担持させる方法は、製造されたハニカム構造体において無機繊維状物の表面に担持されている触媒の占有面積を、上記無機粒子の表面に担持されている触媒の占有面積と、上記無機繊維状物の表面に担持されている触媒の占有面積と、上記無機バインダの表面に担持されている触媒の占有面積との総和の5%以下とすることができる方法であれば特に限定されるものではないが、その方法の一例として含浸法により触媒を担持させる方法について以下に説明する。

[0079] 含浸法により触媒を担持させる際には、触媒金属のアニオン錯体又はカチオン錯体を含む溶液にハニカム構造体を含浸して触媒を担持させることができる。

そして、上記アニオン錯体又はカチオン錯体がセル壁のうちのどの部位に担持されやすいかは上記錯体の有する電荷とセル壁を構成する各物質の表面電位との関係に影響を受け、上記錯体がカチオン錯体であれば表面電位が－側である部位に担持されやすく、上記錯体がアニオン錯体であれば表面電位が＋側である部位に担持されやすくなる。

[0080] ここで、本発明のハニカム構造体を構成する主原料である無機粒子、無機繊維状物、無機バインダの等電点は、例えば、 γ -アルミナ（無機粒子）の等電点はpH=8.0、ホウ酸アルミニウムウイスカ（無機繊維状物）の等電点はpH=6.0、シリカバインダー（無機バインダであってシリカゾルの固形分）の等電点はpH=3.0である。

- [0081] 電解質溶液中にこれらの物質を浸漬した際の表面電位は、物質の等電点が溶液のpHより大きいと+側となり、溶液のpHより小さいと-側となる。そのため、含浸法により触媒を担持させる際に触媒を含む触媒溶液のpHを調整することによりセル壁に存在する各物質の表面電位を制御することができる。例えば、触媒溶液のpHをpH=7.0に調整した場合、等電点が触媒溶液のpHより大きい γ -アルミナの表面電位は+側となり、等電点が触媒溶液のpHより小さいホウ酸アルミニウムウイスカ及びシリカバインダーの表面電位は-側となる。
- [0082] 従って、触媒金属錯体としてアニオン錯体を用いる場合、触媒溶液のpHよりも等電点が大きく、表面電位が+側となっている物質の表面に錯体を選択的に担持させることができ、逆に触媒金属錯体としてカチオン錯体を用いる場合、錯体溶液のpHよりも等電点が小さく、表面電位が-側となっている物質の表面に錯体を選択的に担持させることができる。
- [0083] 従って、上記例のように γ -アルミナの表面電位を+側とし、ホウ酸アルミニウムウイスカ及びシリカバインダーの表面電位を-側として、触媒金属錯体としてアニオン錯体を用いた場合には、触媒金属錯体を γ -アルミナの表面に選択的に担持させることができる。
- [0084] 本発明のハニカム構造体を製造するためには、無機繊維状物の表面に触媒金属錯体ができるだけ担持されないように触媒金属錯体と無機繊維状物の種類を選択し、さらに触媒溶液のpHを調整する必要がある。
- また、このときに無機繊維状物の表面電位と無機粒子の表面電位の正負が逆になるように無機繊維状物の種類を選択し、触媒溶液のpHを調整する必要がある。
- 無機繊維状物の表面電位と無機粒子の表面電位の正負が同じであると、触媒が無機繊維状物と無機粒子の両方の表面に同じように担持されてしまう。
- [0085] また、上記方法により触媒錯体を担持させる部位を制御して触媒を担持させる際には、無機繊維状物の等電点と、無機粒子の等電点との差が大きいことが望ましく、等電点の差がpH=1.5以上であることが望ましい。
- 上記等電点の差が大きい場合、触媒溶液中での無機繊維状物の表面電位と無機粒子の表面電位の電位差が大きくなるため、無機繊維状物の表面に担持される触媒の

量をより少なくすることができるからである。

- [0086] 上記等電点の差が大きく、望ましい無機繊維状物と無機粒子の組み合わせとしては、例えば、無機繊維状物としてシリカファイバ(等電点pH=2.0)、シリカーアルミナファイバ(等電点pH=3.9)、若しくは、ホウ酸アルミニウムウイスカ(等電点pH=6.0)を用い、無機粒子として γ -アルミナ(等電点pH=8.0)を用いる組み合わせ、又は、無機繊維状物としてシリカファイバ、若しくは、シリカーアルミナファイバを用い、無機粒子としてセリア(等電点pH=5.9)を用いる組み合わせ等を挙げることができる。
- [0087] また、触媒金属は触媒溶液中で必ずしもアニオン錯体又はカチオン錯体の形で存在している必要はなく、金属アニオン又は金属カチオンの形で存在していても良い。この場合も、同様にして触媒を担持させる部位を制御することができる。
- [0088] このような含浸法による触媒担持に用いることのできる触媒溶液は、特に限定されるものでないが、例えば貴金属触媒である白金を触媒金属として有するアニオン錯体を含む触媒溶液として、ジニトロジアンミン白金硝酸溶液、エタノールアミン白金(IV)溶液を用いることができる。また、カチオン錯体を含む触媒溶液として、ヘキサアンミン白金(IV)クロライド溶液、ヘキサアンミン白金(IV)水酸塩溶液、ヘキサアンミン白金(IV)硝酸塩溶液、テトラアンミン白金(II)クロライド溶液、テトラアンミン白金(II)水酸塩溶液、テトラアンミン白金(II)硝酸塩溶液等を用いることができる。
- [0089] なお、このような方法によって触媒を担持させると、セル壁の表面を構成する構成材料に触媒を均等に担持させないため、触媒を担持する前のハニカム構造体に含まれる上記無機繊維状物の量が多く、セル壁の表面における無機繊維状物の占有面積が5%を超えている場合であっても、無機繊維状物の表面に担持される触媒を少なくして本発明のハニカム構造体を製造することができる。
- [0090] なお、原料の無機粒子に触媒を担持させてもよい。
原料の無機粒子に触媒を担持させておけば、無機繊維状物の表面に担持されている触媒の占有面積が無機粒子と無機繊維状物と無機バインダとの表面に担持されている触媒の占有面積の5%以下となるように触媒担持部位を制御することができるため、本発明のハニカム構造体を好適に製造することができる。

原料の無機粒子に触媒を担持させる方法としては、塗布、噴霧法、含浸法、沈殿担持法、イオン吸着、交換法、気相担持法等の方法を用いることができる。

- [0091] 上述したような触媒が担持された本発明のハニカム構造体(ハニカム触媒)の用途は、特に限定されるものではないが、例えば自動車の排ガス浄化用のいわゆる三元触媒やNO_x吸蔵触媒として用いることができる。

実施例

- [0092] 以下に実施例を掲げて本発明を更に詳しく説明するが、本発明はこれら実施例のみに限定されるものではない。

(実施例1)

(ハニカム焼成体の製造)

(1) γ -アルミナ粒子(平均粒径 $2\mu\text{m}$ 、等電点 $\text{pH}=8.0$ 、比表面積 $220\text{m}^2/\text{g}$) 2250g 、ホウ酸アルミニウムウイスカ(繊維径 $0.5\sim 1\mu\text{m}$ 、繊維長 $10\sim 30\mu\text{m}$ 、等電点 $\text{pH}=6.0$ 、比表面積 $15\text{m}^2/\text{g}$) 680g 、シリカゾル(固体濃度30重量%、等電点 $\text{pH}=3.0$ 、固形分比表面積 $100\text{m}^2/\text{g}$) 2600g を混合し、得られた混合物に対して有機バインダとしてメチルセルローズ 320g 、潤滑剤(日本油脂社製、ユニループ) 290g 及び可塑剤(グリセリン) 225g を加えて更に混合・混練して混合組成物を得た。次に、この混合組成物を押出成形機により押出成形して、生のハニカム成形体を得た。

