

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2016 年 12 月 15 日(15.12.2016)



(10) 国際公開番号

WO 2016/199505 A1

- (51) 国際特許分類:
B01J 23/83 (2006.01) B01J 35/04 (2006.01)
B01J 32/00 (2006.01) C04B 35/50 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/062524
- (22) 国際出願日: 2016 年 4 月 20 日(20.04.2016)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2015-116105 2015 年 6 月 8 日(08.06.2015) JP
- (71) 出願人: 株式会社デンソー(DENSO CORPORATION) [JP/JP]; 〒4488661 愛知県刈谷市昭和町 1 丁目 1 番地 Aichi (JP).
- (72) 発明者: 門田 洋一(KADOTA, Youichi); 〒4488661 愛知県刈谷市昭和町 1 丁目 1 番地 株式会社デンソー内 Aichi (JP). ▲ 高 ▼ 山 泰史(TAKAYAMA, Yasushi); 〒4488661 愛知県刈谷市昭和町 1 丁目 1 番地 株式会社デンソー内 Aichi (JP).
- (74) 代理人: 東田 潔(TOHTA, Kiyoshi); 〒1020083 東京都千代田区麹町 4 - 3 - 30 麹町MKビル 3 階 P D I 特許商標事務所 Tokyo (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, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (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, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

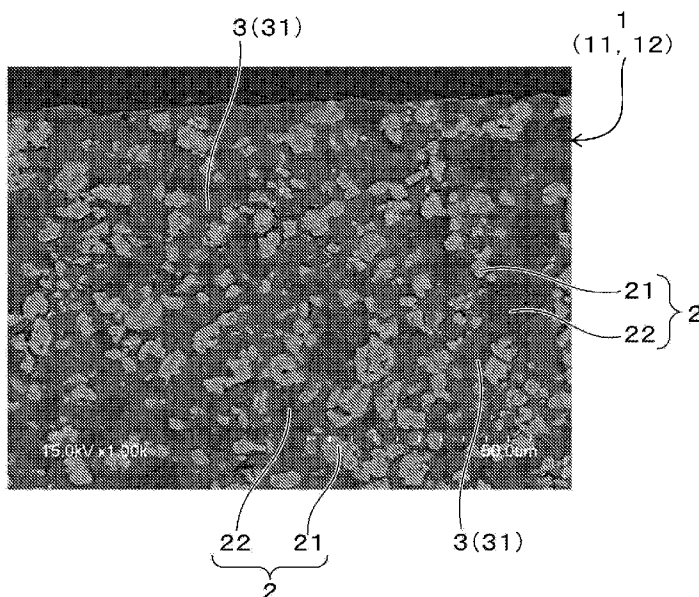
添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: HONEYCOMB STRUCTURE AND METHOD FOR MANUFACTURING SAME

(54) 発明の名称: ハニカム構造体及びその製造方法

[図2]



(57) Abstract: A honeycomb structure 1 comprising promoter particles 2 and a binder phase 3 interposed between the promoter particles 2, and a method for manufacturing the same. The promoter particles contain at least first promoter particles 21 comprising a ceria-zirconia solid solution. The binder phase 3 comprises numerous inorganic binder particles having α alumina as the main component thereof aggregated with each other, and contains Fe and/or Cr in solution with α alumina. The rate of change of the specific surface area of the honeycomb structure 1 before and after heating at a temperature of 1200°C is 90% or greater.

(57) 要約: 助触媒粒子 2 と、助触媒粒子 2 の間に介在するバインダ相 3 とからなるハニカム構造体 1 及びその製造方法である。助触媒粒子は、セリア-ジルコニア固溶体からなる第 1 助触媒粒子 21 を少なくとも含有する。バインダ相 3 は、 α アルミナを主成分とする多数の無機バインダ粒子が相互に凝集してなり、 α アルミナに固溶した Fe 及び/又は Cr を含有している。温度 1200°C

での加熱前後におけるハニカム構造体 1 の比表面積の変化割合が 90% 以上である。

明 細 書

発明の名称：ハニカム構造体及びその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、助触媒粒子と無機バインダ粒子とから構成されたハニカム構造体及びその製造方法に関する。

背景技術

[0002] 従来の技術では自動車の排ガスを浄化するために、コーゼライト又はSiC等からなるハニカム構造体が用いられている。具体的には、ハニカム構造体に、排ガス浄化触媒が用いられている。その排ガス浄化触媒は、セリアージルコニア固溶体等からなる助触媒と貴金属触媒とを無機バインダにより担持させている。

[0003] 近年、助触媒成分等によりハニカム構造体を構築しようとする試みがなされている。ところが、助触媒粒子同士の焼結は困難である。そのため助触媒成分によりハニカム構造体を構築すると、助触媒粒子同士が完全に接合されていないため、強度が不十分になるという問題がある。そこで、セリア粒子と、セリア粒子よりも自己焼結性が低いセラミックス材料と、無機バインダとから構成されたハニカム構造体が提案されている（例えば、特許文献1参照）。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特許第5185837号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] しかしながら、セリア等の助触媒成分からなるハニカム構造体においては、強度と比表面積との両方を高いレベルで向上させるという点において未だ改良の余地がある。即ち、ハニカム構造体の強度を十分に確保するためには、焼結したアルミナ等からなる無機バインダによって助触媒粒子を強固に接

合させることが望まれる。具体的には、例えば無機バインダを温度1200℃以上での焼結を行うことにより、無機バインダ（例えばアルミナ）を十分に加熱分解させる。そうすることで無機バインダが十分に高い強度で助触媒粒子を接合するため、ハニカム構造体の強度を向上させることが可能になる。しかし、高温での焼結中は、無機バインダの加熱分解と共に、無機バインダの熱が助触媒粒子に移動して助触媒粒子の焼結をも進行させてしまう。そのため、高温での焼結は、助触媒粒子が溶解してハニカム構造体の比表面積が低下してしまうという問題がある。これに対し、低温での焼結は、ハニカム構造体の比表面積の低下を抑制することができる。しかし、低温焼結中に無機バインダを十分に加熱分解できず、助触媒粒子を強固に接合できないため、ハニカム構造体の強度が低下してしまう。

[0006] 本発明は、このような背景に鑑みてなされたものであり、ある水準より大きい比表面積と強い強度とを兼ね備えたハニカム構造体及びその製造方法を提供しようとするものである。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明の一態様は、助触媒粒子とバインダ相からなるハニカム構造体である。その助触媒粒子はセリアージルコニア固溶体からなる第1助触媒粒子を少なくとも含有する。また、バインダ相は該助触媒粒子の間に介在し、 α アルミナを主成分とする多数の無機バインダ粒子が相互に凝集することにより形成される。上記バインダ相は、 α アルミナに固溶したFe及び/又はCrを含有しており、温度1200℃での加熱前後における比表面積の変化割合が90%以上であることを特徴とするハニカム構造体にある。

[0008] 本発明の他の態様は、上記ハニカム構造体の製造方法である。その製造方法は、ハニカム構造体の原料である坯土を得る混合工程と、その坯土を成形する成形工程と、その成形した坯土を焼結する焼結工程を有する。具体的には、混合工程では、少なくとも上記助触媒粒子と、アルミナゾルからなる無機バインダ原料と、Fe及び/又はCrの塩の水溶液からなる焼結助剤溶液とを混合して坯土を得る。成形工程では、上記坯土をハニカム形状に成形して成形