- [0093] (2) 次に、マイクロ波乾燥機及び熱風乾燥機を用いて、上記生のハニカム成形体を十分乾燥させ、さらに、 400°C で2時間保持して脱脂した。

その後、 800°C で2時間保持して焼成を行い、角柱状($37\text{mm}\times 37\text{mm}\times 150\text{mm}$)、セル密度が $93\text{個}/\text{cm}^2$ (600cps)、セル壁の厚さが 0.2mm 、セルの断面形状が四角形(正方形)のハニカム焼成体を得た。

- [0094] ジニトロジアンミン白金硝酸溶液($[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2]\text{HNO}_3$ 、白金濃度4.53重量%)をアンモニア水と混合して $\text{pH}=7.0$ に調整して触媒溶液を作製した。

続いて、ハニカム焼成体をこの触媒溶液に含浸し、 110°C で2時間乾燥し、窒素雰囲気中 500°C で1時間焼成することによってハニカム焼成体のセル壁に触媒を担持させ、1つのハニカムセグメントからなるハニカム構造体を製造した。

- [0095] (無機繊維状物表面の触媒面積の算出)

本実施例で製造したハニカム構造体について、そのセル壁のうちの任意の5箇所を切り出し、各セル壁をTEM(日立製作所製、FE-TEM HF-2000)を用いて倍率5万倍、加圧電圧200kVで写真撮影し、1枚の写真中において無機粒子と無機繊維状物と無機バインダとの表面に担持された触媒が占める面積の総和に対する、無機繊維状物の表面に担持されている触媒の面積の割合を計測して、5枚の写真における上記面積の割合の平均値を求めた。この値を無機繊維状物表面の触媒面積(%)とした。この結果を表1及び図9に示した。

[0096] (熱処理)

排ガス浄化用の触媒として高温下で長時間使用した後のハニカム構造体と同様の状態とするために、本実施例で製造したハニカム構造体について、焼成炉内で800℃/25時間の熱処理を行い、その後室温まで冷却した。

[0097] (Pt比表面積測定)

続いて、Pt比表面積を測定した。

ここで、Pt比表面積としてはハニカム構造体の単位体積あたりのPt比表面積を測定した。これは、ハニカム構造体の見かけ単位体積あたりに含まれるPtの表面積のことをいい、本実施例においては以下のようにして算出した。

[0098] まず、ハニカム構造体を乳鉢上で30分間粉砕することにより粉体を調製し、この粉体を2g採取して、標準セル内で200℃/15時間の熱処理を行って脱ガスした後に、BET比表面積測定法(JIS R 1626(1996)に準拠したBET多点法、定容法)によりハニカム焼成体の単位重量あたりのBET比表面積 $B(\text{m}^2/\text{g})$ を測定した。

そして、ハニカム焼成体の見かけ密度 $C(\text{g}/\text{L})$ をハニカム焼成体の重量と外形の体積から計算した。

これらを用いて、ハニカム焼成体の単位体積あたりのPt比表面積 S を、次式(1)から求めた。

$$S(\text{m}^2/\text{L}) = B(\text{m}^2/\text{g}) \times C(\text{g}/\text{L}) \cdots \text{式}(1)$$

[0099] 測定装置としてはASAP2010(Micromeritics社製)を使用し、吸着質としてCOを用いた。

なお、吸着質としてCOを用いると、COはPtに選択的に吸着されるため、BET比表

面積測定法により測定された比表面積 $B(\text{m}^2/\text{g})$ はハニカム構造体1gあたりに含まれるPtの表面積として計測される数値となる。

このようにして求めた単位体積あたりのPt比表面積の測定結果を表1及び図9に示した。

[0100] (実施例2~4、比較例1、2)

無機繊維状物、無機バインダを表1に示したように変更した他は実施例1と同様にし、ハニカム構造体を製造した。

なお、無機繊維状物として用いたシリカ-アルミナファイバの繊維径は $0.5\sim 1\ \mu\text{m}$ 、繊維長 $10\sim 30\ \mu\text{m}$ 、等電点は $\text{pH}=3.9$ 、比表面積は $20\text{m}^2/\text{g}$ であり、無機バインダの原料として用いたアルミナゾルの固体濃度は、30重量%、等電点は $\text{pH}=8.0$ 、固形分比表面積は $200\text{m}^2/\text{g}$ であった。

これらのハニカム焼成体を、表1に示したように pH を調整した混合溶液に実施例1と同様に浸漬、乾燥してハニカム焼成体のセル壁に触媒を担持させた。

なお、 pH の調整は、ジニトロジアンミン白金硝酸溶液と混合するアンモニア水の濃度を変更することにより行い、各混合溶液中のPt濃度は各実施例、比較例において同じになるように触媒溶液を調整した。

そして、各ハニカム構造体の無機繊維状物表面の触媒面積及びPt比表面積を実施例1と同様にして測定した。

これらの結果を表1及び図9に示した。

[0101] [表1]

	無機粒子			無機繊維状物			無機ハインダ			触媒溶液 pH	無機繊維状物 表面の触媒面 積(%) (注2)	Pt比表面積 (m ² /L)
	種類	等電点(pH)	比表面積 (m ² /g)	種類	等電点(pH)	比表面積 (m ² /g)	種類	等電点(pH)	比表面積 (m ² /g) (注1)			
実施例1	γ-アルミナ	8.0	220	ホウ酸アルミニウムウイスカ	6.0	15	シリカゾル	3.0	100	7.0	5	17
実施例2	γ-アルミナ	8.0	220	ホウ酸アルミニウムウイスカ	6.0	15	アルミナゾル	8.0	200	7.0	3	19
実施例3	γ-アルミナ	8.0	220	シリカ-アルミナファイバ	3.9	20	シリカゾル	3.0	100	6.0	2	20
実施例4	γ-アルミナ	8.0	220	シリカ-アルミナファイバ	3.9	20	アルミナゾル	8.0	200	5.0	1	20
比較例1	γ-アルミナ	8.0	220	ホウ酸アルミニウムウイスカ	6.0	15	シリカゾル	3.0	100	5.0	8	4
比較例2	γ-アルミナ	8.0	220	シリカ-アルミナファイバ	3.9	20	シリカゾル	3.0	100	3.0	6	6

(注1) 無機ハインダの比表面積は、固形分としての比表面積を示す。

(注2) 無機繊維状物表面の触媒面積は、無機繊維状物の表面に担持されていた触媒の割合を、TEM観察により求めた結果を示す。

[0102] 図9は、各実施例及び比較例における無機繊維状物表面の触媒面積とPt比表面積との関係を表す図である。

[0103] 以上の結果から明らかなように、実施例1～4に係るハニカム構造体では、無機繊維状物表面の触媒面積が5%以下であり、熱処理後のPt比表面積が17～20(m^2/L)と高くなっていた。