体を得る。焼結工程では、上記成形体を温度1100℃以下で焼結する。上記混合工程においては、上記助触媒粒子100質量部に対するFe及び／又はCrの添加量が酸化物換算で1.4質量部以下となるように上記焼結助剤溶液を添加することを特徴とするハニカム構造体の製造方法にある。

発明の効果

[0009] 上記ハニカム構造体は、助触媒粒子と、該助触媒粒子との間に介在するバインダ相とからなる。バインダ相は、 α アルミナを主成分とする無機バインダ粒子が相互に凝集することにより形成されている。言い換えると、バインダ相は無機バインダ粒子を十分に焼結することによって形成される。そのため、上記ハニカム構造体は、優れた強度を示すことができる。

[0010] また、上記ハニカム構造体においては、バインダ相が α アルミナに固溶したFe及び／又はCrを含有しているため、バインダ相は低温での焼結が可能になっている。そして、上記ハニカム構造体においては、上述のように、温度1200℃での加熱前後における比表面積の変化割合が90%以上であり、これは低温で焼結されていることを意味している。そして、上記ハニカム構造体において、バインダ相は、上述のFe及び／又はCrの存在により焼結温度が低くても十分に加熱分解され、十分に高い強度で助触媒粒子を接合する。また、低温での焼結により助触媒粒子の焼結は抑制されているため、比表面積の低下が抑制されている。したがって、上記ハニカム構造体は、ある水準より大きい比表面積と強い強度を兼ねそろえる。

[0011] 上記ハニカム構造体は、例えば上述の混合工程と成形工程と焼結工程とを行うことにより製造される。混合工程においては、上述のように助触媒粒子と無機バインダ原料と焼結助剤溶液とを用いて坯土を作製する。成形工程においては、上述のように坯土をハニカム形状に成形して成形体を得る。次いで、焼結工程においては、成形体を1100℃以下の低温で焼結している。このような低温で焼結を行っているため、助触媒粒子の焼結の進行を抑制することができる。そのため、比表面積の低下の抑制が可能になる。さらに、上記混合工程においては焼結助剤溶液を用いているため、1100℃という

低い焼結温度でも無機バインダ原料の加熱分解が十分に進行する。このため、 α アルミナからなる無機バインダ粒子からなる強度に優れたバインダ相が形成される。そのため、ある水準より大きい比表面積と強い強度とを兼ね備えるハニカム構造体の製造が可能になる。

図面の簡単な説明

[0012] [図1]実施例1の条件で製造したハニカム構造体を示す斜視図。

[図2]実施例1の条件で製造したハニカム構造体の断面における走査型電子顕微鏡で撮影した写真。

[図3]実施例6の条件で製造したハニカム構造体の断面における走査型電子顕微鏡で撮影した写真。

[図4]実験例の条件で製造した焼結物（具体的には、試料X1及び試料X2）のX線回折パターンを示す図。

[図5]実験例における、異なる焼結温度で製造されたアルミナゾルの焼結物のX線回折パターンを示す図。

発明を実施するための形態

[0013] 次に、ハニカム構造体及びその製造方法の好ましい実施形態について説明する。ハニカム構造体には、例えばPt、Rh、Pdから選ばれる少なくとも1種の貴金属を含有する三元触媒を担持させることができる。このような三元触媒を担持させることにより、助触媒粒子を含有するハニカム構造体自体が三元触媒の触媒浄化性能をより高めることができる。助触媒粒子としては、セリアにジルコニウムが固溶したセリアージルコニア固溶体からなる第1助触媒粒子を少なくとも含有する。本明細書において、セリアージルコニア固溶体は、ジルコニウムの他にも、La、Y等の希土類元素がセリアに固溶した固溶体を含む概念である。

[0014] ハニカム構造体は、例えば筒状の外皮と、多孔質の隔壁と、複数のセルとにより構成される。多孔質の隔壁は、外皮内において例えば格子状に配されている。複数のセルは、該隔壁に囲まれて形成されると共にハニカム構造体の軸方向に延びるように形成される。セル形状としては、三角形、四角形、

六角形、八角形等の多角形を採用することができる。また、セル形状は、円形にすることもできる。ハニカム構造体の全体形状は、例えば円柱、多角柱等の柱状にすることができる。この全体形状に合わせて外皮の形状は、例えば円筒、多角筒等の筒状にすることができる。また、複数のハニカム構造体を外皮同士で接合することにより、一体化して一つのハニカム構造体を構築することもできる。

[0015] ハニカム構造体は、助触媒粒子と無機バインダ粒子が相互に凝集してなるバインダ相とからなる。助触媒粒子と無機バインダ粒子との配合割合は適宜調整することが可能である。助触媒粒子 100 質量部に対する無機バインダ粒子の含有量は、1～30 質量部であることが好ましい。この場合には、ハニカム構造体の比表面積と強度とをより高いレベルで向上させることができると共に、上述の三元触媒を担持させた際の触媒浄化性能を十分に高めることができる。助触媒粒子 100 質量部に対する無機バインダ粒子の含有量は、3～20 質量部であることがより好ましく、5～15 質量部であることがさらに好ましい。また、ハニカム構造体自体に助触媒性能を付与するという利点を十分に得るために、ハニカム構造体の主成分は、セリアージルコニア固溶体であることが好ましい。

[0016] また、第 1 助触媒粒子の粒径に対する無機バインダ粒子の粒径の比は、 $1/100$ 以下であることが好ましく、 $1/500$ 以下であることがより好ましい。この場合には、助触媒粒子同士の間は無機バインダ粒子が介在しやすくなりハニカム構造体の強度をより向上させることができる。粒径比は、第 1 助触媒粒子の平均粒子径 D_1 と、無機バインダ粒子の平均粒子径 D_2 との比（ただし、 D_2/D_1 ）である。平均粒子径は、レーザ回折・散乱法によって求められる粒度分布における体積積算値 50% での粒径である。

実施例

[0017] （実施例 1）

次に、実施例にかかるハニカム構造体について説明する。

本例のハニカム構造体 1 は、図 1 に示すごとく、全体としては円柱状（直

径 ϕ 103 mm×長さL 105 mm) であり、円筒状の外皮11と、セル壁12と多数のセル13とを有する多孔体である。セル壁12はこの外皮11内において四角形格子状に配設されている。多数のセル13はセル壁12に区画されることにより形成される。ハニカム構造体1は、セル密度が600 c p s i であり、セル壁12の厚みが80 μ mである。

[0018] ハニカム構造体1、より具体的には、その外皮11及びセル壁12は、図2に示すごとく、多数の助触媒粒子2と、これらの助触媒粒子2の間に介在するバインダ相3とからなる。助触媒粒子2としては、セリアージルコニア固溶体からなる第1助触媒粒子21と、 θ アルミナからなる第2助触媒粒子22を含有する。第1助触媒粒子21及び第2助触媒粒子22は、いずれも多数の1次粒子が凝集した2次粒子からなる。また、バインダ相3は、 α アルミナを主成分とする微小の無機バインダ粒子31が相互に多数凝集してなる。無機バインダ粒子31は、ナノオーダーの粒径を有し、図2に示す走査型電子顕微鏡 (SEM) で撮影された写真では、粒子形状が確認できない程小さい。バインダ相3中には、微量のFeが含まれており、Feは α アルミナの一部に固溶している。なお、図2において、最も濃い灰色の部分が第2助触媒粒子22を表し、最も薄い灰色の部分が第1助触媒粒子21を表し、これらの中間の濃さの灰色で表される部分がバインダ相3を表す。

[0019] バインダ相3は、助触媒粒子2 (具体的には、第1助触媒粒子21及び第2助触媒粒子22) 同士を接合する結合材としての役割を果たしている。また、ハニカム構造体1を構成する上述の各粒子21、22、31の間には、微細な隙間が存在しており、ハニカム構造体1は多孔質である。

[0020] 本例のハニカム構造体の製造方法を説明する。本例においては、以下のようにより混合工程と成形工程と焼結工程とを行うことにより、ハニカム構造体を作製した。

[0021] [混合工程]

まず、アルミナゾル (例えば、日産化学工業(株)製のAS520) からなる無機バインダ原料と、硝酸鉄 (II) 水溶液とを混合することにより混合液

を作製した。次いでこの混合液に前述した第1助触媒粒子と第2助触媒粒子と有機バインダと成形助剤と水とを添加し、混練機により混合物を90分間混練することにより坏土を得た。第1助触媒粒子はセリアージルコニア固溶体からなる平均粒子径 $10\mu\text{m}$ である。第2助触媒粒子は θ アルミナからなる平均粒子径 $20\mu\text{m}$ である。有機バインダはメチルセルロース（例えば、松本油脂製薬(株)製の65MP4000）から形成される。成形助剤は例えば、日油(株)製のユニループ50MB26）である。混練機は例えば、（株）モリヤマ製の「MS加圧ニーダDS3-10」）である。第1助触媒粒子と第2助触媒粒子との混合比は、質量比で70：30（ただし、第1助触媒粒子：第2助触媒粒子）である。また、以下に記載するハニカム構造体の各原料の質量部は、助触媒粒子100質量部（すなわち、第1助触媒粒子と第2助触媒粒子との合計100質量部）に対してである。無機バインダ原料（すなわち、本例ではアルミナゾル）の配合割合は固形分量で10質量部である。焼結助剤の配合割合は酸化物換算（すなわち、本例では Fe_2O_3 換算）で0.35質量部である。有機バインダの配合割合は15質量部であり、成形助剤の配合割合は1質量部であり、水の配合割合は33質量部である。なお、本例における第1助触媒粒子は、セリアにジルコニウムが固溶されたセリアージルコニア固溶体であるが、ジルコニウムの他にさらに希土類元素であるLaやYが固溶している。

[0022] [成形工程]

次に、押出成形により、坏土をハニカム形状に成形した。成形圧力は10MPaである。これにより、ハニカム形状の成形体を得た。成形体は、図1に示すハニカム構造体1と同じ形状である。その後、成形体をマイクロ波乾燥機及び熱風乾燥機により十分乾燥させた。

[0023] [焼結工程]

次に、電気炉中で成形体を焼結した。焼結は、温度 1050°C で10時間行った。この焼結により成形体を焼結させ、図1及び図2に示すごとくハニカム構造体1を得た。本例のハニカム構造体1のセル壁12の断面における

走査型電子顕微鏡（すなわち、SEM）で撮影された写真を後述の図2に示す。なお、走査型電子顕微鏡としては、FEI社製の「Quanta FEG 250」を用いた。

[0024] 次に、本例で得られたハニカム構造体の比表面積を測定した。具体的には、まず、ハニカム構造体の一部を粉砕し、粉砕粉を得た。そして粉砕粉0.1gの比表面積をBrunauer-Emmett-Teller法（すなわち、BET法）により測定した。測定には（株）島津製作所製の「トリスターII3020」を用いた。また、大気中でハニカム構造体を温度1200℃で20時間加熱した後、上述の方法と同様にして、比表面積を測定し、下記の式（1）から加熱前後における比表面積の変化割合を算出した。なお、式（1）において ΔA は比表面積の変化割合、 A_0 は1200℃での加熱前の比表面積、 A_1 は1200℃での加熱後の比表面積である。その結果を後述の表1に示す。

$$\Delta A = 100 \times (A_0 - A_1) / A_0 \quad \cdots (1)$$

[0025] また、本例で得られたハニカム構造体の強度を測定した。具体的には、まず、ハニカム構造体から3mm×3mm×10mm（長さ）の試験片を作製した。次いで、オートグラフ（（株）島津製作所製の「AG-X Plus」）を用いてセルの伸長方向（試験片の長手方向）に圧縮荷重を加え、破壊荷重（L）を測定した。そして、この破壊荷重（L）の測定値と、試験片の実肉部分の断面積（S）とから、下記の式（2）に基づいて強度（I）を算出した。なお、実肉部分の断面積とは、試験片の長手方向と直交する方向の断面積から試験片の開口部の面積を引いた面積のことである。ハニカム構造体から試験片を20個作製し、これらの試験片の強度の算術平均を求めた。その結果を表1に示す。

$$I \text{ (MPa)} = L / S \quad \cdots (2)$$

[0026] （実施例2～5）

以下に記載する各実施例及び各比較例のハニカム構造体の各原料の質量部は、助触媒粒子100質量部（すなわち、第1助触媒粒子と第2助触媒粒子

との合計 100 質量部) に対してである。

実施例 2 は、無機バインダ原料の配合割合を固形分量で 5 質量部に変更した点を除いては、実施例 1 と同様にして作製したハニカム構造体である。

実施例 3 は、無機バインダ原料の配合割合を固形分量で 15 質量部に変更した点を除いては、実施例 1 と同様にして作製したハニカム構造体である。

実施例 4 は、焼結助剤の配合割合を酸化物換算で 0.7 質量部に変更した点を除いては、実施例 1 と同様にして作製したハニカム構造体である。

実施例 5 は、焼結助剤の配合割合を酸化物換算で 1.4 質量部に変更した点を除いては、実施例 1 と同様にして作製したハニカム構造体である。

実施例 2～5 についても、上述の実施例 1 と同様に、比表面積 A_0 、比表面積の変化割合 ΔA 、及び強度を測定した。その結果を表 1 に示す。

[0027] (比較例 1～3)

比較例 1 は、焼結助剤溶液を用いなかった点を除いては、実施例 1 と同様にして作製したハニカム構造体である。

比較例 2 は、焼結助剤溶液を用いず、焼結温度を 1150℃に変更した点を除いては、実施例 1 と同様にして作製したハニカム構造体である。

比較例 3 は、助触媒粒子 100 質量部に対する焼結助剤溶液の添加量を酸化物換算 (Fe_2O_3) で 2.8 質量部に変更した点を除いては、実施例 1 と同様にして作製したハニカム構造体である。

比較例 1～3 についても、上述の実施例 1 と同様に、比表面積 A_0 、比表面積の変化割合 ΔA 、及び強度を測定した。その結果を表 1 に示す。

[0028] (実施例 1～5 と比較例 1～3 との比較)