特に、無機繊維状物表面の触媒面積が3%以下であると、Pt比表面積は19～20(m^2/L)となり、より高くなっていた。

これに対し、比較例1又は2に係るハニカム構造体では、無機繊維状物表面の触媒面積が5%を超えており、Pt比表面積が4～6(m^2/L)と低くなっていた。

比表面積の低い無機繊維状物の表面上に担持されたPt粒子はシンタリングを起こしやすいため、結果としてPt比表面積が低くなったものと考えられる。

[0104] このことから、本発明のハニカム構造体のように、無機繊維状物の表面に担持されている触媒の占有面積を、無機粒子の表面に担持されている触媒の占有面積と、無機繊維状物の表面に担持されている触媒の占有面積と、無機バインダの表面に担持されている触媒の占有面積との総和の5%以下とすると、熱処理後であっても触媒の比表面積を高くすることができ、排ガス浄化性能を長時間保つことができる。

図面の簡単な説明

[0105] [図1](a)は、本発明のハニカム構造体の一例を模式的に示す斜視図であり、(b)は、ハニカムセグメントの一例を模式的に示す斜視図である。

[図2]本発明のハニカム構造体の別の一例を模式的に示す斜視図である。

[図3](a)～(g)は、本発明のハニカム構造体のセル壁を電子顕微鏡で拡大して撮影した画像のうちの一部を示す模式図である。

[図4]本発明のハニカム構造体のセル壁を電子顕微鏡を用いて倍率5万倍で撮影した画像の一例を示した写真である。

[図5]図4と同じハニカム構造体に設けられた他のセル壁を電子顕微鏡を用いて倍率5万倍で撮影した画像の一例を示した写真である。

[図6](a)は、比表面積の低い材料の例として無機繊維を模式的に示す斜視図であり、(b)は、比表面積の高い材料の例として無機粒子を模式的に示す斜視図である。

[図7] (a) は、図6 (a) を簡略に説明するために3次元形状を図中に斜線で示す断面で切断して2次元モデル化した断面図であり、(b) は、図6 (b) を簡略に説明するために3次元形状を図中に斜線で示す断面で切断して2次元モデル化した断面図である。

[図8] (a) は、図1 (b) に示したハニカムセグメントのA-A線断面図であり、セル壁のうちの顕微鏡観察部位の一例を模式的に示す断面図である。(b) は、(a) に示す顕微鏡観察部位を研磨することにより作製する顕微鏡観察用試料を模式的に示す断面図である。

[図9] 各実施例及び比較例における無機繊維状物表面の触媒面積とPt比表面積との関係を表す図である。

符号の説明

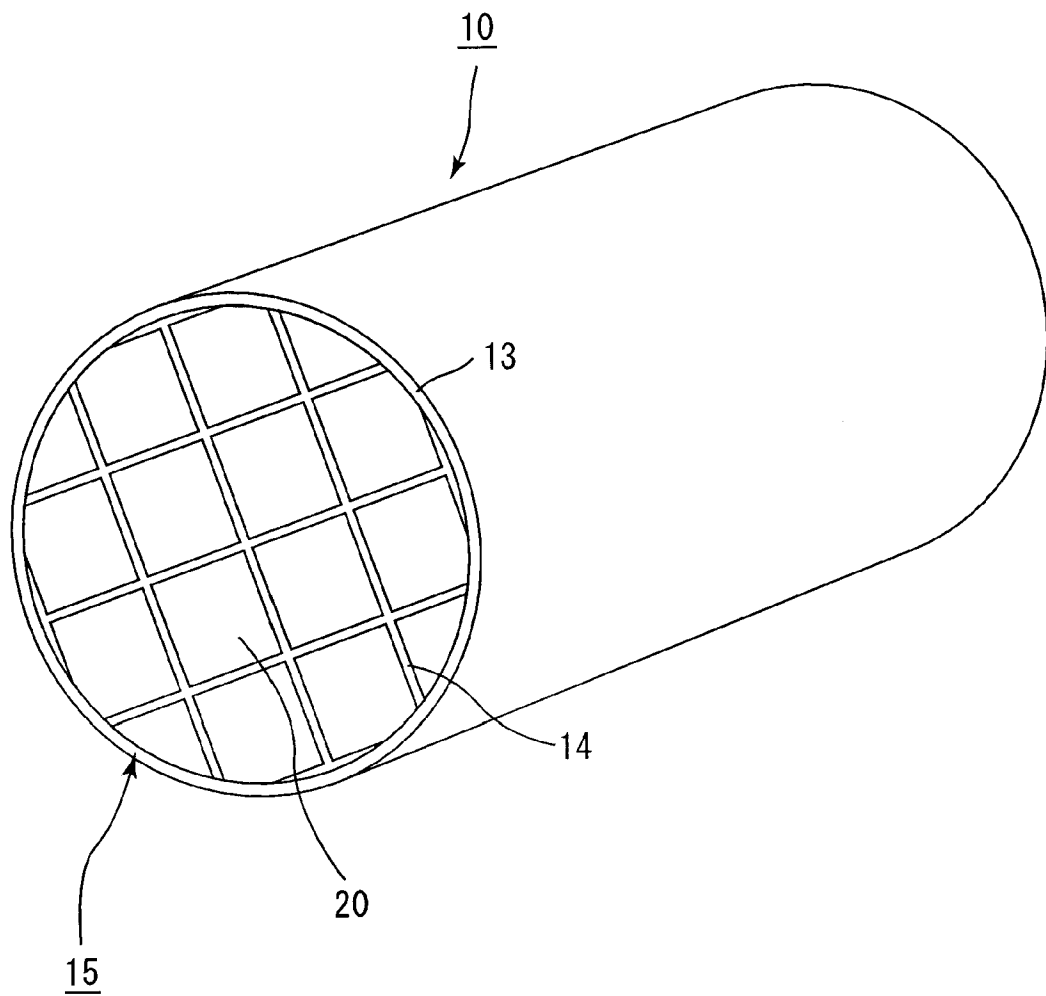
- [0106] 10、50 ハニカム構造体
21、61 セル
22、62 セル壁
30 無機粒子
31 無機繊維
32 無機バインダ
40、40a、40b、40c、40d 触媒