実施例及び比較例の各ハニカム構造体について、製造時における原料の配合組成、焼結条件、評価結果は、次の表 1 に示す通りである。

[0029]

[表1]

(表1)

実施例及び 比較例No.	助触媒粒子[質量部]		無機バインダ (固形分量) [質量部]	焼結助剤 (酸化物換算量) [質量部]	焼成温度 [°C]	比表面積 A_0 [m ² /g]	比表面積の 変化割合 ΔA [%]	強度 [MPa]
	第1助触媒粒子	第2助触媒粒子						
実施例1	70	30	10	0.35	1050	30	93.7	68
実施例2	70	30	5	0.35	1050	33.5	94.3	49
実施例3	70	30	15	0.35	1050	29	90.3	76
実施例4	70	30	10	0.7	1050	25	95.2	73
実施例5	70	30	10	1.4	1050	21	96.7	81
比較例1	70	30	10	—	1050	31.6	97.8	28
比較例2	70	30	10	—	1150	9.5	66.3	50
比較例3	70	30	10	2.8	1050	6.5	80.0	107

[0030] 表1より知られるように、実施例のハニカム構造体は、比較例と同程度の

比表面積を維持しつつ、比較例よりも十分に高い強度を示した。これは、実施例のハニカム構造体が混合工程において焼結助剤を用い、焼結工程において1100℃以下の低温で焼結されているためである。即ち、焼結助剤により低温でも無機バインダ原料の加熱分解が十分に進行するため、強度に優れたバインダ相3が形成される。バインダ相3が形成されると共に、低温での焼結のために助触媒粒子2（第1助触媒粒子21及び第2助触媒粒子22）の焼結の進行が抑制されるため比表面積の低下が抑制される。そのため、実施例のハニカム構造体1は、上述のようにある水準より大きい比表面積と強い強度とを兼ね備える。

[0031] 上記のようにして得られる実施例のハニカム構造体1は、表1に示すように、温度1200℃での加熱前後における比表面積の変化割合が90%以上である。これは、ハニカム構造体1が上述のように低温で焼結されていることを意味している。そして、このような低温の焼結でも、バインダ相3は、上述のFeの存在により十分に焼結される。そして、バインダ相3のアルミナが加熱分解して、十分に高い強度で助触媒粒子2を接合する。一方、低温の焼結により助触媒粒子の焼結は抑制されるため、ハニカム構造体の比表面積の低下が抑制される。温度1200℃での加熱前後におけるハニカム構造体の比表面積の変化割合は、93%以上であることがより好ましく、95%以上であることがさらに好ましい。

[0032] これに対し、焼結助剤を用いずに作製した比較例1のハニカム構造体は、強度が不十分であった。これは、焼結助剤がないと1050℃という低温では無機バインダの焼結が不十分になり、ハニカム構造体の強度が低下したためであると考えられる。また、比較例2及び比較例3のハニカム構造体においては、上述の比表面積の変化割合が90%未満であった。これは、ハニカム構造体の焼結が進行しすぎていることを意味しており、このようなハニカム構造体は、表1に示すごとく比表面積が不十分であった。比較例2においては、焼結温度が高すぎるため、バインダ相だけでなく、助触媒粒子の焼結も進行しすぎたため、上述のように比表面積が不十分になったと考えられる。

。一方、比較例3においては、焼結助剤の添加量が多すぎるため、比較的低温での焼結であるにも関わらず、バインダ相だけでなく、助触媒粒子の焼結も進行しすぎたため、上述のように比表面積が不十分になったと考えられる。

[0033] また、本例のハニカム構造体1は、図2に示すように、助触媒粒子2として、セリアージルコニア固溶体からなる第1助触媒粒子21と、 θ アルミナからなる第2助触媒粒子22とを含有する。この場合には、ハニカム構造体1の比表面積及び強度をより向上させることができる。これは、 θ アルミナからなる第2助触媒粒子22自体の比表面積が高く、さらに、 θ アルミナからなる第2助触媒粒子22は、 α アルミナからなる無機バインダ粒子からなるバインダ相3との接合性に優れているためである。なお、本例においては、 θ アルミナからなる第2助触媒粒子22を用いたが、 θ アルミナの代わりに γ アルミナからなる第2助触媒粒子を用いても同様の効果が得られる。ハニカム構造体1において、第2助触媒粒子22のアルミナ（ θ アルミナ及び／又は γ アルミナ）の結晶構造は、焼結温度により調整することができる。本例のハニカム構造体は、上述のように低温で焼結されるため、 θ アルミナ及び／又は γ アルミナからなる助触媒粒子の加熱分解は抑制され、高い比表面積が維持されている。

[0034] また、ハニカム構造体は、上述のように、1100℃以下で焼結されることが好ましい。この場合には、助触媒粒子2の焼結を抑制することができ、上述のように温度1200℃での加熱前後における比表面積の変化割合が90%以上のハニカム構造体の製造が可能になる。焼結温度は1050℃以下がより好ましい。また、無機バインダ粒子の焼結の進行が不十分になり、ハニカム構造体の強度が低下するおそれがあるという観点から、焼結温度は、900℃以上であることが好ましい。

[0035] また、助触媒粒子100質量部に対する焼結助剤溶液の添加量は、酸化物換算量で1.4質量部以下であることが好ましい。この場合には、助触媒粒子の焼結の進行を抑制しつつ、無機バインダの焼結を進め加熱分解を促進す

ることができる。そして、上述のように温度 1200℃での加熱前後におけるハニカム構造体の比表面積の変化割合が90%以上のハニカム構造体の製造が可能になる。助触媒粒子100質量部に対する焼結助剤溶液の添加量は、酸化物換算量で0.7質量部以下であることがより好ましい。また、焼結助剤溶液の添加効果を十分に得るという観点からは、助触媒粒子100質量部に対する焼結助剤溶液の添加量は、酸化物換算量で0.35質量部以上であることが好ましい。

[0036] また、本例においては、焼結助剤溶液として硝酸鉄の水溶液を用いたが、他のFe塩の水溶液を用いることもできる。Fe塩としては、例えば硝酸鉄、塩化鉄、酢酸鉄、硫酸鉄、硝酸アンモニウム鉄等から少なくとも1種を用いることができる。また、他の焼結助剤溶液としてはCr塩の水溶液を用いることもできる。Cr塩の水溶液を用いた場合には、 α アルミナを主成分とする無機バインダ粒子からなるバインダ相において、 α アルミナの一部にCrを固溶させることができる。Crは、上述のFeと同様に、その酸化物がコランダム構造を形成し、 α アルミナと同じ結晶構造を形成することができる。したがって、Cr塩の水溶液を用いても、上述のFe塩の水溶液を用いた場合と同様の効果が得られる。Cr塩としては、例えば塩化クロム、二クロム酸カリウム、クロム酸バリウム、クロム酸カルシウム等から少なくとも1種を用いることができる。

[0037] また、本例のように、混合工程においては、無機バインダ原料と焼結助剤溶液とを予め混合することにより混合液を作製し、この混合液に助触媒粒子を添加することが好ましい。この場合には、アルミナゾルからなる無機バインダ原料と焼結助剤溶液とを十分に混合させることができる。その結果、焼結工程において、助触媒粒子の焼結の進行をより十分に抑制しつつ、バインダ相の焼結をより十分に進行させることができる。その結果、比表面積と強度とをより高いレベルで兼ね備えるハニカム構造体を得ることができる。

[0038] ハニカム構造体は、内燃機関から排出される排ガスの流路に配置されて使用される。ハニカム構造体は、より好ましくは1000℃以下、さらに好ま

しくは900℃以下、さらにより好ましくは850℃以下の上述の焼結温度以下の温度環境下で使用されることが好ましい。この場合には、使用時の温度環境下における比表面積の低下を防止することができる。

[0039] 排ガスの浄化性能を十分に得るという観点から、ハニカム構造体の比表面積は、 $10\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であることが好ましい。ここでいう比表面積は、焼結後に得られるハニカム構造体のBET比表面積であり、1200℃での加熱を行うことなく測定された比表面積である。ハニカム構造体の比表面積は、 $20\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であることがより好ましく、 $30\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であることがさらにより好ましい。

[0040] また、車載用としてのハニカム構造体の強度は、破損を防止するという観点から、30MPa以上であることが好ましく、45MPa以上であることがより好ましく、60MPa以上であることがさらにより好ましい。

[0041] (実施例6～10)

次に、助触媒粒子として、アルミナからなる第2助触媒粒子を用いることなくセリアージルコニア固溶体からなる第1助触媒粒子だけを用いて作製したハニカム構造体の例について説明する。実施例6は、第2助触媒粒子を用いずに、第1助触媒粒子の添加量を100質量部に変更し、焼結温度を1000℃に変更した点を除いては実施例1と同様にして作製したハニカム構造体である。実施例6のハニカム構造体の断面のSEMで撮影した写真を図3に示す。

[0042] 図3に示すように、実施例6のハニカム構造体1は、助触媒粒子2として第1助触媒粒子21を有し、第2助触媒粒子22を有していない。第1助触媒粒子21はセリアージルコニア固溶体からなる。第2助触媒粒子22は上述の実施例1～5において使用されたアルミナからなるものである。その他の構成は、実施例1と同様であり、助触媒粒子2の間に介在するバインダ相3は、 α アルミナを主成分とする微小の無機バインダ粒子31が相互に多数凝集してなる。

[0043] 以下に記載する各実施例及び各比較例のハニカム構造体の各原料の質量部は

、第1助触媒粒子100質量部に対してである。

実施例7は、無機バインダ原料の配合割合を固形分量で5質量部に変更した点を除いては、実施例6と同様にして作製したハニカム構造体である。

実施例8は、無機バインダ原料の配合割合を固形分量で15質量部に変更した点を除いては、実施例6と同様にして作製したハニカム構造体である。

実施例9は、焼結助剤の配合割合を酸化物換算で0.7質量部に変更した点を除いては、実施例6と同様にして作製したハニカム構造体である。

実施例10は、焼結助剤の配合割合を酸化物換算で1.4質量部に変更した点を除いては、実施例6と同様にして作製したハニカム構造体である。

実施例6～10についても、上述の実施例1と同様に、比表面積 A_0 、比表面積の変化割合 ΔA 、及び強度を測定した。その結果を表2に示す。

[0044] (比較例4～6)

比較例4は、焼結助剤溶液を用いなかった点を除いては、実施例6と同様にして作製したハニカム構造体である。

比較例5は、焼結助剤溶液を用いず、焼結温度を1150℃に変更した点を除いては、実施例1と同様にして作製したハニカム構造体である。

比較例6は、助触媒粒子100質量部に対する焼結助剤溶液の添加量を酸化物換算(Fe_2O_3)で2.8質量部に変更した点を除いては、実施例1と同様にして作製したハニカム構造体である。

比較例4～6についても、上述の実施例1と同様に、比表面積 A_0 、比表面積の変化割合 ΔA 、及び強度を測定した。その結果を表2に示す。

[0045] (実施例6～10と比較例4～6との比較)

実施例及び比較例の各ハニカム構造体について、製造時における原料の配合組成、焼結条件、評価結果は、次の表2に示す通りである。

[0046]

[表2]

(表2)

実施例及び 比較例No.	助触媒粒子[質量部]		無機バインダ (固形分量) [質量部]	焼結助剤 (酸化物換算量) [質量部]	焼成温度 [°C]	比表面積 A_0 [m^2/g]	比表面積の 変化割合 ΔA [%]	強度 [MPa]
	第1助触媒粒子	第2助触媒粒子						
実施例6	100	—	10	0.35	1000	19.5	96.3	37
実施例7	100	—	5	0.35	1000	20.4	95.1	31
実施例8	100	—	15	0.35	1000	17.5	94.3	47
実施例9	100	—	10	0.7	1000	12	91.7	44
実施例10	100	—	10	1.4	1000	10.8	90.7	60
比較例4	100	—	10	—	1000	20.2	95.0	17
比較例5	100	—	10	—	1150	6.1	82.0	55
比較例6	100	—	10	2.8	1000	4.2	81.0	72

[0047] 表2より知られるように、実施例6～10のハニカム構造体は、比較例と

同程度の比表面積を維持しつつ、比較例よりも十分に高い強度を示した。これは、実施例 6～10 のハニカム構造体も、上述の実施例 1～5 と同様に混合工程において焼結助剤を用い、焼結工程において 1100℃以下の低温で焼結されているためである。即ち、焼結助剤により低温でも無機バインダ原料の加熱分解が十分に進行するため、強度に優れたバインダ相 3 が形成される。バインダ相 3 が形成されると共に低温での焼結のために助触媒粒子 2 の焼結の進行が抑制されるため比表面積の低下が抑制される。そのため、実施例 6～10 のハニカム構造体 1 は、上述のようにある水準より大きい比表面積と強い強度とを兼ね備える。

[0048] 上記のようにして得られる実施例 6～10 のハニカム構造体 1 は、実施例 1～5 と同様に温度 1200℃での加熱前後における比表面積の変化割合が 90%以上である。このことは、上述のように低温で焼結されていることを意味している。そして、このような低温の焼結でも、バインダ相 3 は、上述の Fe の存在により十分に焼結され、バインダ相のアルミナが加熱分解して、十分に高い強度で助触媒粒子 2 を接合している。一方、低温の焼成により助触媒粒子の焼結は抑制されるため、ハニカム構造体の比表面積の低下が抑制される。なお、実施例 6～10 のハニカム構造体の好ましい実施形態については、上述の実施例 1～5 と同様である。

[0049] これに対し、焼結助剤を用いずに作製した比較例 4 のハニカム構造体は、強度が不十分であった。これは、焼結助剤がないと 1000℃という低温では無機バインダの焼結が不十分になり、強度が低下したためであると考えられる。

また、比較例 5 及び比較例 6 のハニカム構造体においては、上述の比表面積の変化割合が 90%未満であった。これは、ハニカム構造体の焼結が進行しすぎていることを意味しており、表 2 に示すごとく比表面積が不十分であった。比較例 5 においては、焼結温度が高すぎるため、バインダ相だけでなく、助触媒粒子の焼結も進行しすぎたため、上述のように比表面積が不十分になったと考えられる。一方、比較例 6 においては、焼結助剤の添加量が多