請求の範囲

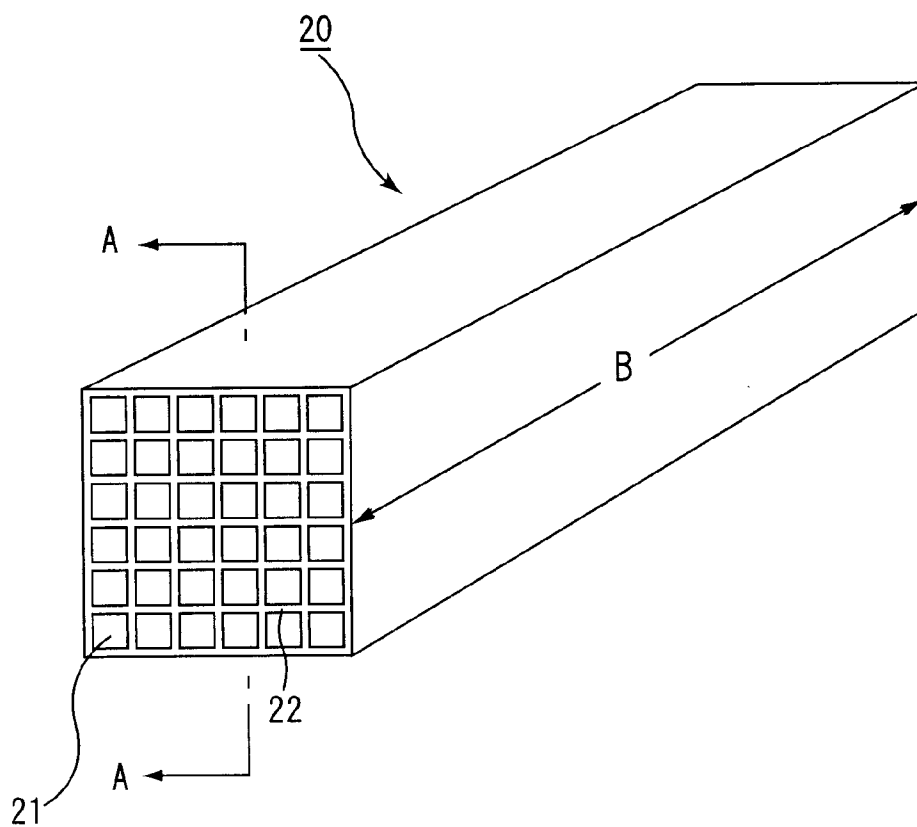
- [1] 多数のセルがセル壁を隔てて長手方向に並設されたハニカム構造体であつて、無機粒子と無機繊維状物と無機バインダと触媒とからなり、前記無機繊維状物の表面に担持されている触媒の占有面積は、前記無機粒子の表面に担持されている触媒の占有面積と、前記無機繊維状物の表面に担持されている触媒の占有面積と、前記無機バインダの表面に担持されている触媒の占有面積との総和の5%以下であることを特徴とするハニカム構造体。
- [2] 前記無機繊維状物の表面に担持されている触媒の占有面積は、前記無機粒子の表面に担持されている触媒の占有面積と、前記無機繊維状物の表面に担持されている触媒の占有面積と、前記無機バインダの表面に担持されている触媒の占有面積との総和の3%以下である請求項1に記載のハニカム構造体。
- [3] 前記無機繊維状物は、無機繊維である請求項1又は2に記載のハニカム構造体。
- [4] 前記無機繊維状物は、ウイスカである請求項1又は2に記載のハニカム構造体。
- [5] 前記無機繊維状物は、無機繊維及びウイスカである請求項1又は2に記載のハニカム構造体。
- [6] 前記触媒は、貴金属である請求項1～5のいずれかに記載のハニカム構造体。
- [7] 複数のハニカムセグメントが接着剤ペースト層を介して結束されてなる請求項1～6のいずれかに記載のハニカム構造体。
- [8] 一つのハニカムセグメントからなる請求項1～7のいずれかに記載のハニカム構造体。
- [9] 車両の排ガス浄化に用いる請求項1～8のいずれかに記載のハニカム構造体。

[図1]

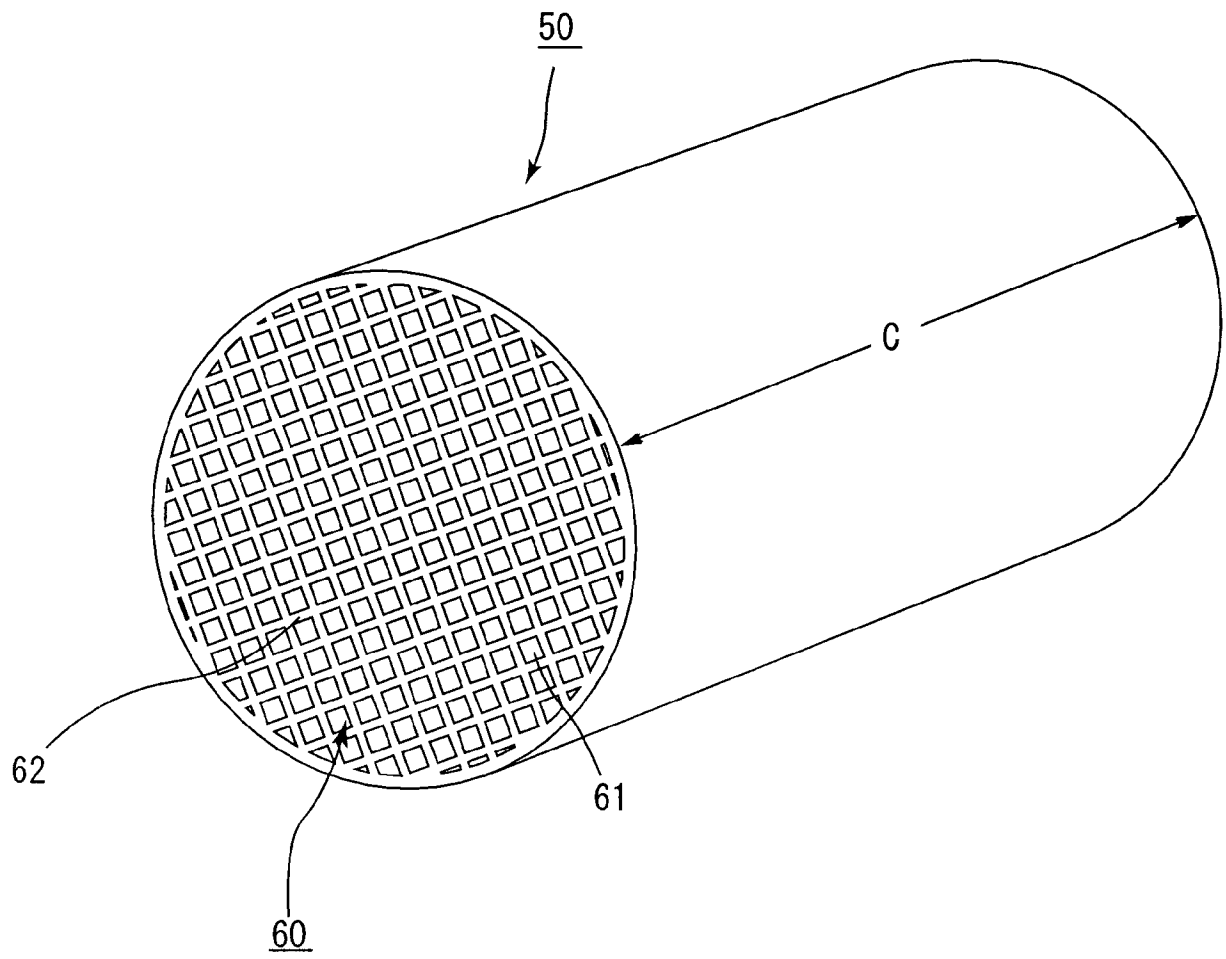
(a)