すぎる。そのため、比較的低温での焼結であるにも関わらず、バインダ相だけでなく、助触媒粒子の焼結も進行しすぎたため、上述のように比表面積が不十分になったと考えられる。

[0050] (実験例)

本例は、アルミナゾルからなる無機バインダ原料を異なる焼結温度条件で焼結させたときにおける結晶構造の変化を調べる例である。

[0051] まず、アルミナゾル（日産化学工業(株)製のA S 5 2 0）からなる無機バインダ原料と、硝酸鉄（II）水溶液からなる焼結助剤溶液とを混合することにより混合液を作製した。このとき、アルミナゾルの固形分量10質量部に対して、酸化物換算でのFe量が0.35質量部となるように無機バインダ原料と焼結助剤溶液とを混合した。これは、実施例1と同様の配合割合である。次いで、混合液中の水分を蒸発させ、固形分を得た。次いで、固形分を電気炉内で焼結した。焼結は、電気炉内を昇温速度200℃/hで昇温させ、温度1000℃で20時間保持した後、炉冷することにより行った。このようにして得られた焼結物を試料X1という。

[0052] また、焼結助剤溶液を添加しなかった点を除いては、上述の試料X1と同様にして焼結物を作製した。このようにして得られた焼結物を試料X2という。試料X2は、焼結助剤溶液を添加せずに作製したアルミナゾルの焼結物である。

[0053] 次に、試料X1と試料X2のX線回折パターンを測定した。具体的には、まず、乳鉢を用いて、試料X1及び試料C2の焼結物を粉砕し、粉砕粉を得た。そして、X線回折装置（(株)リガク製の「SmartLab」）を用いて、粉砕粉の粉末X線回折を行うことにより、X線回折パターンの測定を行った。測定は、X線源：Cu-K α 線、測定範囲：20～70°、スキャン幅：0.01°、加速電圧：40kV、電流：30mAという条件で行った。その結果を図4に示す。

[0054] 図4より知られるように、試料X1のX線回折パターンにおいては、矢印 α で表される α アルミナ由来のピークが観察されている。それに対し、試料

X 2 の X 線回折パターンにおいては、 α アルミナ由来のピークは観察されていない。これは、硝酸鉄 (II) 水溶液等の焼結助剤溶液を用いることにより、試料 X 1 のようにアルミナゾルからなる無機バインダ原料の加熱分解が進行し易くなる。例えば 1 0 0 0 °C という低温でも強度に優れた α アルミナが生成することを示している。これに対し、試料 X 2 においては、部分的に γ アルミナ及び θ アルミナ由来の弱いピークが観察されるものの、 α アルミナ由来のピークはほとんど観察されていない。

[0055] また、試料 X 2 と同様に焼結助剤溶液を用いずに、異なる焼結温度でアルミナゾルを焼成させて得られる焼結物の X 線回折パターンを図 5 に示す。図 5 より知られるように、焼成温度 9 0 0 °C 及び 9 5 0 °C では、 γ アルミナ由来のピークと θ アルミナ由来のピークとが混在している。焼結温度 1 0 5 0 °C では θ アルミナ由来のピークが存在している。また、焼結温度 1 1 5 0 °C では、 α アルミナ由来のピークと θ アルミナ由来のピークとが混在している。焼結温度 1 2 0 0 °C では、 α アルミナ由来のピークが存在している。したがって、焼結助剤がなくても、温度 1 1 5 0 °C 以上の焼結によりアルミナの加熱分解が進行し、温度 1 2 0 0 °C 以上の焼結によりアルミナがほとんど完全に加熱分解することがわかる。したがって、助触媒粒子として、セリアージルコニア固溶体からなる第 1 助触媒粒子と共に、 θ アルミナ及び／又は γ アルミナからなる第 2 助触媒粒子を用いる場合には、実施例 1 ～ 5 のように、温度 1 1 0 0 °C 以下で焼結を行うことにより、第 2 助触媒粒子の加熱分解を十分に抑制することができる。

符号の説明

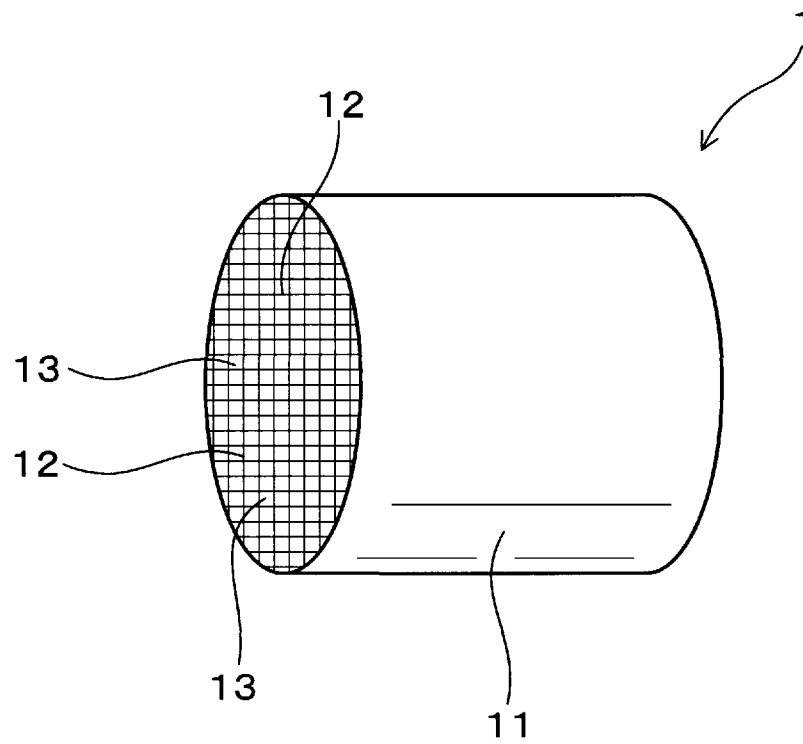
- [0056]
- 1 ハニカム構造体
 - 2 助触媒粒子
 - 2 1 第 1 助触媒粒子
 - 2 2 第 2 助触媒粒子
 - 3 バインダ相