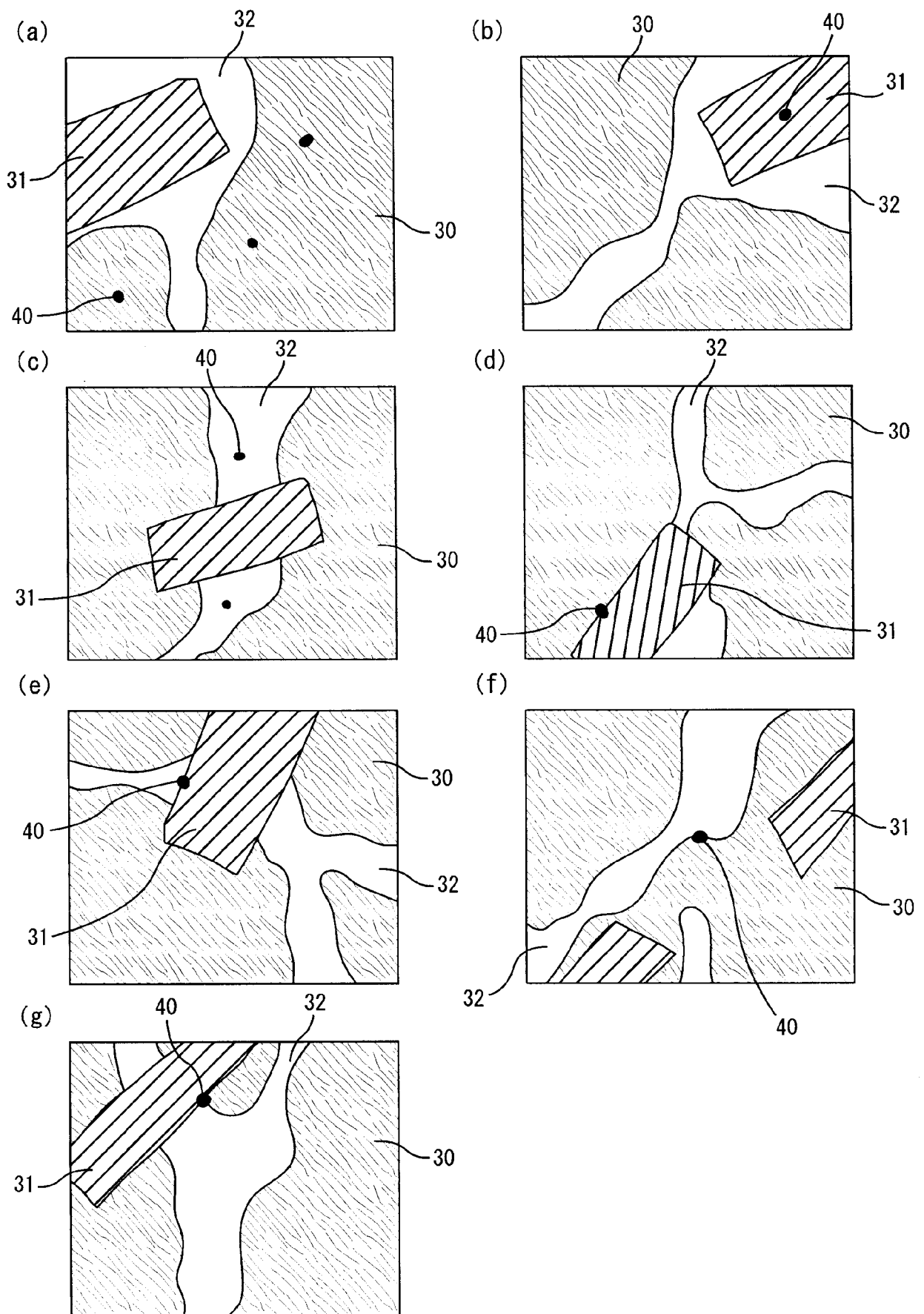
(b)



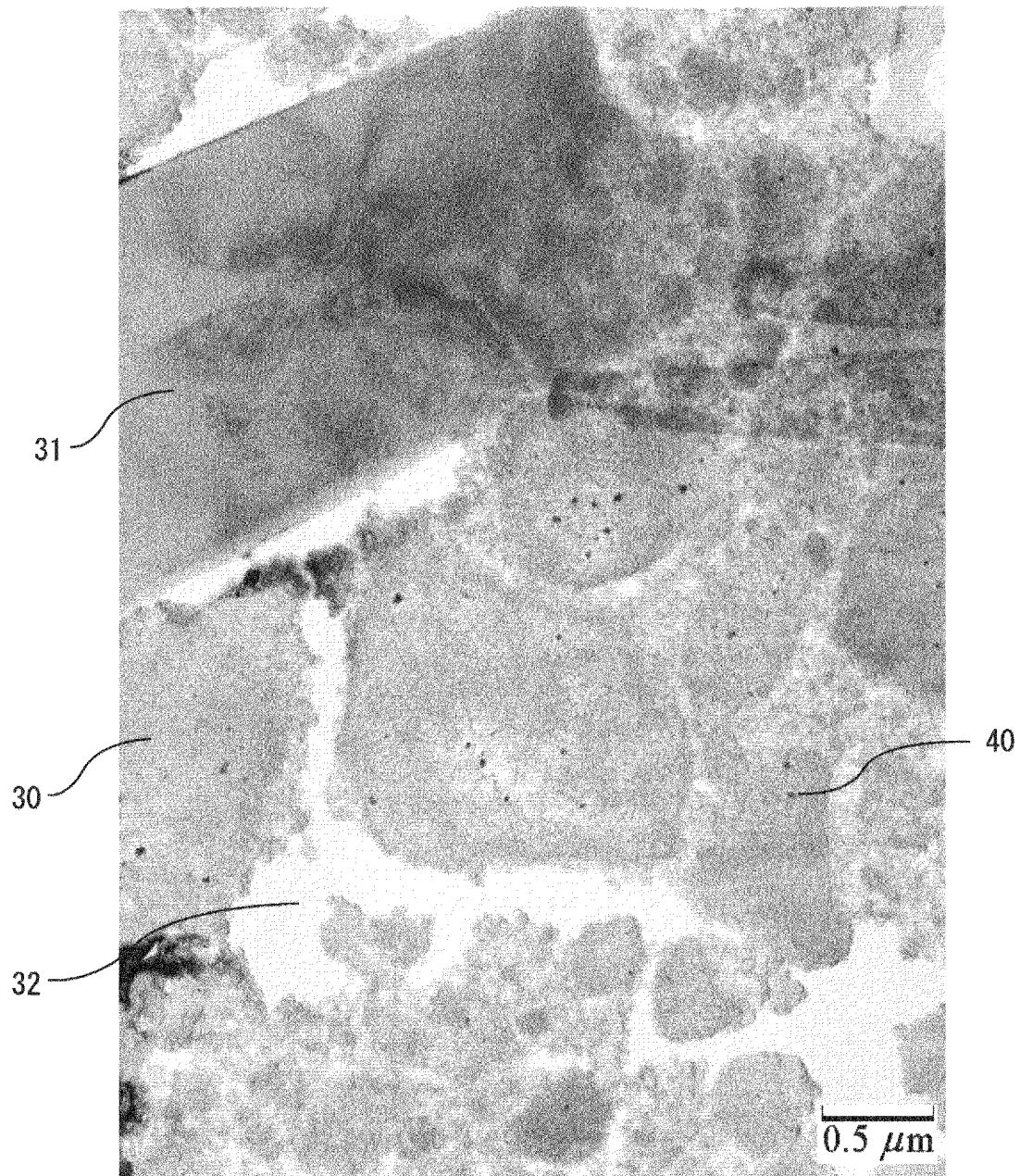
[図2]



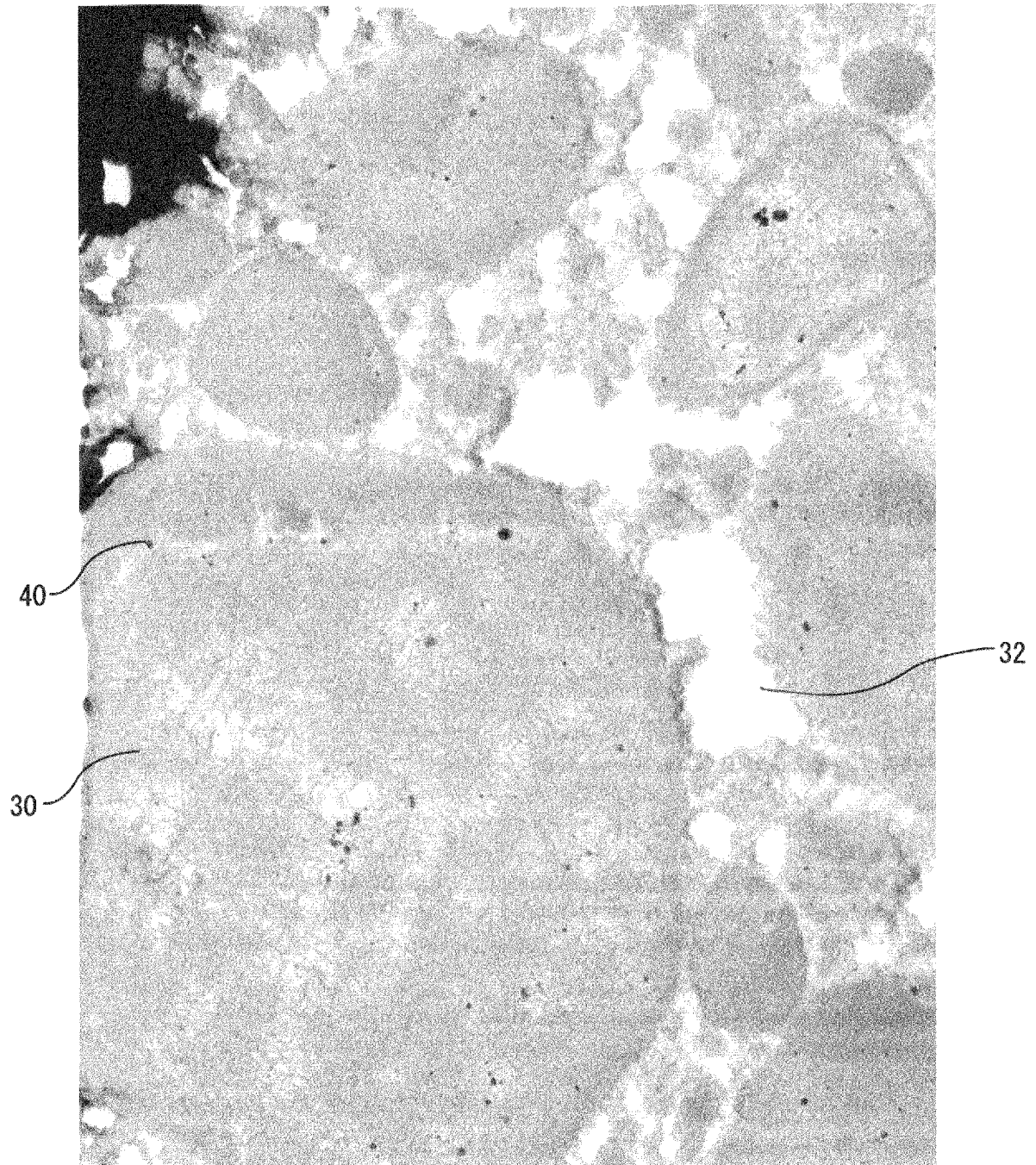
[図3]



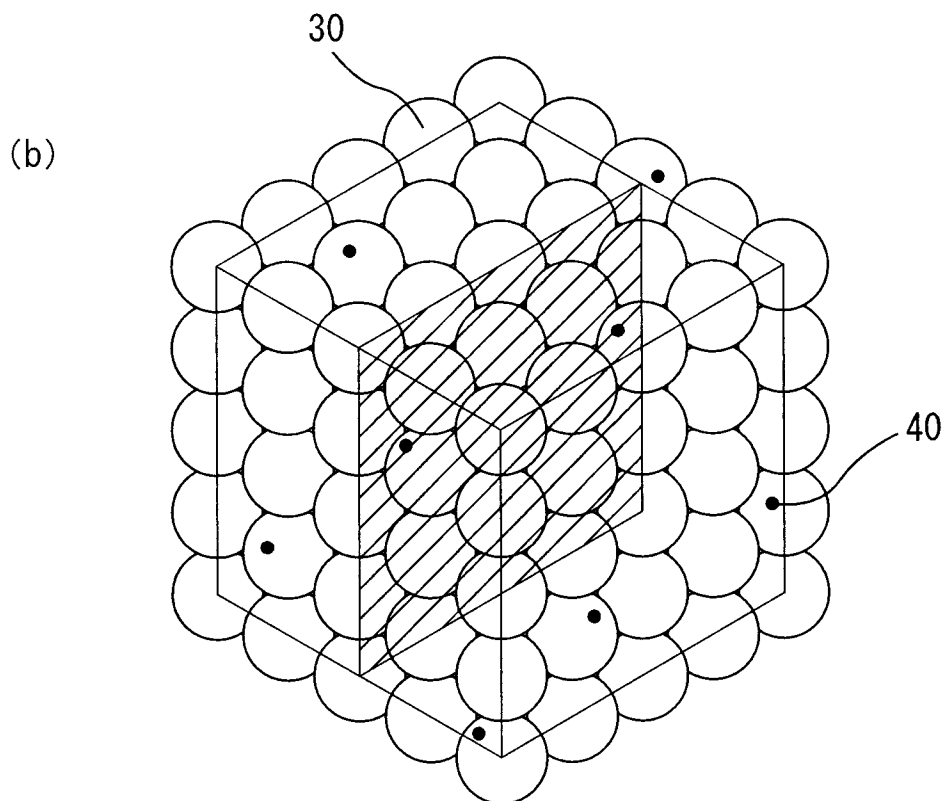
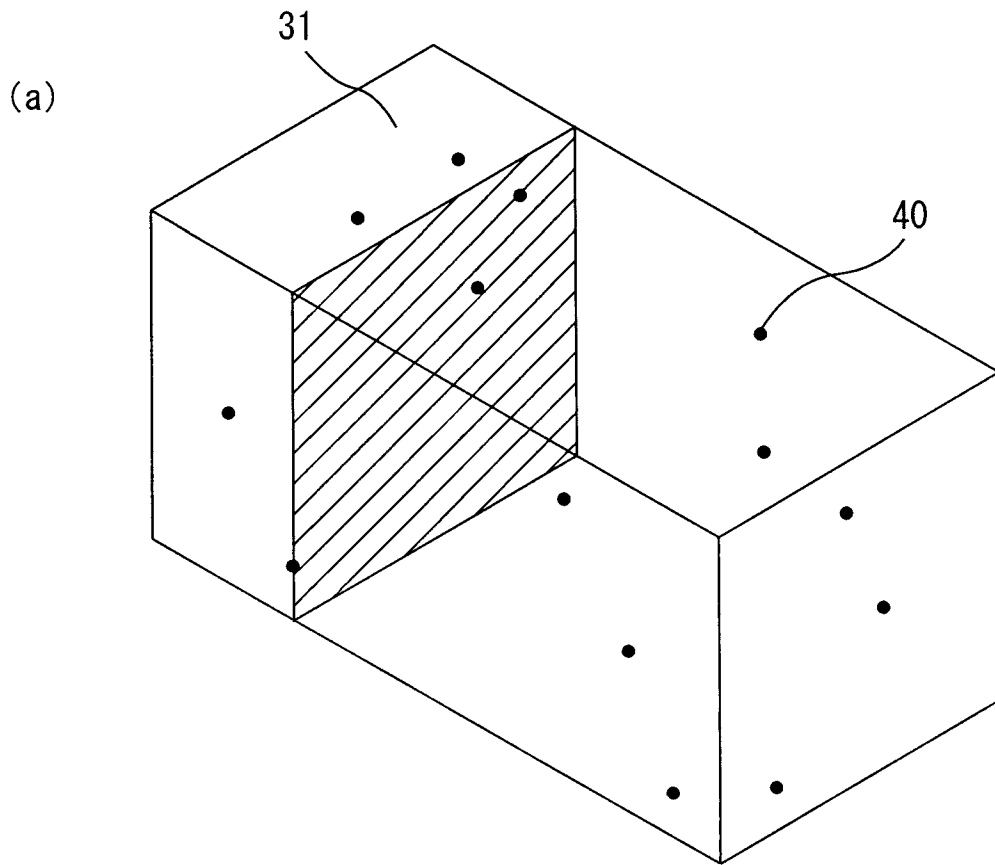
[図4]