請求の範囲

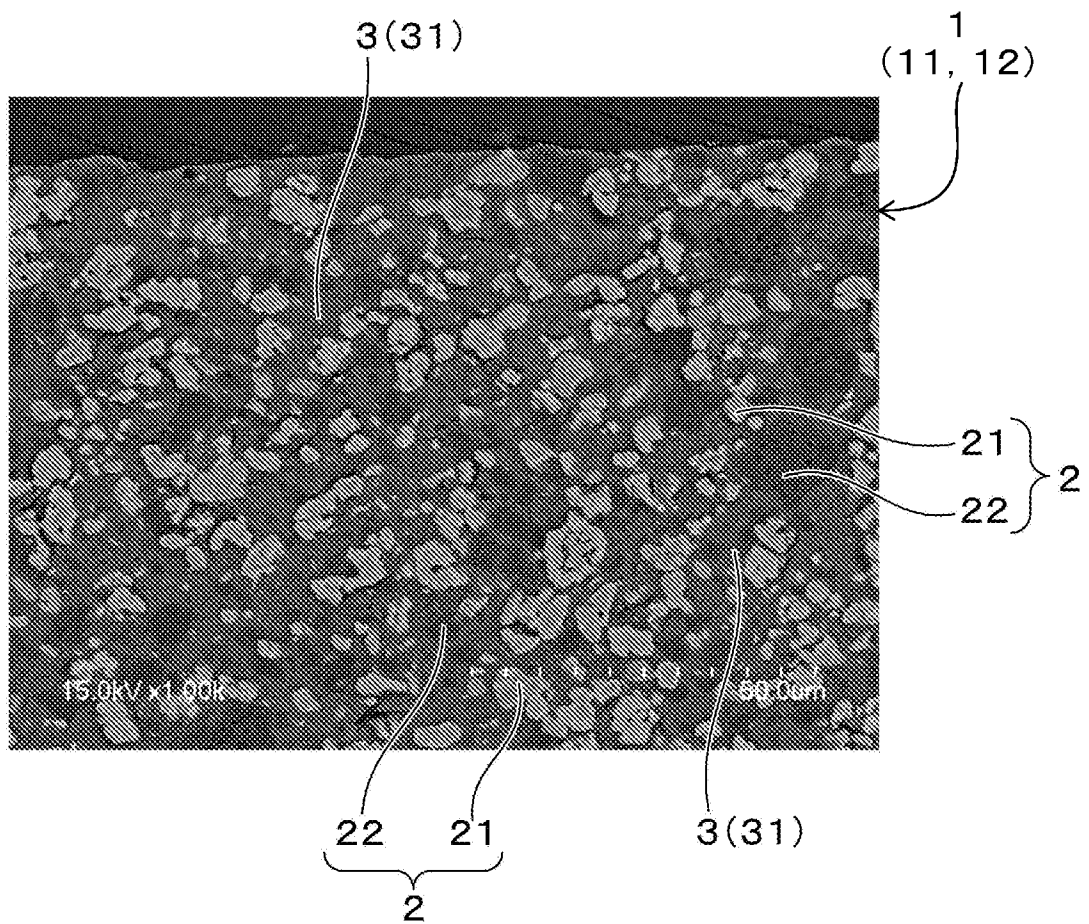
- [請求項1] セリアージルコニア固溶体からなる第1助触媒粒子（21）を少なくとも含有する助触媒粒子（2）と、
- 該助触媒粒子（2）の間に介在する α アルミナを主成分とする多数の無機バインダ粒子（31）が相互に凝集してなるバインダ相（3）とからなるハニカム構造体（1）であって、
- 上記バインダ相（3）は、 α アルミナに固溶したFe及び／又はCrを含有しており、
- 温度1200℃での加熱前後における比表面積の変化割合が90%以上であることを特徴とするハニカム構造体（1）。
- [請求項2] 上記助触媒粒子（2）は、 γ アルミナ及び／又は θ アルミナからなる第2助触媒粒子（22）を含有することを特徴とする請求項1に記載のハニカム構造体（1）。
- [請求項3] 請求項1又は2に記載のハニカム構造体（1）の製造方法であって、
- 、
- 少なくとも上記助触媒粒子（2）と、アルミナゾルからなる無機バインダ原料と、Fe及び／又はCrの塩の水溶液からなる焼結助剤溶液とを混合して坯土を得る混合工程と、
- 上記坯土をハニカム形状に成形することにより成形体を得る成形工程と、
- 上記成形体を温度1100℃以下で焼結する焼結工程と、を有し、
- 上記混合工程においては、上記助触媒粒子（2）100質量部に対するFe及び／又はCrの添加量が酸化物換算で1.4質量部以下となるように上記焼結助剤溶液を添加することを特徴とするハニカム構造体（1）の製造方法。
- [請求項4] 上記混合工程においては、上記無機バインダ原料と上記焼結助剤溶液とを予め混合することにより混合液を作製し、該混合液に上記助触媒粒子（2）を添加することを特徴とする請求項3に記載のハニカム

構造体（１）の製造方法。

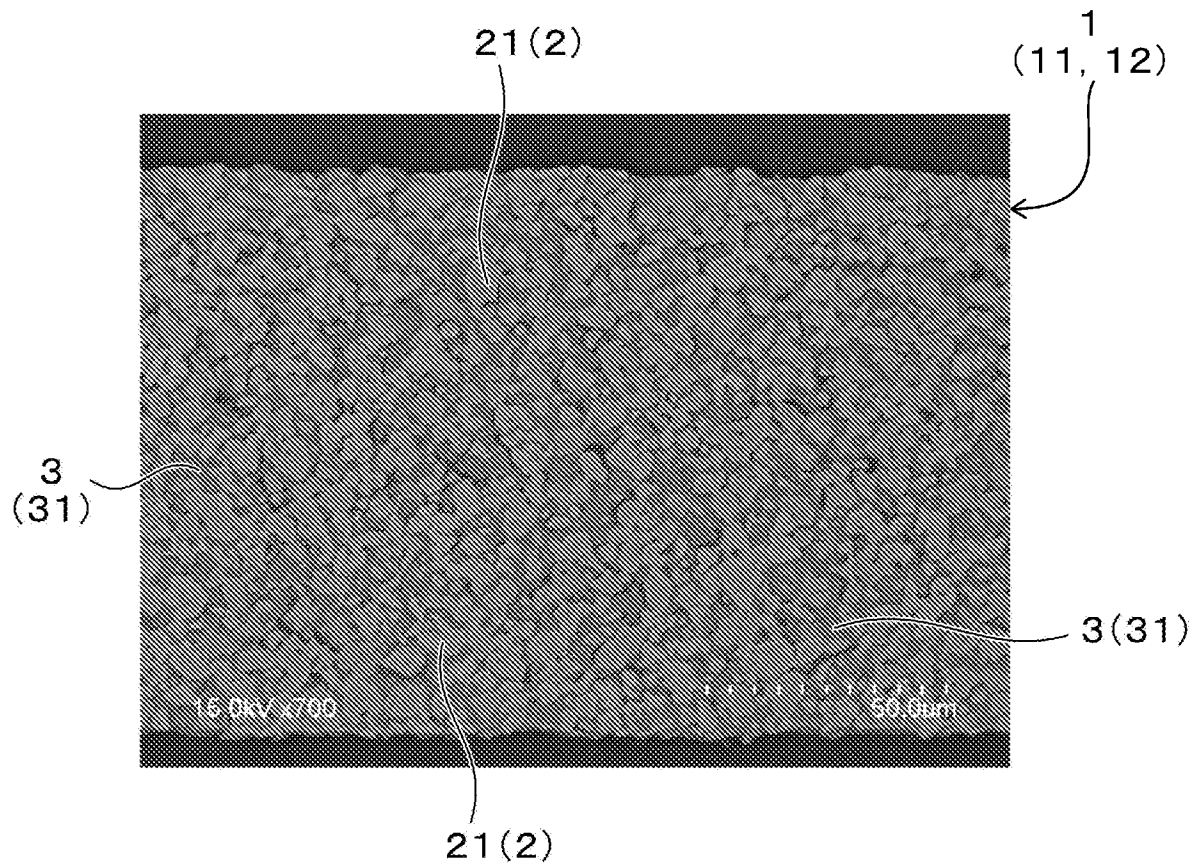
[図1]