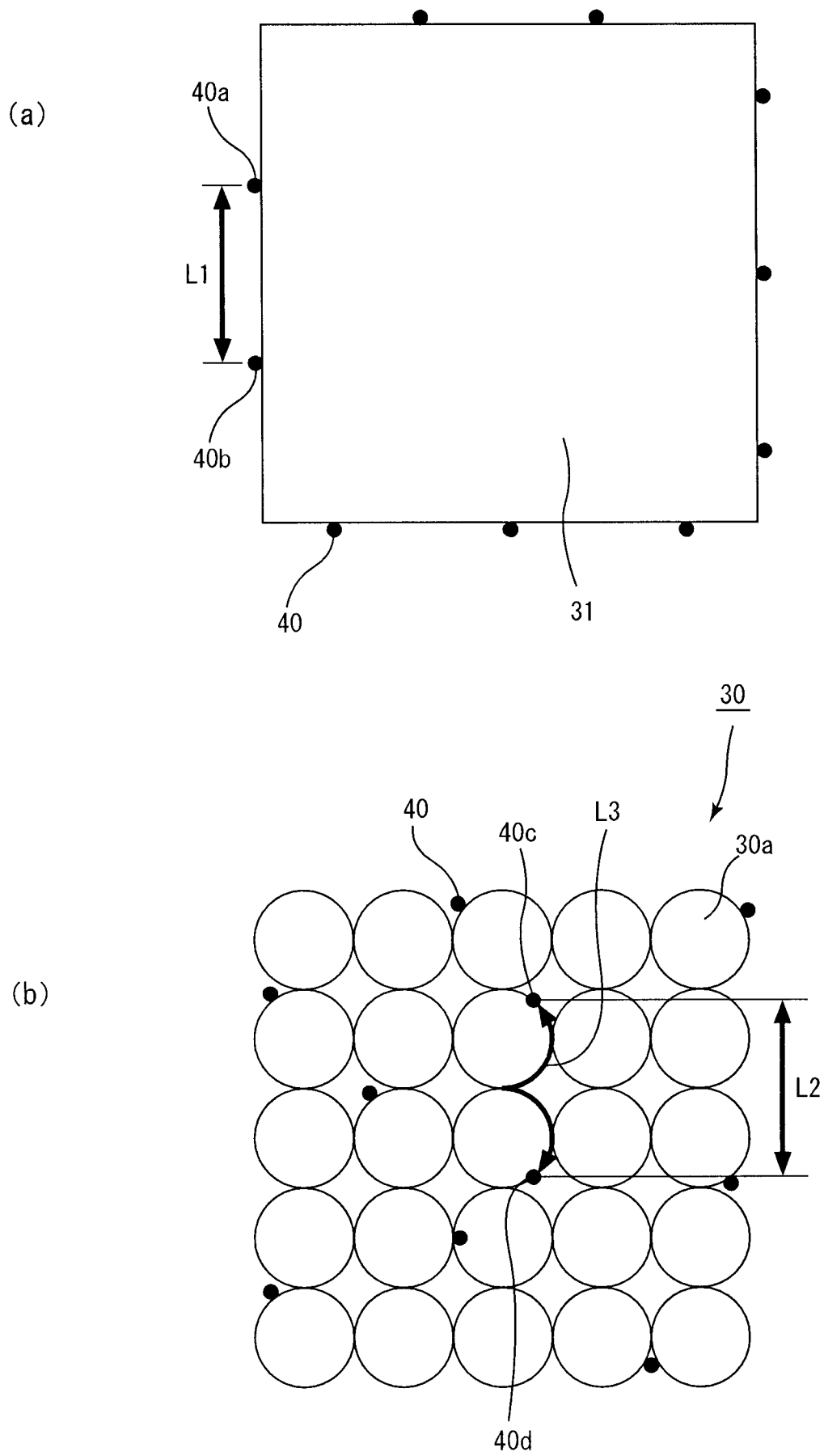
[図5]



[図6]

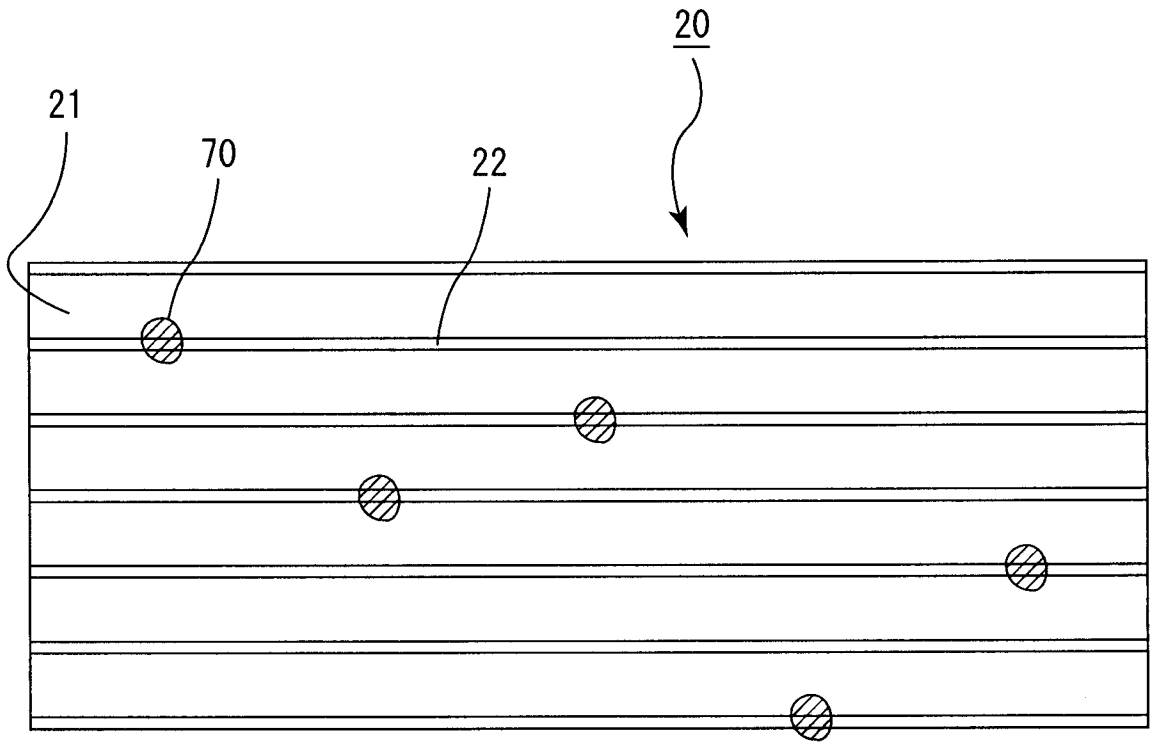


[図7]