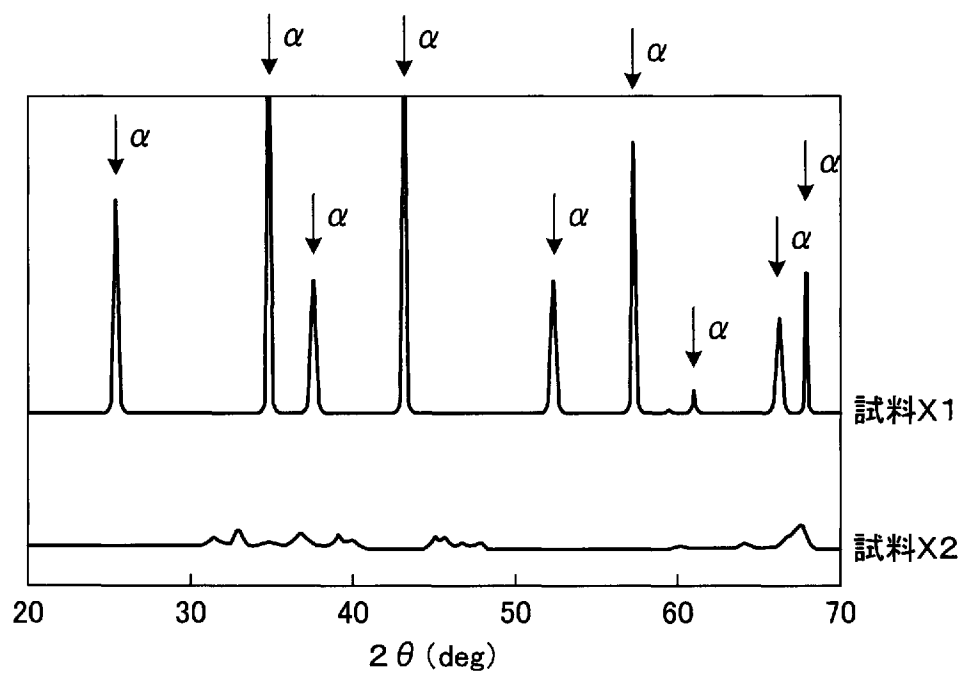
[図2]



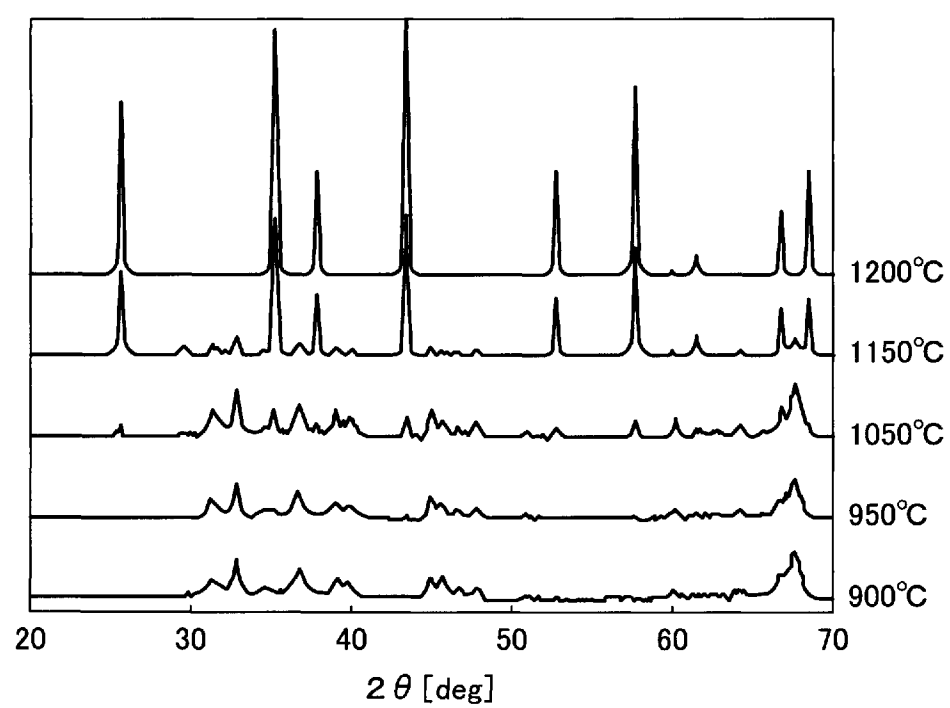
[図3]



[図4]



[図5]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/062524

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B01J23/83(2006.01)i, B01J32/00(2006.01)i, B01J35/04(2006.01)i, C04B35/50(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)

B01J23/83, B01J32/00, B01J35/04, C04B35/50

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

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

JSTPlus(JDreamIII), JST7580(JDreamIII), JSTChina(JDreamIII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2009-255029 A (Ibiden Co., Ltd.), 05 November 2009 (05.11.2009), entire text (Family: none)	1-4
A	JP 2007-296514 A (NGK Insulators, Ltd.), 15 November 2007 (15.11.2007), entire text & US 2007/0269352 A1 & EP 1847320 A1	1-4
A	JP 2005-349378 A (Ibiden Co., Ltd.), 22 December 2005 (22.12.2005), examples & US 2005/0266992 A1 & WO 2005/063653 A1 & EP 1717218 A1 & KR 10-2006-0024330 A & CN 1791564 A	1-4

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"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)

"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

"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

"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

"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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
25 May 2016 (25.05.16)

Date of mailing of the international search report
07 June 2016 (07.06.16)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/062524

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2009-195805 A (NGK Insulators, Ltd.), 03 September 2009 (03.09.2009), entire text & US 2009/0205303 A1 & EP 2098276 A1	1-4
A	JP 3-193336 A (Nichias Corp.), 23 August 1991 (23.08.1991), entire text & JP 62-153175 A	1-4

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. B01J23/83(2006.01)i, B01J32/00(2006.01)i, B01J35/04(2006.01)i, C04B35/50(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 (I P C))

Int.Cl. B01J23/83, B01J32/00, B01J35/04, C04B35/50

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 6 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 6 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 6 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)

JSTPlus (JDreamIII), JST7580 (JDreamIII), JSTChina (JDreamIII)

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 請求項の番号
A	JP 2009-255029 A (イビデン株式会社) 2009.11.05, 全文 (ファミリーなし)	1-4
A	JP 2007-296514 A (日本碍子株式会社) 2007.11.15, 全文 & US 2007/0269352 A1 & EP 1847320 A1	1-4
A	JP 2005-349378 A (イビデン株式会社) 2005.12.22, [実施例] & US 2005/0266992 A1 & WO 2005/063653 A1 & EP 1717218 A1 & KR 10-2006-0024330 A & CN 1791564 A	1-4

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

「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
「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
「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)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「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
「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
「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
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

2 5 . 0 5 . 2 0 1 6

国際調査報告の発送日

0 7 . 0 6 . 2 0 1 6

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

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)

佐藤 哲

4 G

3 9 4 7

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 1 6

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 請求項の番号
A	JP 2009-195805 A (日本碍子株式会社) 2009.09.03, 全文 & US 2009/0205303 A1 & EP 2098276 A1	1-4
A	JP 3-193336 A (ニチアス株式会社) 1991.08.23, 全文 & JP 62-153175 A	1-4