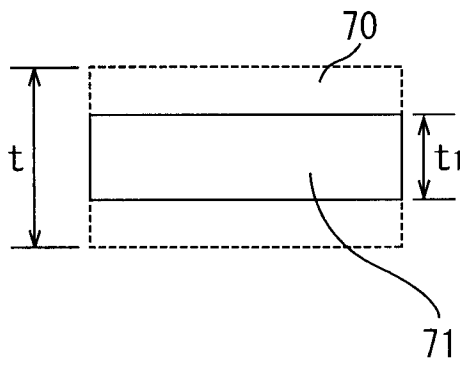
[図8]

(a)

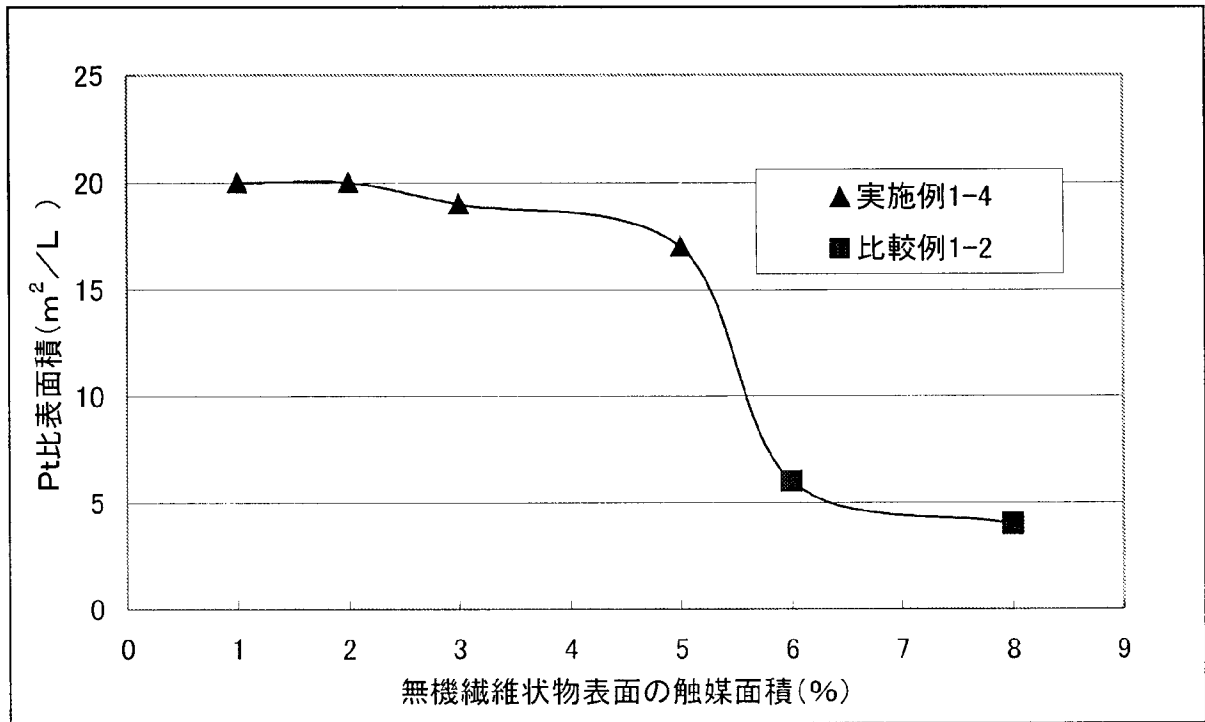


A-A線断面図

(b)



[図9]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2007/052004

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B01J35/04 (2006.01) i, *B01J23/42* (2006.01) i, *F01N3/28* (2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

B01J21/00-38/74, *F01N3/28*

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

<i>Jitsuyo Shinan Koho</i>	1922-1996	<i>Jitsuyo Shinan Toroku Koho</i>	1996-2007
<i>Kokai Jitsuyo Shinan Koho</i>	1971-2007	<i>Toroku Jitsuyo Shinan Koho</i>	1994-2007

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	WO 2005/000445 A1 (<i>Ibiden Co., Ltd.</i>), 06 January, 2005 (06.01.05), Claims 1, 2; Par. Nos. [0001], [0049]; example 1 & EP 1520614 A1 & US 2005/0266991 A1	1-3, 6, 7, 9 4, 5, 8
X A	JP 02-290250 A (<i>Degussa AG.</i>), 30 November, 1990 (30.11.90), Claim 1; example 1 & EP 0385164 A2 & US 5198403 A	1-5, 7, 8 6, 9
X Y	JP 2005-218935 A (<i>Ibiden Co., Ltd.</i>), 18 August, 2005 (18.08.05), Par. Nos. [0006], [0013], [0042]; example 1 & EP 1713584 A1 & US 2005/0227869 A1 & WO 2005/075075 A1	1-9 1-9

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
26 March, 2007 (26.03.07)

Date of mailing of the international search report
10 April, 2007 (10.04.07)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2007/052004

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 05-213681 A (Kawata Mfg. Co., Ltd.), 24 August, 1993 (24.08.93), Claim 1; Par. Nos. [0001], [0007] to [0008]; example 1 (Family: none)	1-9 1-9
X Y	JP 62-129146 A (Nippon Shokubai Kagaku Kogyo Co., Ltd.), 11 June, 1987 (11.06.87), Claim 1; page 5, upper left column, lines 8 to 14; example 1 & US 4749671 A & EP 0211233 A1	1-9 1-9

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
 Int.Cl. B01J35/04(2006.01)i, B01J23/42(2006.01)i, F01N3/28(2006.01)i

B. 調査を行った分野
 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))
 Int.Cl. B01J21/00-38/74, F01N3/28

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの
 日本国実用新案公報 1922-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2007年
 日本国実用新案登録公報 1996-2007年
 日本国登録実用新案公報 1994-2007年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X A	WO 2005/000445 A1 (イビデン株式会社) 2005.01.06 請求項 1, 2, [0001], [0049]段落, 実施例 1 & EP 1520614 A1 & US 2005/0266991 A1	1-3, 6, 7, 9 4, 5, 8
X A	JP 02-290250 A (デグツサ・アクチエンゲゼルシヤフト) 1990.11.30 請求項 1, 実施例 1 & EP 0385164 A2 & US 5198403 A	1-5, 7, 8 6, 9

C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー	の日の後に公表された文献
「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの	「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの	「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)	「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」同一パテントファミリー文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	

国際調査を完了した日 26.03.2007	国際調査報告の発送日 10.04.2007
--------------------------	--------------------------

国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号 100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 繁田 えい子 電話番号 03-3581-1101 内線 3416	4G	3343
--	---	----	------

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y	JP 2005-218935 A (イビデン株式会社) 2005. 08. 18 [0006], [0013], [0042]段落, 実施例 1 & EP 1713584 A1 & US 2005/0227869 A1 & WO 2005/075075 A1	1-9 1-9
X Y	JP 05-213681 A (株式会社カワタ) 1993. 08. 24 請求項 1, [0001], [0007]-[0008]段落, 実施例 1 (ファミリーなし)	1-9 1-9
X Y	JP 62-129146 A (日本触媒化学工業株式会社) 1987. 06. 11 請求項 1, 第 5 頁左上欄第 8-14 行, 実施例 1 & US 4749671 A & EP 0211233 A1	1-9 1-9